

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

**PRODUÇÃO DE RECOBRIMENTOS RESISTENTES AO DESGASTE
ATRAVÉS DE LASER CLADDING DE PÓS DAS LIGAS AMORFIZÁVEIS
Fe-Co-Nb-B-(Y)**

Felipe Amélio de Lucena

São Carlos-SP
2020

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

**PRODUÇÃO DE RECOBRIMENTOS RESISTENTES AO DESGASTE
ATRAVÉS DE LASER CLADDING DE PÓS DAS LIGAS AMORFIZÁVEIS
Fe-Co-Nb-B-(Y)**

Felipe Amélio de Lucena

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

Orientador: Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso

São Carlos-SP
2020

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a minha esposa Carolina com muito amor, carinho e gratidão.

VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2015), Tecnólogo em Mecânica – modalidade Soldagem pela Faculdade de Tecnologia de São Paulo (2013) e Bacharel em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2008).



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 do candidato Felipe Amélio de Lucena, realizada em 28/07/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso (UFSCar)

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli (UFSCar)

Prof. Dr. Amadeu Lombardi Neto (UTFPR)

Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira (USP)

Prof. Dr. Rudimar Riva (UNIFESP)

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

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

AGRADECIMENTOS

A Deus agradeço a oportunidade, ânimo e aptidão para cursar o doutorado. Pois dEle, por Ele e para Ele são todas as coisas. Amém.

À minha esposa e amiga Carolina que sempre me auxilia e juntamente comigo é testemunha da grandeza, graça e bondade do Senhor Deus.

Ao Prof. Conrado Ramos Moreira Afonso pelo acompanhamento e explicações essenciais para a conclusão desta tese. Meu respeito e gratidão.

Agradeço aos membros das bancas de qualificação e defesa, Profs. Carlos Alberto Della Rovere, Pedro Augusto de Paula Nascente, Marcelo Falcão de Oliveira, Rudimar Riva, José Eduardo Spinelli e Amadeu Lombardi Neto, pela disposição e enriquecimento da tese. Aos Profs. Falcão e Spinelli agradeço por cederem os laboratórios Lab Solid-USP e M2PS-UFSCar para os ensaios e ao Prof. Riva pela execução do processo de *laser cladding* no IEAv.

Ao Prof. Guilherme Yuuki Koga pela cooperação nos ensaios de desgaste, ensinamentos e discussões preciosas. Enquanto penso nesse grande amigo me sinto infinitamente enriquecido e nada merecedor.

Ao Prof. Vicente Afonso Ventrella do Depto de Eng. Mecânica da Unesp Ilha Solteira pela confiança e disponibilizar o equipamento de laser para testes.

Ao amigo Figueira pelo companheirismo, esclarecimentos e cooperação no ensaio de corrosão. Como sempre digo “tudo certo e nada resolvido”.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradeço à UFSCar, DEMA, PPG-CEM, Fapesp, IEAv, IFSP e ao Depto de Eng. Mecânica da UFSCar pelo suporte e equipamentos. Aos técnicos do LCE, DEMA e IFSP pelas análises experimentais.

Deus graciosamente usou e tem usado muitas pessoas ao longo da minha jornada: meus pais Marilda e Lucena, Daniel, sogros Syda e Rubens, Maira e familiares que estiveram torcendo e orando por mim em momentos difíceis e de decisão. Pr. Jarbas e Lucy pela acolhida quando cheguei em São Carlos. Pr. Victor e Sô; Pr. Jeriel e Lídia pelas orações e incentivo. A IPSC que muito me ensinou e abençoou. Os amigos queridos: Vanessa e Lucas, vizinhos da Kit e os amigos do DEMA que tornaram meus dias mais leves e divertidos.

“... porque aprendi a viver contente em toda e qualquer situação. Tanto sei estar humilhado como também ser honrado; de tudo e em todas as circunstâncias, já tenho experiência, tanto de fartura como de fome; assim de abundância como de escassez; tudo posso naquele que me fortalece.”

Filipenses 4:11-13

RESUMO

Os componentes industriais podem ser submetidos a elevado nível de desgaste superficial fazendo-se necessária a busca de novas ligas resistentes ao desgaste a fim de melhorar o desempenho e segurança dos componentes. O objetivo deste trabalho foi produzir revestimentos por laser com elevada dureza e alta resistência ao desgaste. Foram produzidas no forno a arco integrado ao sistema de sucção três novas ligas vítreas do sistema Fe-Co-Nb-B-Y usando matérias-primas comerciais (ferroligas Fe-Nb e Fe-B). Posteriormente, através do processo de moagem de alta energia das placas de splats (>10 cm), geradas durante a atomização, foram formados pós ($\varnothing < 45 \mu\text{m}$) de dois grupos $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ e $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.). Foram produzidos, através do processo de *laser cladding*, três diferentes revestimentos (B,C e D) com a liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) e um revestimento (A) com a liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) para comparação. Cada revestimento foi produzido utilizando diferentes parâmetros laser e os pós provenientes da moagem, sendo submetidos ao ensaio de desgaste de pino sobre disco e de dureza Vickers. O revestimento A apresentou menor valor médio da taxa específica de desgaste ($2,20 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) e maior valor médio do coeficiente de atrito ($\approx 1,15$) em comparação com o revestimento B. O processo de refusão a laser aplicado sobre o revestimento C e a adição de uma segunda camada de revestimento na formação do revestimento D não alteraram significativamente suas taxas específicas de desgaste, que foram semelhantes no revestimento B ($10,9 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$). O coeficiente de atrito do revestimento B ($\approx 0,5$) aumentou para $\approx 0,7$ após sua refusão a laser para a formação do revestimento C e diminuiu para $\approx 0,35$ no revestimento D com a adição de uma 2ª camada de revestimento. O processo de *laser cladding* permitiu a produção revestimentos com elevada dureza (575 ± 60 até $1160 \pm 80 \text{ HV}$).

Palavras-chave: Liga vítrea à base de Fe; Pós atomizados; *Laser cladding*; Microdureza; Desgaste

ABSTRACT

PRODUCTION OF WEAR RESISTANCE COATING BY LASER CLADDING USING GLASSY POWDERS OF Fe-Co-Nb-B-(Y) ALLOY SYSTEM

Industrial components can be subjected to a high level of surface wear it necessary to search for new wear-resistant alloys to improve the performance and safety of the components. The objective of this work was to produce laser coatings with high hardness and high wear resistance. Three new vitreous alloys of the Fe-Co-Nb-B-Y system were produced in the arc furnace integrated with the suction system using commercial raw materials (Fe-Nb and Fe-B ferroalloys). Subsequently, through the high energy milling process of the splat plates (> 10 cm) generated during gas atomization, powders ($\varnothing < 45 \mu\text{m}$) were formed for $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ and $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (% at.) alloys. Three different coatings (B, C and D) were produced using the $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (% at.) alloy and one coating (A) for the $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (% at.) alloy for comparison. Each coating was produced using different laser parameters and the powders from the milling. The coatings were subjected to the wear test of pin on disk and Vickers hardness. The "A" coating showed a lower average value of the specific wear rate ($2.20 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) and a higher average value of the friction coefficient (≈ 1.15) compared to "B" coating. The laser remelting process applied over "C" coating and the addition of a second coating layer in the formation of "D" coating did not significantly change its specific wear rates, which were similar in "B" coating ($10.9 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$). The friction coefficient of "B" coating (≈ 0.5) increased to ≈ 0.7 after its laser remelting for the formation of "C" coating and decreased to ≈ 0.35 in "D" coating with the addition of a second coating layer. The laser cladding process allowed the production of coatings with high hardness (575 ± 60 to 1160 ± 80 HV).

Keywords: Fe-based bulk metallic glasses; Coating; Wear; Pin on disk; Microhardness; Supercooled liquid

PUBLICAÇÕES

- Lucena, F. A; Kiminami, C. S.; Afonso, C.R.M. New compositions of Fe-Co-Nb-B-Y BMG with wide supercooled liquid range, over 100K. **Journal of Materials Research and Technology**, 9, 4, 9174-9181, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.06.035>.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	ix
PUBLICAÇÕES.....	xi
SUMÁRIO.....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Desenvolvimento e seleção de ligas ferrosas vítreas	5
2.1.1 Materiais vítreos à base de Fe.....	5
2.2 Fabricação de pós a partir da liga selecionada.....	15
2.2.1 Atomização a gás e moagem de alta energia de ligas à base de Fe	15
2.3 Laser cladding.....	23
2.3.1 Laser cladding à base de Fe.....	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Desenvolvimento e seleção de ligas ferrosas vítreas	43
3.1.1 Processo de produção das ligas	43
3.1.2 Caracterização Térmica e Microestrutural	45
3.2 Fabricação de pós a partir da liga selecionada.....	46
3.2.1 Processo de Produção da Liga e dos Pós	48
3.2.2 Caracterização Térmica e Microestrutural dos pós	50
3.3 Laser cladding.....	50
3.3.1 Material	50
3.3.2 Laser cladding.....	50
3.3.3 Ensaio de desgaste.....	55
3.3.4 Caracterização microestrutural	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59

4.1	Desenvolvimento e seleção de ligas ferrosas vítreas	59
4.2	Fabricação de pós a partir da liga selecionada	68
4.3	Laser cladding.....	88
5	CONCLUSÕES	109
5.1	Desenvolvimento e seleção de ligas ferrosas vítreas	109
5.2	Fabricação de pós a partir da liga selecionada	110
5.3	Laser cladding.....	110
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	113
6.1	Desenvolvimento e seleção de ligas ferrosas vítreas	113
6.2	Fabricação de pós a partir da liga selecionada	113
6.3	Laser cladding.....	114
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115
	APÊNDICE A.....	127
	APÊNDICE B.....	137
	APÊNDICE C	139

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Máximo diâmetro crítico e propriedades térmicas das ligas vítreas à base de Fe reportadas na literatura.	14
Tabela 2.2 - Parâmetros empregados no processo de moagem por moinho de bolas de alta energia.	20
Tabela 2.3 - Parâmetros empregados no processo de moagem por moinho de bolas de alta energia [54].	22
Tabela 3.1 - Matéria-prima comercial usada para obter a liga Fe-Co-Nb-B-Y produzidas no forno a arco integrado ao sistema de sucção.	44
Tabela 3.2 - Parâmetros utilizados para produção da fita metálica pelo processo de <i>melt-spinning</i>	44
Tabela 3.3 - Parâmetros utilizados para produção de pós por processo de atomização a gás.	49
Tabela 3.4 - Parâmetros empregados no processo de moagem de alta energia, Zoz.	49
Tabela 3.5 - Parâmetros utilizados durante o processamento de revestimento.	53
Tabela 3.6 - Parâmetros utilizados durante o ensaio de desgaste de pino sobre disco.	57
Tabela 4.1 - Valores de raios covalente utilizados no cálculo do parâmetro λ_n . 61	
Tabela 4.2 - Diâmetro vítreo crítico máximo (ϕ_c), propriedades térmicas da liga Fe-Co-Nb-B-Y medidas no equipamento de DSC com taxa de aquecimento de 0,67 K/s (40 K/min) e valores de microdureza Vickers ($HV_{0,5}$).	62
Tabela 4.3 - Taxa específica de desgaste (κ , $\text{mm}^3/\text{N.m}$), coeficiente de atrito (COF) e os principais parâmetros utilizados durante o ensaio de desgaste para as ligas estudadas nesse trabalho e encontradas na literatura.	93
Tabela A.1 – Parâmetros de potência e velocidade de varredura do laser, valor de microdureza Vickers e <i>heat input</i> para as trilhas apresentadas na Figura A.3.	132

Tabela A.2 - Parâmetros de potência e velocidade de varredura do laser, valor de microdureza Vickers, <i>heat input</i> e diluição para as trilhas apresentadas na Figura A.4 (placas de <i>splats</i> moídas).....	134
Tabela B.1 – Valores de microdureza Vickers para as amostras cilíndricas da liga Fe ₆₆ Co ₇ Nb ₄ B ₂₃ (%at.) processada em molde de cobre.	138
Tabela C.1 - As ligas e os parâmetros utilizados durante o processamento de <i>laser cladding</i>	140

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Distribuição percentual dos diâmetros críticos para as diferentes ligas à base de Fe constantes no estudo publicado em 2013 por Suryanarayana e Inoue [12]. Adaptado pelo autor.	6
Figura 2.2 - Imagem de TEM em campo claro (BF) da liga de ferro fundido comercial (FC20) modificada com a adição de 0,4 %p em boro, recozida por 900 s a 1200 K. Os padrões de difração de elétrons para as regiões B, C e D são apresentadas nas imagens b, c e d, respectivamente [21].	9
Figura 2.3 - Padrões de XRD da liga $Fe_{43,7}Co_{7,3}Cr_{14,7}Mo_{12,6}C_{15,5}B_{4,3}Y_{1,9}$ (%at.) preparada em ambiente com diferentes pressões [22]. Adaptado pelo autor. .	10
Figura 2.4 - Padrões de XRD para a fita metálica (espessura: 35 μm) de composição $Fe_{78}B_{22}$ (%at.) e para os cilindros das ligas $Fe_{78-x}Y_xB_{22}$ ($x=4, 6, 8$ %at.) com os respectivos diâmetros críticos [39]. Adaptado pelo autor.	12
Figura 2.5 - Curvas de DSC da fita metálica (espessura: 25 μm) (a) $Fe_{78}B_{22}$ (%at.) e para os cilindros das ligas (b) $Fe_{74}Y_4B_{22}$, (c) $Fe_{72}Y_6B_{22}$ e (d) $Fe_{78}Y_8B_{22}$ (%at.) [39]. Adaptado pelo autor.	13
Figura 2.6 - Imagem de SEM em BSE dos pós atomizados para a liga $Fe_{63}Nb_{10}Al_4Si_3B_{20}$ (%at.) mostrando o diferente aspecto entre a partícula cristalina (superfície rugosa) e a partícula vítrea (superfície lisa) [43].	17
Figura 2.7 - Porcentagem relativa da fase vítrea presente em cada faixa granulométrica dos pós <i>overspray</i> da liga $Fe_{63}Nb_{10}Al_4Si_3B_{20}$ (%at.) [43]. Adaptado pelo autor.	17
Figura 2.8 - Imagens de SEM em BSD da liga de aço inoxidável (SAF2507) + boro (3,0 %p.): a) pós atomizados com granulometria < 45 μm . b) pós atomizados ($45 \leq \phi < 250 \mu m$) reprocessados por moagem com granulometria final < 45 μm [52].	20
Figura 2.9 - Imagens de SEM em BSE da liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ (%at.): a) pós atomizados com granulometria entre 53 e 500 μm . b) pós atomizados ($53 \leq \phi < 500 \mu m$) reprocessados por moagem com a granulometria final < 53 μm [54].	22
Figura 2.10 - Processo de <i>laser cladding</i> com injeção de pó. Fonte: TRUMPF©.	23

Figura 2.11 - Desenho esquemático do processo de <i>laser cladding</i> com injeção de pó metálico. Fonte: TRUMPF©, 2018. Adaptado pelo autor.	24
Figura 2.12 – (a) Desenho esquemático do processo de laser cladding com os pós pré-depositados. (b) Detalhe da produção das trilhas individuais. (c) Detalhe na produção do revestimento com a sobreposição das trilhas individuais [55]. Adaptado pelo autor.	24
Figura 2.13 - Desenho esquemático da secção transversal da trilha individual produzida por laser cladding com suas principais características geométricas [63]. Adaptado pelo autor.	26
Figura 2.14 – Imagens de SEM em BSE da secção transversal do revestimento produzido por HVOF com a liga de aço inoxidável (SAF2507) + boro (3,0 %p.): a) pós atomizados com granulometria < 45 µm. b) pós atomizados (45 ≤ Ø < 250 µm) reprocessados por moagem com granulometria final < 45 µm [52]. ..	27
Figura 2.15 - Imagens de SEM em BSE da secção transversal do revestimento produzido com os pós atomizados (53 ≤ Ø < 500 µm) reprocessados por moagem com a granulometria final < 53 µm para a liga Fe ₆₀ Cr ₈ Nb ₈ B ₂₄ (%at.): a) processo de LVOF. b) processo de HVOF [54].	28
Figura 2.16 - Imagens de SEM em BSE da secção transversal do revestimento produzido com os pós atomizados (53 ≤ Ø < 106 µm) através do processo de FE com a liga Fe ₆₂ Cr ₁₀ Nb ₁₂ B ₁₆ (%at.) [64].	28
Figura 2.17 - Micrografia óptica da secção transversal da trilha individual com a liga Fe ₅₇ Co ₈ Ni ₈ Zr ₁₀ Si ₄ B ₁₃ (%at.) sobre o substrato de aço AISI 1045. a) baixa magnificação. b) alta magnificação [65].	29
Figura 2.18 – Principais variáveis do processo de <i>laser cladding</i> . Ion, 2005. Adaptado pelo autor.	30
Figura 2.19 - Defeitos típicos do processo de <i>laser cladding</i> resultante do ajuste inadequado das variáveis do processo. Ion, 2005. Adaptado pelo autor.	31
Figura 2.20 - Efeito da espessura da camada de pó pré-depositada sobre a altura, largura e profundidade da penetração da trilha individual (P=1500 W e V _v =380 mm/min) [68]. Adaptado pelo autor.....	32

Figura 2.21 - Efeito da potência do laser sobre a altura, largura e profundidade da penetração da trilha individual ($V_v=380$ mm/min e camada de pó=0,6 mm) [62]. Adaptado pelo autor.	32
Figura 2.22 - Efeito da velocidade de varredura do laser sobre a altura, largura e profundidade da penetração da trilha individual ($P=1500$ W e camada de pó=0,6 mm) [62]. Adaptado pelo autor.	33
Figura 2.23 – a) Perfil de microdureza Vickers ($HV_{0,3}$) da secção transversal dos revestimentos processados a laser por diferentes parâmetros e utilizando os pós atomizados vítreos da liga $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Y_2C_{15}B_6$ (%at.). b) Profundidade da trilha desgastada em função da distância percorrida após o ensaio de desgaste de pino sobre disco com a carga de 3,92 N nos revestimentos [69]. Adaptado pelo autor.	34
Figura 2.24 - Imagem de SEM da secção transversal do revestimento processado por <i>laser cladding</i> com a liga $Fe_{31}Ni_{31}Si_{18}B_{18}Nb_2$ (%at.) destacando as regiões cristalina (A) e vítrea (B) [70].	35
Figura 2.25 – Coeficientes de atrito medido a partir do ensaio de desgaste dos revestimentos e substrato. A maior fração vítrea foi encontrada na liga $Fe_{31}Ni_{31}Si_{18}B_{18}Nb_2$ e a menor na liga $Fe_{30}Ni_{30}Si_{20}B_{18}Nb_2$ (%at.) [70]. Adaptado pelo autor.	36
Figura 2.26 - Imagem de SEM da secção transversal do revestimento mostrando as regiões cristalina e vítrea [61]. Adaptado pelo autor.	37
Figura 2.27 - Imagens de SEM da secção transversal das trilhas individuais produzidas por <i>laser cladding</i> da liga $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Nb_4Si_{4,8}$ (%at.) sobre substrato de aço AISI 1020. Utilizando a velocidade de varredura laser (V_v) de 100 mm/s e (a) $P=1300$ W, (b) $P=1350$ W e (c) $P=1700$ W, respectivamente. A zona termicamente afetada (ZTA) é indica por HAZ [72].	38
Figura 2.28 - Imagens de SEM da secção transversal da trilha individual da liga $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Nb_4Si_{4,8}$ (%at.) sobre substrato de aço AISI 1020. a) processadas por <i>laser cladding</i> ($P=1350$ W e $V_v=100$ mm/s) destacando as diferentes microestruturas formadas e b) as microestruturas formadas após o processo de refusão [72].	39

Figura 2.29 - Imagem de SEM da secção transversal do revestimento processado por <i>laser cladding</i> com a liga Fe ₆₀ Cr ₈ Nb ₈ B ₂₄ %at. (P=200 W, V _v =10 mm/s e sobreposição de 66%) [73].	40
Figura 2.30 - Imagens de SEM das secções transversais a) trilha individual e b) revestimento. Ambas processadas por <i>laser cladding</i> com P=400 W e com a liga Fe _{74,25} Nb _{8,25} B _{17,5} (%at.) [55]. Adaptado pelo autor.	41
Figura 3.1 – Placas de splats formadas durante o processo de atomização a gás.	47
Figura 3.2 - Desenhos dos corpos-de-prova com vista superior e a vista em corte (unidade: mm). A) corpo-de prova para o ensaio de desgaste. B) Corpo-de-prova totalmente revestido com o detalhe na secção transversal para as cinco posições destacadas onde foram realizados os ensaios de microdureza Vickers.	51
Figura 3.3 - Dispositivo vibracional portátil utilizado durante o processo de pre-deposição do pó dentro do rebaixo dos corpos-de-prova.	54
Figura 3.4 - Montagem experimental utilizada durante o processo de laser cladding e seus principais componentes.	55
Figura 3.5 - Montagem experimental utilizada durante o processo de ensaio de desgaste de pino sobre disco e seus principais componentes.	56
Figura 4.1 - Padrões de XRD para as ligas Fe ₆₀ Co ₇ Nb ₄ B ₂₆ Y ₃ (W e B), Fe ₆₃ Co ₇ Nb ₄ B ₂₃ Y ₃ e Fe ₅₂ Co ₁₈ Nb ₄ B ₂₃ Y ₃ (%at.) processadas em molde de cobre. As amostras estão na forma de cunha (W) e <i>bulk</i> (B).	59
Figura 4.2 - Curvas de DSC para as ligas Fe ₆₀ Co ₇ Nb ₄ B ₂₆ Y ₃ , Fe ₆₃ Co ₇ Nb ₄ B ₂₃ Y ₃ e Fe ₅₂ Co ₁₈ Nb ₄ B ₂₃ Y ₃ (%at.) processadas por <i>melt spinning</i> e em molde de cobre. As amostras estão na forma de fita (R), cunha (W) e cilindro (∅ = 1,0, 3,0 e 5,0 mm).	60
Figura 4.3 - Imagens de SEM em BSE da secção transversal das amostras cilíndricas da liga Fe ₆₀ Co ₇ Nb ₄ B ₂₆ Y ₃ (%at.) processada em molde de cobre a) e b) ∅1,0 mm; fases identificadas: FeB (1), (Fe,Nb) ₂ B (2) e matriz vítrea (3), c) ∅3,0 mm; fases identificadas: Fe ₂ B (1), FeB (3) e a matriz vítrea (2) e d) ∅5,0 mm.	65

Figura 4.4 - Imagens de SEM em BSE da secção transversal das amostras cilíndricas da liga $Fe_{63}Co_7Nb_4B_{23}Y_3$ (%at.) processada em molde de cobre a) $\varnothing 3,0$ mm e b) $\varnothing 5,0$ mm; fases identificadas: $(Fe,Nb)_2B$ (1) e a matriz cristalina de $(Fe,Co)-\alpha$ (2).....	65
Figura 4.5 - Imagens de SEM em BSE da secção transversal das amostras cilíndricas da liga $Fe_{52}Co_{18}Nb_4B_{23}Y_3$ (%at.) processada em molde de cobre a) $\varnothing 3,0$ mm e b) $\varnothing 5,0$ mm; A fase NbB_2 é identificada em meio a matriz $(Fe,Co)-\alpha$	66
Figura 4.6 - Imagem de TEM em sinal de campo claro (BF) da fita metálica obtida pelo processo de <i>melt spinning</i> com o respectivo padrão de difração de elétrons para a liga $Fe_{60}Co_7Nb_4B_{26}Y_3$ (%at.).....	66
Figura 4.7 - Distribuição mássica em cada faixa granulométrica após peneiramento para os pós atomizados e de placas de <i>splats</i> moídas das ligas $Fe_{66}Co_7Nb_4B_{23}$ e $Fe_{63}Co_7Nb_4B_{23}Y_3$ (%at.).....	69
Figura 4.8 - Padrões de XRD dos pós atomizados para diferentes faixas granulométricas e das placas de <i>splats</i> formadas durante o processo atomização para a liga $Fe_{66}Co_7Nb_4B_{23}$ (%at.).....	70
Figura 4.9 - Padrões de XRD dos pós atomizados para diferentes faixas granulométricas e das placas de <i>splats</i> formadas durante o processo de atomização para a liga $Fe_{63}Co_7Nb_4B_{23}Y_3$ (%at.).....	71
Figura 4.10 – Padrões de XRD dos pós provenientes da moagem de alta energia das placas de <i>splats</i> formadas durante o processo de atomização a gás para a liga $Fe_{66}Co_7Nb_4B_{23}$ (%at.).....	72
Figura 4.11 - Padrões de XRD dos pós provenientes da moagem de alta energia das placas de <i>splats</i> formadas durante o processo de atomização a gás para a liga $Fe_{63}Co_7Nb_4B_{23}Y_3$ (%at.).....	73
Figura 4.12 – Curvas de DSC da liga $Fe_{66}Co_7Nb_4B_{23}$ (%at.) dos pós atomizados e das placas de <i>splats</i> moídas separadas por diferentes faixas granulométricas, como referência, a curva de DSC da placa de <i>splats</i> antes da moagem é apresentada. A taxa de aquecimento selecionada para todos os ensaios foi de 0,67 K/s.	74

Figura 4.13 - Curvas de DSC da liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) dos pós atomizados e das placas de splats moídas separadas por diferentes faixas granulométricas, como referência, a curva de DSC da placa de splats antes da moagem é apresentada. A taxa de aquecimento selecionada para todos os ensaios foi de 0,67 K/s.	75
Figura 4.14 - Porcentagem relativa da fase vítrea [%] dos pós atomizados e das placas de <i>splats</i> moídas em relação ao cilindro vítreo ($\varnothing 1,0$ mm) da liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.).	77
Figura 4.15 - Imagens de SEM em BSE em diferentes magnificações dos pós separados por faixas granulométricas da liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) atomizada. A) $\varnothing < 45$ μm , B) $45 \leq \varnothing < 75$ μm e C) $75 \leq \varnothing < 106$ μm	78
Figura 4.16 - Imagens de SEM em BSE em diferentes magnificações dos pós separadas por faixas granulométricas da liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) atomizada. A) $106 \leq \varnothing < 180$ μm , B) $180 \leq \varnothing < 250$ μm e C) $250 \leq \varnothing < 425$ μm	80
Figura 4.17 - Imagens de SEM em BSE em diferentes magnificações das placas de <i>splats</i> moídas separadas por faixas granulométricas para a liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.). A) $\varnothing < 45$ μm , B) $45 \leq \varnothing < 75$ μm e C) $75 \leq \varnothing < 106$ μm	82
Figura 4.18 - Imagens de SEM em BSE em diferentes magnificações das placas de <i>splats</i> moídas separadas por faixas granulométricas para a liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.). A) $106 \leq \varnothing < 180$ μm , B) $180 \leq \varnothing < 250$ μm e C) $250 \leq \varnothing < 425$ μm	83
Figura 4.19 - Imagens de SEM em BSE sob diferentes aumentos dos pós separados por faixas granulométricas da liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) atomizada. A) $\varnothing < 45$ μm , B) $45 \leq \varnothing < 75$ μm e C) $75 \leq \varnothing < 106$ μm	85
Figura 4.20 - Imagens de SEM em BSE em diferentes aumentos dos pós separados por faixas granulométricas da liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) moída. A) $\varnothing < 45$ μm , B) $45 \leq \varnothing < 75$ μm e C) $75 \leq \varnothing < 106$ μm	86
Figura 4.21 - Imagens de SEM em BSE da secção transversal do pó atomizado com granulometria inferior a 45 μm em diferentes aumentos. A) e B) liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.). C) e D) liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.).	87

Figura 4.22 - Imagens de SEM em BSE da secção transversal das placas de <i>splats</i> moídas com granulometria inferior a 45 µm em diferentes aumentos. A) e B) liga Fe ₆₆ Co ₇ Nb ₄ B ₂₃ (%at.). C) e D) liga Fe ₆₃ Co ₇ Nb ₄ B ₂₃ Y ₃ (%at.).	88
Figura 4.23 - Padrões de XRD da matéria-prima em forma de pós provenientes da moagem de alta energia das placas de <i>splats</i> e dos diferentes revestimentos A, B, C e D processados por <i>laser cladding</i> .	89
Figura 4.24 - Imagens por microscopia confocal das superfícies obtidas dos revestimentos produzidos por <i>laser cladding</i> com os pós provenientes da moagem das placas de <i>splats</i> moídas e pré-depositados sobre substrato SAE 1020. a) Revest. A, b) Revest. B, c) Revest. C e d) Revest. D.	90
Figura 4.25 - Principais parâmetros de rugosidade para cada revestimento processado por laser sendo a rugosidade média (Ra), desvio médio quadrático (Rq), altura máxima do pico mais elevado (Rp), máxima profundidade do vale mais profundo (Rv) e profundidade total da rugosidade (Rt).	91
Figura 4.26 - Taxa específica de desgaste e a massa perdida após o ensaio de desgaste de pino sobre disco para os diferentes revestimentos (A, B, C e D) e substrato processados por laser.	92
Figura 4.27 - Curva média dos coeficientes de atrito medidos a partir do ensaio de desgaste de pino sobre disco dos revestimentos produzidos a laser.	94
Figura 4.28 - Imagem de SEM em SE das trilhas superficiais dos revestimentos formadas após o ensaio de desgaste de pino sobre disco a 0,1 m/s com o respectivo zoom em SE e BSE. A) Revest. A, B) Revest. B, C) Revest. C, D) Revest. D e S) Substrato.	95
Figura 4.29 - Imagem de SEM em BSE do pino (S1), dos debrís em SE (S2) e BSE (S3) e mapeamento composicional dos debrís após ensaio de desgaste de pino sobre disco sobre o substrato SAE 1020.	96
Figura 4.30 - Imagem de SEM em BSE do pino (A1), dos debrís em SE (A2) e BSE (A3) e mapeamento composicional após ensaio de desgaste de pino sobre disco sobre o Revest. A.	97
Figura 4.31 - Imagem de SEM em BSE do pino (B1), dos debrís em SE (B2) e BSE (B3) e mapeamento composicional após ensaio de desgaste de pino sobre disco sobre o Revest. B.	97

Figura 4.32 - Imagem de SEM em BSE do pino (C1), dos debrís em SE (C2) e BSE (C3) e mapeamento composicional após ensaio de desgaste de pino sobre disco sobre o Revest. C.	98
Figura 4.33 - Imagem de SEM em BSE do pino (D1), dos debrís em SE (D2) e BSE (D3) e mapeamento composicional após ensaio de desgaste de pino sobre disco sobre o Revest. D.	98
Figura 4.34 - Valores da microdureza Vickers (HV) ao longo da secção transversal e a partir do topo dos revestimentos processados por <i>laser cladding</i> em diferentes posições (Figura 3.2B).....	100
Figura 4.35 – Imagens de SEM em BSE, análise de EDS e mapeamento composicional da secção transversal do Revest. A (liga Fe ₆₆ Co ₇ Nb ₄ B ₂₃ %at.) processada por <i>laser cladding</i>	102
Figura 4.36 - Imagens de SEM em BSE, análise de EDS e mapeamento composicional da secção transversal do Revest. B (liga Fe ₆₃ Co ₇ Nb ₄ B ₂₃ Y ₃ %at.) processada por <i>laser cladding</i>	104
Figura 4.37 - Imagens de SEM em BSE e análise de EDS da secção transversal do Revest. C (liga Fe ₆₃ Co ₇ Nb ₄ B ₂₃ Y ₃ %at.) processada por <i>laser cladding</i>	105
Figura 4.38 - Imagens de SEM em BSE e análise de EDS da secção transversal do Revest. D (liga Fe ₆₃ Co ₇ Nb ₄ B ₂₃ Y ₃ %at.) processada por <i>laser cladding</i>	106
Figura A.1 - Desenho esquemático da vista superior e vista da secção transversal do substrato usinado e processado a laser (unidade: mm). A) Corpo de prova para o estudo preliminar das trilhas individuais e dos pequenos revestimentos. B) Corpo de prova com os quatros (04) grupos de trilhas individuais e três (03) revestimentos testes.	128
Figura A.2 - Relação entre <i>heat input</i> e velocidade de varredura para cada potência utilizada durante o estudo preliminar nas trilhas individuais e nos pequenos revestimentos.	130
Figura A.3 – Imagens de microscopia óptica (MO) das trilhas individuais produzidas com os pós atomizados de composição Fe ₆₆ Co ₇ Nb ₄ B ₂₃ (%at.) pelo processo de <i>laser cladding</i> com diferentes parâmetros. A1) Fragmentação da	

trilha durante preparação da amostra (P=800 W e $V_v=150$ mm/s). A2) P=800 W e $V_v=100$ mm/s. A3) P=1200 W e $V_v=100$ mm/s. A4) P=800 W e $V_v=50$ mm/s. A5) P=800 W e $V_v=25$ mm/s. A6) P=1200 W e $V_v=25$ mm/s..... 132

Figura A.4 - Imagens de microscopia óptica (MO) das trilhas individuais produzidas com os pós provenientes da moagem das placas de *splats* de composição $Fe_{66}Co_7Nb_4B_{23}$ (%at.) pelo processo de *laser cladding* com diferentes parâmetros. A1) P=800 W e $V_v=150$ mm/s. A2) P=800 W e $V_v=100$ mm/s. A3) P=1200 W e $V_v=100$ mm/s. A4) P=800 W e $V_v=50$ mm/s. A5) P=800 W e $V_v=25$ mm/s. A6) P=1200 W e $V_v=25$ mm/s..... 133

Figura A.5 – Imagens de SEM em BSE da secção transversal das trilhas individuais em diferentes aumentos produzidas com os pós provenientes da moagem de alta energia das placas de *splats* de composição $Fe_{66}Co_7Nb_4B_{23}$ (%at.) pelo processo de *laser cladding* com diferentes parâmetros. A1) e A2) P=800 W e $V_v=150$ mm/s. B1) e B2) P=800 W e $V_v=25$ mm/s..... 135

Figura A.6 - Imagem por microscopia confocal da superfície dos revestimento teste produzido por *laser cladding* com os pós provenientes da moagem das placas de *splats* sobre substrato de aço SAE 1020 com a potência de 800 W e velocidade de varredura do laser de 25 mm/s sob o rebaixo de 0,5 mm. 136

Figura B.1 - Imagem de SEM em BSE da secção transversal da amostra cilíndrica da liga $Fe_{66}Co_7Nb_4B_{23}$ (%at.) processada em molde de cobre com $\varnothing 1,0$ mm. 138

Figura C.1 - Curvas de polarização potenciodinâmica em solução salina (água do mar) a 30°C dos revestimentos produzidos por *laser cladding*. 140

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
BMG	<i>Bulk Metallic Glasses</i> (Liga vítrea de grande volume)
BSE	Modo de operação elétrons retroespalhados
COF	Coeficiente de atrito
DedALO	Laboratório Multiusuário de Desenvolvimento e Aplicações Lasers e Óptica
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
FE	Feixe de elétrons
FEG	Canhão de emissão de campo
GFA	Tendência na formação da estrutura vítrea (<i>glass forming ability</i>)
HV	Microdureza Vickers
HVOF	<i>High-velocity oxygen fuel</i>
IEAv-DCTA	Instituto de Estudos Avançados (IEAv-DCTA)
IFSP	Instituto Federal de São Paulo
LC	<i>Laser cladding</i>
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
LVOF	<i>Low-velocity oxygen fuel</i>
MB	Metal base
MC	Molde de cobre
MO	Microscopia óptica
P	Potência do laser
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_l	Temperatura de <i>liquidus</i>
T_{rg}	Temperatura de transição vítrea reduzida
T_x	Temperatura de cristalização
u.a.	Unidade arbitrária
V_v	Velocidade de varredura laser

XRD	Difração de raio-X
ZF	Zona fundida
ZTA	Zona termicamente afetada
γ_m	Parâmetro para avaliar a GFA
ΔH_x	Varição da entalpia de cristalização
ΔT_x	Região de líquido super-resfriado (<i>supercooled liquid region</i>)
κ	Taxa específica de desgaste
λ	Comprimento de onda
λ_n	Parâmetro para avaliar a GFA
\emptyset	Diâmetro
\emptyset_c	Diâmetro crítico
% GP	Fração vítrea
%at.	Porcentagem atômica
%p.	Porcentagem em peso

1 INTRODUÇÃO

Os componentes industriais, como eixos, rolamentos, esteiras, pinos entre outros, podem ser submetidos a elevado nível de desgaste superficial diminuindo sua espessura e contribuindo com a redução do desempenho e segurança do processo em que estão inseridos. Buscando restaurar esse desempenho e evitar acidentes de trabalho decorrentes de desgaste é necessário que se faça um procedimento eficaz de manutenção e substituição desses componentes.

A redução de desempenho, a manutenção, a substituição e os acidentes de trabalho [1] causados por componentes desgastados, por exemplo, causam impactos sociais, econômicos e na produtividade, assim, o desenvolvimento de novos materiais que apresentem alta resistência ao desgaste colaboram na redução desses impactos.

A busca por novas ligas metálicas cujas propriedades satisfaçam as necessidades cada vez mais exigentes da indústria têm sido a preocupação de cientistas e engenheiros de materiais durante as últimas décadas sendo fundamental compreender a complexa relação entre o processamento, microestrutura e propriedade dessas novas ligas atendendo as demandas da indústria [2].

Os materiais ferrosos são amplamente utilizados em diversos setores em todo o mundo, nesse cenário, o Brasil ocupa uma posição de destaque entre os maiores produtores e exportadores desses materiais [3].

Materiais ferrosos apresentam naturalmente microestrutura cristalina conferindo a eles propriedades típicas. Para otimizar essas propriedades há algumas alternativas, como adicionar, na quantidade ideal, outros elementos químicos ao Fe e/ou alterar sua típica microestrutura cristalina em vítrea [4] e promover a melhoria das propriedades das superfícies dos materiais por meio de revestimentos.

Os materiais vítreos ferrosos apresentam propriedades elevadas de resistência à corrosão e ao desgaste e possuem como vantagem o baixo custo viabilizando a sua aplicação tecnológica. Ainda, quando comparados com recobrimentos poliméricos, os revestimentos vítreos ferrosos apresentam a

possibilidade de utilização em maiores temperaturas, sendo a temperatura de cristalização um dos principais fatores limitantes [5–7].

A aplicação de ligas metálicas vítreas e nanocristalinas como recobrimentos resistentes à corrosão e ao desgaste, produzidos através de deposição por *laser cladding*, tem atraído atenção de pesquisadores e levado a vários estudos e publicações a fim de compreender e otimizar a relação entre a resistência ao desgaste, a corrosão, o módulo de elasticidade e a dureza do revestimento sob o substrato [8–10].

Na literatura, são encontrados temas de pesquisas de ligas vítreas à base de Fe avaliando propriedades magnéticas, resistência à corrosão, dureza entre outros, porém, são escassos os trabalhos sobre solidificação rápida dos sistemas Fe-Co-Nb-B-(Y), em especial através de processamento por *laser cladding*. Quando comparadas com ligas cristalinas solidificadas lentamente, os tratamentos superficiais por laser possibilitam obter melhorias significativas nas propriedades das ligas com microestruturas refinadas e metaestáveis (quasicristalinas e/ou vítreas) [2].

O objetivo da presente tese foi produzir revestimentos a laser com elevada dureza e alta resistência ao desgaste.

Para alcançar esse objetivo o processo de pesquisa foi dividido em três (03) etapas com objetivos específicos em cada uma delas, a saber:

- Etapa 1 – “Desenvolvimento e seleção de ligas ferrosas vítreas”
 - Desenvolver três (03) novas ligas vítreas à base de Fe
 - Avaliar a influência dos elementos B e Co sobre a tendência na formação da estrutura vítrea (*glass forming ability* - GFA)
 - Medir a microdureza Vickers (HV) dessas ligas

- Etapa 2 – “Fabricação de pós a partir da liga selecionada”
 - Caracterizar os pós atomizados da liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.)
 - Avaliar as placas de *splats* reprocessadas por moagem de alta energia procedentes dessa atomização

- Verificar a efetividade da adição do elemento Ítrio na obtenção da microestrutura vítrea
- Caracterizar os pós atomizados da liga teste $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) e avaliar as placas de *splats* reprocessadas por moagem de alta energia procedentes dessa atomização
- Etapa 3 – “Laser cladding”
 - A partir das placas de *splats* reprocessadas, produzir revestimentos a laser com elevada microdureza e alta resistência ao desgaste

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Desenvolvimento e seleção de ligas ferrosas vítreas

2.1.1 Materiais vítreos à base de Fe

A formação do primeiro vidro metálico por solidificação foi observada na liga Au-Si por Duwez e colaboradores na Caltech, EUA em 1960 [11]. A partir dessa publicação, a pesquisa e o desenvolvimento de novas ligas vítreas têm crescido devido às boas propriedades que essas ligas podem apresentar, por exemplo, elevada tensão de fratura por compressão, elevada dureza e propriedades magnéticas [12].

O êxito no desenvolvimento de uma nova liga vítrea é influenciado pela pureza dos elementos químicos e pela taxa de resfriamento utilizadas possibilitando que essa liga não apresente arranjo atômico regular de longo alcance no estado sólido [13].

O primeiro vidro metálico à base de Fe foi produzido em 1995 cujo sistema Fe-Al-Ga-P-C-B e o processo de fundição em molde de cobre (MC) foram selecionados para produzir um cilindro de 1,0 mm de diâmetro a partir de elementos puros [14]. O desenvolvimento de novas ligas vítreas à base de Fe é importante pois combina boas propriedades e baixo custo se comparadas às ligas não ferrosas.

Um estudo de revisão sobre vidro metálico à base de Fe publicado em 2013 por Suryanarayana e Inoue [12] confirmou o grande número de trabalhos e a variedade de composições estudadas ao reunir diversos trabalhos importantes do período facilitando a comparação de resultados semelhantes entre diferentes autores. Esses materiais vítreos podem apresentar propriedades superiores em comparação ao equivalente material no estado cristalino, como por exemplo, elevada microdureza [5] e para casos específicos elevada resistência à tração/compressão [6] e resistência à corrosão [7].

A partir dos dados de diâmetro crítico (ϕ_c) das 307 diferentes ligas à base de Fe reunidas de 1995 a 2013 por Suryanarayana e Inoue [12] foi possível elaborar o gráfico da Figura 2.1. Como pode ser observado o ϕ_c obtido para a maioria das ligas apresentadas nesse estudo de revisão não foi

reportado ou foi inferior a três mm. Esse resultado totaliza aproximadamente 68% das diferentes ligas estudadas demonstrando a dificuldade na obtenção de maiores diâmetros críticos. Ainda nesse estudo de revisão, aproximadamente 85% das ligas estudadas eram compostas de cinco ou mais elementos químicos.

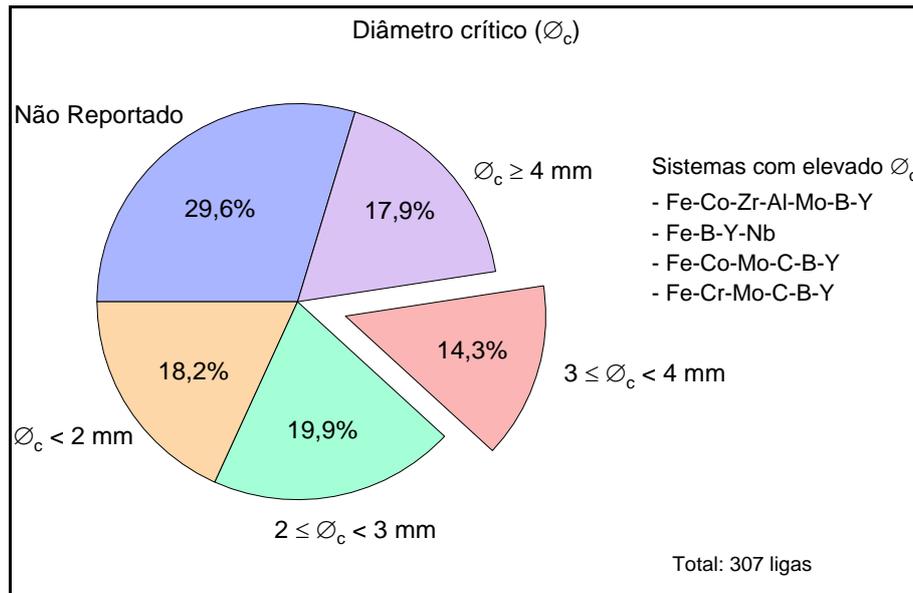


Figura 2.1 – Distribuição percentual dos diâmetros críticos para as diferentes ligas à base de Fe constantes no estudo publicado em 2013 por Suryanarayana e Inoue [12]. Adaptado pelo autor.

Em geral, os vidros metálicos à base de Fe reportados na literatura com alta capacidade de formarem a microestrutura vítrea são ligas multicomponentes com cinco (05) ou mais componentes e essas ligas mantêm a estrutura vítrea em diâmetro inferior a 5 mm quando produzidas por processo de solidificação rápida. Para que essa estrutura seja mantida no material é imprescindível atender os pré-requisitos termodinâmicos e cinéticos. Com esses pré-requisitos atendidos a única barreira que pode limitar a formação da estrutura vítrea é a presença de impurezas dentro do metal líquido durante o processo de resfriamento [15, 16].

O levantamento bibliográfico de estudos relacionados ao presente trabalho indica que o desenvolvimento de ligas vítreas com elevada tendência

de formação da estrutura vítrea (*glass forming ability* - GFA) não é trivial e não há uma única regra ou critério que possa prever com exatidão se um novo material apresentará a microestrutura vítrea após síntese. Isso ocorre pela dificuldade em selecionar adequadamente os elementos químicos constituintes para o novo material e sua exata proporção [12].

Além disso, uma pequena variação na proporção desses elementos influencia consideravelmente a GFA e as regras e critérios científicos são controversos entre si dificultando ainda mais prever se o novo material terá a desejada microestrutura vítrea [12, 17].

Na literatura há vários critérios para avaliar a GFA dos materiais vítreos à base de Fe (*Fe-based BMGs*) sendo que os mais utilizados são: região de líquido super-resfriado (*supercooled liquid region* - ΔT_x) [18], temperatura de transição vítrea reduzida (*reduced glass transition temperature* - T_{rg}) [15], γ_m [19], λ_n [20] e os critérios de Inoue [12].

Esses critérios foram desenvolvidos de modo empírico e apresentaram boa correlação com a GFA sendo confirmada em 2010 por Guo e colaboradores a eficácia desses critérios pela análise estatística, esses autores concluíram de modo estatístico que γ_m seria o melhor parâmetro para avaliar a GFA de materiais vítreos à base de Fe [17]. As equações de γ_m e λ_n são apresentadas a seguir.

$$\gamma_m = \frac{2T_x - T_g}{T_l} \quad (2.1)$$

Onde,

T_x : Temperatura de cristalização

T_g : Temperatura de transição vítrea

T_l : Temperatura *liquidus*

Para um vidro metálico multicomponente constituído por n elementos, o critério λ_n é definido como:

$$\lambda_n = \sum_{B=1}^{n-1} \left| \left(\frac{r_B}{r_A} \right)^3 - 1 \right| \cdot C_B \quad (2.2)$$

Onde,

r_B : Raio atômico do elemento B (soluto)

r_A : Raio atômico do elemento A (solvente)

C_B : Concentração do soluto B

Entretanto, nenhum dos critérios anteriormente citados são totalmente adequados ao informar a melhor composição química para a formação da microestrutura vítrea e por isso, geralmente, são usados concomitantemente ao processo de experimentação de modo a se produzir amostras de diferentes composições e testá-las individualmente para determinar a composição ótima para se obter uma microestrutura vítrea no material.

Visando colaborar com a redução do custo de produção das ligas vítreas à base de Fe, matérias-primas comerciais ferrosas passaram a ser utilizadas e a adição de outros elementos químicos é necessária para aumentar a GFA da liga. Foi demonstrada a eficácia desse procedimento em diversos trabalhos, por exemplo em [21–24].

A utilização de matéria-prima comercial é um desafio ao processo de obtenção de liga vítrea devido à quantidade de impurezas existentes que alteram, localmente, a composição nominal da liga ou servem de substrato para nucleação de fase cristalina dificultando esse processo [25].

Inoue e Wang em 2000 produziram a primeira liga vítrea a partir de ferro fundido comercial (FC20) com adição de boro exibindo alta resistência à tração (3400 MPa), nesse mesmo estudo os autores demonstraram que a precipitação de partículas nano de Fe- α em meio a matriz vítrea contribui para o aumento dessa propriedade (3800 MPa) [21].

A Figura 2.2 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para a amostra de FC20 e para as três regiões destacadas são apresentados os padrões de difração de elétrons confirmando a presença das fases nanocristalinas Fe- α e Fe₃C (regiões B e C, respectivamente) e da fase vítrea (região D).

O processo de recozimento foi utilizado para induzir o aparecimento de fases nanocristalinas em meio à matriz vítrea, essa mistura entre as fases

possibilitou o material apresentar mais alta resistência à tração e maior ductilidade sendo a fase vítrea a responsável por aumentar a ductilidade [21].

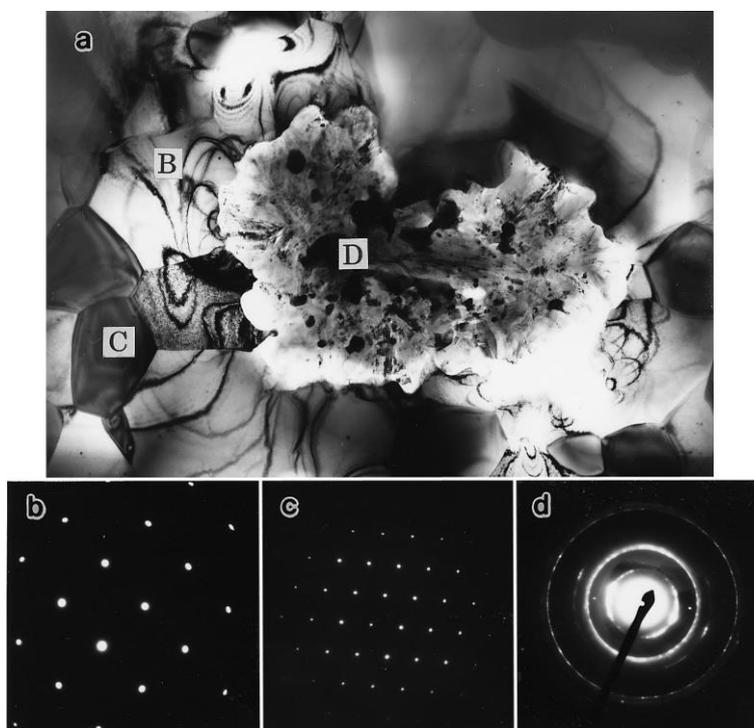


Figura 2.2 - Imagem de TEM em campo claro (BF) da liga de ferro fundido comercial (FC20) modificada com a adição de 0,4 %p em boro, recozida por 900 s a 1200 K. Os padrões de difração de elétrons para as regiões B, C e D são apresentadas nas imagens b, c e d, respectivamente [21].

Pan e colaboradores em 2008 analisaram o efeito da impureza, da influência do oxigênio e da adição de elementos terra-rara para se obter uma liga vítrea em condição de baixo vácuo e verificaram que esses elementos apresentaram elevada afinidade com o oxigênio formando óxidos. Esses óxidos por apresentarem menor densidade que o metal líquido migram para a superfície arrastando consigo outras impurezas presentes no metal [22].

Esse processo colabora com a limpeza do metal removendo impurezas como o silício ou alumínio presentes no ferro para a superfície. Assim, a quantidade de possíveis pontos de nucleação heterogênea é reduzida e a formação de óxidos na superfície do metal líquido protege metal contra as contaminações atmosféricas [22].

A união desses fatores permitiu que os autores concluíssem que a adição de elementos terra-rara foi fundamental na obtenção da liga vítrea em seu trabalho, pois promoveram a purificação do material removendo o oxigênio preexistente ou oriundo do meio e difundido durante a preparação da liga e as impurezas preexistentes no material [22].

Os Padrões de difração de raios-x da liga $\text{Fe}_{43,7}\text{Co}_{7,3}\text{Cr}_{14,7}\text{Mo}_{12,6}\text{C}_{15,5}\text{B}_{4,3}\text{Y}_{1,9}$ (%at.) preparada em ambiente de argônio com baixo vácuo são apresentados na Figura 2.3 demonstrando a efetividade da adição do elemento Y na obtenção de amostras vítreas de grandes espessuras [22]. Esse resultado mostra que em condições desfavoráveis de baixo vácuo a adição do elemento ítrio possibilitou a obtenção de amostras vítreas com 5 e 10 mm de diâmetros.

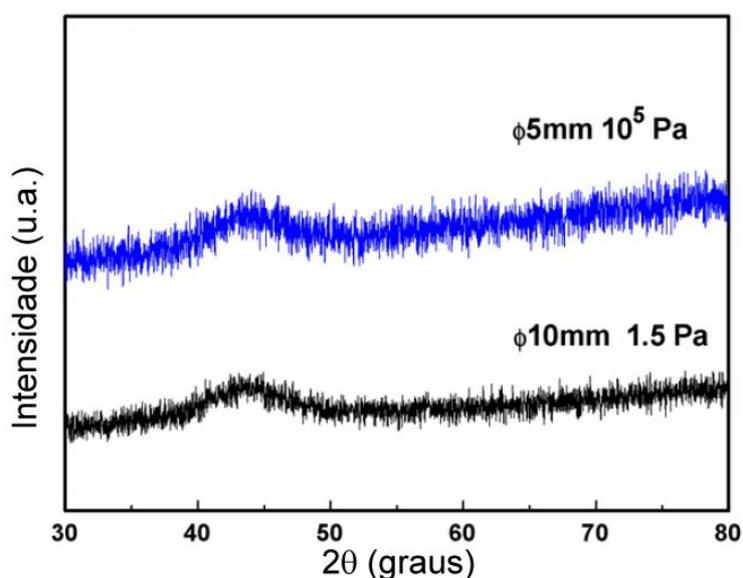


Figura 2.3 - Padrões de XRD da liga $\text{Fe}_{43,7}\text{Co}_{7,3}\text{Cr}_{14,7}\text{Mo}_{12,6}\text{C}_{15,5}\text{B}_{4,3}\text{Y}_{1,9}$ (%at.) preparada em ambiente com diferentes pressões [22]. Adaptado pelo autor.

A realização de alto vácuo impede que elementos deletérios presentes no meio se difundam para dentro do material e a adição de elementos que tenham a capacidade de remover as impurezas do material são importantes por favorecerem o aumento da temperatura de cristalização (T_x) contribuindo para o aumento da GFA da liga sob taxa de resfriamento menor. O oxigênio é

um desses elementos deletérios pois a quantidade na ordem de ppm é capaz de reduzir a GFA dos materiais [26].

Entretanto, em 2017, Stoica e colaboradores, após um estudo minucioso cujo objetivo foi entender a influência das impurezas sobre a formação de liga vítrea à base de Fe, concluiu que não há uma relação evidente entre a quantidade de oxigênio e a GFA como nas ligas à base de Zr. Nesse mesmo estudo os autores sugerem que o oxigênio pode ser benéfico aumentando a GFA quando esse elemento estiver dissolvido na estrutura desempenhando um papel de metaloide [27].

Para escolher os elementos químicos e suas quantidades ideais, e assim obter a microestrutura vítrea, é inevitável a utilização do processo de experimentação, pois até o presente momento não há uma regra, critério ou metodologia que permita prever com exatidão a GFA de uma nova liga.

Na literatura foi observada que a alta concentração do elemento químico boro está relacionada ao aumento da ΔT_x em algumas ligas vítreas à base de Fe, sendo a concentração ideal entre 20 e 30 %at. aproximadamente [18, 28–31]. O pequeno raio atômico do boro contribui com o aumento da diferença entre o raio atômico dos elementos que compõe o material e para o aumento da GFA [12, 32].

Quando essas ligas apresentam elevada tendência de formação da estrutura vítrea o valor da ΔT_x tem a tendência de ser superior a 60 K, nessa condição é possível produzir ligas vítreas à base de Fe com diâmetro (ϕ) acima de 1 mm pelo processo de fundição de molde de cobre [33].

Um importante trabalho realizado por Lu e Liu (2004) avaliou a influência da adição da quantidade mínima de diversos elementos na formação de liga vítrea, o amplo trabalho destacou os efeitos benéficos dos elementos Co, Nb e Y para se obter essa liga à base de Fe [4].

De fato, a adição da quantidade certa desses elementos pode estabilizar termicamente o líquido super-resfriado abaixando a temperatura de *liquidus* (T_l) e/ou desestabilizar as fases cristalinas concorrentes durante a solidificação. O efeito da adição de cada um desses elementos do aumento da GFA pode ser

observado nos seguintes trabalhos; para a adição do Co [23, 34], adição do Nb [35, 36] e para a adição do Y [37–39].

Huang et al. (2009) verificaram em seus estudos a influência do elemento Y no ternário Fe-Y-B demonstrando que a adição de pequena quantidade desse elemento favorece o aumento da GFA quando comparada à liga sem a adição. Essa melhora é devida à diferença entre os raios atômicos e à formação da fase complexa $(\text{Fe},\text{Y})_{23}\text{B}_6$ no lugar da fase Fe_3B que facilmente nuclearia e cresceria durante a solidificação da liga. Esses autores concluíram que a adição do elemento ítrio em concentração em torno de 6 %at. melhora a GFA do sistema Fe-B-Y, como demonstrado pelos padrões de XRD (Figura 2.4) e pelas curvas de DSC (Figura 2.5) [39].

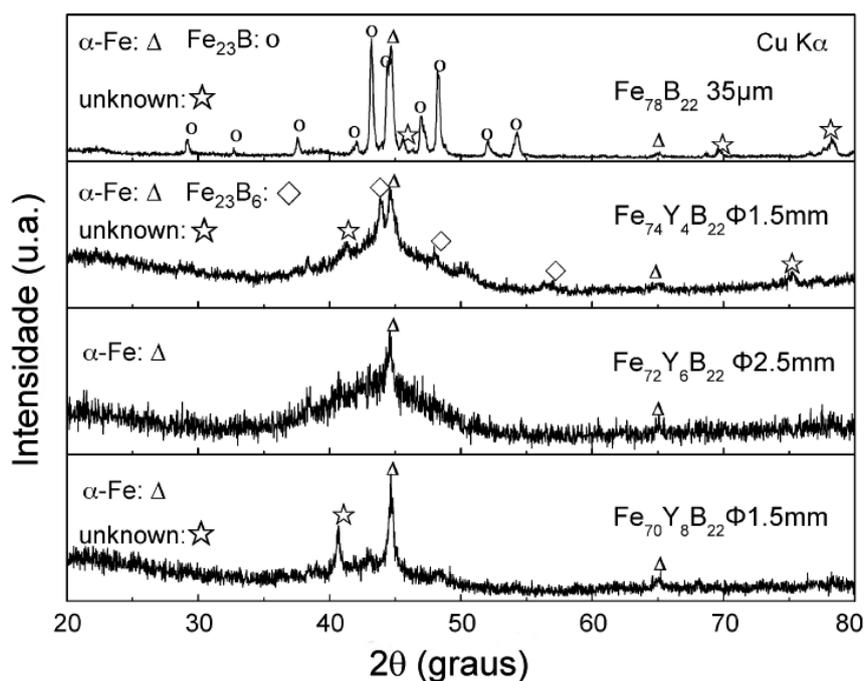


Figura 2.4 - Padrões de XRD para a fita metálica (espessura: 35 μm) de composição $\text{Fe}_{78}\text{B}_{22}$ (%at.) e para os cilindros das ligas $\text{Fe}_{78-x}\text{Y}_x\text{B}_{22}$ ($x=4, 6, 8$ %at.) com os respectivos diâmetros críticos [39]. Adaptado pelo autor.

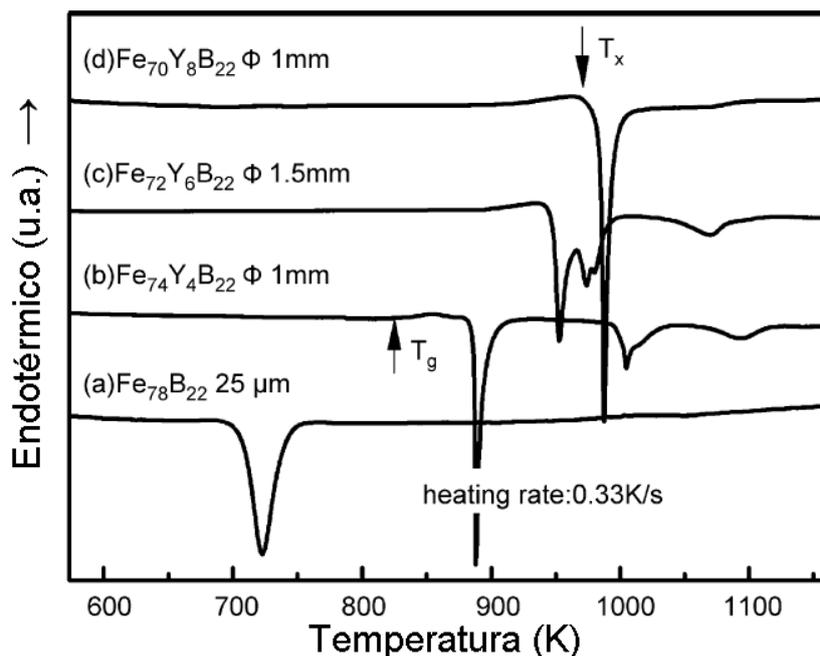


Figura 2.5 - Curvas de DSC da fita metálica (espessura: 25 μm) (a) $\text{Fe}_{78}\text{B}_{22}$ (%at.) e para os cilindros das ligas (b) $\text{Fe}_{74}\text{Y}_4\text{B}_{22}$, (c) $\text{Fe}_{72}\text{Y}_6\text{B}_{22}$ e (d) $\text{Fe}_{70}\text{Y}_8\text{B}_{22}$ (%at.) [39]. Adaptado pelo autor.

Os efeitos benéficos da adição do elemento Y na composição química das ligas favorecendo a obtenção da estrutura vítrea foram resumidos por Zhang e colaboradores [40]:

- Elimina, durante a etapa de fusão do material, o oxigênio dissolvido internamente através da formação de óxidos de ítrio que se concentrará na região superficial do material após solidificação.
- Ajusta a composição da liga para mais perto da região eutética diminuindo o valor da T_i .
- Aumenta a diferença dos raios atômicos e do calor negativo da mistura entre o Y e os outros elementos que compõem a liga.

Posteriormente, Pan et al. demonstraram os benefícios da adição do elemento Y ao obter uma liga vítrea ($\text{Fe}_{43,7}\text{Co}_{7,3}\text{Cr}_{14,7}\text{Mo}_{12,6}\text{C}_{15,5}\text{B}_{4,3}\text{Y}_{1,9}$ %at.) cujo processamento se deu em condições consideradas desfavoráveis ao

utilizar matéria-prima comercial e baixo vácuo produzindo um espesso cilindro com 10 mm de diâmetro em molde de cobre [22].

A Tabela 2.1 resume a composição química, o diâmetro crítico (ϕ_c), as propriedades térmicas e dureza Vickers (HV) das ligas vítreas à base de Fe que foram produzidas recentemente na literatura. Essas informações servirão de comparação com os resultados obtidos nessa tese.

Tabela 2.1 - Máximo diâmetro crítico e propriedades térmicas das ligas vítreas à base de Fe reportadas na literatura.

Ligas	ϕ_c [mm]	T_g [K]	ΔT_x [K]	T_{fg}	γ_m	λ_n^\dagger	HV	Ref.
$Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	16	838	38	0,583	0,636	0,316	1253	[23]
$Fe_{36}Co_{36}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$	5	820	50	0,587	0,659	0,232	1220	[6]
$Fe_{68,35}B_{23,04}Y_{4,61}Nb_4$	7	864	93	0,62	0,754	0,284	1120	[35]
$Fe_{64}Co_8Y_6B_{22}$	2,5	884	43	0,587	0,645	0,274	-	[34]
$Fe_{43,7}Co_{7,3}Cr_{14,7}Mo_{12,6}C_{15,5}B_{4,3}Y_{1,9}$	10	822	45	0,571	0,633	0,311	-	[22]
$Fe_{72}Y_6B_{22}$	2	856	86	-	-	0,263	-	[39]
$Fe_{72}Y_6B_{22}$	-	897	43	0,626	0,685	0,263	-	[41]
$Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Y_2C_{15}B_6$	9	848	40	0,584	0,639	0,307	-	[8]

† Os raios covalentes utilizados para calcular o valor do parâmetro λ_n são encontrados em [73].

T_g : Temperatura de transição vítrea

2.2 Fabricação de pós a partir da liga selecionada

2.2.1 Atomização a gás e moagem de alta energia de ligas à base de Fe

O objetivo desse tópico não é aprofundar o extenso assunto sobre atomização ou sobre moagem, pois não são temas centrais dessa tese, assim, para melhor compreensão do processo de atomização e de moagem de alta energia os artigos [41, 42] são indicados, além de outros artigos disponíveis na literatura.

Serão apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura para embasar a metodologia adotada, justificar e discutir os resultados encontrados nessa tese. A influência, interrelação e a justificativa de cada elemento químico foram apresentadas e discutidas no tópico anterior.

O processo de atomização a gás está interrelacionado com outros processos de fabricação, como conformação por spray, consolidação a quente, moagem de alta energia, HVOF (*high-velocity oxygen fuel*), LVOF (*low-velocity oxygen fuel*), feixe de elétrons (FE) ou *laser cladding* (LC) que podem usar como matéria-prima os pós provenientes da atomização.

Afonso et al. avaliaram o depósito de grande volume (*bulk*) e os pós *overspray*¹ da liga Fe₈₃Zr_{3,5}Nb_{3,5}B₉Cu₁ (%at.) após o processo de conformação por spray e constataram microestrutura totalmente cristalina no *bulk* e uma mistura de pós com diferentes morfologias (superfície lisa → microestrutura vítrea ou superfície rugosa → microestrutura cristalina). A proporção entre os pós de diferentes microestruturas formadas estava relacionada ao conceito de taxa de resfriamento e microestrutura (maior taxa de resfriamento → a formação da microestrutura vítrea é favorecida) [42].

Ainda, para esses autores, a interrelação entre a taxa de resfriamento e a microestrutura formada ficou evidenciada pelos diferentes valores obtidos da variação da entalpia de cristalização (ΔH_x). Para uma mesma condição, o aumento no tamanho do pó tende a diminuir o valor em módulo da ΔH_x . As

¹ No processo de conformação por spray, os pós que não aderem ao substrato e não formam a peça sólida e permanecem soltos dentro do equipamento de conformação por spray são chamados de pós *overspray*.

fases cristalinas identificadas no *bulk* foram Fe- α , Fe₃Nb, Fe₂Zr e Fe₂B sendo a fase Fe- α responsável pela deterioração da propriedade magnética e as fases identificadas nos pós foram Fe- α , Fe₃Nb e Fe₂Zr e Fe₂B [42].

Em trabalho semelhante, Afonso et al. avaliaram os pós *overspray* da liga Fe₆₃Nb₁₀Al₄Si₃B₂₀ (%at.) e constataram a presença de diferentes morfologias nos pós *overspray* (pós com superfícies lisas ou rugosas) como mostrado na imagem de microscopia eletrônica de varredura (*scanning electron microscopy* – SEM), Figura 2.6 [43].

Esses autores, com o auxílio de múltiplas técnicas foram demonstrados que os pós de faixa granulométrica entre 5-45 μm apresentaram a fase nanocristalina Fe- α dispersas em matriz vítrea e que as faixas granulométricas submetidas a uma menor taxa de resfriamento favoreceram a formação de mais fases cristalinas como constatadas na faixa entre 45-150 μm pela formação das fases FeB e Fe₂₃B₆ concomitante à fase nanocristalina de Fe- α , todas dispersas na matriz vítrea [43].

Ainda nesse trabalho, os autores estimaram a porcentagem de fase vítrea presente (% GP) em cada faixa granulométrica usando como referência o valor da ΔH_x de uma fita metálica de mesma composição produzida por *melt spinning* (MS) demonstrando a importância da taxa de resfriamento na formação da fase vítrea como mostrado pela Figura 2.7 [43]. Em outro trabalho com a mesma liga de estudo a fase FeNbB foi identificada na faixa de 75-106 μm [9].

Nos trabalhos acima citados os autores buscaram através do processo de conformação por spray a produção de peças de grande volume (*bulk*) com estrutura totalmente vítrea para utilização, como por exemplo, em núcleo de transformador devido à propriedade magnética que essa estrutura vítrea pode apresentar, entretanto tal estrutura não foi formada no *bulk* e assim os materiais estudados não apresentaram propriedades magnéticas adequadas para tal aplicação [42].

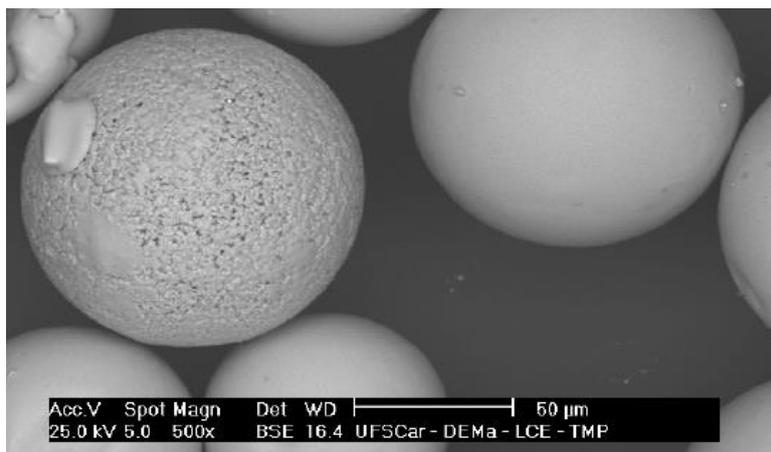


Figura 2.6 - Imagem de SEM em BSE dos pós atomizados para a liga $\text{Fe}_{63}\text{Nb}_{10}\text{Al}_4\text{Si}_3\text{B}_{20}$ (%at.) mostrando o diferente aspecto entre a partícula cristalina (superfície rugosa) e a partícula vítrea (superfície lisa) [43].

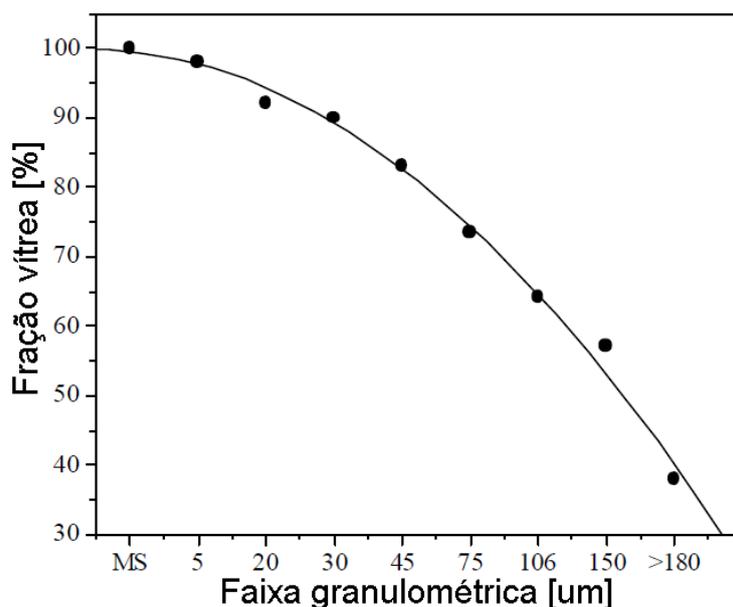


Figura 2.7 - Porcentagem relativa da fase vítrea presente em cada faixa granulométrica dos pós *overspray* da liga $\text{Fe}_{63}\text{Nb}_{10}\text{Al}_4\text{Si}_3\text{B}_{20}$ (%at.) [43]. Adaptado pelo autor.

Esses trabalhos não esgotaram o assunto, mas abriram perspectivas para novas pesquisas pois os pós de menores diâmetros apresentaram estrutura vítrea indicando que o controle dos parâmetros de processo durante a conformação por spray e a pequena alteração na composição da liga poderiam

viabilizar a formação da estrutura vítrea no *bulk* e conseqüentemente melhorar as propriedades do material. Além disso, outra possibilidade seria a utilização desses pós, que já exibiram a microestrutura vítrea através do processo de conformação por spray, no processo de consolidação a quente em temperatura inferior a T_x [42, 43].

Kiminami et al. investigaram o potencial de formação de novas fases por processamento de conformação por spray nas ligas previamente estudadas por outros autores e processadas por outras rotas. Dentre as diferentes ligas investigadas no trabalho destaca-se a liga $[(Fe_{0,6}Co_{0,4})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$ (%at.), anteriormente estudada por Inoue et al. [44], cuja composição química é semelhante a estudada nessa tese.

Os pós *overspray* provenientes do processo de conformação por spray não apresentaram picos cristalinos nas análises por XRD (difração de raio-X) para todas as faixas granulométricas entre 20 e 459 μm e as curvas de DSC (calorimetria diferencial de varredura) indicaram a presença de elevada quantidade de fase vítrea contrastando com a microestrutura totalmente cristalina presente no depósito formado com essa liga durante o processo de conformação por spray [45].

Stoica et al. examinaram algumas ligas do sistema Fe-Nb-B cuja concentração aproximada dos elementos nióbio e boro foram 4 e 30 %at., respectivamente, no formato cilíndrico ou de fitas metálicas, a concentração desses elementos se assemelham às estudadas nessa tese. A liga $Fe_{66}B_{30}Nb_4$ (%at.) apresentou alta GFA possibilitando produzir cilindro com diâmetro de 1,0 mm e totalmente vítreo pelo processo de fundição em molde de cobre [29].

Posteriormente, Bonavina et al. selecionaram essa mesma liga com alta GFA para submetê-la ao processo de conformação por spray e avaliaram a microestrutura formada em diferentes regiões do *bulk* decorrente das diferentes taxas de resfriamento que cada região foi submetida nesse processo [46].

Catto et al. propuseram a modificação pela adição de Ti da liga anteriormente estudada por Stoica et al. em [29] e por Bonavina et al. [46] promovendo um estudo comparativo entre elas, as ligas estudadas por Inoue et al. em [44] e por Kiminami et al. em [45] foram incluídas nesse estudo por

apresentar menor GFA relativa. Nesse estudo, todas as ligas foram processadas por conformação por spray e submetidas a alta taxa de resfriamento, o que favoreceu a precipitação do Ti na forma de boreto resultando no aumento da dureza desse material [47].

A metodologia de reprocessar o material por diferentes rotas avaliando e caracterizando a microestrutura formada e de modificar a composição de cada liga de modo incremental (adicionar, remover, substituir ou ajustar a quantidade de cada elemento químico) para obter diferentes propriedades no material é uma prática recorrente e aceita pela comunidade científica como acima demonstrado e verificada na literatura [48–51].

Berger et al. avaliaram a influência de diferentes pós (atomizados e moídos) sobre a microestrutura formada em revestimentos produzidos com a liga de aço inoxidável comercial (SAF2507) modificada pela adição de boro (3,0 %p.) através do processo de HVOF. Após a produção da liga modificada em um forno a arco, esse material foi atomizado gerando pós de diversas granulometrias. Os pós com granulometria superior a 45 μm foram moídos pelo processo de moagem de alta energia fragmentando essas partículas [52].

Para a produção desses revestimentos foram utilizados pós atomizados e moídos com granulometrias inferior a 45 μm colaborando com a formação da microestrutura parcialmente vítrea com a presença de nanocristais de boretos dispersos (Fe_3B e $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$) juntamente com óxidos e outras fases cristalinas [52].

Entretanto, foi a presença dos nano-cristais de boretos que favoreceu o aumento da resistência ao desgaste da liga modificada sem deteriorar a resistência à corrosão previamente existente na liga SAF2507 de microestrutura cristalina [52].

A Figura 2.8 mostra as imagens por SEM dos pós utilizados por Berger e colaboradores na produção dos revestimentos, nota-se na imagem dos pós obtidos diretamente da atomização uma morfologia esférica com suas superfícies parcialmente cobertas por estruturas dendríticas indicando a formação de fases cristalinas [52].

Por outro lado, os pós reprocessados por moagem apresentaram formas irregulares devido às sucessivas deformações, fragmentações e soldagem a frio, inerentes ao processo de moagem [53]. Os parâmetros utilizados durante a etapa de moagem estão resumidos na Tabela 2.2.

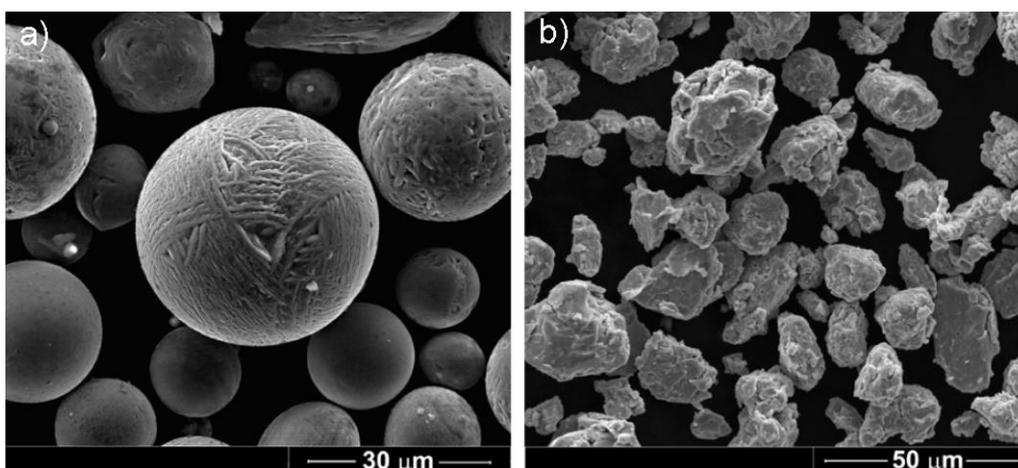


Figura 2.8 - Imagens de SEM em BSD da liga de aço inoxidável (SAF2507) + boro (3,0 %p.): a) pós atomizados com granulometria $< 45 \mu\text{m}$. b) pós atomizados ($45 \leq \phi < 250 \mu\text{m}$) reprocessados por moagem com granulometria final $< 45 \mu\text{m}$ [52].

Tabela 2.2 - Parâmetros empregados no processo de moagem por moinho de bolas de alta energia.

Parâmetros	Valor
Atmosfera durante moagem	Argônio
Razão mássica: bolas de aço/material	30/1
Bolas de aço	$\phi 5,0 \text{ mm}$
Velocidade de rotação de moagem	650 RPM
Tempo de moagem	8h
Velocidade de rotação do descarregamento	250 RPM
Tempo de descarregamento	24h

Em trabalho semelhante, Koga et al. modificaram o aço inoxidável comercial (AISI 430) através da adição das ferroligas Fe-Nb e Fe-B resultando na liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_3\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ (%at.). Esse material foi atomizado e os pós e *splats* com

granulometria entre 53-500 μm resultantes desse processo foram moídos mecanicamente e separados ($\phi < 53 \mu\text{m}$) para utilização em processos de aspersão térmica (HVOF e LVOF). Os revestimentos provenientes desses processos térmicos tiveram suas microestruturas caracterizadas e a resistência à corrosão (meio rico em cloretos) e a microdureza Vickers foram avaliadas [54].

A Figura 2.9a mostra a imagem de SEM dos pós atomizados com granulometria entre 53 e 500 μm , nota-se a presença de algumas partículas esféricas em meio à grande quantidade de *splats*. Todo o material gerado durante a atomização com granulometria entre 53 e 500 μm precisou ser moído para adequação da granulometria ao processo de HVOF e LVOF sendo os pós mais refinados os mais adequados [54].

A Figura 2.9b mostra a imagem de SEM do material após moagem apresentando formas irregulares na totalidade das partículas, esse resultado é semelhante ao apresentado em 2017 por Berger et al. Os parâmetros utilizados por Koga e coautores para o processo de moagem estão resumidos na

Tabela 2.3 [54].

Fundamentados no trabalho de Koga et al. [54], Giroto et al. adicionaram pós de MoS_2 aos pós moídos da liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ (%at.) e produziram trilhas individuais com essa mistura pelo processo a laser com os pós pré-depositados e avaliaram a microestrutura formada e sua influência na propriedade de microdureza em função da variação da potência e velocidade de varredura do laser [10].

Os trabalhos de Berger et al. e Koga et al. utilizaram o processo de moagem de alta energia para adequar a granulometria dos pós proveniente da atomização e fornecer a quantidade necessária de matéria-prima para o processo de revestimento por HVOF/LVOF. Giroto et al. utilizaram o mesmo processo de moagem para misturar os pós de MoS_2 aos pós previamente moídos da liga de interesse.

Os três (03) trabalhos acima descritos tiveram como base ligas com alta GFA possibilitando produzir revestimentos e trilhas individuais com microestrutura vítrea na matriz e nanocristais dispersos nela. Os nanocristais,

tipicamente os boretos do tipo M_2B , foram responsáveis pelo o aumento da microdureza e da resistência ao desgaste dos revestimentos. Outro fator que favoreceu o aumento dessas propriedades foi a alta fração vítrea presente nos revestimentos.

Assim, especificamente no trabalho de Berger et al., a otimização da quantidade dos nanocristais dispersos na matriz vítrea triplicou o valor da microdureza e reduziu em 5x o volume desgastado quando comparado ao material sem modificação (SAF2507). Semelhantemente, Koga et al. e Giroto et al. constataram o aumento da dureza em seus respectivos trabalhos.

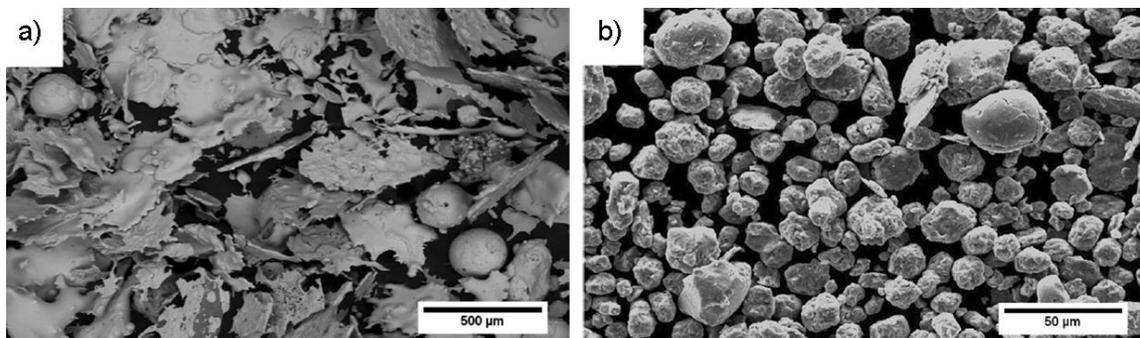


Figura 2.9 - Imagens de SEM em BSE da liga $Fe_{60}Cr_8Nb_8B_{24}$ (%at.): a) pós atomizados com granulometria entre 53 e 500 μm . b) pós atomizados ($53 \leq \phi < 500 \mu m$) reprocessados por moagem com a granulometria final $< 53 \mu m$ [54].

Tabela 2.3 - Parâmetros empregados no processo de moagem por moinho de bolas de alta energia [54].

Parâmetros	Valor
Atmosfera durante moagem	Argônio
Razão mássica: bolas de aço/material	10/1
Bolas de aço	$\phi 5,0$ mm
Velocidade de rotação de moagem	650 RPM
Tempo de moagem	12h
Velocidade de rotação do descarregamento	300 RPM
Tempo de descarregamento	5h

2.3 Laser cladding

2.3.1 Laser cladding à base de Fe

Revestimento a laser ou *laser cladding* (LC) é o processo de revestimento que utiliza o calor proveniente da interação entre o feixe laser, material de adição e o substrato formando uma camada única composta do material de adição e do substrato. Nesse processo os materiais, comumente na forma de pó, podem ser depositados pelos métodos de pós pré-depositados [55] ou por injeção de pós, sendo esse último o mais eficaz por permitir maior controle posicional e dimensional da camada depositada [56].

As principais vantagens desse processo de revestimento são: a energia fornecida é focada em um ponto (foco) gerando uma pequena zona termicamente afetada (ZTA), baixa diluição, controle sobre os parâmetros de processo, alta velocidade e precisão nos movimentos, alta taxa de resfriamento ($10^4 - 10^5$ K/s), boa adesão metalúrgica entre o substrato e o material de adição (revestimento formado) e forma uma microestrutura refinada [56–58].

Em consequência dessas características o processo de *laser cladding* é amplamente utilizado para produção de revestimento com estrutura vítrea [2] e, especificamente, para as ligas à base de Fe, possuem baixo custo relativo de produção. As Figura 2.10 e 2.11 mostram o processo de *laser cladding* com injeção de pó e o desenho esquemático desse processo, respectivamente. A Figura 2.12 mostra o desenho esquemático do processo de laser cladding com o processo de pós pré-depositado.

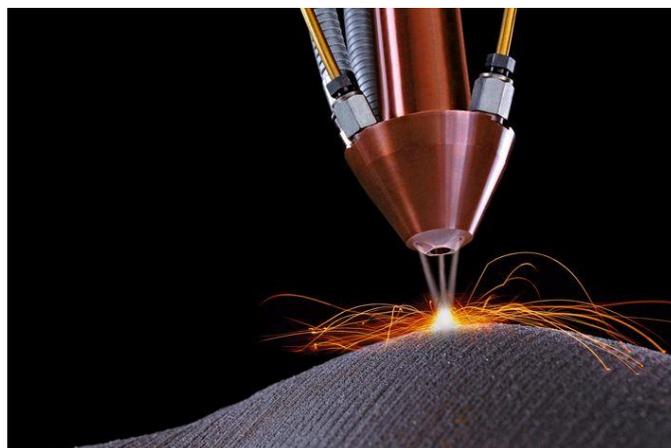


Figura 2.10 - Processo de *laser cladding* com injeção de pó. Fonte: TRUMPF©.

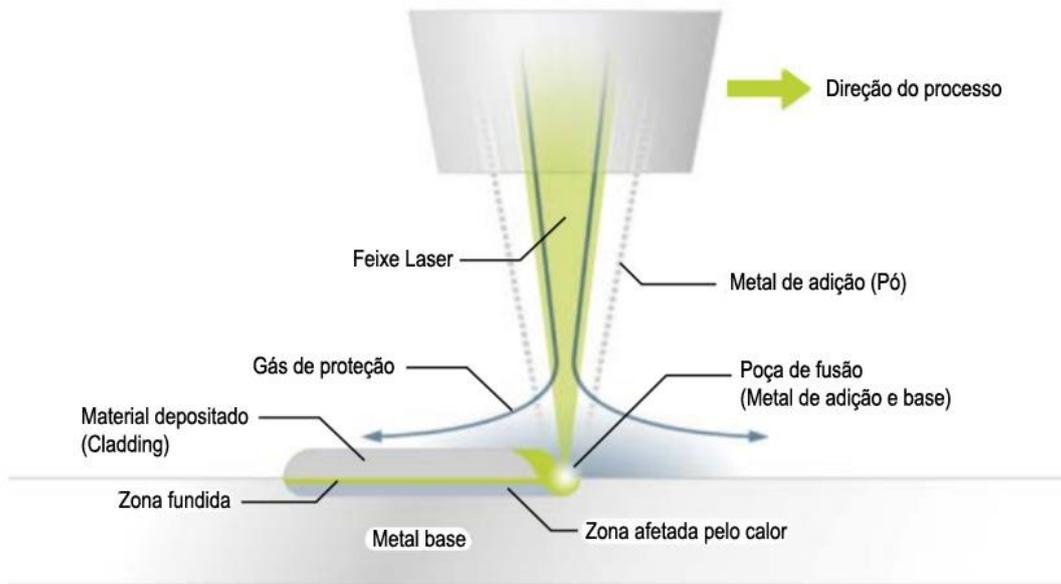


Figura 2.11 - Desenho esquemático do processo de *laser cladding* com injeção de pó metálico. Fonte: TRUMPF©, 2018. Adaptado pelo autor.

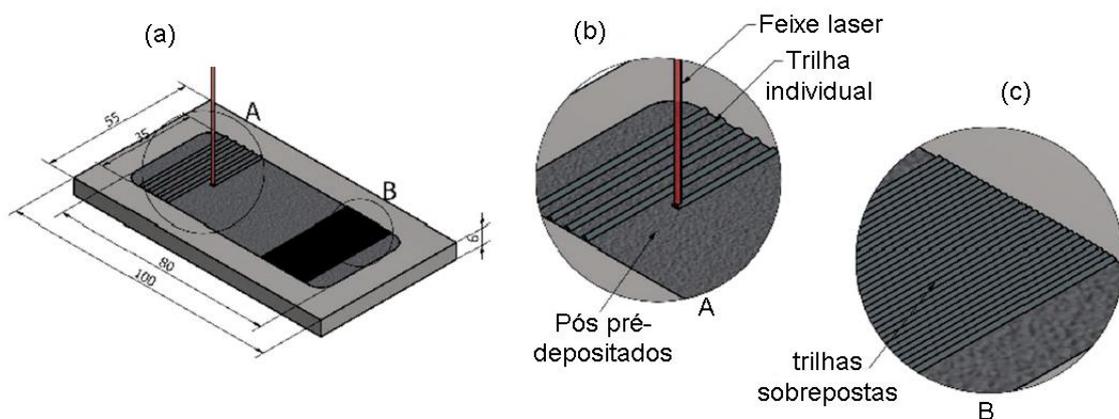


Figura 2.12 – (a) Desenho esquemático do processo de laser cladding com os pós pré-depositados. (b) Detalhe da produção das trilhas individuais. (c) Detalhe na produção do revestimento com a sobreposição das trilhas individuais [55]. Adaptado pelo autor.

Dois conceitos são comumente utilizados no processo de revestimento a laser, sendo o primeiro, o conceito de diluição que quantifica a participação do metal base na composição do revestimento podendo ser calculado pela equação 2.3 [59, 60].

$$Diluição [\%] = \frac{B}{A + B} * 100 \quad (2.3)$$

Onde,

B : Representa a área fundida do substrato

$A + B$: Área total da trilha individual

O outro é o heat input que consiste no aporte térmico fornecido para se fundir o material de adição (pó) e o substrato na formação do revestimento. O heat input de uma trilha individual processada por laser cladding pode ser calculado em função do comprimento ou em função da área superficial da trilha formada [60].

O heat input em função da área pode ser calculado pela equação 2.4, esse método de cálculo pode ser denominado por densidade de corrente ou energia específica [61, 62].

$$Heat\ input \left[\frac{J}{mm^2} \right] = \frac{P}{v * D} \quad (2.4)$$

Onde,

P : Potência do laser [W]

v : Velocidade de varredura do laser [mm/s]

D : Diâmetro do feixe laser [mm]

A Figura 2.13 ilustra a secção transversal da trilha individual produzida por laser cladding sobre um substrato com suas principais características geométricas indicadas. As regiões A e B indicadas na figura são utilizadas para o cálculo da diluição.

O processo de *laser cladding* é uma alternativa aos processos de LVOF, HVOF e feixe de elétrons (FE), esses processos são amplamente utilizados na produção de revestimentos vítreos ou parcialmente vítreos com elevada dureza e alta resistência ao desgaste, por exemplo.

Os revestimentos produzidos por *laser cladding* apresentam maior densidade sendo a região revestida mais compacta apresentando menos poros

e existindo uma maior adesão entre esse revestimento e o substrato quando comparado aos revestimentos produzidos por LVOF e HVOF.

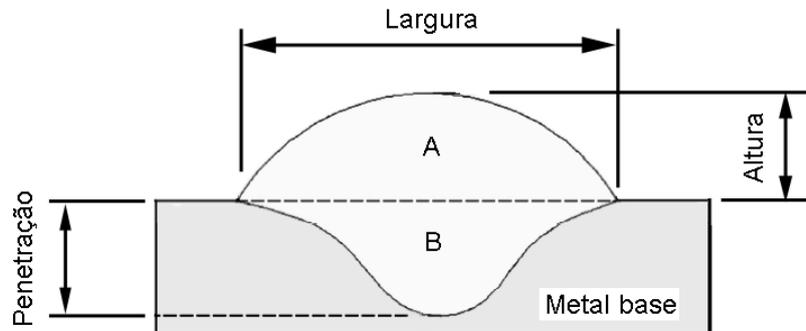


Figura 2.13 - Desenho esquemático da seção transversal da trilha individual produzida por laser cladding com suas principais características geométricas [63]. Adaptado pelo autor.

Esses aspectos são semelhantes aos revestimentos produzidos por feixe de elétrons pois ambos os processos são caracterizados por fornecerem a energia focada para fusão, seja através do feixe de elétrons (FE) ou de luz (laser). No caso do processo de FE há necessidade de uma câmara de vácuo para o fluxo dos elétrons, assim, todo processo de solda ou revestimento deve ser realizado dentro dessa câmara, por outro lado, o processo de laser não tem essa necessidade.

Nas Figura 2.14, 2.15 e 2.16 são apresentadas as imagens de SEM das seções transversais dos revestimentos produzidos por diferentes processos com microestrutura parcialmente vítrea e cristalina.

A Figura 2.14 mostra as imagens de SEM das seções transversais dos revestimentos parcialmente vítreos obtidos por HVOF utilizando os pós atomizados (a) e os pós reprocessados por moagem (b) da liga de aço inoxidável comercial (SAF2507) modificada com boro, as imagens de SEM desses pós (Figura 2.8) e outros detalhes do trabalho de Berger e colaboradores (2017) foram apresentados no tópico anterior [52].

Nota-se em ambas as imagens a existência de regiões de ancoragem causando a adesão entre a camada depositada e o substrato, uma morfologia típica do processo de revestimento com a presença de poros, inclusões de

óxidos e uma microestrutura lamelar devido aos sucessivos passes durante a construção do revestimento. Além disso, o revestimento formado com os pós reprocessados (b) se apresentou ligeiramente mais compacto com sua microestrutura lamelar mais estreita e mais poroso [52].

Os revestimentos produzidos por Koga e colaboradores (2018) são apresentados na Figura 2.15 sendo a imagem (a) produzida por LVOF e a imagem (b) por HVOF. Ambas as imagens exibiram o mesmo tipo de morfologia descrita no trabalho acima, entretanto a imagem (a) exibiu uma maior inclusão de óxido e uma densidade menor no revestimento relativamente devida à menor velocidade de aspersão dos pós sobre o substrato, característica essa do processo por LVOF [54].

A microestrutura no revestimento foi cristalina quando processada por LVOF e parcialmente vítrea utilizando o processo de HVOF. As imagens de SEM dos pós utilizados (Figura 2.9) e outros detalhes do trabalho de Koga e colaboradores (2018) foram apresentados no tópico anterior.

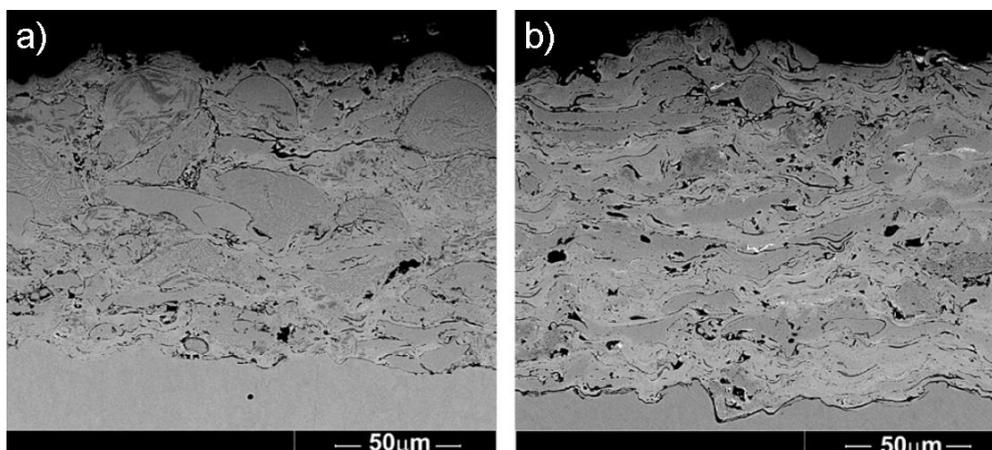


Figura 2.14 – Imagens de SEM em BSE da secção transversal do revestimento produzido por HVOF com a liga de aço inoxidável (SAF2507) + boro (3,0 %p.): a) pós atomizados com granulometria < 45 μm. b) pós atomizados ($45 \leq \phi < 250 \mu\text{m}$) reprocessados por moagem com granulometria final < 45 μm [52].

Santana et al. elaboraram a liga $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_{12}\text{B}_{16}$ (%at.) utilizando elementos de pureza comercial, posteriormente atomizaram esse material e utilizaram os pós com granulometria entre 53 e 106 μm para produzir

revestimentos sobre o substrato de aço (AISI 1010) através do processo de FE. Esses revestimentos foram submetidos ao ensaio de desgaste de pino sobre disco e alguns dos resultados obtidos foram inseridos na Tabela 4.3.

Uma imagem de SEM dos revestimentos produzidos é apresentada na Figura 2.16 destacando a região entre o substrato e o revestimento com uma camada densa e visualmente sem poros e trincas [64] e com sua morfologia bem diferente da obtida pelos processos de LVOF ou HVOF, entretanto semelhante à morfologia obtida através do processo de *laser cladding*.

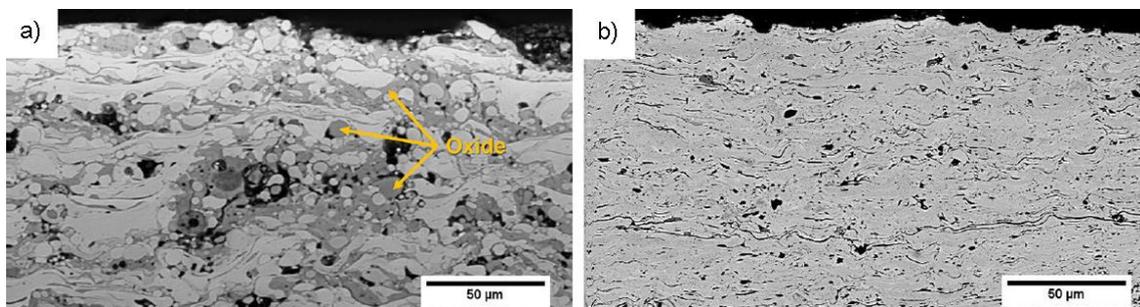


Figura 2.15 - Imagens de SEM em BSE da secção transversal do revestimento produzido com os pós atomizados ($53 \leq \phi < 500 \mu\text{m}$) reprocessados por moagem com a granulometria final $< 53 \mu\text{m}$ para a liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ (%at.): a) processo de LVOF. b) processo de HVOF [54].

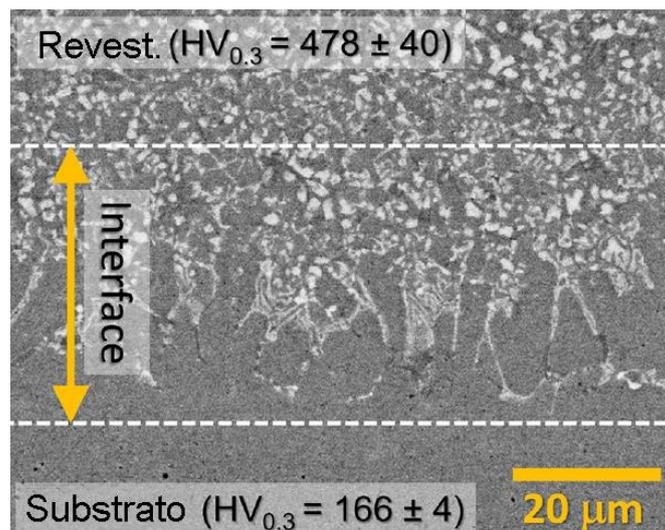


Figura 2.16 - Imagens de SEM em BSE da secção transversal do revestimento produzido com os pós atomizados ($53 \leq \phi < 106 \mu\text{m}$) através do processo de FE com a liga $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_{12}\text{B}_{16}$ (%at.) [64].

Trilhas individuais com espessura de 1,2 mm foram obtidas por Wu e Hong com a liga $\text{Fe}_{57}\text{Co}_8\text{Ni}_8\text{Zr}_{10}\text{Si}_4\text{B}_{13}$ (%at.) sobre um substrato de aço AISI 1045 e de espessura de 20 mm, em várias trilhas os ensaios de XRD e TEM indicaram microestrutura vítrea ao longo da faixa de 0,8 mm de espessura a partir do topo da trilha, essa microestrutura conferiu ao material uma alta microdureza de 1270 HV. Esses resultados foram obtidos utilizando os pós atomizados vítreos de granulometria inferior a $45\ \mu\text{m}$, método de pós pré-depositados, uma potência do laser de 7500 W e velocidade de varredura de 50 mm/s [65].

A Figura 2.17 mostra a secção transversal em baixa magnificação da trilha individual processada por *laser cladding*, nessa imagem (a) observa-se três (03) regiões distintas, o substrato (S), uma zona termicamente afetada (ZTA ou HAZ) e a trilha individual vítrea (C). Na imagem em alta magnificação da região entre o substrato e a trilha individual (b), nota-se a presença das estruturas dendríticas epitaxiais em uma faixa estreita na base da trilha individual junto ao substrato na região da HAZ, essas estruturas foram totalmente suprimidas dando lugar à estrutura vítrea [65].

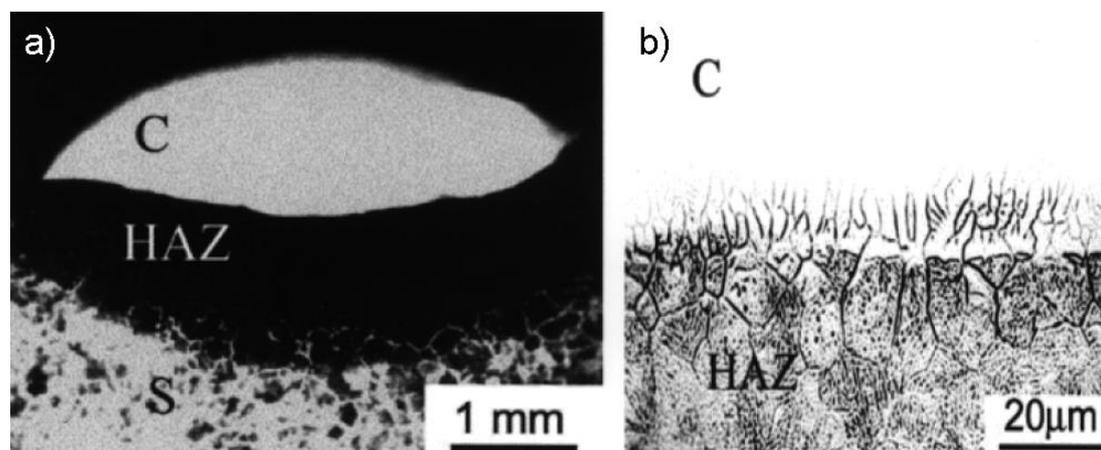


Figura 2.17 - Micrografia óptica da secção transversal da trilha individual com a liga $\text{Fe}_{57}\text{Co}_8\text{Ni}_8\text{Zr}_{10}\text{Si}_4\text{B}_{13}$ (%at.) sobre o substrato de aço AISI 1045. a) baixa magnificação. b) alta magnificação [65].

Outros trabalhos também reportaram a formação de dendritas na faixa inferior do revestimento vítreo junto ao substrato e alertaram sobre a

dificuldade de se obter revestimentos vítreos através do processo de *laser cladding* uma vez que o ciclo de aquecimento causado pelos sucessivos passes do laser pode provocar a cristalização da camada vítrea. Além disso, o contato do metal líquido com o substrato sólido (cristalino) favorece cineticamente a formação da fase cristalina durante a solidificação do metal líquido sendo que crescimento de cristais pode ocorrer simplesmente por solidificação epitaxial a partir do substrato sem ocorrer o processo de nucleação [66, 67].

Esses autores ainda sugeriram que para o processo de *laser cladding* a taxa de resfriamento necessária para obtenção de estrutura vítrea no revestimento formado seja maior que a taxa de resfriamento necessária para formação de estrutura vítrea no processo de solidificação em molde de cobre, por exemplo, pois a taxa de resfriamento no processo de *laser cladding* deveria ser suficientemente alta para suprimir o efeito do ciclo de aquecimento desse processo e o efeito da solidificação epitaxial junto ao substrato [67].

As Figura 2.18 e 2.19 mostram, respectivamente, as principais variáveis e os defeitos típicos no processo de *laser cladding*, esses defeitos são minimizados ou eliminados quando há a otimização dessas variáveis.

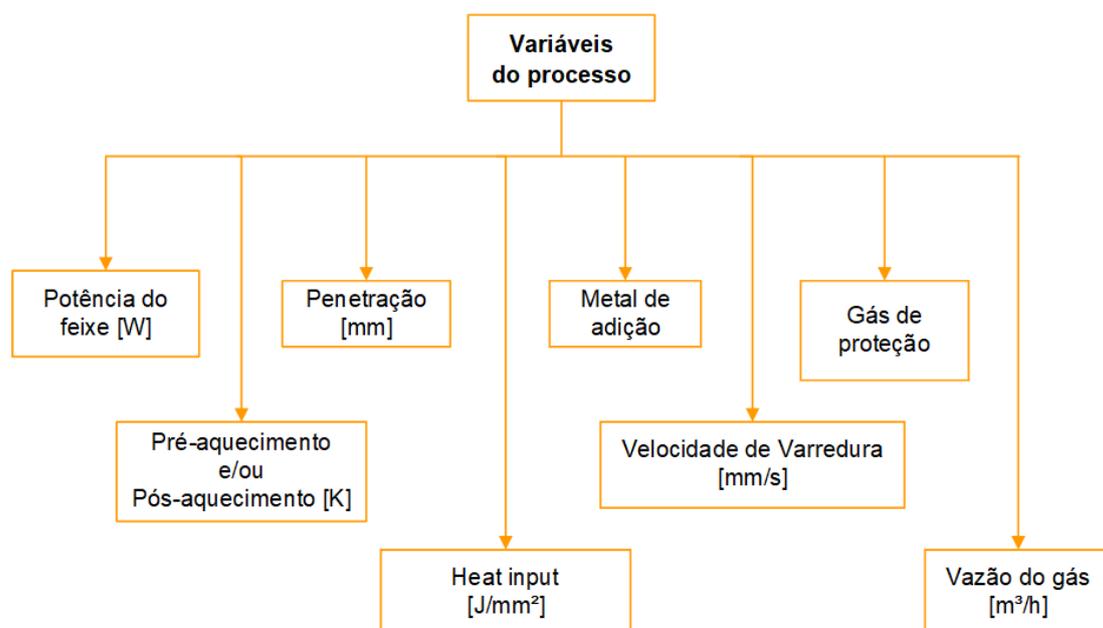


Figura 2.18 – Principais variáveis do processo de *laser cladding*. Ion, 2005. Adaptado pelo autor.

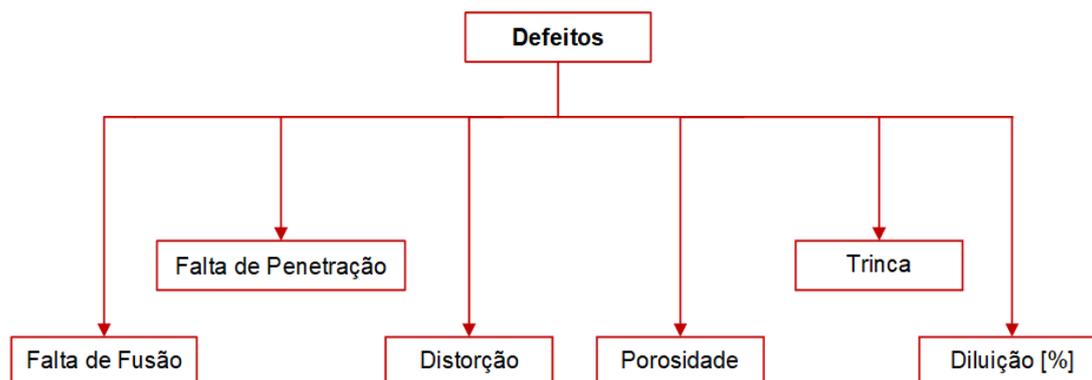


Figura 2.19 - Defeitos típicos do processo de *laser cladding* resultante do ajuste inadequado das variáveis do processo. Ion, 2005. Adaptado pelo autor.

Xiong, Chen e Zeng propuseram reparar através do processo de *laser cladding* uma pá de turbina (*aeroengine blade*) desgastada. Os autores realizaram uma análise experimental sistemática para obter os parâmetros ideais de processo e fusão completa entre o revestimento e o substrato, além disso, foram analisados em detalhes os efeitos desses parâmetros sobre a tensão residual gerada no material, formação de trincas e o tratamento de envelhecimento durante o processo de reparo da pá de turbina [68]. Assim concluíram que:

- A altura e a largura das trilhas aumentam e a profundidade da penetração diminui com o aumento da espessura da camada de pó pré-depositada. Para uma espessura de pó superior a 1,1 mm o incremento na largura da trilha diminui e a profundidade da penetração se aproximou a zero, pois a energia disponível do laser foi absorvida para a fusão do pó. Os efeitos acima citados da espessura da camada de pó pré-depositada são observados graficamente na Figura 2.20.
- A altura, a largura e a profundidade da penetração das trilhas aumentam proporcionalmente ao aumento da potência do laser como demonstrado na Figura 2.21.
- Ao aumentar a velocidade de varredura do laser, a largura e a penetração no substrato das trilhas individuais diminuíram e as

variações da altura dessas trilhas foram desprezíveis, Figura 2.22.

- A otimização dos parâmetros de potência do laser, de velocidade de varredura do laser e da espessura da camada pré-depositada de pó é fundamental na obtenção de um revestimento com boa união metalúrgica ao substrato, geometria adequada e livre de defeitos.

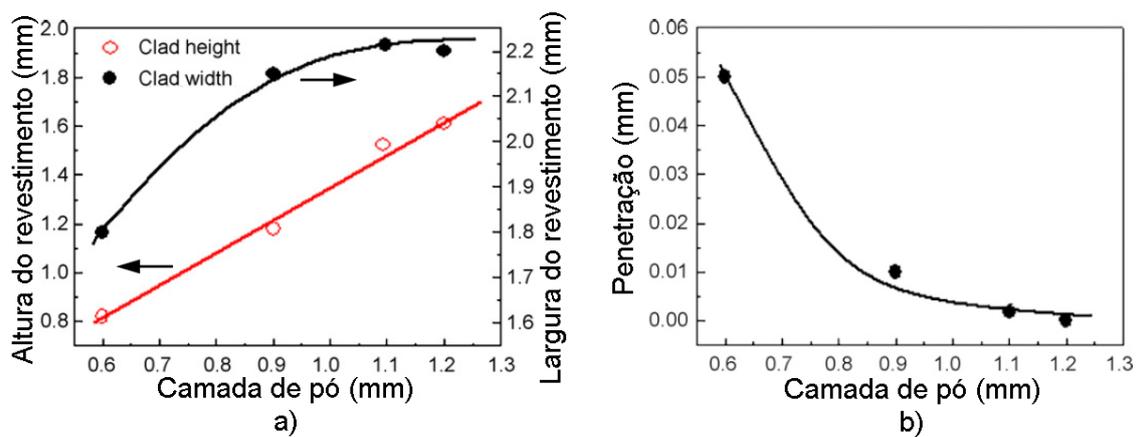


Figura 2.20 - Efeito da espessura da camada de pó pré-depositada sobre a altura, largura e profundidade da penetração da trilha individual ($P=1500$ W e $V_v=380$ mm/min) [68]. Adaptado pelo autor.

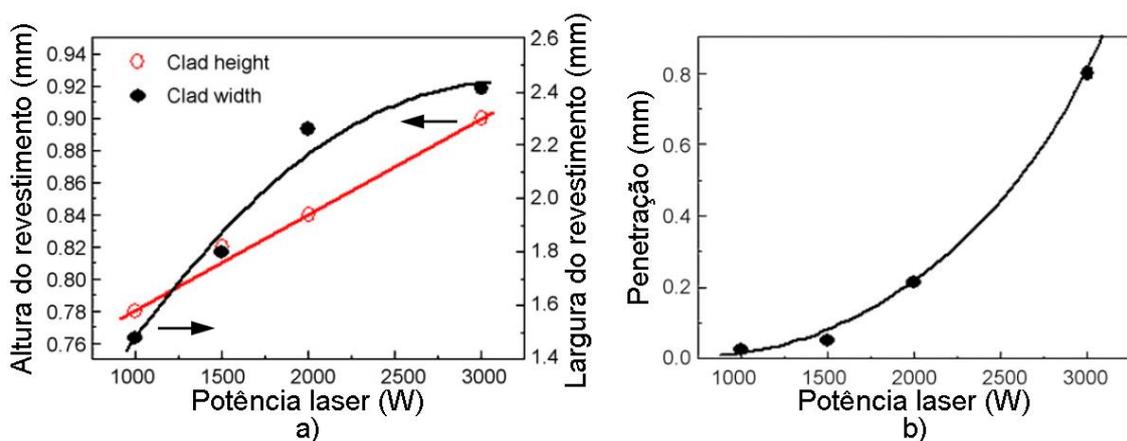


Figura 2.21 - Efeito da potência do laser sobre a altura, largura e profundidade da penetração da trilha individual ($V_v=380$ mm/min e camada de pó=0,6 mm) [62]. Adaptado pelo autor.

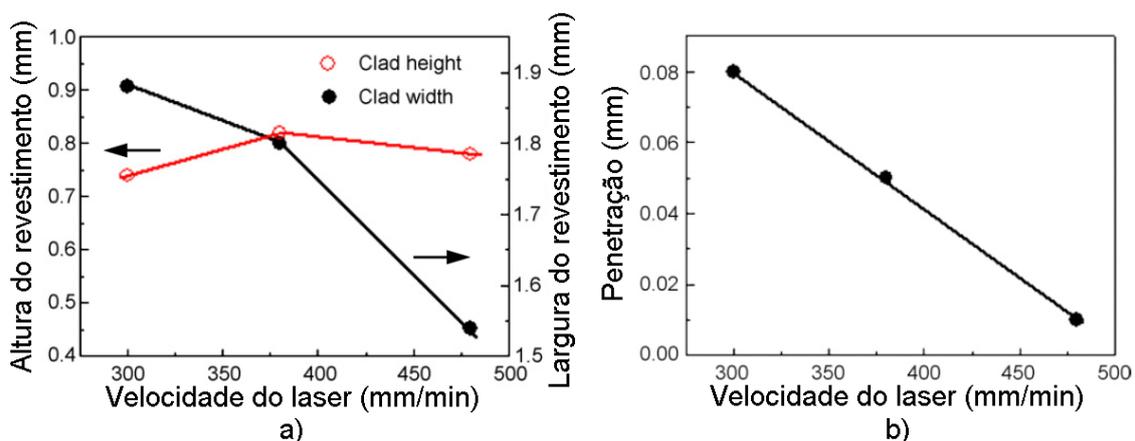


Figura 2.22 - Efeito da velocidade de varredura do laser sobre a altura, largura e profundidade da penetração da trilha individual ($P=1500$ W e camada de pó=0,6 mm) [62]. Adaptado pelo autor.

Mesmo não utilizando uma liga à base de Fe, o trabalho de Xiong, Chen e Zeng contribuiu para a elaboração do estudo preliminar desta tese e para compreender e posteriormente comprovar experimentalmente a influência dos parâmetros utilizados durante o processo de *laser cladding*.

A partir dos pós atomizados de microestrutura vítrea, Basu et al. obtiveram apenas revestimentos cristalinos com a liga $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Y_2C_{15}B_6$ (%at.) cuja microestrutura era celular/dendrítica com a presença de carbeto e boretos finos precipitados nos contornos de grão e nas regiões interdendríticas. Esses autores relacionaram os parâmetros de processo e a microestrutura formada com as propriedades de microdureza Vickers e de resistência ao desgaste [69].

Para as condições utilizadas por Basu et al. foi encontrado o valor máximo de 950 HV na região do revestimento próxima à superfície, esse valor diminuiu gradualmente até atingir valor de microdureza igual ao do substrato, conforme Figura 2.23a. Segundo esses autores a precipitação de fases duras como as de carbeto e boretos ocasionaram o elevado valor da microdureza e o efeito da diluição ao longo da secção transversal ocasionou a diminuição gradual desse valor [69].

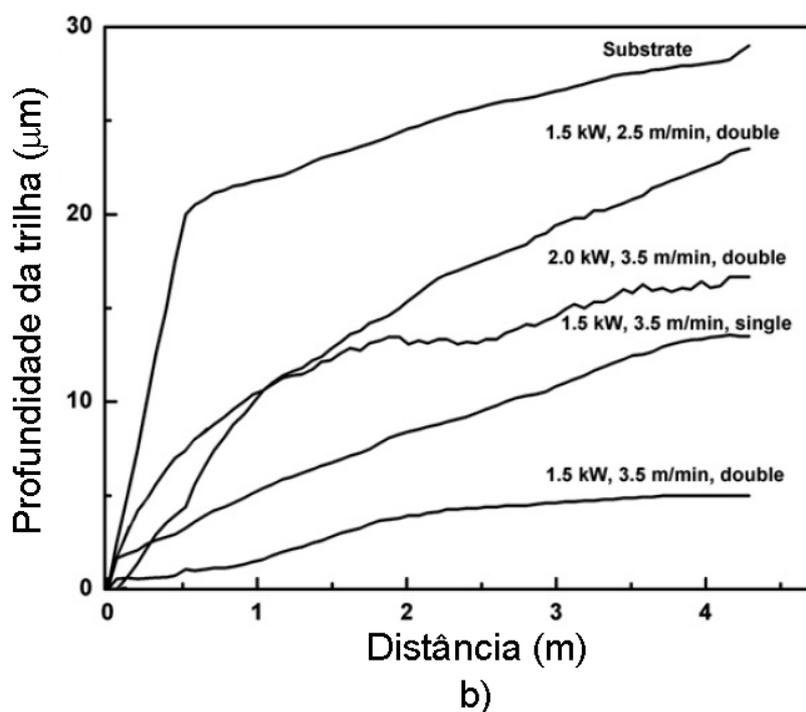
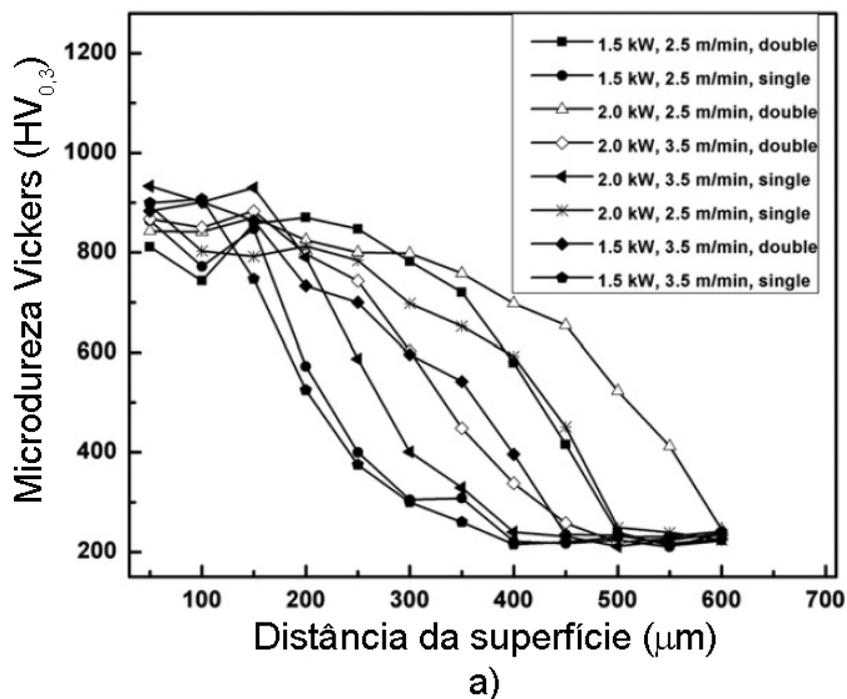


Figura 2.23 – a) Perfil de microdureza Vickers ($HV_{0,3}$) da seção transversal dos revestimentos processados a laser por diferentes parâmetros e utilizando os pós atomizados vítreos da liga $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Y_2C_{15}B_6$ (%at.). b) Profundidade da trilha desgastada em função da distância percorrida após o ensaio de desgaste de pino sobre disco com a carga de 3,92 N nos revestimentos [69]. Adaptado pelo autor.

Ainda, esses autores relataram um significativo aumento da resistência ao desgaste da superfície recoberta através do processo de *laser cladding* quando comparado ao substrato AISI 4140, Figura 2.23b, destacando-se os revestimentos com duas (02) camadas (*double*) cuja orientação entre as camadas era perpendicular. A boa resistência ao desgaste foi atribuída à presença de fases moles e duras, pois as fases moles (Fe- α) resistiriam à tensão de cisalhamento e as fases duras reduziriam o atrito e o desgaste [69].

Zhang et al., em seu trabalho, produziram um revestimento composto de microestrutura cristalina (região A) embebida em uma matriz vítrea (região B) como mostrado na imagem de SEM (Figura 2.24) e confirmada posteriormente pela análise de TEM. A imagem de SEM apresentada é da liga $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_{31}\text{Si}_{18}\text{B}_{18}\text{Nb}_2$ (%at.) que apresentou uma fração vítrea remanescente de aproximadamente 51%, a maior entre as ligas estudadas por esses autores [70].

Esses autores também indicaram que um aumento na quantidade de fase vítrea nos revestimentos aumentaria a microdureza (≈ 1400 HV) e diminuiria o coeficiente de atrito (COF – *coefficient of friction*) superficial, Figura 2.25, e conseqüentemente melhoraria a resistência à abrasão. Isso porque o revestimento com menor COF não apresentou em sua superfície buracos e ranhuras profundas após o ensaio de desgaste [70].

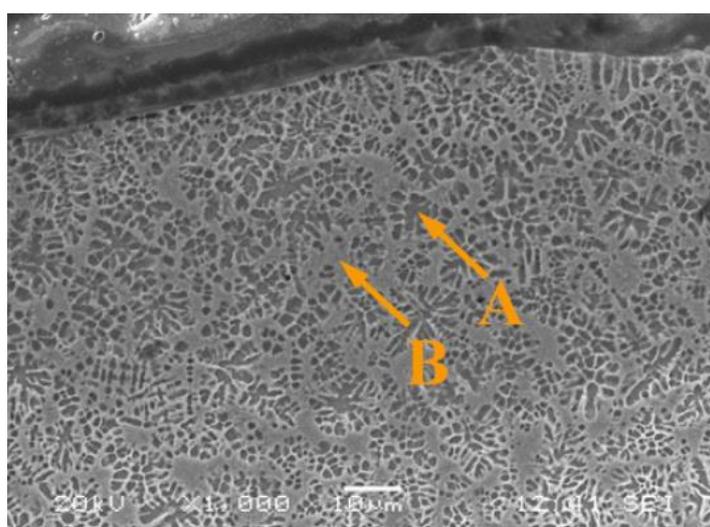


Figura 2.24 - Imagem de SEM da secção transversal do revestimento processado por *laser cladding* com a liga $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_{31}\text{Si}_{18}\text{B}_{18}\text{Nb}_2$ (%at.) destacando as regiões cristalina (A) e vítrea (B) [70].

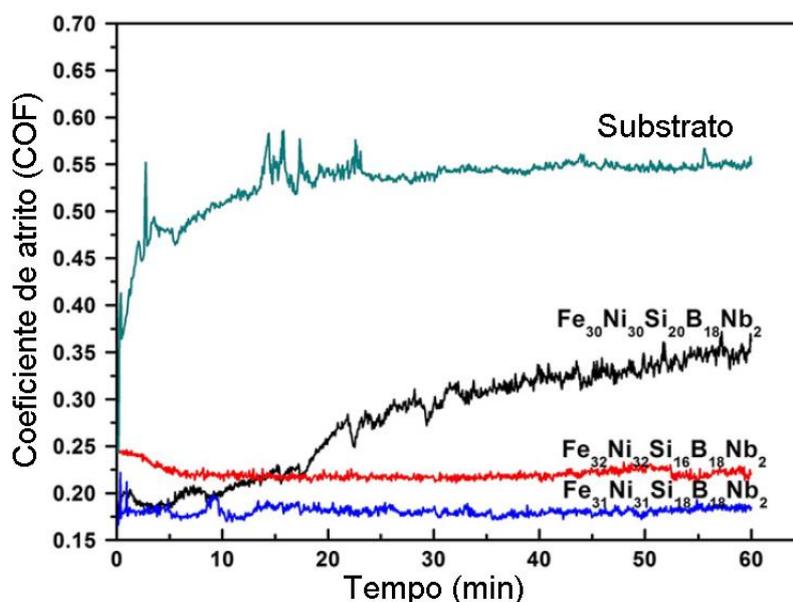


Figura 2.25 – Coeficientes de atrito medido a partir do ensaio de desgaste dos revestimentos e substrato. A maior fração vítrea foi encontrada na liga $\text{Fe}_{31}\text{Ni}_{31}\text{Si}_{18}\text{B}_{18}\text{Nb}_2$ e a menor na liga $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{30}\text{Si}_{20}\text{B}_{18}\text{Nb}_2$ (%at.) [70]. Adaptado pelo autor.

Esses autores observaram, após o ensaio de desgaste de quatro bolas, que quando a área de contato entre a esfera de aço e o revestimento aumentou, o COF também aumentou, além disso, os valores medidos de microdureza HV foram inversamente proporcionais aos valores medidos do COF nos revestimentos estudados, isto é, quanto maior o valor da microdureza menor será o valor do COF [70].

Zhang et al. utilizou o procedimento de refusão a laser após o processo de *laser cladding* para proporcionar uma alta taxa de resfriamento na camada mais externa do revestimento viabilizando a formação da estrutura vítrea. Esse procedimento é amplamente utilizado e foi reportado pela primeira vez na literatura para esse fim por Snezhnoi et al. (1980) [10, 55, 70–73].

Liao et al. realizaram um importante trabalho ao demonstrar que a taxa específica de desgaste (κ) não está diretamente relacionada com a dureza (HV), módulo de Young (E), resistência ao escoamento (σ_y), temperatura de transição vítrea (T_g), tenacidade à fratura (K_{Ic}) e razão de Poisson (ν) para as

diversas ligas vítreas analisadas, entretanto o efeito combinado entre dureza e a razão de Poisson influencia a taxa específica de desgaste [74].

Balla e Bandyopadhyay analisando uma liga comercial à base de Fe estimaram uma taxa de resfriamento de 10^4 K/s durante o processo de *laser cladding* considerando parâmetros como potência do laser de 250 W, velocidade de varredura de 20 mm/s, taxa de alimentação de pó de 19 g/min e substrato com 3,0 mm de espessura a 298 K de aço inoxidável 316. O valor calculado do aporte térmico para a condição acima descrita foi de 14 J/mm^2 [61].

Além disso, os autores testaram aumentar o intervalo entre um passe e outro a fim de controlar o aporte térmico (*heat input*), uma vez que o menor aporte térmico possibilita uma maior taxa de resfriamento favorecendo a formação de estrutura vítrea, porém, não houve a formação de uma estrutura totalmente vítrea conforme Figura 2.26 [61].

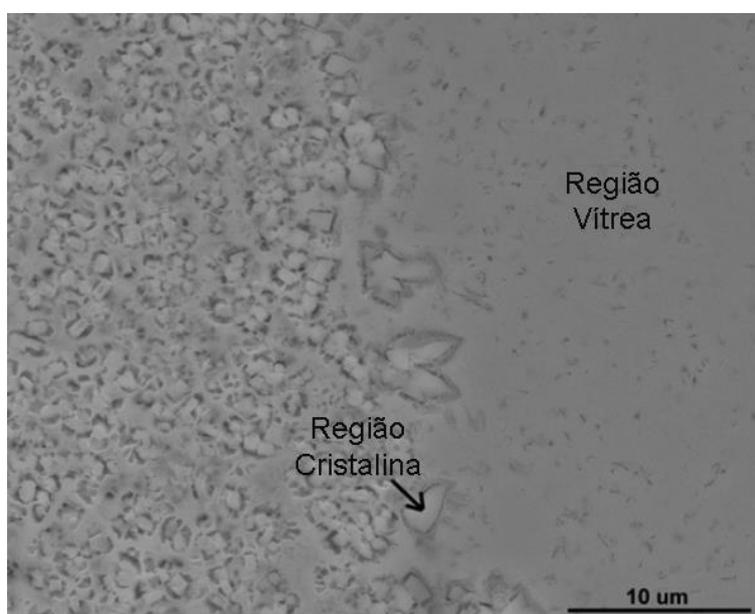


Figura 2.26 - Imagem de SEM da seção transversal do revestimento mostrando as regiões cristalina e vítrea [61]. Adaptado pelo autor.

Alavi et al. utilizaram pós vítreos da liga $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ (%at.) para preencher um canal na chapa de aço e avaliar a influência dos parâmetros de processo sobre a microestrutura formada. Esses autores observaram que a

simples mudança na direção de varredura do feixe laser (longitudinal ou transversal ao preenchimento do canal) foi capaz de alterar a microestrutura resultante, sendo mais refinada para a direção de varredura longitudinal [75].

Gargarella et al. (2014) utilizaram o processo de refusão superficial por laser para modificar a microestrutura na trilha individual da liga $\text{Fe}_{43,2}\text{Co}_{28,8}\text{B}_{19,2}\text{Nb}_4\text{Si}_{4,8}$ (%at.) sobre substrato de aço AISI 1020. As trilhas individuais foram caracterizadas por SEM (Figura 2.27 e 2.28) e TEM; a dureza máxima alcançada foi de 1040 HV [72].

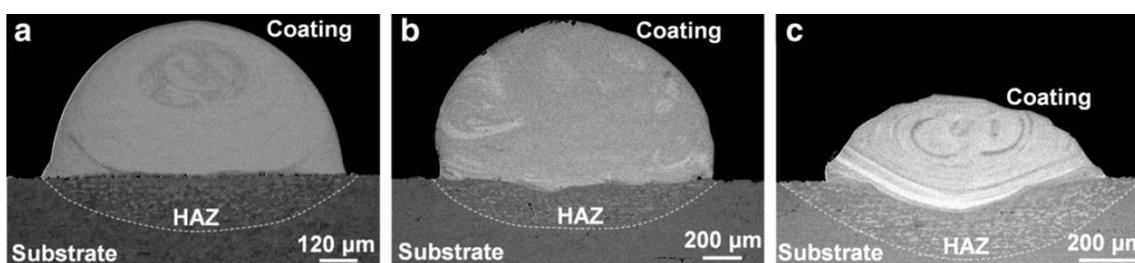


Figura 2.27 - Imagens de SEM da seção transversal das trilhas individuais produzidas por *laser cladding* da liga $\text{Fe}_{43,2}\text{Co}_{28,8}\text{B}_{19,2}\text{Nb}_4\text{Si}_{4,8}$ (%at.) sobre substrato de aço AISI 1020. Utilizando a velocidade de varredura laser (V_v) de 100 mm/s e (a) $P=1300$ W, (b) $P=1350$ W e (c) $P=1700$ W, respectivamente. A zona termicamente afetada (ZTA) é indica por HAZ [72].

A Figura 2.27 mostra as imagens de SEM para três (03) diferentes parâmetros utilizados. Observou-se na trilha de menor potência do laser (a) que não há ligação metalúrgica entre a trilha individual e o substrato com a formação de poros entre elas. Essa falta de ligação entre as partes foi resolvida com o aumento da potência do laser e conseqüentemente do aumento do *heat input* (b e c) [72]. Devido à diferença de escala entre essas figuras a ZTA da trilha de menor potência (a), aparentemente, é maior que as outras trilhas o que não ocorre.

A Figura 2.28 mostra as imagens de SEM da seção transversal da trilha individual processada por *laser cladding* em (a) e em (b) a trilha individual foi submetida ao processo de refusão a laser com a microestrutura destacada em cada imagem. Em (a) foram destacadas as regiões eutética (ES), de

solidificação colunar dendrítica (CDS), de solidificação celular (CS) e da frente plana de solidificação (PFS). Em (b) houve a formação de boretos, ferrita (Fe,Co) e regiões vítreas (amorfias) [72].

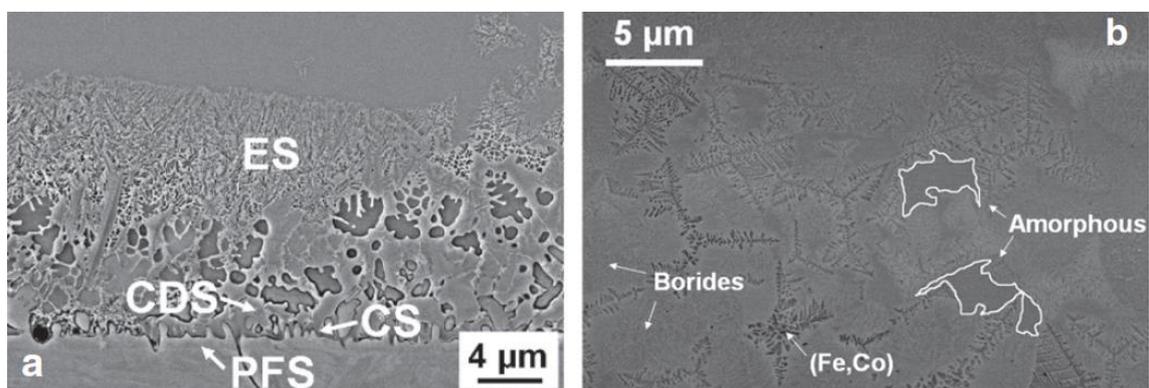


Figura 2.28 - Imagens de SEM da secção transversal da trilha individual da liga $\text{Fe}_{43,2}\text{Co}_{28,8}\text{B}_{19,2}\text{Nb}_4\text{Si}_{4,8}$ (%at.) sobre substrato de aço AISI 1020. a) processadas por *laser cladding* ($P=1350\text{ W}$ e $V_v=100\text{mm/s}$) destacando as diferentes microestruturas formadas e b) as microestruturas formadas após o processo de refusão [72].

Em trabalho semelhante ao anterior, Carvalho et al. produziram revestimentos com a liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ (%at.) por *laser cladding* sobre o substrato AISI 430 avaliando a microestrutura formada e a microdureza. Esses autores também avaliaram o processo de refusão a laser sobre os revestimentos. A microdureza Vickers foi medida nos revestimentos e alcançou o valor máximo de $1329\pm 118\text{ HV}$, por outro lado, os revestimentos que foram submetidos ao processo de refusão a laser tiveram sua microdureza elevada alcançando o valor máximo de $2294\pm 175\text{ HV}$ [73].

A Figura 2.29 mostra a imagem de SEM da secção transversal do revestimento formado por *laser cladding*, esse revestimento apresentou uma microestrutura parcialmente vítrea com boa ligação metalúrgica entre o revestimento e o substrato, com baixa diluição. O revestimento apresentou uma microestrutura homogênea com baixa porosidade, presença de intermetálicos e trincas [73].

Semelhantemente, Caneda et al. produziram trilhas individuais e revestimentos com a liga $\text{Fe}_{74,25}\text{Nb}_{8,25}\text{B}_{17,5}$ (%at.) por *laser cladding* sobre o substrato AISI 1020 avaliando a microestrutura formada e a microdureza. A Figura 2.30 mostra a imagem de SEM da secção transversal da trilha individual (a) do revestimento (b) formado por laser cladding. Os valores de microdureza nesses revestimentos não excederam o valor de 760 HV [55].

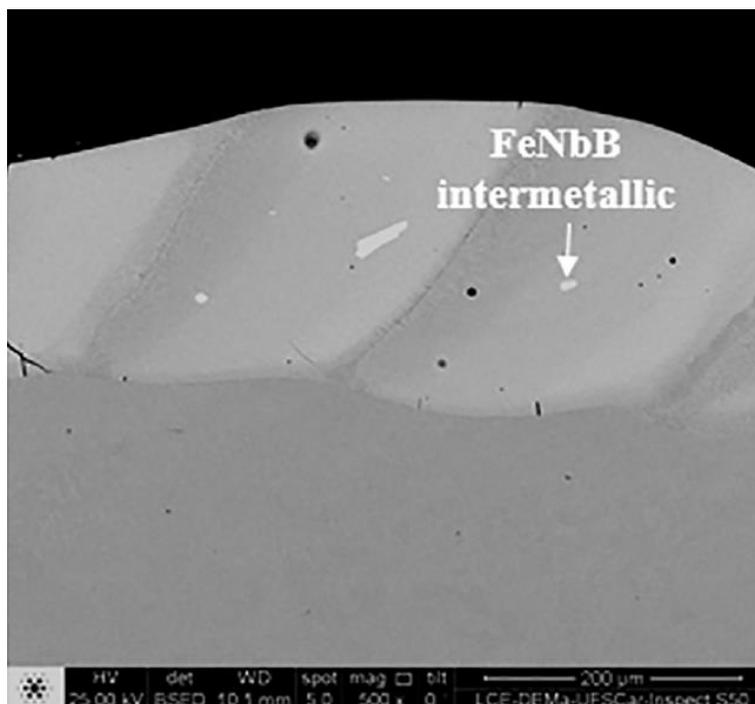


Figura 2.29 - Imagem de SEM da secção transversal do revestimento processado por *laser cladding* com a liga $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ %at. ($P=200$ W, $V_v=10$ mm/s e sobreposição de 66%) [73].

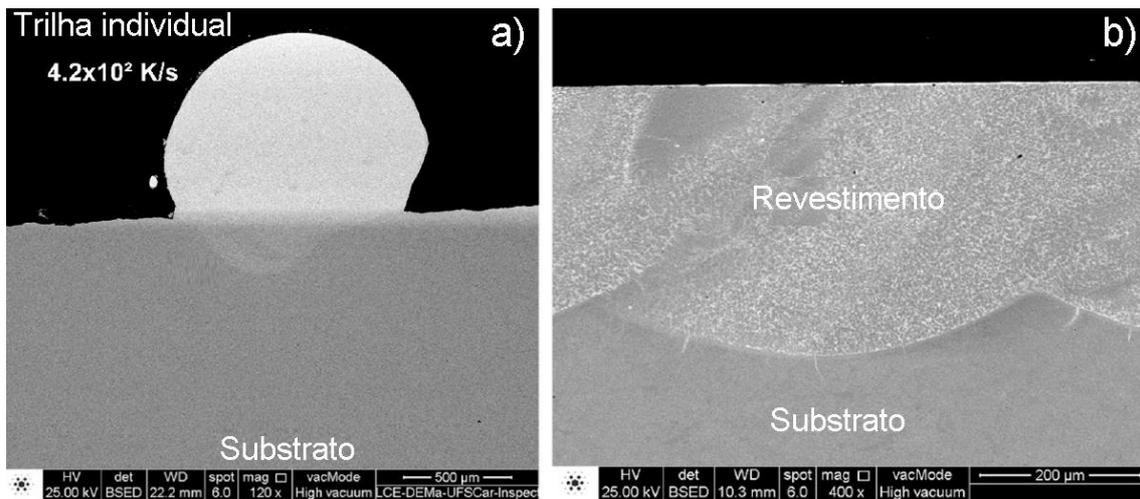


Figura 2.30 - Imagens de SEM das secções transversais a) trilha individual e b) revestimento. Ambas processadas por *laser cladding* com $P=400$ W e com a liga $Fe_{74,25}Nb_{8,25}B_{17,5}$ (%at.) [55]. Adaptado pelo autor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Desenvolvimento e seleção de ligas ferrosas vítreas

3.1.1 Processo de produção das ligas

Baseando-se na literatura estudada e alguns trabalhos anteriormente desenvolvidos, as ligas de composições nominais $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$, $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ e $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{18}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) foram produzidas no forno a arco integrado ao sistema de sucção (Edmund Bühler GmbH, modelo Arc Melter LSG 400) utilizando elementos puros e ligas comerciais (Tabela 3.1).

Primeiramente, uma liga-mestre eutética foi processada (Y-28Co %p.) no forno a arco. Posteriormente, essa liga foi utilizada juntamente com os outros elementos para ajustar a composição nominal e produzir as ligas Fe-Co-Nb-B-Y para esse estudo. Durante o processo de fusão no forno a arco, cada liga formada foi refundida e invertida ao menos 3 vezes para garantir a homogeneidade. Esse processo foi realizado sob atmosfera controlada de argônio e utilizando o Ti como *getter* de oxigênio.

No mesmo forno e utilizando um sistema integrado de sucção a amostra no formato de cunha (10 x 10 x 90 mm) foi produzida para cada composição nominal. Foram utilizados 32 g de material e uma diferença de pressão de 0,08 MPa entre a câmara de fusão e o molde de cobre forçando a entrada do material para dentro do molde e preenchendo-o completamente. Foi cortado e descartado o segmento superior da cunha (10 x 10 x 10 mm) para remover possíveis impurezas de óxidos que se acumulariam na parte superior devido à baixa densidade relativa dessas possíveis impurezas.

Da amostra restante da cunha, um outro segmento espesso foi removido para produzir a amostra cilíndrica escalonada no forno de fusão a arco (Edmund Bühler GmbH, model MAM-1). Um cilindro escalonado ($\varnothing = 1,0, 3,0$ e $5,0 \times 12$ mm) para cada composição nominal foi produzido em molde de cobre (MC), semelhantemente ao método anteriormente descrito. Foi utilizado 2,5 g, aproximadamente, de material e uma diferença de pressão de 0,07 MPa sob atmosfera de argônio e com o *getter* de Ti.

Um último segmento da cunha foi removido para produzir fita metálica de secção transversal de 0,04 x 2,0 mm pelo processo de *melt-spinning* cujos parâmetros utilizados sob atmosfera de argônio são apresentados na Tabela 3.2. Para essa etapa apenas a liga Fe₆₀Co₇Nb₄B₂₆Y₃ foi selecionada para produzir fita metálica cuja microestrutura era totalmente vítrea, assim essa amostra serviu como referência para o cálculo do valor da entalpia de cristalização para essa composição.

Os moldes de cobre e o disco utilizado no processo de *melt-spinning* estavam em temperatura ambiente (25 °C, aproximadamente) no início do processo de solidificação das amostras, sejam elas na forma de cunha, de cilindro ou em fita metálica.

Tabela 3.1 - Matéria-prima comercial usada para obter a liga Fe-Co-Nb-B-Y produzidas no forno a arco integrado ao sistema de sucção.

Liga (%p.)	Nb	B	Si	C	S	Al	Fe	Co	Y
Fe-Nb	66,40	-	1,10	0,10	0,10	1,00	Bal.	-	-
Fe-B	-	16,54	0,57	0,33	-	0,04	Bal.	-	-
Fe eletrolítico	-	-	-	-	-	-	99,5	-	-
Co	-	-	-	-	-	-	-	99,9	-
Y	-	-	-	-	-	-	-	-	99,9

Tabela 3.2 - Parâmetros utilizados para produção da fita metálica pelo processo de *melt-spinning*.

Parâmetros	Valor
Pressão interna na câmara [mbar]	400
Pressão interna no cadinho [mbar]	200
Temperatura de vazamento [°C]	1310
Diâmetro do bocal [mm]	2,0
Distância de Vôo [mm]	0,5
Diâmetro do disco [m]	0,20
Velocidade tangencial do disco [m/s]	30,0

3.1.2 Caracterização Térmica e Microestrutural

A região fina (espessura, $t < 1,0$ mm) e a espessa ($7,0 < t < 8,0$ mm) da cunha foram separadas para caracterização por difração de raio-X (XRD) no equipamento Bruker D8 Advance. Foi utilizado o difratômetro com radiação $\text{Cu-}K_{\alpha}$ e a taxa de $2^{\circ}/\text{min}$. Essa análise foi realizada sobre a superfície de maior área de cada amostra na forma de cunha. Para a análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi separada a extremidade fina da cunha ($t < 0,4$ mm) para cada composição estudada e o equipamento Netzsch 404 com a taxa de aquecimento de $0,67$ K/s (40 K/min) sob fluxo constante de argônio foi utilizado. Segmentos de todas as amostras cilíndricas ($\varnothing = 1,0, 3,0$ e $5,0$ mm) para as três composições estudadas mais a fita metálica produzida foram analisadas por DSC nas mesmas condições que as amostras na forma de cunha.

As amostras cilíndricas de diâmetro escalonado ($\varnothing = 1,0, 3,0$ e $5,0$ mm) foram cortadas na seção transversal (espessura (t) = $1,0$ mm) com o disco diamantado no equipamento de corte (*cut-off*) da marca Bühler. Os cilindros apresentaram a característica frágil sendo necessário embuti-los em resina epóxi para realização do corte transversal.

A temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de cristalização (T_x) foram obtidas pela análise da curva de DSC para cada liga pelo método da tangente (*onset*) [76]. A partir das análises das curvas de DSC foi determinado o valor da variação da entalpia de cristalização (ΔH_x) para a fita, cunha e cilindros. Para avaliar a GFA os parâmetros T_{fg} , λ_n e γ_m foram aplicados pois esses critérios são comumente aplicados para as ligas vítreas à base de Fe.

A microestrutura dos cilindros foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) no modo elétrons retroespalhados (BSE) no equipamento da marca Philips XL 30F com canhão de emissão de campo (FEG) de 30 kV e equipado com sistema EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) da marca Bruker permitindo a microanálise química. A análise por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi realizada para confirmar a microestrutura totalmente vítrea da amostra em forma de fita. Tal amostra serviu como base de comparação para estimar a fração vítrea (% GP) das outras amostras, cunhas

e cilindros. O microscópio FEI Tecnai G² F20 de 200 kV equipado com um sistema de microscopia eletrônica de transmissão-varredura (STEM) e com detectores de EDS foi utilizado.

Para as análises de TEM, as fitas metálicas produzidas por *melt spinning* foram submetidas ao processo de desbaste por moagem de íons para se obter superfícies mais finas, condição necessária para esse tipo de análise. O equipamento Gatan PIPS 691 foi usado inicialmente com energia de feixe de 6 keV e um ângulo de incidência de $\pm 6^\circ$, seguido de uma moagem de curto período com 2 keV e $\pm 2^\circ$. As fitas metálicas por inicialmente apresentarem espessuras inferiores a 50 μm e superfícies lisas, não foi necessário executar os procedimentos de lixamento e polimento antes de utilizar o processo de desbaste por moagem de íons.

Os valores de microdureza Vickers (HV) das amostras cilíndricas foram medidas com o microdurômetro Shimadzu 2000 utilizando o indentador de diamante e aplicando a carga de 0,5 kgf durante 15s. Pelo menos dez (10) medições foram realizadas em cada amostra para garantir a repetibilidade da medição.

Para simplificar, a forma de processamento de cada liga foi remarcada sendo, R: fita, W: cunha, 1: $\phi = 1,0$ mm, 3: $\phi = 3,0$ mm, 5: $\phi = 5,0$ mm de diâmetro e B: *bulk* ($7,0 < t < 8,0$ mm), respectivamente.

3.2 Fabricação de pós a partir da liga selecionada

Dentre as ligas estudadas foi selecionada a liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) pois apresentou maior diâmetro crítico (ϕ_c) e menor custo relativo de produção, essas duas características foram alcançadas pela menor concentração dos elementos B e Co, respectivamente. Como rota alternativa para produzir material vítreo à base de Fe foi selecionado o processo de atomização a gás por produzir pós com diferentes granulometrias sob alta taxa de resfriamento em uma única etapa favorecendo a formação da fase vítrea. Assim, esses pós produzidos poderiam ser utilizados após caracterização na etapa de revestimento por laser.

Devido à baixa disponibilidade do elemento Ítrio, seu alto custo de utilização e objetivando reduzir a probabilidade de erros durante o processamento da liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) foi decidido, primeiramente, produzir uma liga análoga sem a adição do elemento Ítrio com composição $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) para atomização e caracterização.

No processo de atomização a gás é comum formarem-se *splats*² e com a união entre eles é possível formar grandes placas (Figura 3.1) e essas placas são consideradas rejeitos do processo de atomização, conseqüentemente, descartadas das análises. O reprocessamento dessas placas de *splats* por moagem abriria novas perspectivas pois converteria o rejeito do processo de atomização em matéria-prima útil na forma de pó possibilitando seu uso em outros processos e favorecendo o desenvolvimento tecnológico.



Figura 3.1 – Placas de splats formadas durante o processo de atomização a gás.

² Partículas não esféricas, elas são formadas durante o impacto de gotículas totalmente líquidas sobre a superfície plana da câmara do atomizador.

3.2.1 Processo de Produção da Liga e dos Pós

As ligas de composição nominal $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ e $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) foram produzidas no forno de indução à vácuo (VIM) Vacuum Industries, modelo GCA, através de ligas e elementos puros de categoria comercial (Tabela 3.1). Foi produzido um lingote (2 kg) para cada composição em molde de areia (40 x 40 x 400 mm) no forno VIM sob atmosfera de argônio.

Cada lingote produzido no forno VIM foi fundido e atomizado no equipamento da marca Inductotherm, modelo Power trak 50-30 R, foram utilizados os parâmetros apresentados na Tabela 3.3 para ambas as composições. A temperatura de vazamento teve como referência a temperatura *liquidus* ($T_l = 1200$ °C) da liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) determinada por DSC, Figura 4.2.

Os pós formados do metal líquido por atomização a gás foram coletados na câmara do equipamento e separados por peneiramento em faixas granulométricas (<45, 45-75, 75-106, 106-180, 180-250, 250-425 e >425 μm). Foi decidido moer as placas de *splats* (Figura 3.1) gerados durante a atomização em razão da baixa eficiência do equipamento, assim o reprocessamento permitiu nova aplicação ao material que comumente seria descartado. Após moagem das placas e peneiramento nas mesmas faixas granulométricas dos pós atomizados, foram obtidos dois (2) grupos:

- 1) pós atomizados
 - a. $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.)
 - b. $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.)
- 2) Placas de *splats* moídas
 - a. $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.)
 - b. $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.)

Tabela 3.3 - Parâmetros utilizados para produção de pós por processo de atomização a gás.

Parâmetros	Valor
Temperatura máxima	1700 °C
Temperatura vazamento	1500 °C
Superaquecimento	300 °C
Bocal atomizador	Ø4,0 mm
Massa	2,0 kg
Razão gás/metálico	4,2 m ³ /Kg
Gás atomizador	N ₂
Pressão do gás	5 Bar
Distância de voo	1,0 m

Foi utilizado o equipamento Zoz de moagem de alta energia (marca Simoloyer e modelo CM08) para moer as placas de *splats* formadas durante o processo de atomização a gás de cada liga, os parâmetros adotados estão apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Parâmetros empregados no processo de moagem de alta energia, Zoz.

Parâmetros	Valor
Atmosfera durante moagem	Argônio
Razão mássica: bolas de aço/placa de <i>splats</i>	7/1
Bolas de aço	Ø5,0 mm
Velocidade de rotação de moagem	400 RPM
Tempo de moagem	02h30
Velocidade de rotação do descarregamento	-
Tempo de descarregamento	-

3.2.2 Caracterização Térmica e Microestrutural dos pós

As caracterizações dos pós foram realizadas por XRD, DSC e SEM foi realizada nos mesmos equipamentos e seguiram os procedimentos descritos no tópico 3.1.2.

3.3 Laser cladding

3.3.1 Material

Foram utilizados os pós provenientes da moagem das placas de *splats* ($\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ e $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ %at.) com faixa granulométrica inferior a 45 μm cuja metodologia de processamento e caracterização foram descritas no tópico 3.2 .

3.3.2 Laser cladding

O processo de revestimento a laser foi selecionado por sua versatilidade e alta produtividade em ambientes laboratoriais e industriais [7].

Foram produzidos três (03) revestimentos sobre os corpos-de-prova de diâmetro de 76 mm e com rebaixo de 0,5 mm (Figura 3.2 A) e mais três (03) revestimentos sobre os corpos-de-prova de formato oblongo e com rebaixo de 0,5 mm (Figura 3.2 B), ambos com a liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.).

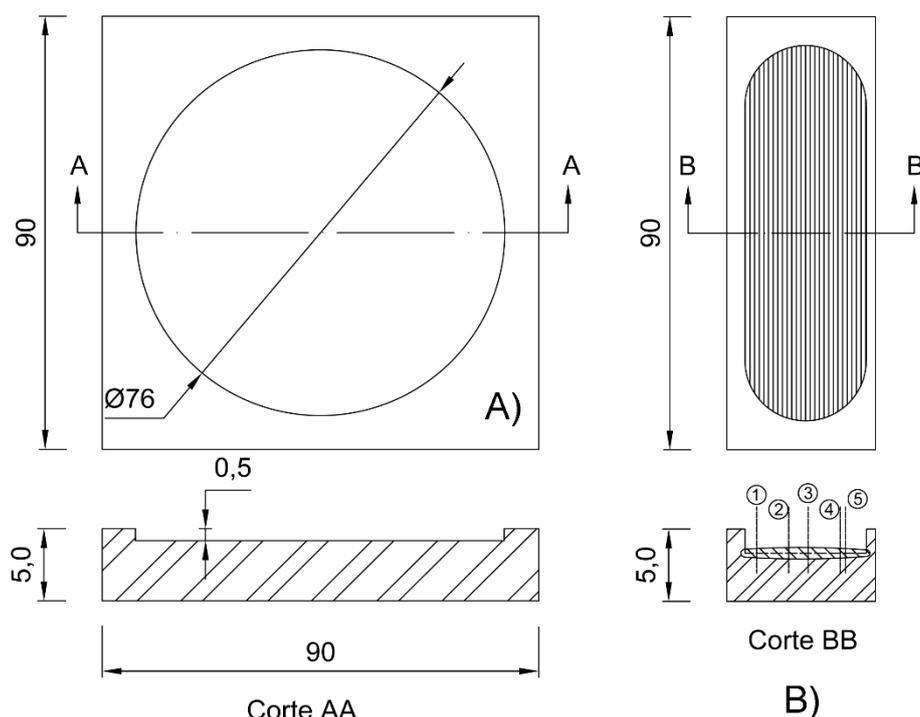


Figura 3.2 - Desenhos dos corpos-de-prova com vista superior e a vista em corte (unidade: mm). A) corpo-de prova para o ensaio de desgaste. B) Corpo-de-prova totalmente revestido com o detalhe na secção transversal para as cinco posições destacadas onde foram realizados os ensaios de microdureza Vickers.

Os revestimentos produzidos possuem dimensões próximas aos existentes em ambiente industrial [77]. Para produzir os revestimentos utilizando o processo de laser cladding foram utilizados os pós provenientes da moagem de alta energia das placas de *splats* com granulometria inferior a 45 μm . Essa matéria-prima utilizada para cada composição ($\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ e $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ %at.) foi caracterizada no tópico 4.2 e para ambas as composições a microestrutura vítrea e cristalina foram encontradas nos pós.

Para a liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) foi produzido um (01) revestimento de diâmetro de 76 mm e mais um (01) revestimento no formato oblongo, esses dois (02) revestimentos servirão de comparação com os revestimentos da liga com ítrio.

Para o processo de laser cladding foram fixados os parâmetros de potência, diâmetro (\emptyset) do feixe laser, a camada de pó pré-depositada e a sobreposição entre as sucessivas trilhas.

Foi produzido um revestimento para cada composição com a velocidade do laser de 25 mm/s. Para a liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) foi produzido um outro revestimento o qual foi submetido ao processo de refusão superficial a laser com velocidade do laser de 150 mm/s após o revestimento ter sido formado utilizando a velocidade do laser de 25 mm/s.

Ainda para essa composição, mais um revestimento foi produzido, sendo formado por duas camadas. A primeira camada foi formada utilizando a velocidade do laser de 25 mm/s, foi adicionado mais pó sobre o revestimento formado completando o volume remanescente após a fusão do pó. Essa nova camada de pó seguiu os mesmos procedimentos dos outros revestimentos produzidos. Após a pré-deposição dessa segunda camada de pó o processo de laser cladding foi iniciado com velocidade do laser de 150 mm/s.

Os parâmetros de processamento a laser dos revestimentos são apresentados na Tabela 3.5. Esses parâmetros foram selecionados após um extenso e detalhado estudo preliminar. Esse estudo apontou que tais parâmetros seriam os mais adequados para se produzir revestimento com boa adesão metalúrgica ao substrato e reduzida incidência de trincas e poros. O resumo desse estudo preliminar é apresentado no APÊNDICE A.

Os revestimentos foram produzidos através do laser contínuo de Yb:Fibra ($\lambda = 1070$ nm) com 2 kW de potência máxima da marca IPG photonics, modelo YLR-2000, acoplado a uma mesa de processo CNC (Comando numérico computadorizado) com 03 graus de liberdade (XYZ) pertencente ao Laboratório Multiusuário de Desenvolvimento e Aplicações Lasers e Óptica (DedALO), no Instituto de Estudos Avançados (IEAv-DCTA).

Tabela 3.5 - Parâmetros utilizados durante o processamento de revestimento.

Revestimentos	Composição [% at.]	Placas de <i>splats</i> moídas [μm]	Potência [W]	\varnothing do feixe laser [mm]	Sobreposição [%]	Camada de pó [mm]	Veloc. [mm/s]	Detalhes
A	$\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$	$\varnothing < 45$	800	1,0	50	0,5	25	01 camada
B	$\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$						25	01 camada
C	$\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$						25 150	01 camada com refusão
D	$\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$						25 150	1ª camada 2ª camada

Utilizando um feixe laser os revestimentos foram formados pela fusão dos pós pré-depositados em um rebaixo de 0,5 mm de profundidade sobre o substrato de 5,0 mm de espessura de aço SAE 1020. Uma quantidade suficiente do pó era colocada na região do rebaixo do substrato e espalhado com ajuda de uma régua preenchendo totalmente todo o volume do rebaixo.

Posteriormente, utilizava-se um dispositivo vibracional portátil (Figura 3.3) que proporcionava a compactação dos pós surgindo um volume livre remanescente era novamente preenchido com mais pó e espalhado com a régua. Esse processo se repetia até o total preenchimento do rebaixo sem o surgimento de volume livre remanescente.

A dimensão entre os três apoios do dispositivo vibracional portátil era superior ao diâmetro 76,0 mm do rebaixo de 0,5 mm do corpo-de-prova permitindo o total apoio do dispositivo na região adjacente ao rebaixo facilitando sua utilização no processo de compactação dos pós dentro do rebaixo nos corpos-de-prova.



Figura 3.3 - Dispositivo vibracional portátil utilizado durante o processo de pre-deposição do pó dentro do rebaixo dos corpos-de-prova. Fonte: Internet.

O laser encontra-se estacionário e a mesa CNC que se move e conseqüentemente move a amostra fixada a ela. Para todas as condições experimentais foram utilizados o gás argônio como gás de proteção (7,1 L/min), o diâmetro do feixe laser sobre a superfície de trabalho de 1,0 mm e sobreposição de 50% entre duas (02) trilhas justapostas.

O feixe laser proveniente do cabeçote era ligado apenas no sentido de avanço iniciando o processo de fusão do pó pré-depositado formando uma trilha. Ao final dessa trilha o feixe laser era desligado, então deslocava o laser em 0,5 mm em relação ao centro da trilha formada (sobreposição de 50%). O laser ainda desligado era trazido para a posição inicial da amostra, então o laser era religado iniciando a formação de uma nova trilha.

Esse processo era repetido até completar o revestimento sobre o corpo-de-prova. A Figura 3.4 mostra a montagem experimental utilizada durante o processo de laser cladding e seus principais componentes.

Foram verificadas a existência de trincas superficiais, porosidade, respingos e foram medidos os valores de rugosidade dos revestimentos através do microscópio confocal de varredura a laser da marca Olympus e modelo LEXT OLS 4000. Esses valores serviram de referência para o processo de retífica tangencial quanto ao limite de espessura da camada removida do revestimento na preparação superficial para o ensaio de desgaste de pino sobre disco.



Figura 3.4 - Montagem experimental utilizada durante o processo de laser cladding e seus principais componentes.

3.3.3 Ensaio de desgaste

Os quatro diferentes tipos de revestimentos (A, B, C e D) produzidos por laser cladding foram submetidos ao ensaio de desgaste de pino sobre disco. Para esse ensaio, foram utilizados os corpos-de-prova apresentados na Figura 3.2 A cujas superfícies dos revestimentos foram preparadas pelo processo de retifica plana tangencial (marca Clark Machine e modelo SG2050 AHR).

Foi utilizado o equipamento de ensaio de desgaste de pino sobre disco com microcontrolador TE 67 da marca Plint. A Figura 3.5 mostra a montagem experimental utilizada durante o processo de ensaio de desgaste e seus principais componentes. Os revestimentos e o substrato foram ensaiados sob temperaturas que oscilaram entre 21 e 23°C, umidade relativa entre 50 e 60%, pino - esfera de alumina ($\varnothing 5,4$ mm), 9,8 N de carregamento constante, velocidade tangencial de 0,10 m/s e distância percorrida de 1000 m, os dados do ensaio foram resumidos na Tabela 3.6.

Para cada revestimento foram repetidos os ensaios duas vezes para determinar o coeficiente de atrito (medido diretamente no equipamento), medir a massa perdida para cada ensaio de desgaste e para calcular a taxa

específica de desgaste (κ) [64]. A massa perdida foi determinada pela diferença entre a massa inicial (antes do ensaio de desgaste) e a massa final (após o ensaio) medidas através da balança de precisão (marca Marte e modelo AY220: erro = 10^{-3} e desvio = 10^{-4}).

O cálculo da taxa específica de desgaste (κ) conforme a equação apresentada a seguir

$$\kappa = \frac{V}{F \cdot L} \quad (3.1)$$

Onde,

V : Volume de material removido [mm^3]

F : Força aplicada [N]

L : Distância percorrida [m]

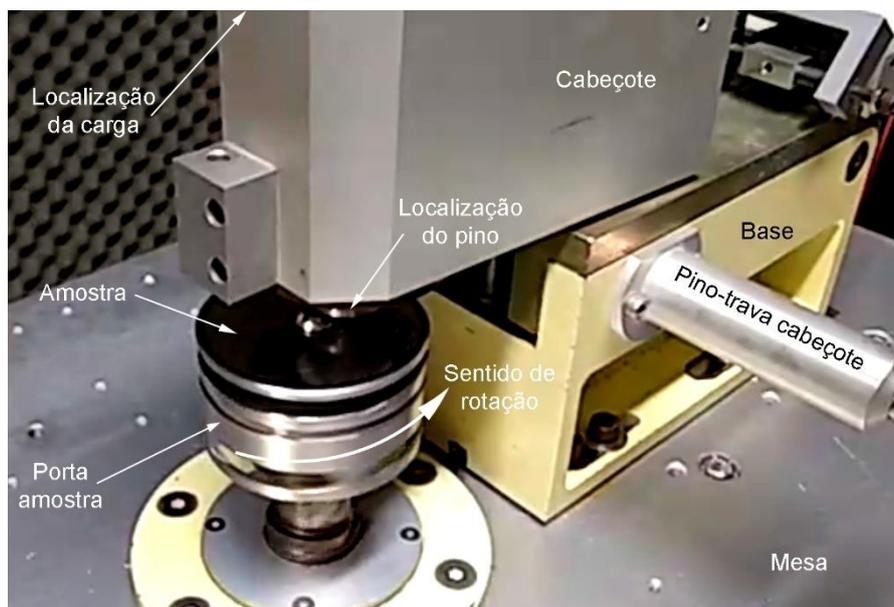


Figura 3.5 - Montagem experimental utilizada durante o processo de ensaio de desgaste de pino sobre disco e seus principais componentes.

Tabela 3.6 - Parâmetros utilizados durante o ensaio de desgaste de pino sobre disco.

Parâmetros	Valor
Temperatura	21 – 23 °C
Umidade relativa	50 – 60 %
Pino: Esfera de alumina	∅5,4 mm
Carregamento	9,8 N
Distância percorrida	1000 m
Velocidade tangencial	0,10 m/s

3.3.4 Caracterização microestrutural

A caracterização por XRD, SEM e HV foram realizados nos equipamentos e seguiram os procedimentos descritos no tópico 3.1.2. O tipo de corpo-de-prova utilizado para essas análises está apresentado na Figura 3.2 B, sendo que os ensaios de XRD foram realizados longitudinalmente sobre a superfície de cada revestimento (A, B, C e D). A secção transversal destes revestimentos foi analisada por SEM e HV. Complementarmente, cada trilha gerada pelo ensaio de desgaste com seu respectivo pino e *debris* também foram analisados por SEM.

Foi realizado o ensaio de microdureza Vickers (HV) sobre a superfície da secção transversal de cada revestimento produzido (A, B, C e D) por laser. A partir do início do revestimento e no sentido horizontal foram selecionadas 05 posições, sendo a 2,4 , 9,0 , 13,0 , 19,6 e 20,7 mm. Essas posições estão indicadas na vista em corte C-C da Figura 3.2 B.

Na direção vertical e iniciando a partir da superfície do revestimento as medidas de microdureza Vickers foram realizadas tendo como referência as seguintes posições 0,100 , 0,250 , 0,400 , 0,550 , 0,700 , 0,850 , 1,000 e 1,300 mm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Desenvolvimento e seleção de ligas ferrosas vítreas

Os padrões de XRD das amostras na forma de cunha (W) e *bulk* (B) produzidas em molde de cobre são apresentadas na Figura 4.1 e um pico de base ampla e localizado em $2\theta = 44^\circ$ pode ser observado nas amostras em forma de cunha. Em comparação aos picos típicos das fases cristalinas, o pico de base ampla indica a presença de estrutura vítrea na amostra [22].

Para as amostras na forma de cunha ($t < 1,0$ mm) nota-se a presença de fase vítrea junto com fase cristalina, evidenciada com a presença de picos referentes às fases (Fe,Co)- α e NbB₂. Em outras palavras, as fases cristalinas estão incorporadas na matriz vítrea e isso pode resultar no aumento da microdureza Vickers [21]. A baixa taxa de resfriamento imposta na secção de maior espessura ($7,0 < t < 8,0$ mm) da cunha (B) não permitiu a formação da estrutura vítrea havendo a completa cristalização da amostra como indicado pelo padrão de XRD.

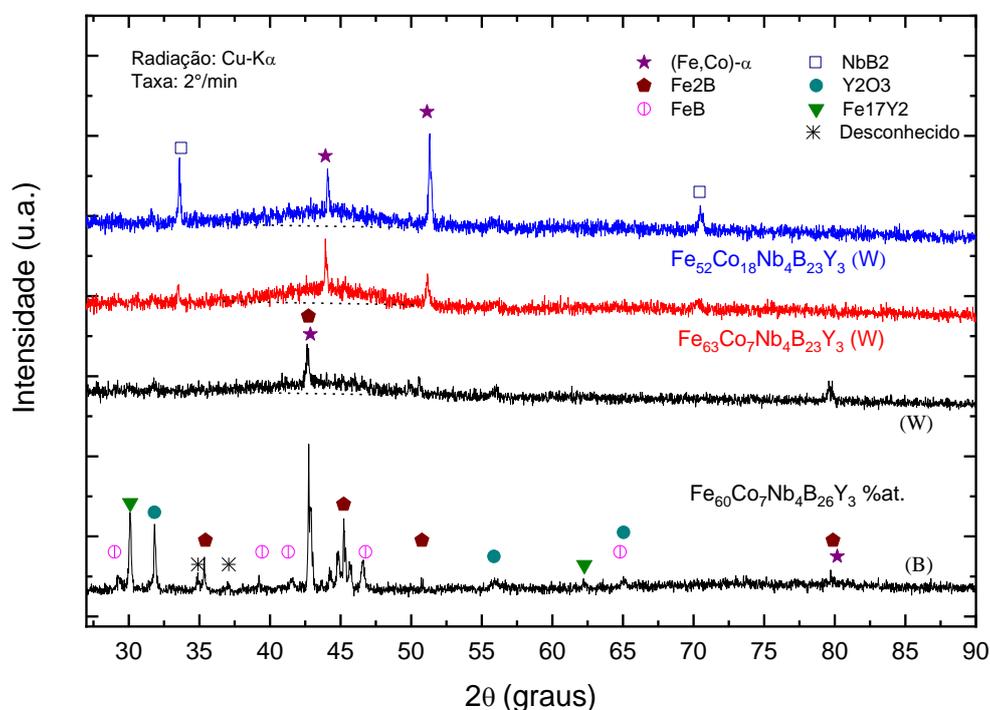


Figura 4.1 - Padrões de XRD para as ligas Fe₆₀Co₇Nb₄B₂₆Y₃ (W e B), Fe₆₃Co₇Nb₄B₂₃Y₃ e Fe₅₂Co₁₈Nb₄B₂₃Y₃ (%at.) processadas em molde de cobre. As amostras estão na forma de cunha (W) e *bulk* (B).

As curvas de DSC são mostradas na Figura 4.2 apresentaram picos exotérmicos indicando a cristalização da fase vítrea previamente formada durante o processamento das amostras. Esses picos foram localizados nas amostras na forma de fita, cunha e cilindro ($\varnothing 1,0$ mm) para as 3 composições estudadas sugerindo alta GFA.

Além disso, esse pico característico é observado nas ligas $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ e $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{18}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) nas amostras cilíndricas de diâmetro de 3,0 mm, mas não se observa na liga $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$ (%at.). Em nenhuma das amostras de maior diâmetro ($\varnothing 5,0$ mm) é observado esse pico indicando que essas amostras estão completamente cristalinas [78].

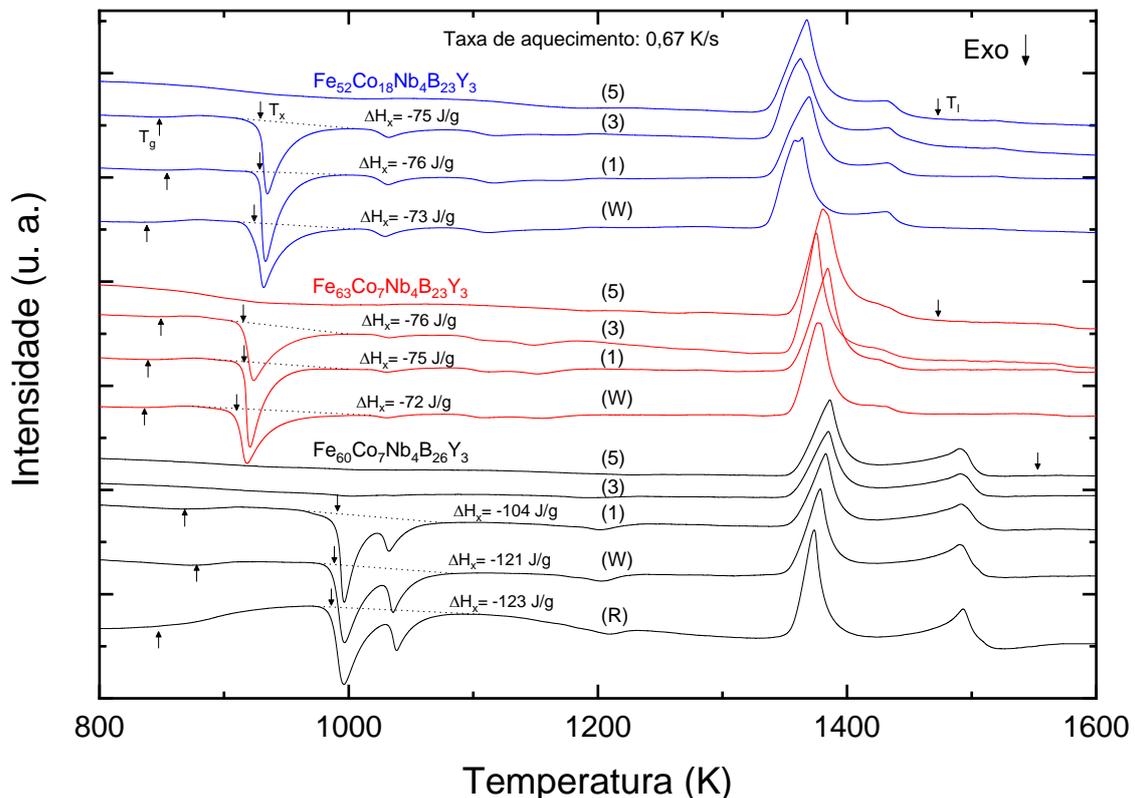


Figura 4.2 - Curvas de DSC para as ligas $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$, $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ e $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{18}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) processadas por *melt spinning* e em molde de cobre. As amostras estão na forma de fita (R), cunha (W) e cilindro ($\varnothing = 1,0, 3,0$ e $5,0$ mm).

Os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização (T_x) e *liquidus* (T_l) estão marcadas por setas nas curvas de DSC, usando-os para

calcular e obter os parâmetros ΔT_x , T_{rg} e γ_m para as ligas estudadas. Para o cálculo do parâmetro λ_n foi utilizado os valores de raio covalentes dos elementos químicos presentes na liga. Os valores de raios covalente utilizados para o cálculo do parâmetro λ_n são apresentados na Tabela 4.1 [79] e os valores dos parâmetros calculados estão resumidos na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Valores de raios covalente utilizados no cálculo do parâmetro λ_n .

	Fe	Co	Nb	B	Y
Raio Covalente nm	0,124	0,118	0,156	0,084	0,176

Os maiores valores de ΔT_x entre as ligas estudadas foram obtidas para liga $Fe_{60}Co_7Nb_4B_{26}Y_3$ (%at.) que apresenta a maior concentração de boro concordando com a literatura [28]. Os valores de ΔT_x para essa liga na forma de fita, cunha e cilindro ($\varnothing 1,0$ mm) foram 139, 110 e 122 K, respectivamente, indicando uma alta GFA para essa composição. Esses valores de ΔT_x estão entres os maiores obtidos entre as ligas vítreas à base de Fe reportados até o momento na literatura [12, 35, 39]. Além disso, esses valores de ΔT_x se tornam melhores e mais interessantes quando comparados aos outros trabalhos que também usaram matérias-primas comerciais de menor pureza e produzidas por processo convencional [7, 22–24].

A liga $Fe_{60}Co_7Nb_4B_{26}Y_3$ (%at.) apresentou elevado valor de ΔT_x (122 K), característica promissora para se produzir vidro metálico à base de Fe com o $\varnothing_c > 1,0$ mm [33], entretanto essa liga apresentou valor inferior a 1,0 mm. Os parâmetros selecionados para prever a GFA nas ligas nesse estudo não foram eficazes, mesmo o parâmetro térmico γ_m considerado o mais adequado para as ligas ferrosas [17] não obteve sucesso ao prever a GFA da liga $Fe_{60}Co_7Nb_4B_{26}Y_3$ (%at.). Os parâmetros analisados para essa liga (Tabela 4.2) são superiores aos estudados na literatura (Tabela 2.1).

Ao analisar e comparar os resultados desse trabalho se observa que o \varnothing_c aumentou de $< 1,0$ (liga $Fe_{60}Co_7Nb_4B_{26}Y_3$) para 3,0 mm (para as outras duas ligas estudadas). Esses resultados indicam que apropriada substituição do elemento B por Fe pode aumentar a GFA das ligas pertencentes ao sistema Fe-Co-Nb-B-Y ajustando a composição da liga para mais próxima da ideal e

assim favorecendo o aumento da GFA. As ligas $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ e $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{18}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) apresentam a GFA superior à liga $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$ (%at.) mesmo que seus parâmetros ΔT_x , γ_m e λ_n sejam inferiores.

As diferentes taxas de resfriamento a que cada amostra foi submetida, seja pela troca da rota de processamento (*melt spinning* ou molde de cobre) ou pela alteração da forma (cunha e cilindro) ou do diâmetro ($\varnothing = 1,0, 3,0$ e $5,0$ mm) influencia alterando os valores da T_g e T_x , como pode ser observada em cada liga estudada, Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Diâmetro vítreo crítico máximo (\varnothing_c), propriedades térmicas da liga Fe-Co-Nb-B-Y medidas no equipamento de DSC com taxa de aquecimento de $0,67$ K/s (40 K/min) e valores de microdureza Vickers ($\text{HV}_{0,5}$).

Composição (%at.)	Amostras	\varnothing_c (mm)	T_g (K)	T_x (K)	ΔT_x (K)	T_{rg}	γ_m	λ_n^\dagger	$\text{HV}_{0,5}$
$\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$	5	-	-	-	-	-	-	0,284	1355 ± 30
	3	-	-	-	-	-	-	0,284	1310 ± 75
	1	<1,0	869	991	122	0,559	0,717	0,284	1245 ± 15
	W	-	878	988	110	0,565	0,708	0,284	-
	R	-	847	986	139	0,546	0,724	0,284	-
$\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$	5	-	-	-	-	-	-	0,264	1265 ± 80
	3	3,0	849	915	66	0,577	0,666	0,264	1160 ± 35
	1	-	839	916	77	0,570	0,674	0,264	1175 ± 35
	W	-	836	910	74	0,568	0,668	0,264	-
$\text{Fe}_{52}\text{Co}_{18}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$	5	-	-	-	-	-	-	0,279	1220 ± 30
	3	3,0	848	929	81	0,576	0,686	0,279	1160 ± 20
	1	-	854	929	74	0,580	0,681	0,279	1175 ± 15
	W	-	838	924	86	0,569	0,686	0,279	-

[†] Os raios covalentes utilizados para calcular o valor do parâmetro λ_n são encontrados em [73].

A maior concentração do elemento boro (B) causou o aumento de ΔT_x no sistema Fe-Co-Nb-B-Y, esse aumento fica evidente quando se compara a liga

$\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ com a liga $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$ corroborando os resultados encontrados na literatura [18, 28–31], mas esse aumento não resultou em maior ϕ_c . A adição do elemento Co sobre o sistema estudado de 7 para 18 %at. (liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ e $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{18}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$, respectivamente) aumentou o valor de ΔT_x e manteve o ϕ_c inalterado para os diâmetros analisados.

Os valores de ΔT_x e do ϕ_c encontrados nesse trabalho são promissores pois demonstram a resistência dessas ligas ao processo de cristalização possibilitando seus usos em processo de consolidação a quente dessas ligas na forma de pó para a janela de processamento no intervalo de ΔT_x devido à menor viscosidade que a estrutura vítrea proporciona nesse intervalo [45, 80–82] ou como revestimento [7, 61, 67, 83].

A variação da entalpia de cristalização (ΔH_x) das amostras vítreas na forma de cunha e cilindro de $\phi = 1,0$ e $3,0$ mm são -72 , -75 , -76 J/g para a liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) e -73 , -76 , -75 J/g para a liga $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{18}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.), respectivamente. A diferença entre os resultados do valor de ΔH_x para essas ligas são desprezíveis pois encontra-se dentro do erro experimental, entretanto, essa diferença é maior entre a fita e o cilindro da liga $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$ (%at.).

O valor de ΔH para essa liga na forma de fita, cunha e cilindro ($\phi 1,0$ mm) são -123 , -121 , -104 J/g, respectivamente (Figura 4.2). Essa maior diferença no valor de ΔH_x sugere uma fração cristalina de 15%, aproximadamente, no cilindro ($\phi 1,0$ mm) em comparação a fita. Amostras totalmente vítreas com até $3,0$ mm de diâmetro podem ser obtidas para duas composições estudadas e as propriedades térmicas para as ligas vítreas estudadas são mostradas na Tabela 4.2.

As Figura 4.3, 4 e 5 mostram as imagens de SEM no modo BSE com a microestrutura da secção transversal das amostras cilíndricas processadas em molde de cobre de cada composição estudada. A pequena cristalinidade indicada anteriormente pela diferença no valor de ΔH_x na amostra cilíndrica ($\phi 1,0$ mm) foi confirmada e as fases foram identificadas. Os padrões de XRD das amostras na forma de cunha e *bulk* e a microanálise por EDS da amostra cilíndrica ($\phi 1,0$ mm) foram usadas para identificar as fases cristalinas (elementos Fe, Co, Nb e Y). Os elementos leves como o boro não podem ser

identificados com precisão pela técnica de EDS pela limitação do equipamento utilizado.

A Figura 4.3a mostra a matriz vítrea e a fase NbB_2 na amostra com $\varnothing 1,0$ mm para a liga $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$ (%at.) sendo a fase cristalina rica em Nb e a matriz rica em Fe e pobre em Nb. As três (03) regiões selecionadas (1, 2 e 3) na Figura 4.3b correspondem às fases FeB, $(\text{Fe,Nb})_2\text{B}$ e à matriz vítrea remanescente, respectivamente para essa liga.

Para a mesma composição a Figura 4.3c mostra a fina microestrutura na amostra de 3,0 mm de diâmetro sendo as regiões identificadas as fases cristalinas Fe_2B (1), FeB (3) e a matriz vítrea (2). A Figura 4.3d mostra a microestrutura para a amostra $\varnothing 5,0$ mm menos refinada do que as amostras de diâmetros menores pois o efeito no refino da microestrutura é proporcional ao aumento da taxa de resfriamento, assim com o aumento do diâmetro da amostra o tamanho das fases compondo a microestrutura aumenta, como observado.

Semelhantemente, a secção transversal das amostras cilíndricas ($\varnothing = 3,0$ e $5,0$ mm) para a liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) podem ser observadas na Figura 4.4 havendo uma clara diferença entre elas, pois não se nota contraste característico de fase cristalina na imagem da amostra com $\varnothing 3,0$ mm corroborando a curva de DSC dessa mesma amostra (Figura 4.2).

Por outro lado, se observa a microestrutura refinada na amostra com $\varnothing 5,0$ mm e a fase identificada é $(\text{Fe,Nb})_2\text{B}$ contida na matriz cristalina de $(\text{Fe,Co})-\alpha$. A ausência da estrutura vítrea era esperada pois na curva de DSC dessa amostra não consta o pico exotérmico característico de cristalização da fase vítrea.

Resultado semelhante é observado na amostra $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{18}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) pois não se observa a presença de fase cristalina na amostra com $\varnothing 3,0$ mm. A fase NbB_2 é identificada em meio à matriz $(\text{Fe,Co})-\alpha$ na amostra com $\varnothing 5,0$ mm. A ausência do pico exotérmico característico da cristalização da fase vítrea na curva de DSC dessa amostra e a falta de contraste de fase observado na Figura 4.5 sugere uma estrutura cristalina de ordem nanométrica e não uma estrutura vítrea.

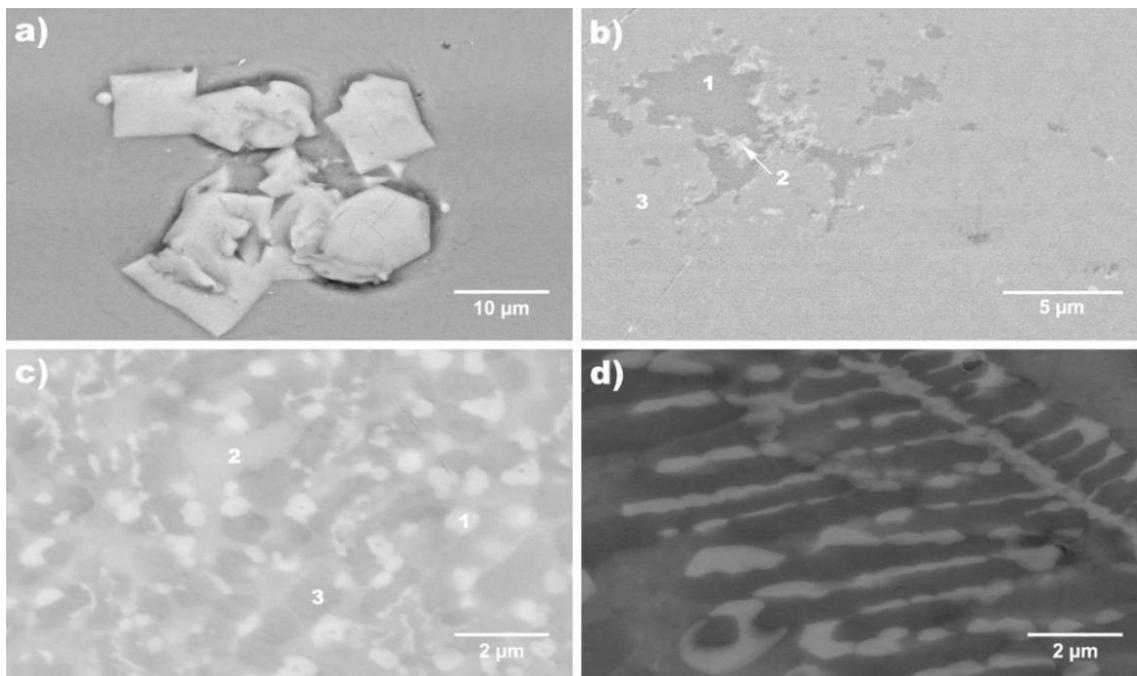


Figura 4.3 - Imagens de SEM em BSE da secção transversal das amostras cilíndricas da liga $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$ (%at.) processada em molde de cobre a) e b) $\varnothing 1,0$ mm; fases identificadas: FeB (1), $(\text{Fe,Nb})_2\text{B}$ (2) e matriz vítrea (3), c) $\varnothing 3,0$ mm; fases identificadas: Fe_2B (1), FeB (3) e a matriz vítrea (2) e d) $\varnothing 5,0$ mm.

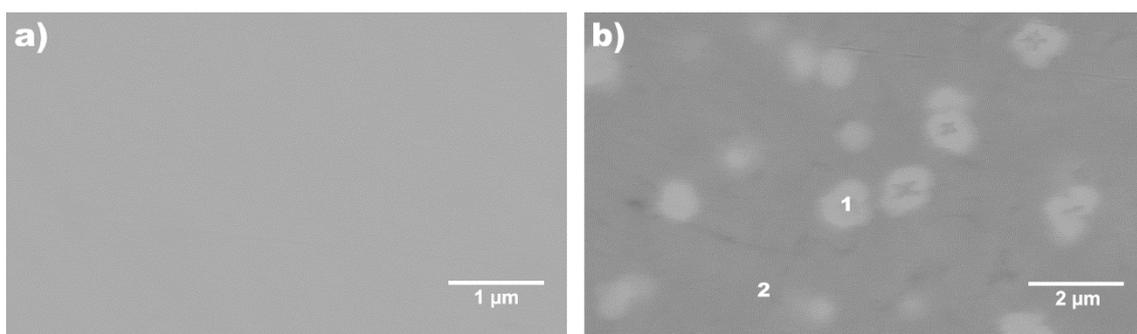


Figura 4.4 - Imagens de SEM em BSE da secção transversal das amostras cilíndricas da liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) processada em molde de cobre a) $\varnothing 3,0$ mm e b) $\varnothing 5,0$ mm; fases identificadas: $(\text{Fe,Nb})_2\text{B}$ (1) e a matriz cristalina de $(\text{Fe,Co})-\alpha$ (2).

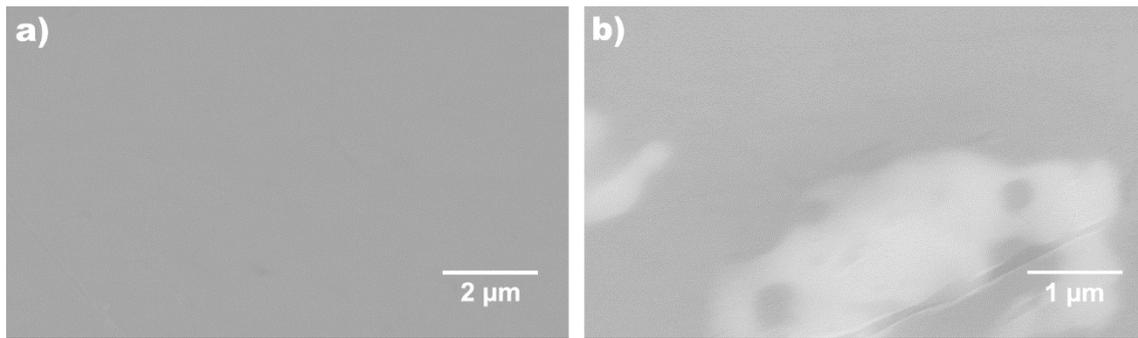


Figura 4.5 - Imagens de SEM em BSE da secção transversal das amostras cilíndricas da liga $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{18}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) processada em molde de cobre a) $\varnothing 3,0$ mm e b) $\varnothing 5,0$ mm; A fase NbB_2 é identificada em meio a matriz $(\text{Fe},\text{Co})-\alpha$.

A Figura 4.6 mostra imagem de TEM em sinal de campo claro (BF) da fita metálica obtida pelo processo de *melt spinning* com o respectivo padrão de difração de elétrons da amostra em forma de fita para a liga $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$ (%at.). O halo largo e difuso juntamente com a falta de contraste na imagem confirma a presença da estrutura vítrea nessa amostra e corrobora o resultado da curva de DSC para essa amostra.

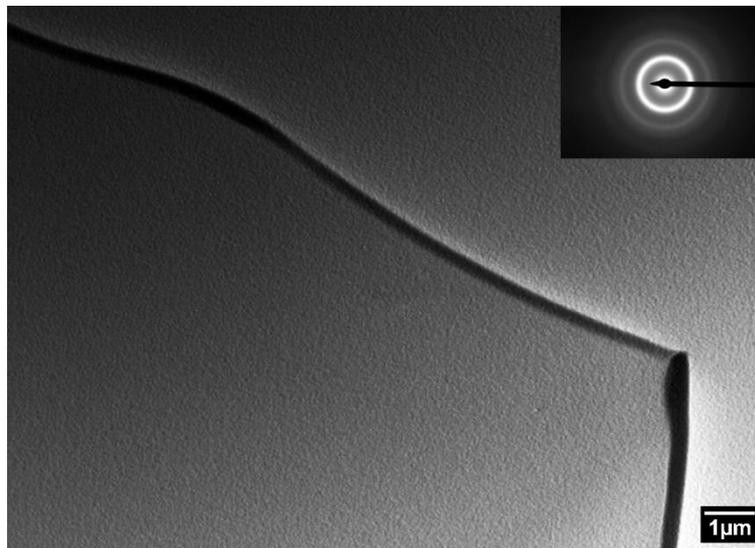


Figura 4.6 - Imagem de TEM em sinal de campo claro (BF) da fita metálica obtida pelo processo de *melt spinning* com o respectivo padrão de difração de elétrons para a liga $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$ (%at.).

A Tabela 4.2 mostra os valores da microdureza Vickers (HV) das ligas estudadas e processadas em molde de cobre ($\phi = 1,0, 3,0$ e $5,0$ mm). Esses valores são elevados quando comparados aos aços rápidos (HSS, < 800) e semelhantes aos resultados encontrados na literaturas para metais vítreos à base de Fe [6, 23, 35]. A relação da microdureza das amostras estudadas na forma de cilindro é diretamente proporcional à quantidade de fases cristalinas em seu interior. Assim, as amostras com maiores diâmetros ($\phi 5,0$ mm) e conseqüentemente sob menor taxa de resfriamento apresentaram os maiores valores de microdureza.

A liga $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$ (%at.) apresentou o maior valor de microdureza (1355 ± 30 HV) entre as ligas estudadas sugerindo que o maior teor de B (26 %at.) favoreceu o aumento da microdureza. A pequena cristalinidade presente na amostra com $\phi 1,0$ mm cooperou com o pequeno aumento da microdureza presente na liga $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$ quando comparada à microdureza das ligas $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ e $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{18}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) que apresentaram a microestrutura totalmente vítrea ($\phi = 1,0$ e $3,0$ mm).

A partir da combinação dos resultados apresentados pelas análises de XRD, SEM, DSC, TEM e pelos resultados de microdureza foi possível concluir que a liga $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{18}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) apresentou a maior GFA entre as ligas estudadas. A Figura 4.5b evidencia a presença de fases cristalinas com microestrutura altamente refinada quando comparada com as outras ligas. Dessa forma, foi verificado que a substituição do Fe por Co pode melhorar a GFA ajustando a relação Fe/Co como apresentado na literatura [23, 34].

As três ligas estudadas nessa tese exibiram propriedades promissoras e diferentes entre si tais como microestrutura, microdureza, diâmetro crítico (ϕ_c) e parâmetros térmicos. Ao selecionar uma liga deve-se otimizar a aplicação em função dessas propriedades, assim, a seleção de materiais se torna o ponto central de diversas áreas que procuram aplicar os resultados obtidos pela ciência dos materiais em aplicação tecnológica.

Assim, as novas ligas $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ e $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{18}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) apresentaram a maior GFA sendo favoráveis para obtenção de *bulk* com estrutura vítrea de até 3 mm de diâmetro. Essas ligas podem ser aplicadas

como revestimentos vítreos produzidos por HVOF ou revestimento a laser devido à alta microdureza e microestrutura demonstradas.

A liga $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$ (%at.) apresentou uma grande faixa de líquido super-resfriado de até 139 K (estado vítreo) e o maior valor de microdureza de 1355 ± 30 HV (amostra de cilindro cristalino, $\varnothing 5,0$ mm), essas características permitem a consolidação a quente de pós atomizados vítreos ou mesmo produzir pequenas peças com espessura inferior a 1,0 mm quando a estrutura totalmente vítrea e o alto valor de microdureza são necessários.

4.2 Fabricação de pós a partir da liga selecionada

As diferentes faixas granulométricas para as duas (02) composições estudadas em função da massa obtida após peneiramento do material atomizado e das placas de *splats* moídas (reprocessamento) são apresentadas na Figura 4.7. Observa-se que em todas as faixas granulométricas há menor quantidade mássica disponível para a liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.), pós atomizados e placas de *splats* moídas, em comparação à outra liga.

Esse resultado é justificado pela menor quantidade efetivamente produzida decorrente da atomização incompleta da carga inicial desse material. Consequentemente, menores quantidades de pós atomizados e *splats* foram produzidos, como observado na Figura 4.7.

O reprocessamento dos pós atomizados por moagem de alta energia ocorre, tipicamente, em faixa granulométrica inferior a $500 \mu\text{m}$ e durante período superior a oito (08) horas resultando em pós com granulometria inferior a $53 \mu\text{m}$, como observado no trabalho de Berger et al. [52] e Koga et al. [54]. Entretanto, o resultado apresentado na Figura 4.7 trata-se da moagem das placas de *splats* (Figura 3.1) durante o período de duas horas e trinta minutos (2h30) produzindo majoritariamente pós com granulometria inferior a $45 \mu\text{m}$ para ambas as composições estudadas.

Destaca-se no atual trabalho a redução no tempo de moagem ao moer as placas de *splats* (Tabela 3.4), essencial ao desenvolvimento tecnológico reduzindo significativamente o tempo necessário para obter os pós moídos de granulometria inferior a $45 \mu\text{m}$ quando comparados aos tempos de moagem

utilizados em outros trabalhos [52, 54]. Outro fator importante é a eficiência que esses parâmetros proporcionaram ao converter ao menos 60% das placas de *splats* em pós finos ($< 45 \mu\text{m}$).

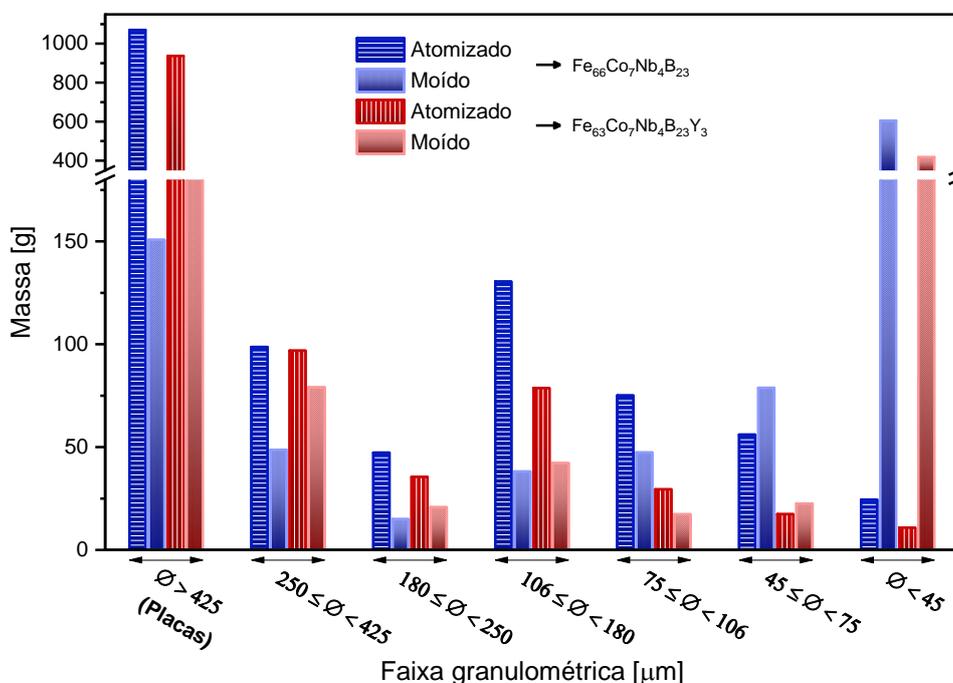


Figura 4.7 - Distribuição mássica em cada faixa granulométrica após peneiramento para os pós atomizados e de placas de *splats* moídas das ligas Fe₆₆Co₇Nb₄B₂₃ e Fe₆₃Co₇Nb₄B₂₃Y₃ (%at.).

Para observar o efeito do elemento ítrio na composição das ligas estudadas os padrões de XRD são apresentados na seguinte ordem: pós atomizados das ligas Fe₆₆Co₇Nb₄B₂₃ (%at., Figura 4.8) e Fe₆₃Co₇Nb₄B₂₃Y₃ (%at., Figura 4.9) e para as placas de *splats* moídas das ligas Fe₆₆Co₇Nb₄B₂₃ (%at., Figura 4.10) e Fe₆₃Co₇Nb₄B₂₃Y₃ (%at., Figura 4.11).

Pode ser observado nos pós com diferentes faixas granulometrias e nas placas de *splats* moídas para as duas (02) composições que os padrões de XRD são semelhantes e apresentam variação nas intensidades dos picos na maioria dos padrões, entretanto, observa-se o surgimento de picos que indicam a presença de fases cristalinas em detrimento de outras.

Essa diferenciação entre os padrões de XRD é decorrente da variação entre composição, faixas granulométricas, processamentos (atomizado ou

placas de *splats* moídas) e da taxa de resfriamento envolvida para cada amostra analisada.

O pico de base ampla e de baixa intensidade localizado em $2\theta = 44^\circ$ pode ser observado em todos os padrões de XRD indicando a presença de estrutura vítrea nas amostras analisadas para ambas as ligas e rotas estudadas nesse tópico. Estão indicadas através dos padrões de XRD apresentados na Figura 4.8 as fases cristalinas (Fe,Co)- α e Fe₂B presentes nos pós atomizados para a composição Fe₆₆Co₇Nb₄B₂₃ (%at.), todavia o padrão de XRD para os pós formados da moagem das placas de *splats* indicaram a presença das fases (Fe,Co)- α , Co₂B, Fe₂₃B₆ e Fe₃B (Figura 4.10).

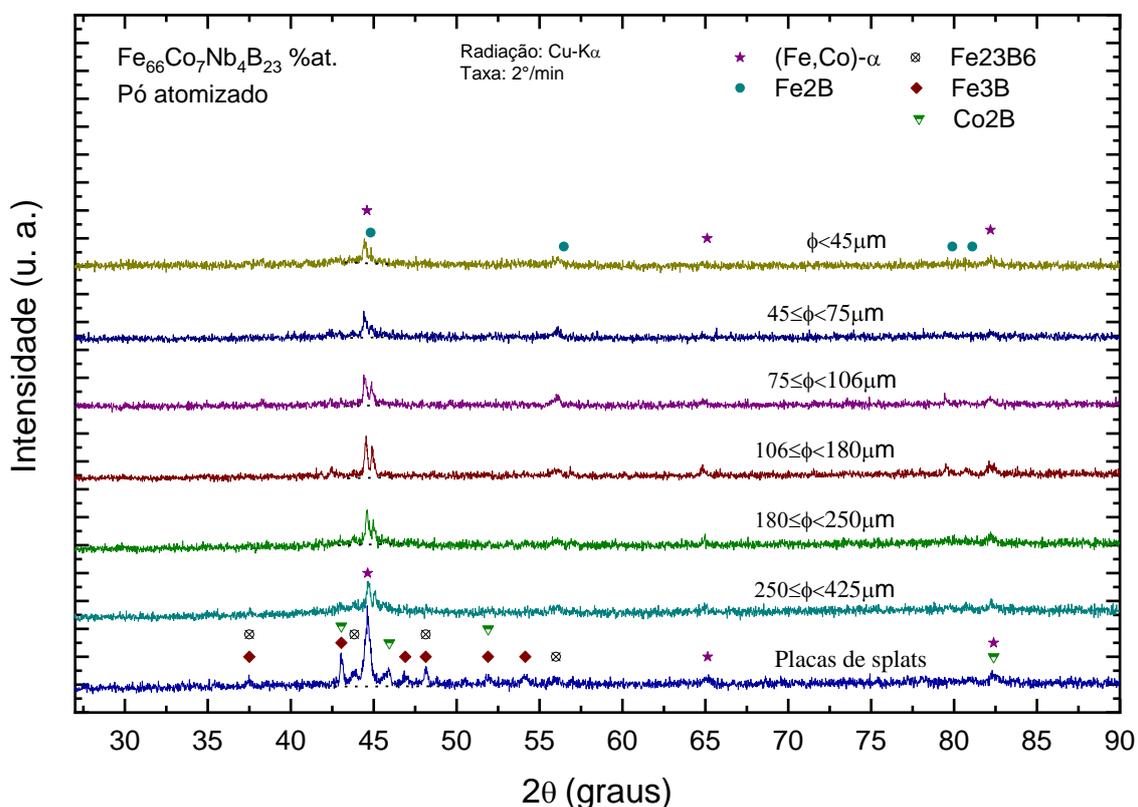


Figura 4.8 - Padrões de XRD dos pós atomizados para diferentes faixas granulométricas e das placas de *splats* formadas durante o processo atomização para a liga Fe₆₆Co₇Nb₄B₂₃ (%at.).

A influência do elemento Ítrio presente na composição é preconizada através dos padrões de XRD (Figura 4.9) ao indicar apenas a presença das fases cristalinas (Fe,Co)- α , Fe₂B e Y₂O₃ nos pós e placa de *splats*, pois dentre

seus possíveis efeitos está a desestabilização das fases cristalinas concorrentes podendo resultar na menor quantidade de fases distintas formadas, tais efeitos desse elemento foram apresentados e discutidos no tópico 4.1 [37, 40].

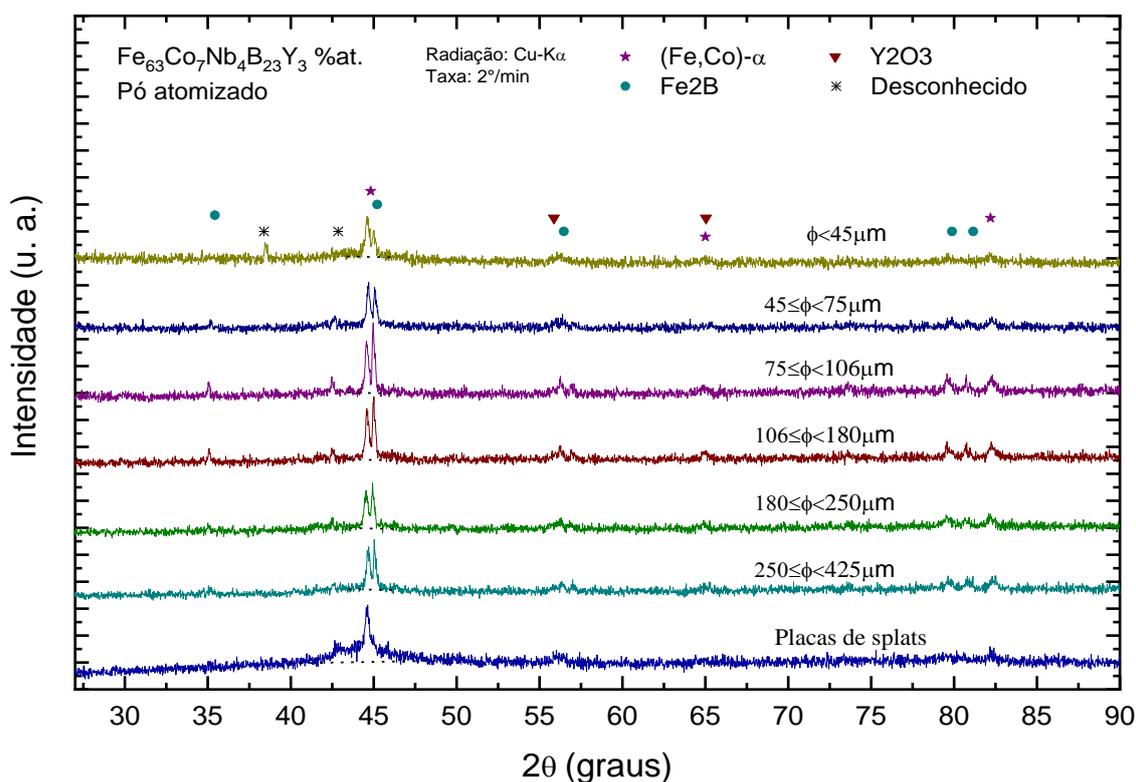


Figura 4.9 - Padrões de XRD dos pós atomizados para diferentes faixas granulométricas e das placas de *splats* formadas durante o processo de atomização para a liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.).

Ao avaliar os materiais de mesma composição comparando os pós atomizados com as placas de *splats* reprocessados se observa a não alteração das fases cristalinas previamente indicadas para os pós atomizados através dos padrões de XRD e a não alteração da intensidade dos picos apresentados (Figura 4.8 X Figura 4.10; Figura 4.9 X Figura 4.11), com exceção das faixas granulométricas inferior a $45 \mu\text{m}$ e entre $250-425 \mu\text{m}$ para a placa de *splats* moída sem ítrio e inferior a $45 \mu\text{m}$ com Ítrio.

Ao avaliar as diferentes composições químicas sob a mesma rota de processamento se observa a alteração das fases cristalinas indicadas através

dos padrões de XRD e o aumento na intensidade dos picos apresentados para a liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at., Figura 4.8 X Figura 4.9; Figura 4.10 X Figura 4.11). Esse comportamento pode ser atribuído ao maior número de partículas cristalinas presente nos pós [42] atomizados e nas placas *splats* moídas para a liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) em comparação à liga sem ítrio.

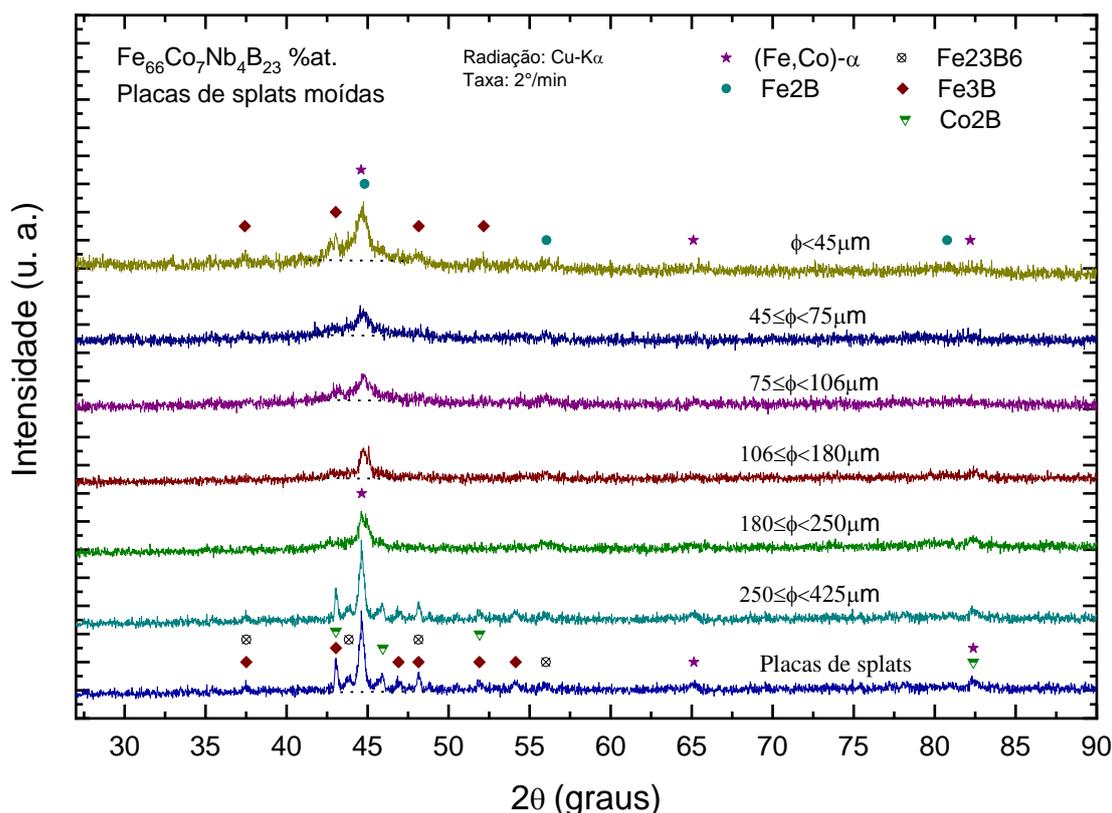


Figura 4.10 – Padrões de XRD dos pós provenientes da moagem de alta energia das placas de *splats* formadas durante o processo de atomização a gás para a liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.).

A extremidade da cunha estudada no tópico 4.1 (Figura 4.1, liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ %at.) apresentou intensidade e a amplitude da base do pico em $2\theta = 44^\circ$ semelhante ao apresentado pelos pós (Figura 4.9) com granulometria inferior a $45\ \mu\text{m}$. Ambos com a mesma composição, assim, a quantidade de fração vítrea nessas amostras seriam semelhantes sugerindo que elas foram submetidas a taxa de resfriamento equivalente [43].

O comportamento de todos os padrões de XRD nesse tópico e a respectiva indicação de fase vítrea concomitante às fases cristalinas estão

coerentes aos encontrados na literatura para as ligas vítreas de composições semelhantes à base de Fe [9, 42, 43].

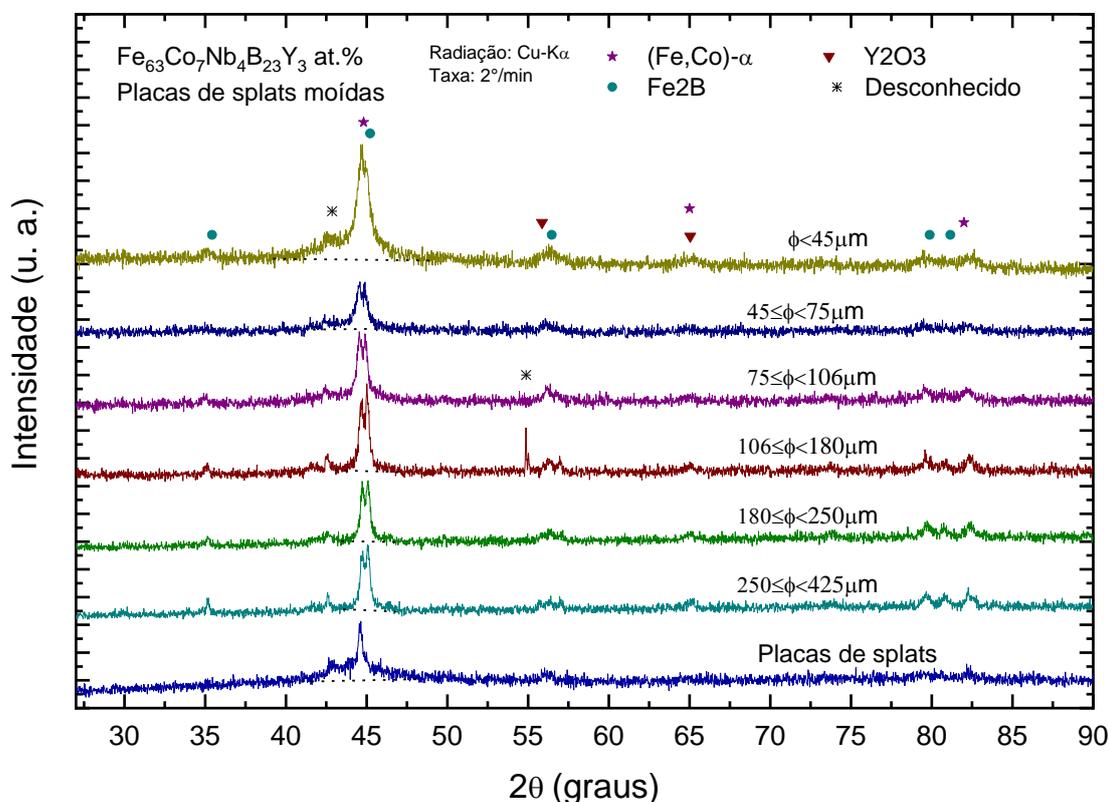


Figura 4.11 - Padrões de XRD dos pós provenientes da moagem de alta energia das placas de *splats* formadas durante o processo de atomização a gás para a liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.).

As curvas de DSC são apresentadas na Figura 4.12 para a liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) e Figura 4.13 para a liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) para os pós atomizados e os pós provenientes da moagem das placas de *splats*. O pico correspondente ao processo de cristalização é observado em ambas as ligas e rotas de processamento para as faixas granulométricas analisadas, exceto para a faixa granulométrica superior a $180 \mu\text{m}$ proveniente da moagem.

Por intermédio das curvas de DSC as temperaturas T_g , T_x , T_i e ΔT_x foram identificadas para os pós atomizados e para os pós provenientes da moagem das placas de *splats*, quando possível, cujos valores foram 815, 840, 1475 e 25 K, respectivamente para a liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) e os valores de 845, 895, 1475 e 50 K para a liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.). O aumento nos valores de T_g

e ΔT_x foi resultado da adição do elemento ítrio na composição que favoreceu a estabilização da região de líquido super-resfriado [4]. O outro efeito desse elemento seria a redução no valor da T_I , mas esse efeito não se confirmou para essa composição como sugerido no tópico 2.1 [40].

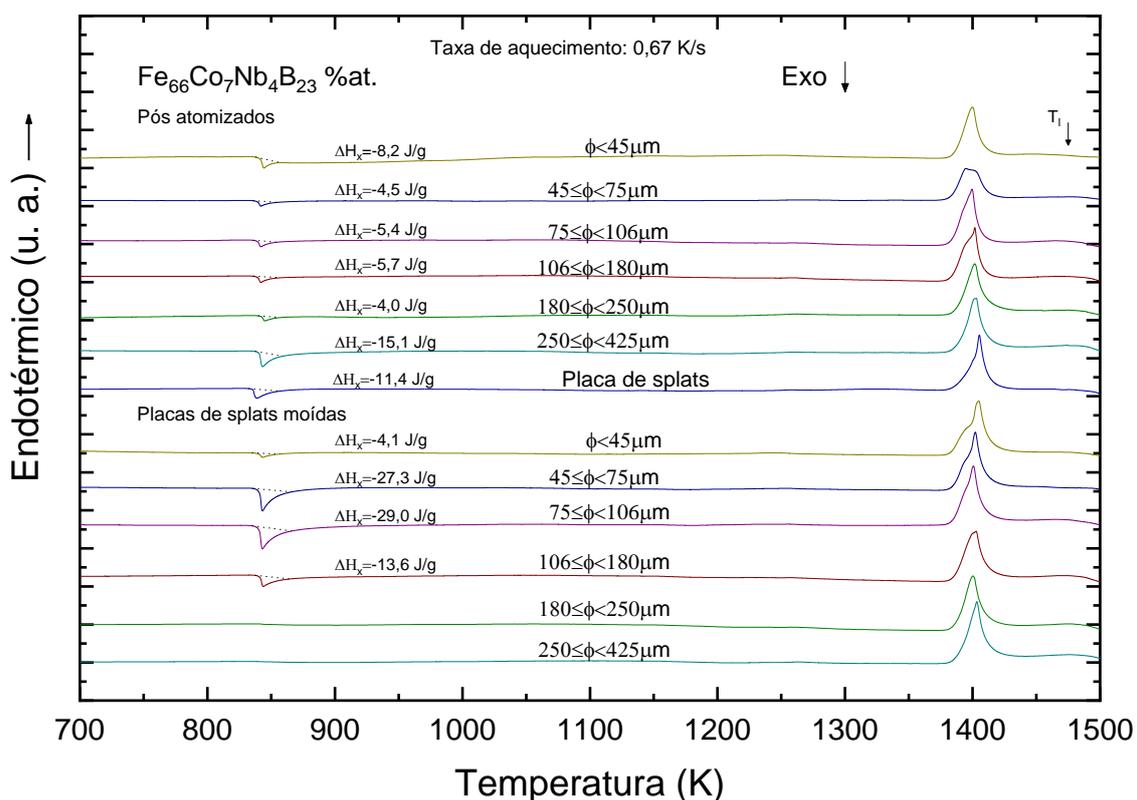


Figura 4.12 – Curvas de DSC da liga $Fe_{66}Co_7Nb_4B_{23}$ (%at.) dos pós atomizados e das placas de splats moídas separadas por diferentes faixas granulométricas, como referência, a curva de DSC da placa de splats antes da moagem é apresentada. A taxa de aquecimento selecionada para todos os ensaios foi de 0,67 K/s.

Os valores da variação da entalpia de cristalização (ΔH_x) para cada faixa granulométrica, quando presente, estão indicados na própria figura junto a cada curva de DSC. Para o processo de atomização a gás, os maiores valores em módulo da ΔH_x ocorrem nas faixas granulométricas menores indicando maior percentual de fase vítrea nessas faixas, sendo que esses valores em módulo diminuem com o aumento da granulometria dos pós por causa da redução gradativa na taxa de resfriamento em função do aumento da

granulometria. Assim, ao aumentar a granulometria desses pós o efeito é inverso reduzindo a fração vítrea contida nesses pós justificando a diminuição no valor em módulo da ΔH_x , como observado por Afonso et al. [42, 43].

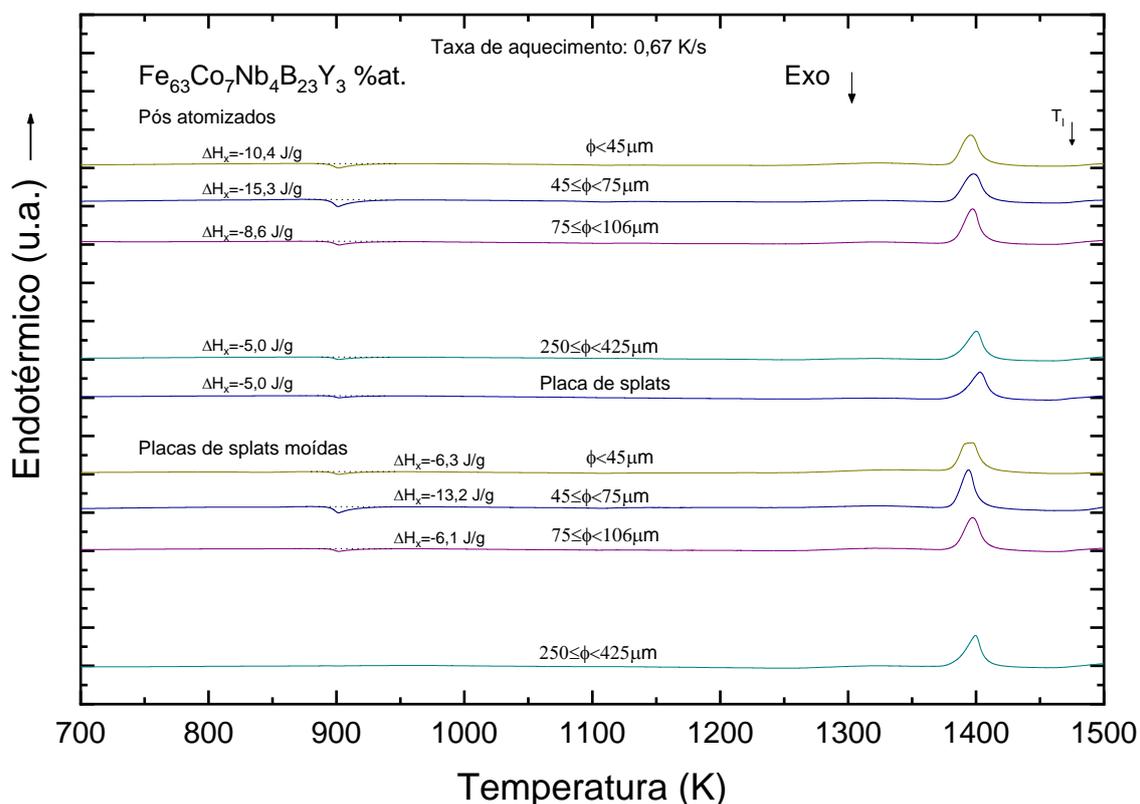


Figura 4.13 - Curvas de DSC da liga $Fe_{63}Co_7Nb_4B_{23}Y_3$ (%at.) dos pós atomizados e das placas de splats moídas separadas por diferentes faixas granulométricas, como referência, a curva de DSC da placa de splats antes da moagem é apresentada. A taxa de aquecimento selecionada para todos os ensaios foi de 0,67 K/s.

Entretanto, o comportamento acima descrito não foi percebido no processo de atomização a gás para as ligas avaliadas neste trabalho, como observado na Figura 4.12 e Figura 4.13, sendo que os maiores valores em módulos da ΔH_x foram encontrados em pós com granulometrias superiores a $45 \mu m$. Por outro lado, nas placas de *splats* moídas foram observadas para as faixas granulométricas intermediárias o aumento no valor em módulo da ΔH_x após o reprocessamento em ambas as composições indicando maior fração vítrea nessas faixas.

Admitindo que o cilindro de diâmetro de 1,0 mm e composição $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.), estudado anteriormente como referência de material com estrutura 100% vítrea, foi possível estimar a fração relativa dessa estrutura presente nos pós atomizados a gás e nas placas de splats moídas de mesma composição, Figura 4.14.

As curvas de DSC e a fração relativa de fase vítrea para esses pós corroboram os respectivos padrões de XRD que indicaram a presença de diferentes fases cristalinas. Para condições semelhantes, a fração vítrea estimada neste trabalho para os pós atomizados a gás é menor em comparação ao reportado por Afonso et al. em [43] para a liga $\text{Fe}_{63}\text{Nb}_{10}\text{Al}_4\text{Si}_3\text{B}_{20}$ (%at.).

De acordo com a estimativa citada, as diferentes fases, vítreas ou cristalinas, poderão estar contidas na mesma partícula de pó atomizada (15-20 % de fase vítrea, aproximadamente) ou em partículas diferentes (15-20 % dos pós poderão ser totalmente vítreos), segundo essa mesma estimativa os valores referentes às placas de *splats* moídas foram ligeiramente menores, Figura 4.14.

A menor fração relativa vítrea para a liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) sugere que a rota de processamento, os parâmetros utilizados ou a composição da liga não foram otimizados para favorecer a formação e estabilização da fase vítrea, sendo necessárias outras análises para confirmação dessa hipótese.

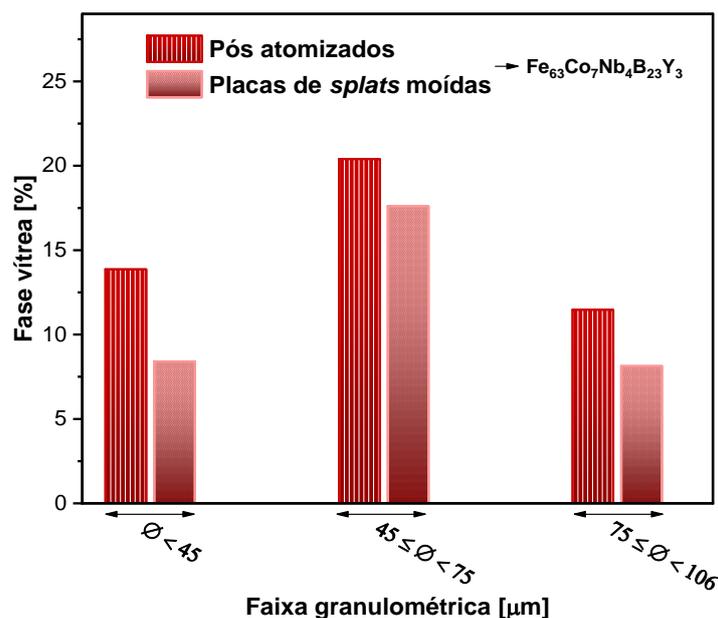


Figura 4.14 - Porcentagem relativa da fase vítrea [%] dos pós atomizados e das placas de *splats* moídas em relação ao cilindro vítreo ($\varnothing 1,0$ mm) da liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.).

Assim, as imagens de SEM se somam as análises já realizadas a fim de compreender a inter-relação entre rota de processamento, parâmetros utilizados e composição química da liga. Primeiramente, são apresentadas as imagens de SEM no modo BSE em duas (02) diferentes magnificações para os pós atomizados e para os pós provenientes da moagem das placas de *splats* da liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) em todas as faixas granulométricas. Em seguida são apresentadas as imagens de SEM nas mesmas condições anteriormente descritas para as três (03) menores faixas granulométricas da liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.).

A morfologia e a microestrutura dos pós atomizados a gás da liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) são apresentadas na Figura 4.15 para as menores faixas granulométricas e na Figura 4.16 para as maiores faixas. Em ambas as figuras se observa o formato esférico dos pós, típico para esse processo, com aspecto superficial liso ou rugoso, indicando a estrutura vítrea ou cristalina, respectivamente como já observado anteriormente por diferentes pesquisadores [42, 52, 54].

Dentro da faixa granulométrica inferior a 45 μm ($\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ %at.) se observou pós distintos com aspectos superficiais lisos ou rugosos, sendo que as menores partículas dessa faixa são lisas, provavelmente vítreas. Nessa mesma figura (A2) se observou a microestrutura dendrítica e refinada, tipicamente cristalina, na partícula.

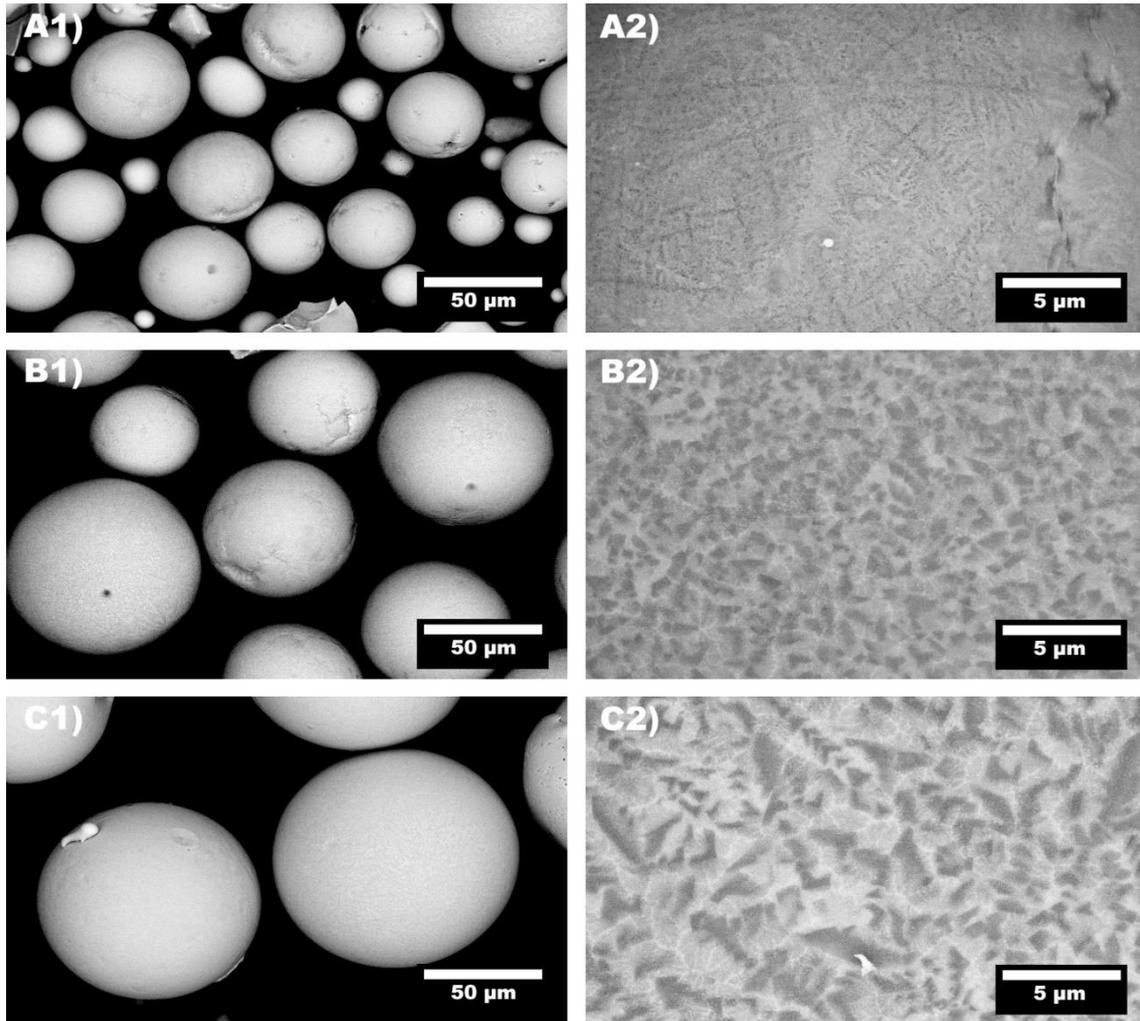


Figura 4.15 - Imagens de SEM em BSE em diferentes magnificações dos pós separados por faixas granulométricas da liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) atomizada. A) $\varnothing < 45 \mu\text{m}$, B) $45 \leq \varnothing < 75 \mu\text{m}$ e C) $75 \leq \varnothing < 106 \mu\text{m}$.

O crescimento da microestrutura apresentou uma relação diretamente proporcional ao aumento da faixa granulométrica, assim, com o aumento do tamanho da partícula a taxa de resfriamento envolvida nesse processo diminuiu

contribuindo para o crescimento do grão na microestrutura e alterando a morfologia inicialmente dendrítica para granular como observado na Figura 4.15 (A2, B2 e C2).

Entretanto, o comportamento inverso ocorreu nas faixas granulométricas maiores, pois o refinamento da microestrutura é maior em função do aumento da partícula, Figura 4.16 (A2, B2 e C2).

Na Figura 4.16 (C1) se observou a presença de *splats*, pequenas partículas esféricas (satélites) unidas as grandes, partículas esféricas compatíveis com a faixa granulométrica analisada, e pequenas partículas esféricas aglomeradas entre si. Ainda nessa figura, a presença da grande quantidade de *splats* cuja superfície se mostrou lisa (vítrea) explica o maior valor de ΔH_x entre os pós atomizados da liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.), Figura 4.12.

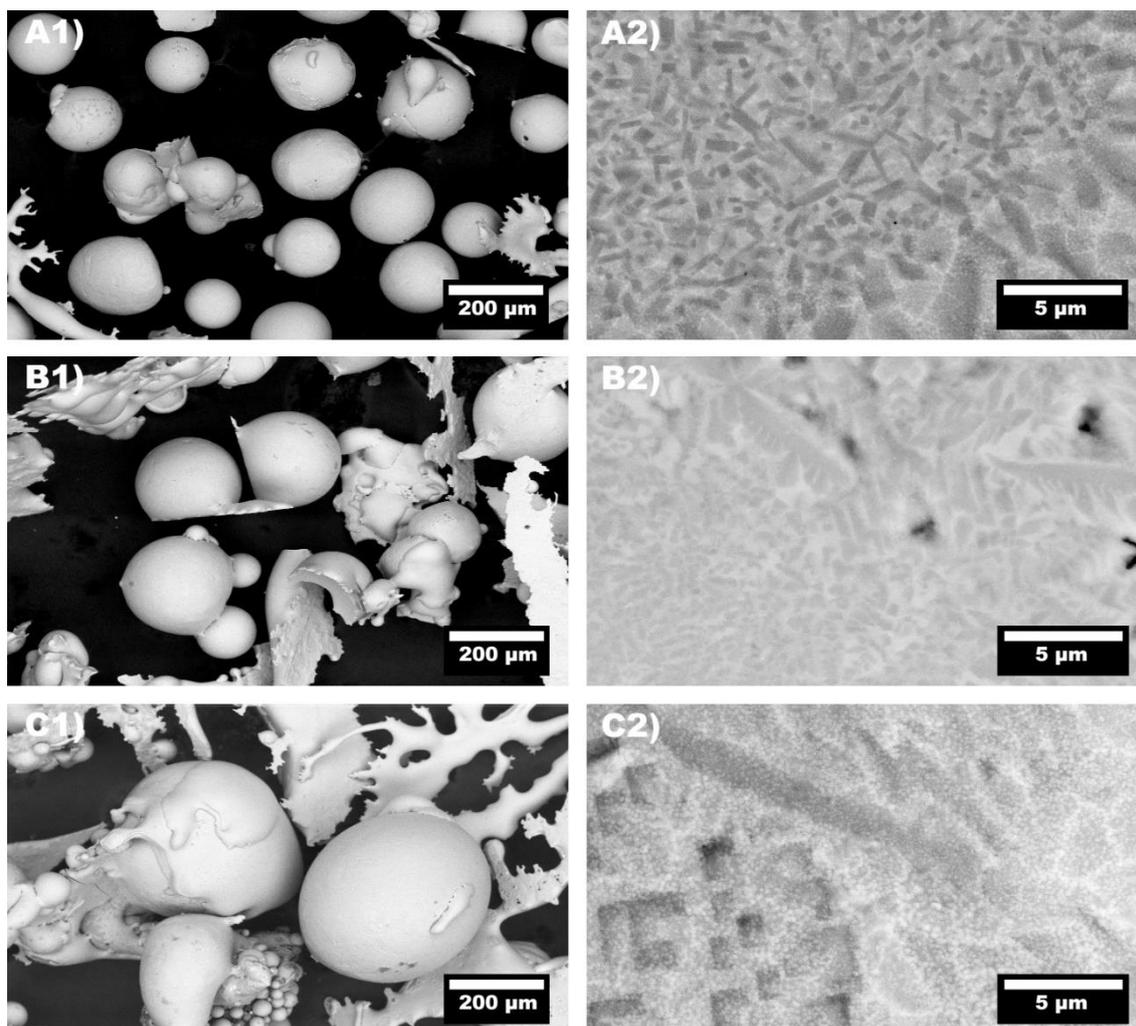


Figura 4.16 - Imagens de SEM em BSE em diferentes magnificações dos pós separadas por faixas granulométricas da liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) atomizada. A) $106 \leq \varnothing < 180 \mu\text{m}$, B) $180 \leq \varnothing < 250 \mu\text{m}$ e C) $250 \leq \varnothing < 425 \mu\text{m}$.

Através da análise qualitativa sobre as Figura 4.15 e 4.16 se inferiu que a quantidade de partículas com superfícies lisas presentes na faixa entre 250 - 450 μm é maior do que na faixa inferior a 45 μm . A grande quantidade de splats de superfície lisa presente na faixa entre 250 - 450 μm que corroborou com a maior fração relativa vítrea indicada através das curvas de DSC para essa faixa.

A morfologia e a microestrutura das placas de *splats* moídas para a liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) são apresentadas na Figura 4.17 para as menores faixas granulométricas e na Figura 4.18 para as maiores faixas. Para essa

composição, em todas as partículas foram observadas a geometria irregular e a presença de partículas menores unidas às maiores (satélites). Essas características são consequências do processo de moagem de alta energia, como reportado por Suryanarayana (2001) [53].

Essas figuras não evidenciaram a diferença entre a microestrutura vítrea e cristalina (lisa ou rugosa), assim a microestrutura apresentada na Figura 4.17 (A2-C2) e na Figura 4.18 (A2-C2) não permitem confirmar a variação da fração da fase vítrea indicada pelos padrões de XRD (Figura 4.8 X Figura 4.10). As imagens da microestrutura dessas partículas não esclareceram a total ausência da fase vítrea indicada pela curva de DSC (Figura 4.12), após a etapa de reprocessamento da faixa granulométrica entre 180-250 μm .

O significativo aumento em módulo da ΔH_x observado nas faixas granulométricas intermediárias (45-180 μm) após o reprocessamento não pôde ser explicado pelas imagens de SEM. Entretanto, esse aumento pode ser explicado pela transformação, durante a moagem, de fase cristalina pré-existente em fase vítrea.

Esse fenômeno ocorreria através do acúmulo de defeitos estruturais presentes na fase cristalina (por exemplo, discordâncias ou vacâncias), proporcionando o aumento da energia livre para valor superior ao da fase vítrea favorecendo sua nucleação [53].

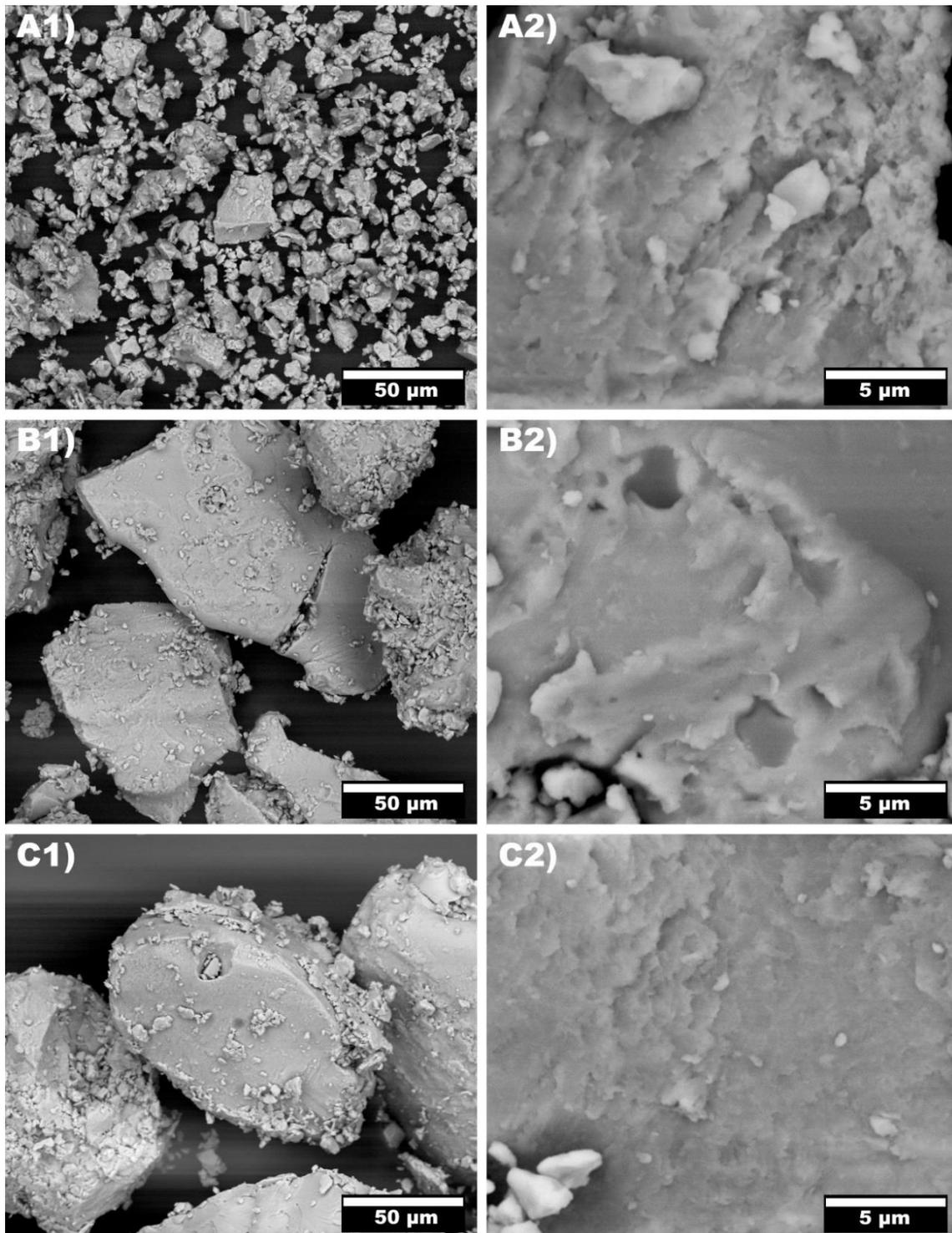


Figura 4.17 - Imagens de SEM em BSE em diferentes magnificações das placas de *splats* moídas separadas por faixas granulométricas para a liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.). A) $\text{Ø} < 45 \mu\text{m}$, B) $45 \leq \text{Ø} < 75 \mu\text{m}$ e C) $75 \leq \text{Ø} < 106 \mu\text{m}$.

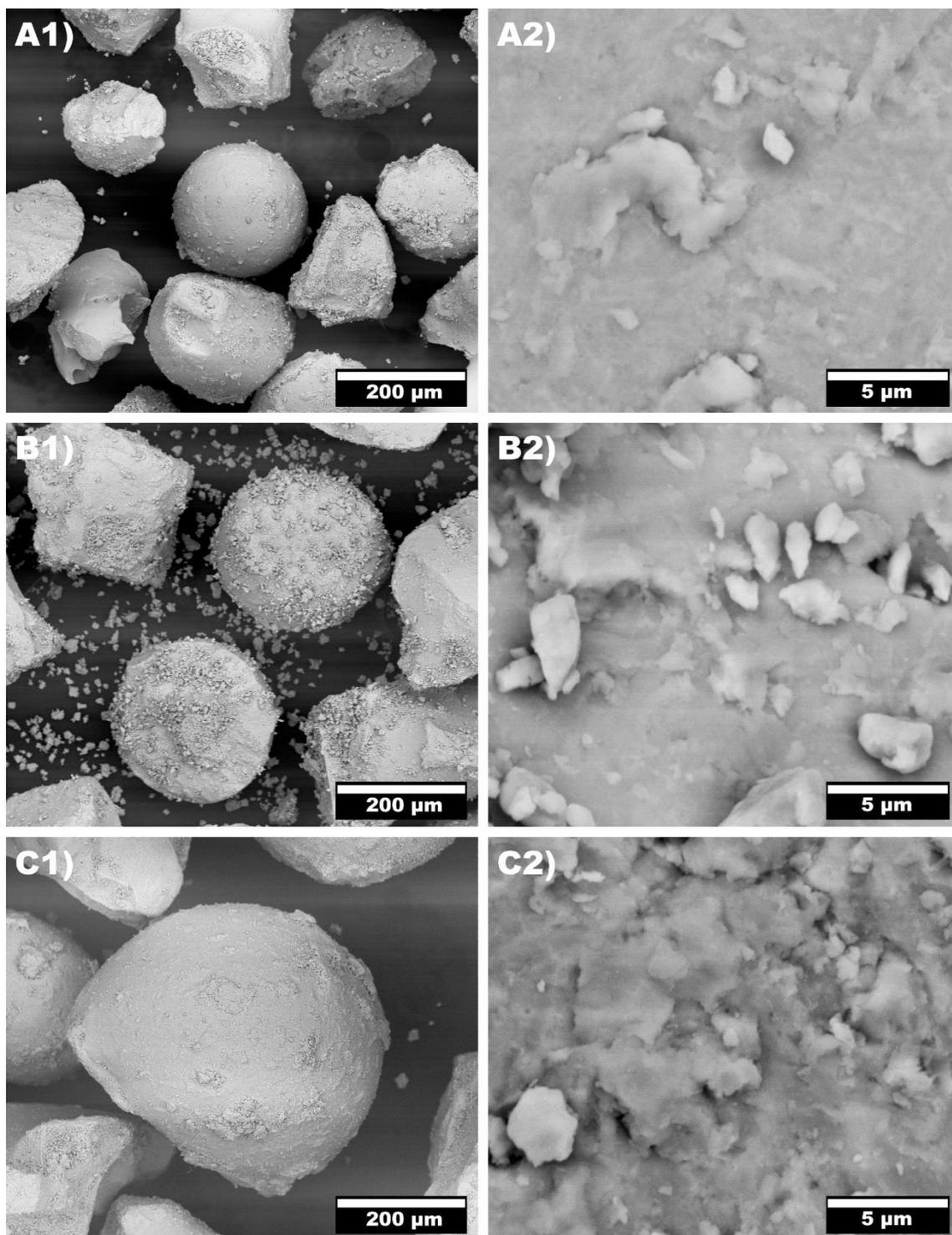


Figura 4.18 - Imagens de SEM em BSE em diferentes magnificações das placas de *splats* moídas separadas por faixas granulométricas para a liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.). A) $106 \leq \varnothing < 180 \mu\text{m}$, B) $180 \leq \varnothing < 250 \mu\text{m}$ e C) $250 \leq \varnothing < 425 \mu\text{m}$.

A morfologia e a microestrutura dos pós atomizados a gás da liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) são apresentadas na Figura 4.19 e das placas de *splats* moídas na Figura 4.20. A morfologia observada nos pós atomizados foi esférica com pequenas partículas irregulares, tal morfologia se diferencia quando comparada à faixa granulométrica equivalente ($< 106 \mu\text{m}$) da liga sem ítrio. Entretanto, a morfologia das placas reprocessada foi totalmente irregular, semelhandando-se ao resultado anteriormente apresentado para a liga sem ítrio.

A superfície rugosa foi encontrada predominante nas partículas esféricas e a superfície lisa nas partículas irregulares (*splats*) para a liga atomizada (com ítrio). Através da análise qualitativa na Figura 4.19 (A1, B1 e C1), a quantidade de partículas lisas observada em cada faixa granulométrica é coerente aos valores estimados anteriormente (Figura 4.14) confirmando a presença de maior porcentagem relativa da fração vítrea para a faixa granulométrica entre 45-75 μm .

Os pós atomizados da liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) apresentaram a microestrutura predominantemente cristalina, sendo que a faixa granulométrica inferior a 75 μm apresentou microestrutura menos refinada que a faixa entre 75-106 μm (Figura 4.19), esse comportamento, onde partículas maiores apresentaram microestrutura mais refinadas em comparação às partículas menores foi observado anteriormente (Figura 4.16, C2 X Figura 4.15, B2).

Esse comportamento é contrário à expectativa de que partículas maiores apresentariam microestrutura mais grosseiras por serem submetidas a taxas de resfriamento menores dada uma mesma condição. Esse resultado indica que essas partículas foram submetidas a uma taxa de resfriamento maior o que justificaria a microestrutura mais refinada, mas não foi possível comprovar essa teoria nesse trabalho. O elemento ítrio se mostrou desfavorável ao refinamento da microestrutura como observado entre as diferentes composições e mesma faixa granulométrica (Figura 4.15 X Figura 4.19).

A morfologia encontrada para os pós atomizados e para as placas reprocessadas por moagem de alta energia neste trabalho corrobora os resultados encontrados por Berger et al. [52] e Koga et al. [54] que

reprocessaram os pós atomizados por moagem de alta energia para ajustar a granulometria ao processo de HVOF.

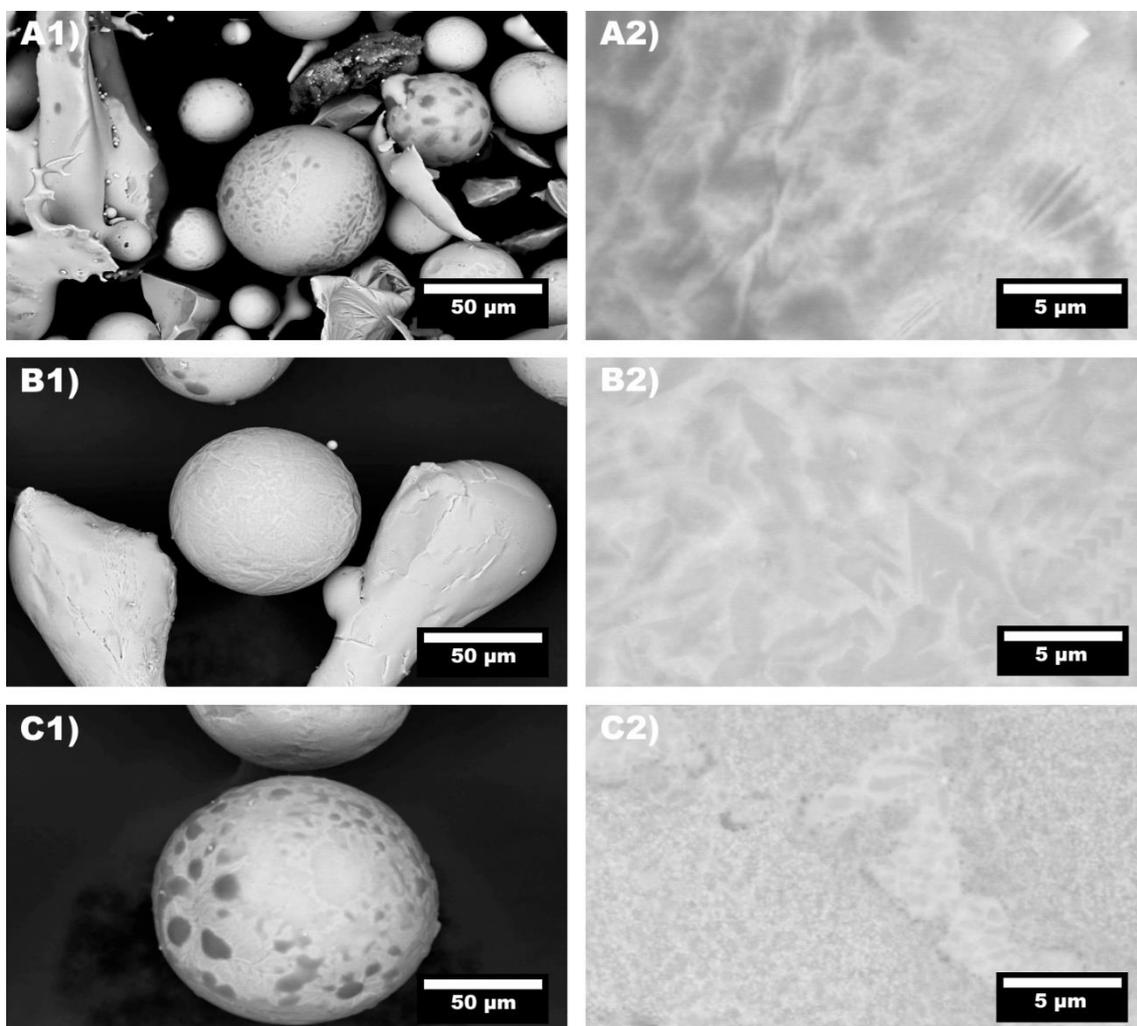


Figura 4.19 - Imagens de SEM em BSE sob diferentes aumentos dos pós separados por faixas granulométricas da liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) atomizada. A) $\varnothing < 45 \mu\text{m}$, B) $45 \leq \varnothing < 75 \mu\text{m}$ e C) $75 \leq \varnothing < 106 \mu\text{m}$.

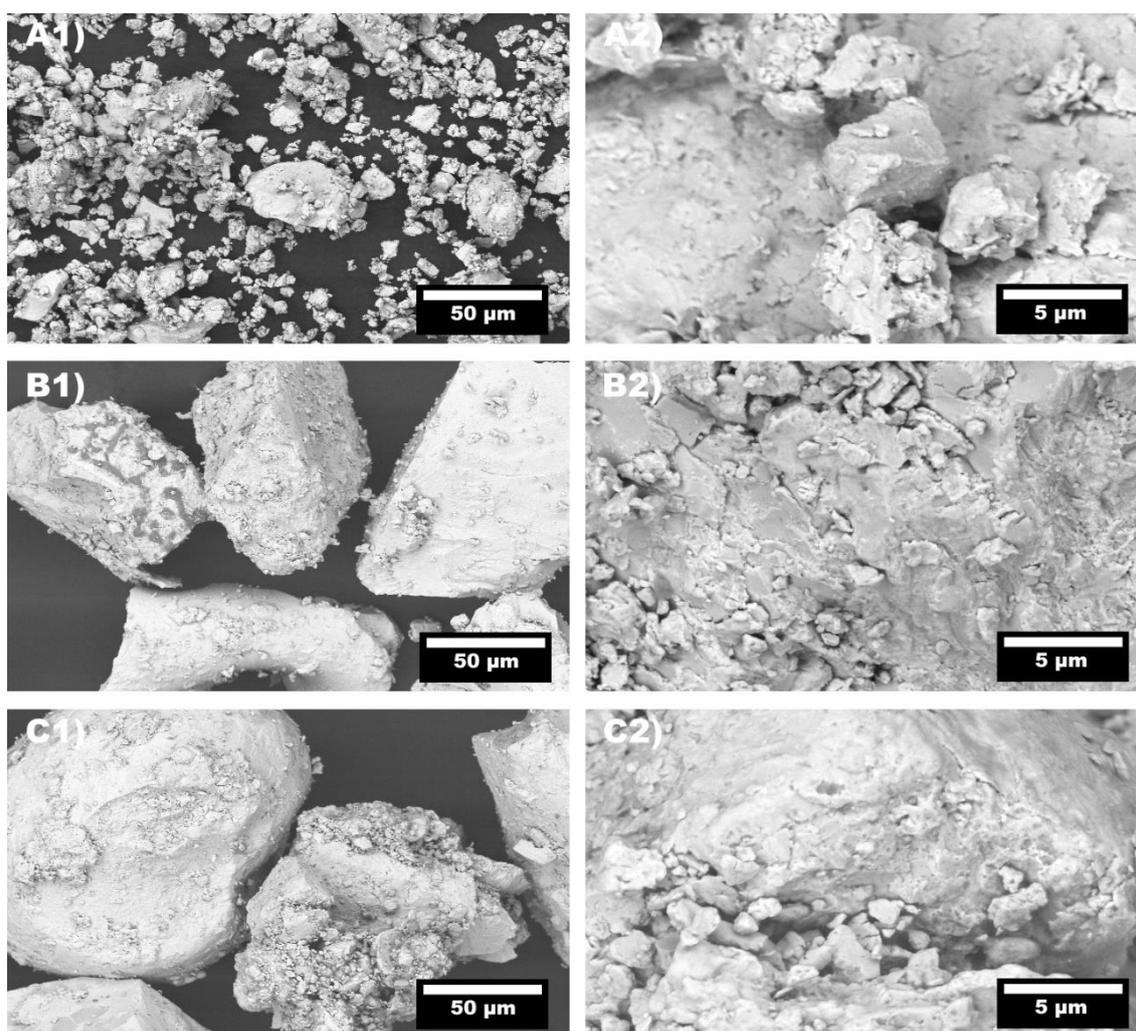


Figura 4.20 - Imagens de SEM em BSE em diferentes aumentos dos pós separados por faixas granulométricas da liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) moída. A) $\varnothing < 45 \mu\text{m}$, B) $45 \leq \varnothing < 75 \mu\text{m}$ e C) $75 \leq \varnothing < 106 \mu\text{m}$.

As imagens de SEM no modo BSE da secção transversal dos pós atomizados são apresentadas na Figura 4.21 e para as placas de splats moídas na Figura 4.22, para ambas as ligas. Microestrutura cristalina altamente refinada foi observada nos pós atomizados e nas placas de splats moídas em ambas as composições.

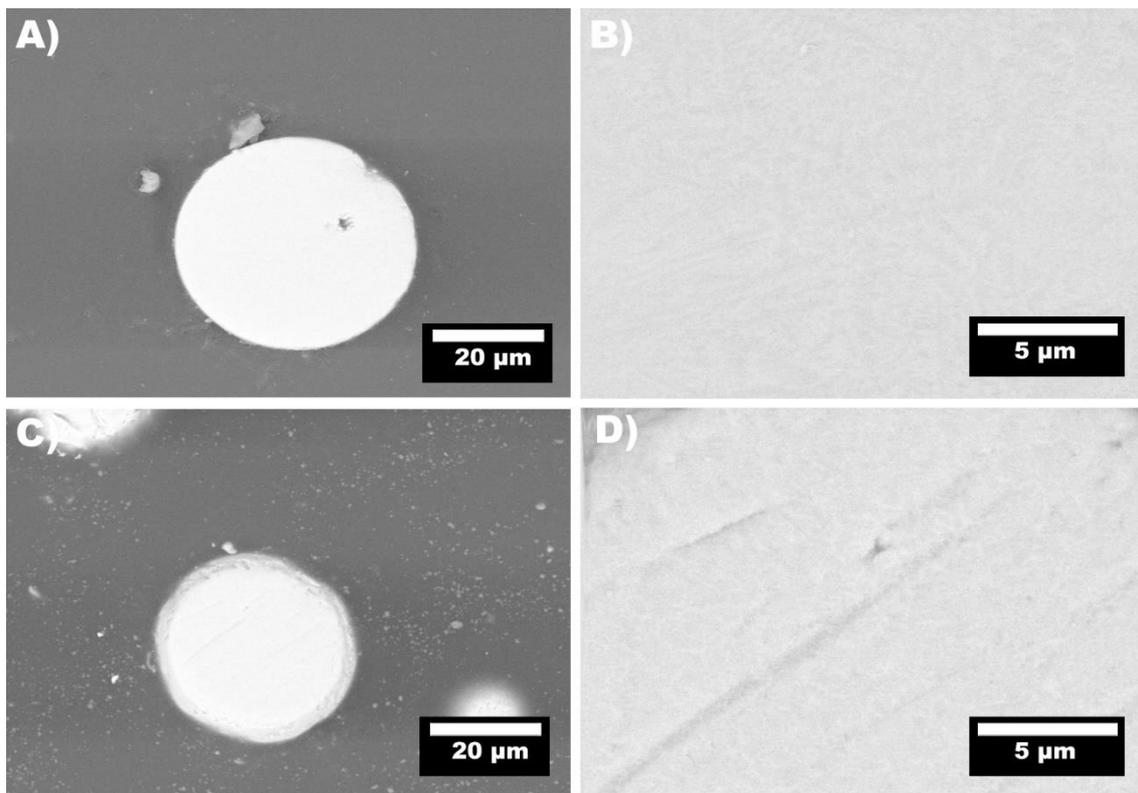


Figura 4.21 - Imagens de SEM em BSE da secção transversal do pó atomizado com granulometria inferior a 45 μm em diferentes aumentos. A) e B) Liga Fe₆₆Co₇Nb₄B₂₃ (%at.). C) e D) Liga Fe₆₃Co₇Nb₄B₂₃Y₃ (%at.).

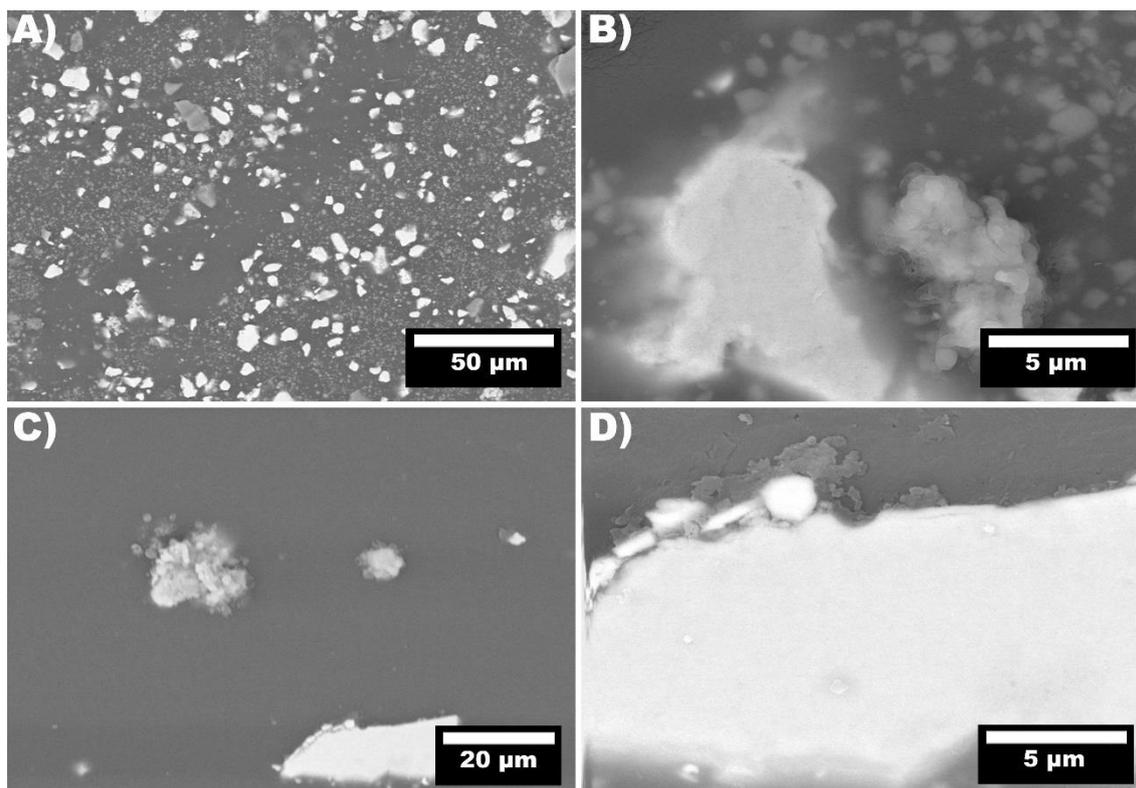


Figura 4.22 - Imagens de SEM em BSE da secção transversal das placas de *splats* moídas com granulometria inferior a 45 μm em diferentes aumentos. A) e B) Liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.). C) e D) Liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.).

4.3 Laser cladding

Os parâmetros de processamento a laser dos revestimentos foram apresentados na Tabela 3.5. O revestimento A é formado pela liga sem ítrio e o revestimento B é formado pela liga com ítrio, ambos revestimentos foram submetidos pelos mesmos parâmetros de processo a laser.

O revestimento C e D são formados pela liga com ítrio sendo submetido ao processo de refusão superficial e pela adição da segunda camada de revestimento, respectivamente.

Os padrões de XRD dos revestimentos produzidos por *laser cladding* são apresentados na Figura 4.23 juntamente com os padrões de XRD das placas de *splats* moídas e as fases identificadas. Ao traçar essas curvas na mesma figura sob a mesma escala, os picos de alta intensidade dos

revestimentos tornaram os picos de menor intensidade dos pós imperceptíveis podendo ser observados em detalhe na Figura 4.10 e Figura 4.11.

Para a mesma composição, os padrões de XRD dos revestimentos não apresentam o mesmo comportamento da extremidade da cunha processada em molde cobre (Figura 4.1). Dificuldade semelhante foi enfrentada por Basu et. al. [69] em obter estrutura vítrea no revestimento a partir de material com alta GFA. A ausência de pico de base ampla e de baixa intensidade indicam a presença de fases cristalinas nos revestimentos cujas fases identificadas foram (Fe,Co)- α , Fe₂B e Fe₃B. As fases identificadas nos revestimentos foram as mesmas encontradas nos pós e coerentes às encontradas na literatura para as ligas vítreas de composições semelhantes à base de Fe [55, 73, 75, 84].

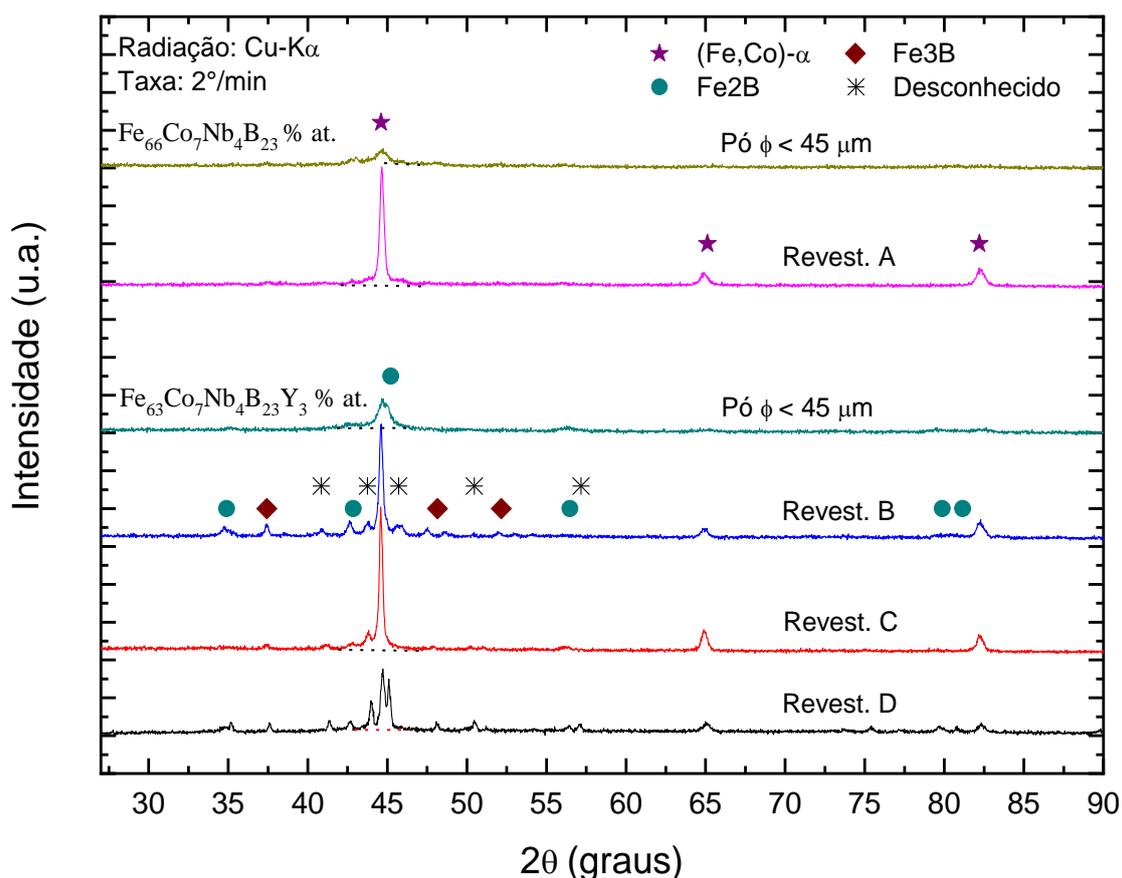


Figura 4.23 - Padrões de XRD da matéria-prima em forma de pós provenientes da moagem de alta energia das placas de *splats* e dos diferentes revestimentos A, B, C e D processados por *laser cladding*.

O padrão de XRD do Revestimento C (refusão) sugere para a liga estudada que o processo de refusão com menor aporte térmico favoreceu o processo de cristalização, pois os picos de menor intensidade existentes no padrão de XRD do Revestimento B foram suprimidos ou reduzidos e o pico localizado em $2\theta = 44^\circ$ ficou mais intenso. Por outro lado, o padrão de XRD do Revestimento D (duas camadas) sugere que o processo de revestimento com múltiplas camadas e menor aporte térmico tende a formar a estrutura vítrea, em razão da redução na intensidade do pico e o alargamento da sua base.

A imagem superficial e centralizada de cada revestimento após o processo de *laser cladding* é apresentada na Figura 4.24, claramente se observa a direção vertical de varredura do feixe laser e a diferença no aspecto da rugosidade superficial.

Esses revestimentos apresentaram mínima coesão com o substrato não se desprendendo com o manuseio e preparação das amostras para as diferentes análises, além de não apresentaram trincas superficiais, respingos e sinais de oxidação superficial.

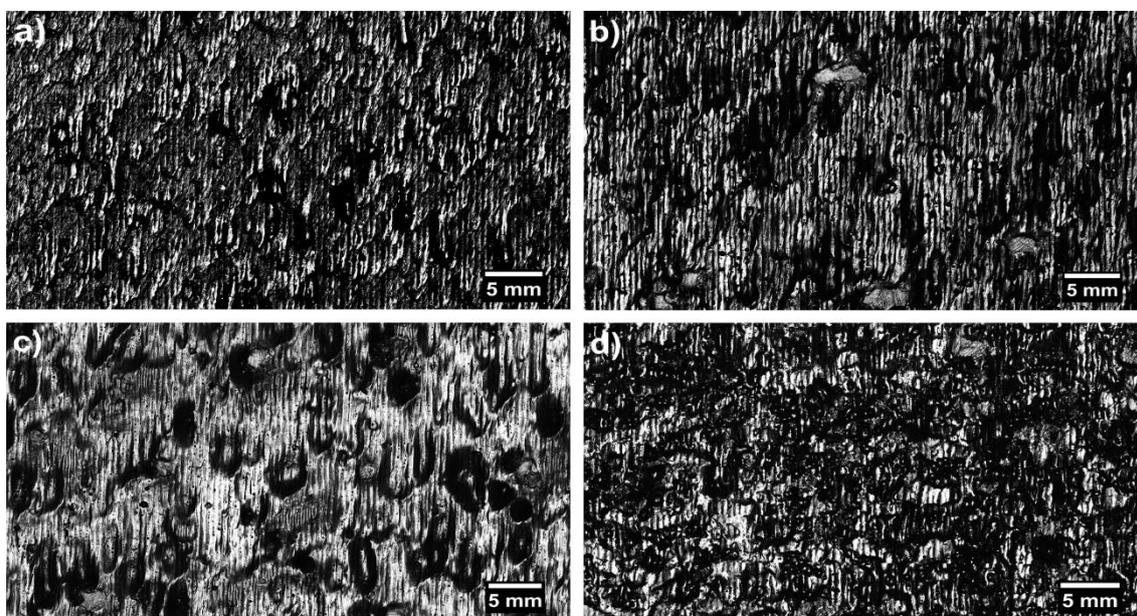


Figura 4.24 - Imagens por microscopia confocal das superfícies obtidas dos revestimentos produzidos por *laser cladding* com os pós provenientes da moagem das placas de *splats* moídas e pré-depositados sobre substrato SAE 1020. a) Revest. A, b) Revest. B, c) Revest. C e d) Revest. D.

Na Figura 4.25 são apresentados os valores da rugosidade média (R_a), desvio médio quadrático (R_q), altura máxima do pico mais elevado (R_p), máxima profundidade do vale mais profundo (R_v) e profundidade total da rugosidade ($R_t=R_p+R_v$) dos revestimentos quantificando a rugosidade observada em cada revestimento na figura anterior. Essas medidas foram realizadas diretamente no microscópio confocal.

A diferença nos valores medidos de rugosidade entre o Revest. A e B pode ser atribuída a diferença de viscosidade observada, mas não medida entre as duas ligas. A menor rugosidade do Revest. D seja proveniente da majoritária acomodação da 2ª camada de revestimento na região de vale da 1ª camada. Assim, a 2ª camada antes da sua solidificação preenche os espaços de vale formado durante a solidificação da 1ª camada.

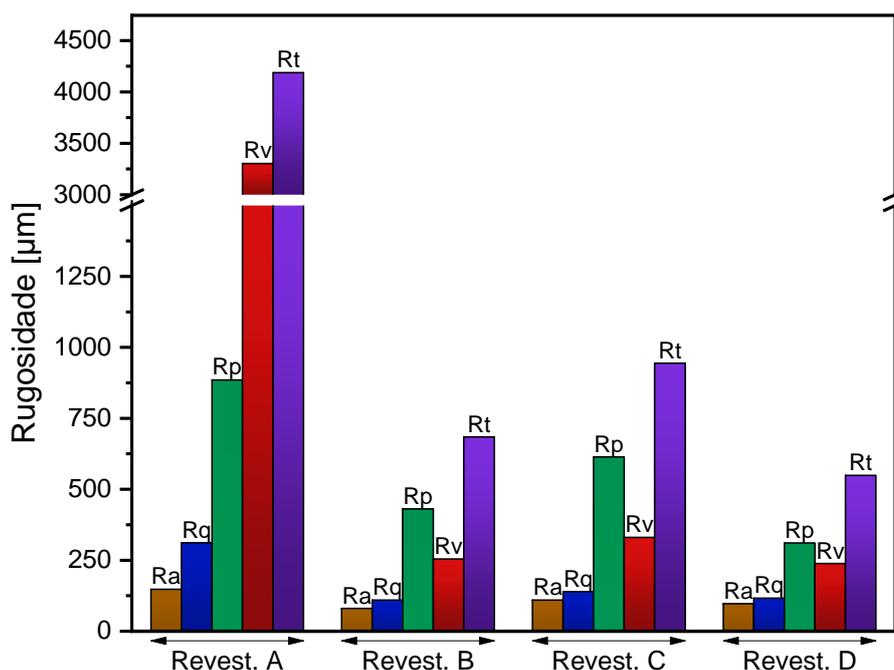


Figura 4.25 - Principais parâmetros de rugosidade para cada revestimento processado por laser sendo a rugosidade média (R_a), desvio médio quadrático (R_q), altura máxima do pico mais elevado (R_p), máxima profundidade do vale mais profundo (R_v) e profundidade total da rugosidade (R_t).

A Figura 4.26 mostra a taxa específica de desgaste (κ) calculada através da equação 3.1 e a quantidade de massa perdida obtidas após o ensaio de

desgaste de pino sobre disco dos revestimentos compostos pelas ligas $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (Revest. A) e $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (Revest. B, C e D) sobre o substrato de aço SAE 1020.

Ambos os materiais apresentaram alta resistência ao desgaste e baixa perda de massa quando comparados ao substrato de aço utilizado e em relação aos resultados de outros autores, como pode ser observado na Tabela 4.3.

Ao comparar a taxa específica de desgaste entre as liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (Revest. A) e $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (Revest. B) que foram processadas sob os mesmos parâmetros de *laser cladding*, nota-se claramente que a adição do elemento ítrio não favoreceu essa propriedade, aumentando-a em até uma ordem de grandeza.

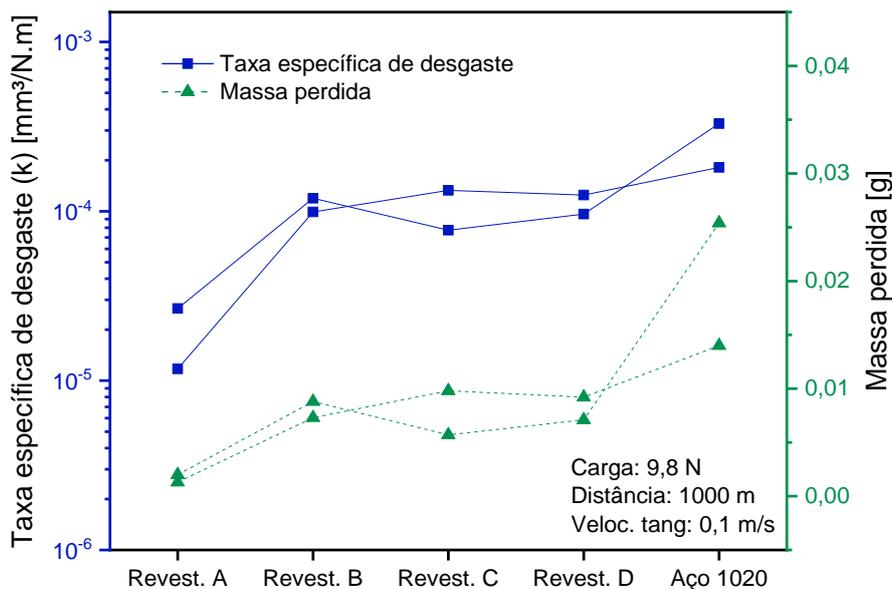


Figura 4.26 - Taxa específica de desgaste e a massa perdida após o ensaio de desgaste de pino sobre disco para os diferentes revestimentos (A, B, C e D) e substrato processados por laser.

Por outro lado, para a mesma composição química e alterando apenas os parâmetros utilizados durante o processo de *laser cladding* não se observou uma clara influência sobre a taxa específica de desgaste. O processo de refusão com menor aporte térmico sobre a camada já depositada ocasionou uma discreta redução nessa propriedade, entretanto o acréscimo da segunda

camada de revestimento teve um comportamento oposto ocasionando um ligeiro aumento.

Esses resultados ($K_{\text{Revest. A}} < K_{\text{Revest. C}} < K_{\text{Revest. B}} < K_{\text{Revest. D}}$) estão intimamente ligados à microestrutura e às fases formadas em cada revestimento em função da composição química e da taxa de resfriamento envolvida no processo de *laser cladding*. Entre os revestimentos analisados, foi observado que o melhor resultado para a propriedade da taxa específica de desgaste ocorreu no revestimento que apenas a fase (Fe,Co)- α foi identificada, sendo que, foi notada a deterioração dessa propriedade com o surgimento gradual das fases de boretos entre os diferentes revestimentos (Figura 4.23).

Assim, esses resultados não estão de acordo com o proposto por Basu et al. que propuseram o equilíbrio entre fases moles e duras para otimizar essa propriedade [69].

Tabela 4.3 - Taxa específica de desgaste (κ , mm³/N.m), coeficiente de atrito (COF) e os principais parâmetros utilizados durante o ensaio de desgaste para as ligas estudadas nesse trabalho e encontradas na literatura.

Liga	Tipo	Processo	Carga [N]	Distância [m]	Veloc. tang. [m/s]	κ ($\times 10^{-5}$)	COF	Ref.
Fe ₆₆ Co ₇ Nb ₄ B ₂₃	Revest. A	LC	9,8	1000	0,1	2,20	1,15	*
Fe ₆₃ Co ₇ Nb ₄ B ₂₃ Y ₃	Revest. B	LC	9,8	1000	0,1	10,9	0,5	*
	Revest. C	LC	9,8	1000	0,1	10,5	0,7	*
	Revest. D	LC	9,8	1000	0,1	11,1	0,35	*
	Aço SAE 1020	Chapa	-	9,8	1000	0,1	25,5	-
FeCrMoCB	Revest.	LC	10	500	0,25	1,54	0,14	[85]
Fe ₆₀ Cr ₈ Nb ₈ B ₂₄	Revest.	HVOF	19,6	1000	0,30	1,4	-	[84]
Fe ₆₂ Cr ₁₀ Nb ₁₂ B ₁₆	Revest.	FE	9,8	1000	0,1	2,98	1,0	[64]
Fe ₄₁ Co ₇ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆ Y ₂	Chapa	MC	40	-	0,03	2,11	0,72	[74]
Inox 316 L	Chapa	MC	25	-	-	7,0	0,7	[86]

* Próprio autor.

A Figura 4.27 mostra as curvas do coeficiente de atrito (COF) dos revestimentos analisados durante o ensaio de desgaste. Para o ensaio de desgaste de pino sobre disco, o comportamento dessa curva é característico por apresentar inicialmente um rápido crescimento no valor do COF seguido da estabilização desse valor em função do aumento da distância percorrida, esse comportamento pode ser observado em Santana et al. [64], Segu et al. [87] e Kumar et al. [88].

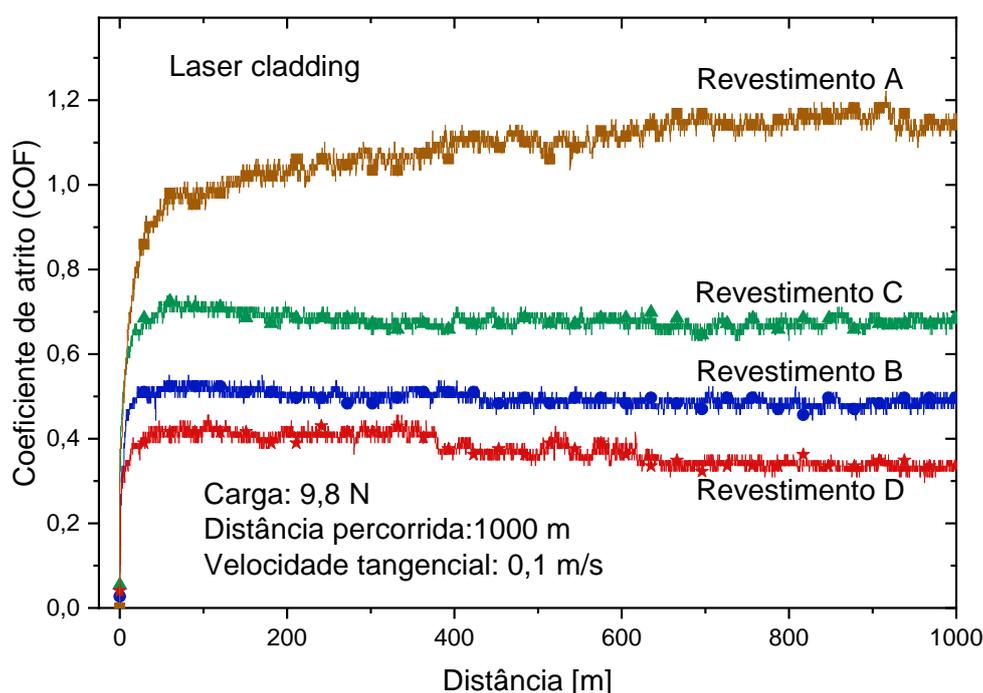


Figura 4.27 - Curva média dos coeficientes de atrito medidos a partir do ensaio de desgaste de pino sobre disco dos revestimentos produzidos a laser.

Utilizando o mesmo procedimento de análise e comparando os diferentes tipos de revestimentos entre si foi possível inferir que a adição do elemento Y ocasionou uma grande redução no valor do COF (Revest. B), o processo de refusão a laser aumentou o COF (Revest. C) e a adição da segunda camada de revestimento reduziu ainda mais o COF (Revest. D).

A Figura 4.28 mostra as imagens de SEM em modo SE (nomenclatura de final 1 e 2) e modo BSE (final 3) dos revestimentos estudados após os ensaios de desgaste. Observa-se nas imagens em BSE que há baixa concentração de superfícies oxidadas (região de contraste) após o ensaio de

desgaste para os Revest. A, B e D em comparação ao Revest. C e ao substrato. Nota-se a presença de sulcos paralelos na direção do ensaio e pequenas cavidades circulares nas superfícies.

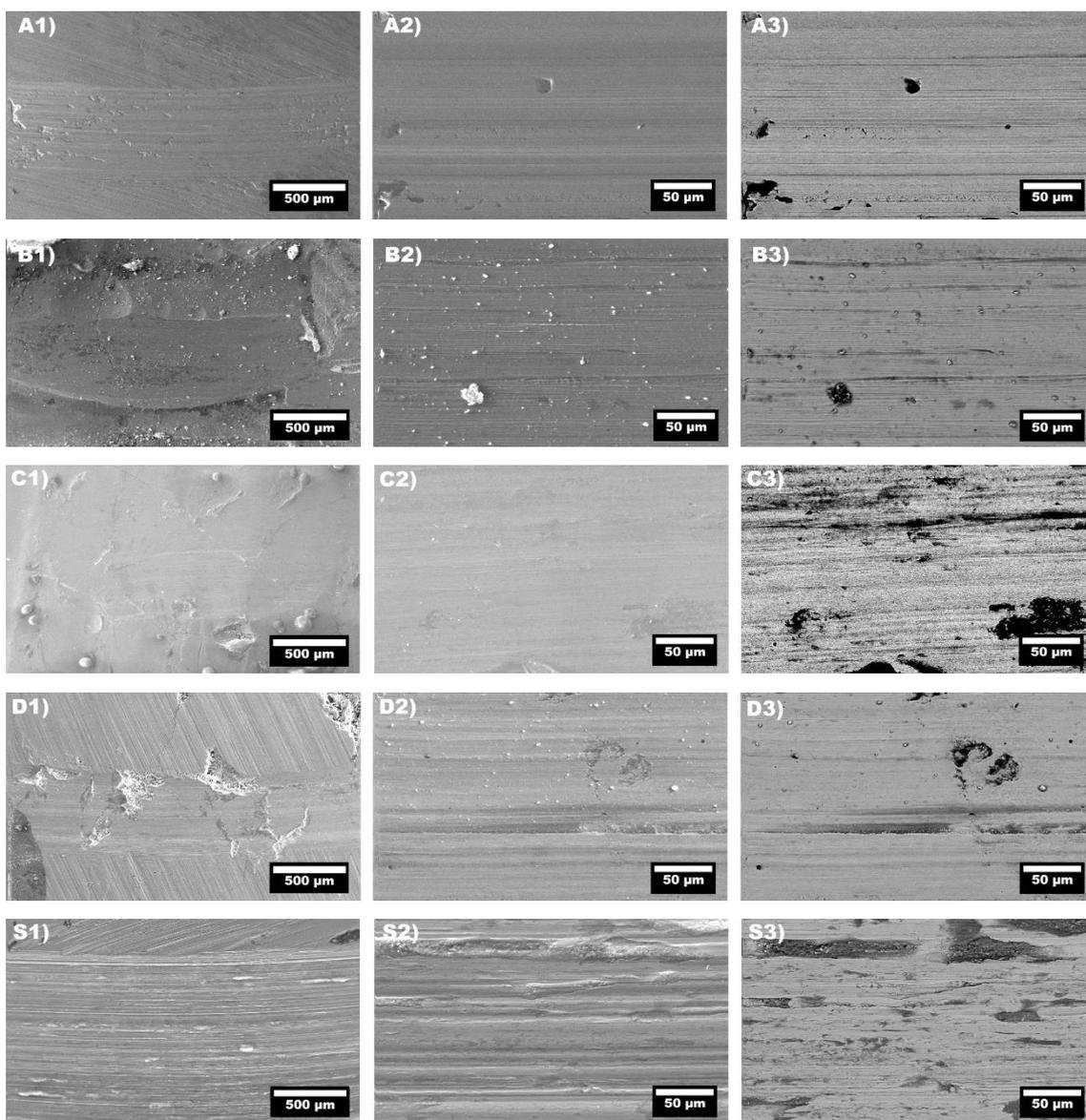


Figura 4.28 - Imagem de SEM em SE das trilhas superficiais dos revestimentos formadas após o ensaio de desgaste de pino sobre disco a 0,1 m/s com o respectivo zoom em SE e BSE. A) Revest. A, B) Revest. B, C) Revest. C, D) Revest. D e S) Substrato.

A partir da Figura 4.29 até a Figura 4.33 são apresentadas as imagens de SEM dos pinos (nomenclatura de final 1), dos debris (final 2 e 3) e

mapeamento dos debrís para identificação composicional para os revestimentos e substratos analisados, o resultado do elemento boro não foi inserido no mapeamento devido à imprecisão do equipamento ao medi-lo.

O grau de desgaste dos pinos de alumina utilizados nos ensaios de desgaste é observado nas imagens de SEM e pela concentração do elemento Al indicada no mapeamento, isto é, quanto maior a quantidade de Al no debrí maior o desgaste do pino. Esse comportamento pôde ser observado no pino utilizado sobre o Revest. C (Figura 4.32) e não observado no pino utilizado sobre o substrato (Figura 4.29). A presença do O₂ no mapeamento procede da oxidação do ferro e do oxigênio presente na composição da alumina.

O mecanismo de desgaste predominante em todas as trilhas é o abrasivo, caracterizado pelos riscos paralelos no mesmo sentido do movimento e deformação plástica [64].

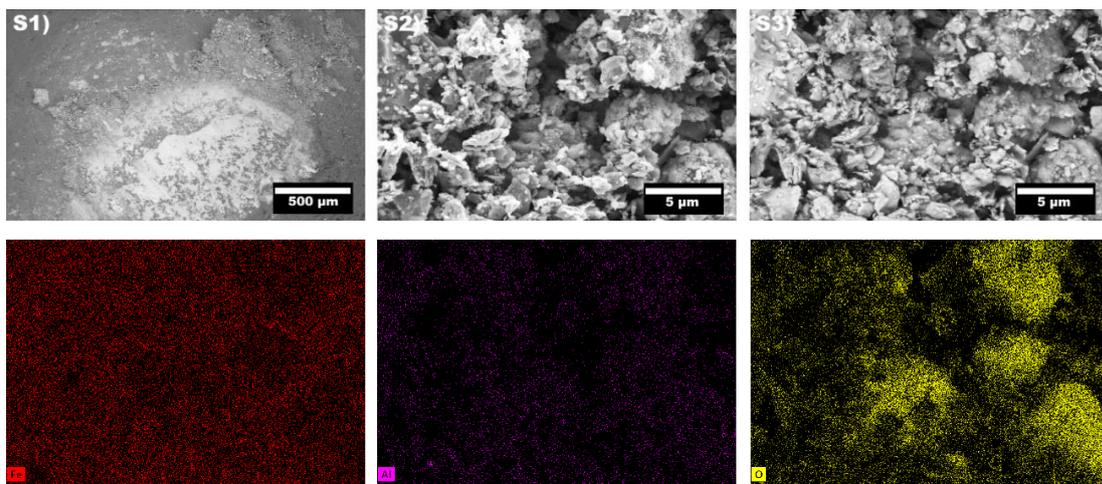


Figura 4.29 - Imagem de SEM em BSE do pino (S1), dos debrís em SE (S2) e BSE (S3) e mapeamento composicional dos debrís após ensaio de desgaste de pino sobre disco sobre o substrato SAE 1020.

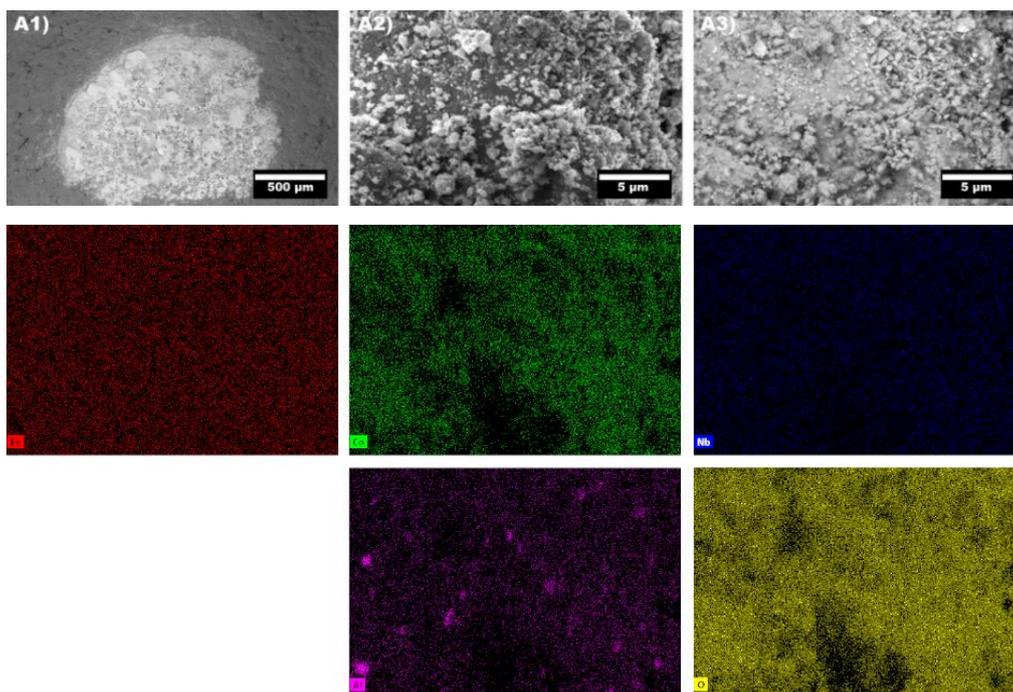


Figura 4.30 - Imagem de SEM em BSE do pino (A1), dos debrís em SE (A2) e BSE (A3) e mapeamento composicional após ensaio de desgaste de pino sobre disco sobre o Revest. A.

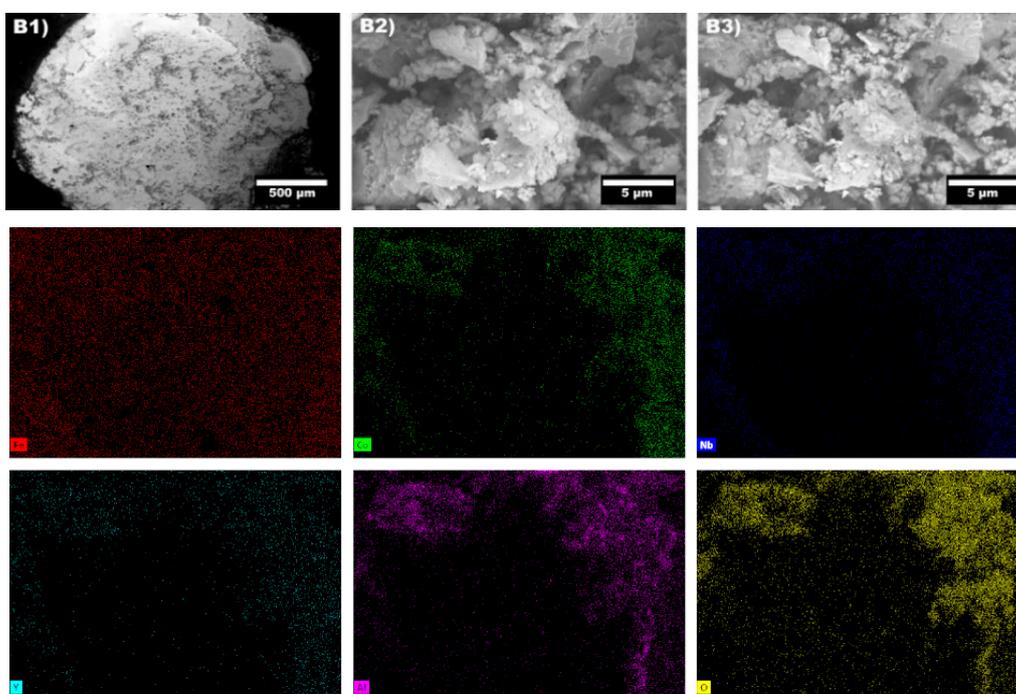


Figura 4.31 - Imagem de SEM em BSE do pino (B1), dos debrís em SE (B2) e BSE (B3) e mapeamento composicional após ensaio de desgaste de pino sobre disco sobre o Revest. B.

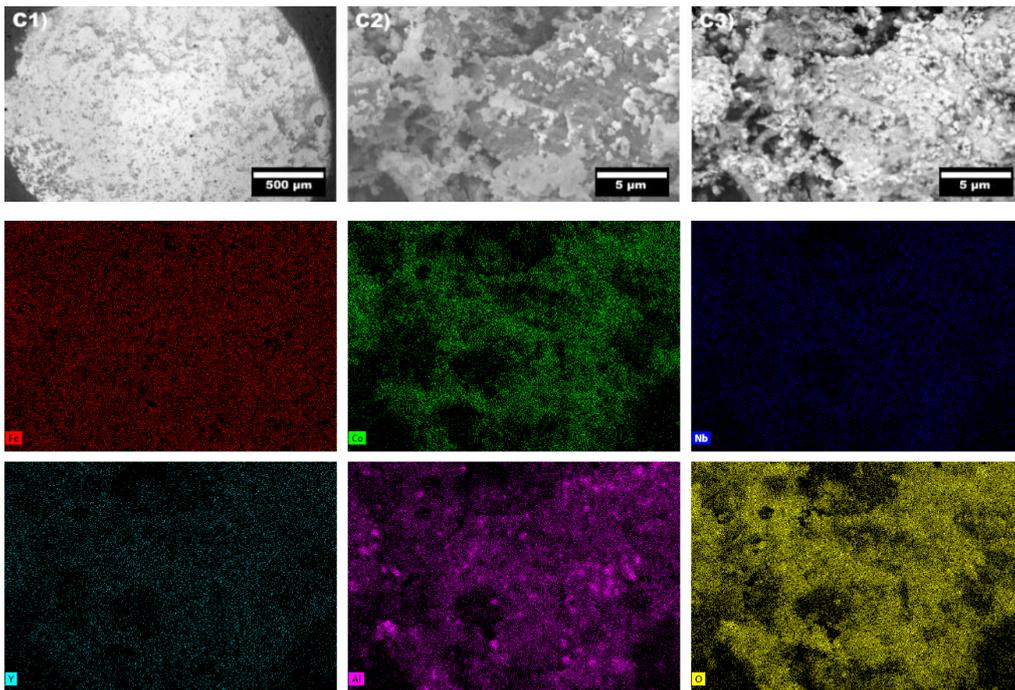


Figura 4.32 - Imagem de SEM em BSE do pino (C1), dos debrís em SE (C2) e BSE (C3) e mapeamento composicional após ensaio de desgaste de pino sobre disco sobre o Revest. C.

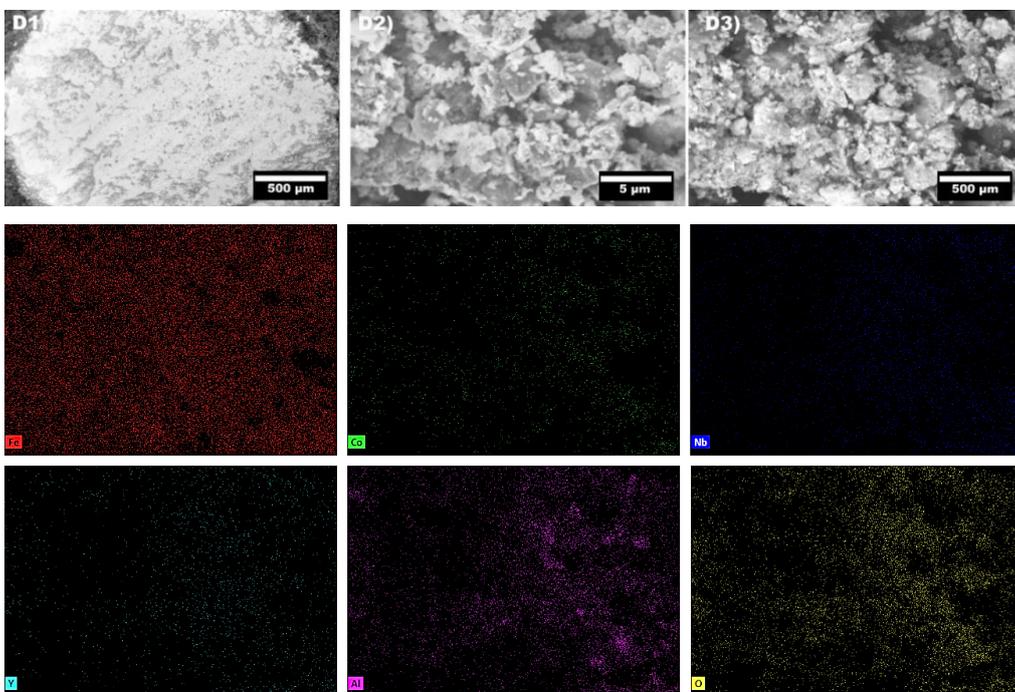


Figura 4.33 - Imagem de SEM em BSE do pino (D1), dos debrís em SE (D2) e BSE (D3) e mapeamento composicional após ensaio de desgaste de pino sobre disco sobre o Revest. D.

Complementando as análises dos revestimentos a Figura 4.34 apresenta o perfil de microdureza Vickers da secção transversal a partir da superfície em direção ao substrato em diferentes posições conforme Figura 3.2B. Para análise da microdureza a secção transversal dos revestimentos foi dividida em três regiões, zona fundida (ZF – região composta pela fusão do material de adição (pós) e do substrato), zona termicamente afetada (ZTA – região que teve a microestrutura e propriedade alteradas devido ao aquecimento e resfriamento que essa região foi submetida) e metal base (MB – substrato).

Na ZF os maiores valores para a microdureza apresentaram a tendência de se localizarem a 0,2 mm abaixo da superfície quando os revestimentos não foram submetidos ao processo de refusão a laser e de redução de valores à medida que se desloca em direção à ZTA, o mesmo comportamento foi observado por Basu et al. [69]. Essa tendência de redução é observada na ZTA com valores maiores na região próxima à ZF e reduzindo conforme se aproxima da região do MB.

O Revest. B apresentou uma microdureza superior ao Revest. A, esse resultado já era esperado devido à maior concentração das fases de boretos como indicadas nos padrões de XRD conferindo a elevada microdureza, a mesma razão justifica a redução da microdureza no Revest. C e o aumento no Revest. D. Os fatores que colaboraram para a diferenciação na microestrutura entre os revestimentos são a adição do elemento Y (Revest. A X B), taxa de resfriamento insuficiente após o processo de refusão (Revest. B X C) e a menor “diluição” resultante na 2ª camada (Revest. B X D).

Nos Revest. B, C e D foi observada uma relação inversamente proporcional entre o coeficiente de atrito (COF) e a microdureza, assim o revestimento com a maior microdureza medida apresentou o menor COF. Essa mesma relação entre as propriedades foi encontrada por Zhang et al. (2011) [70].

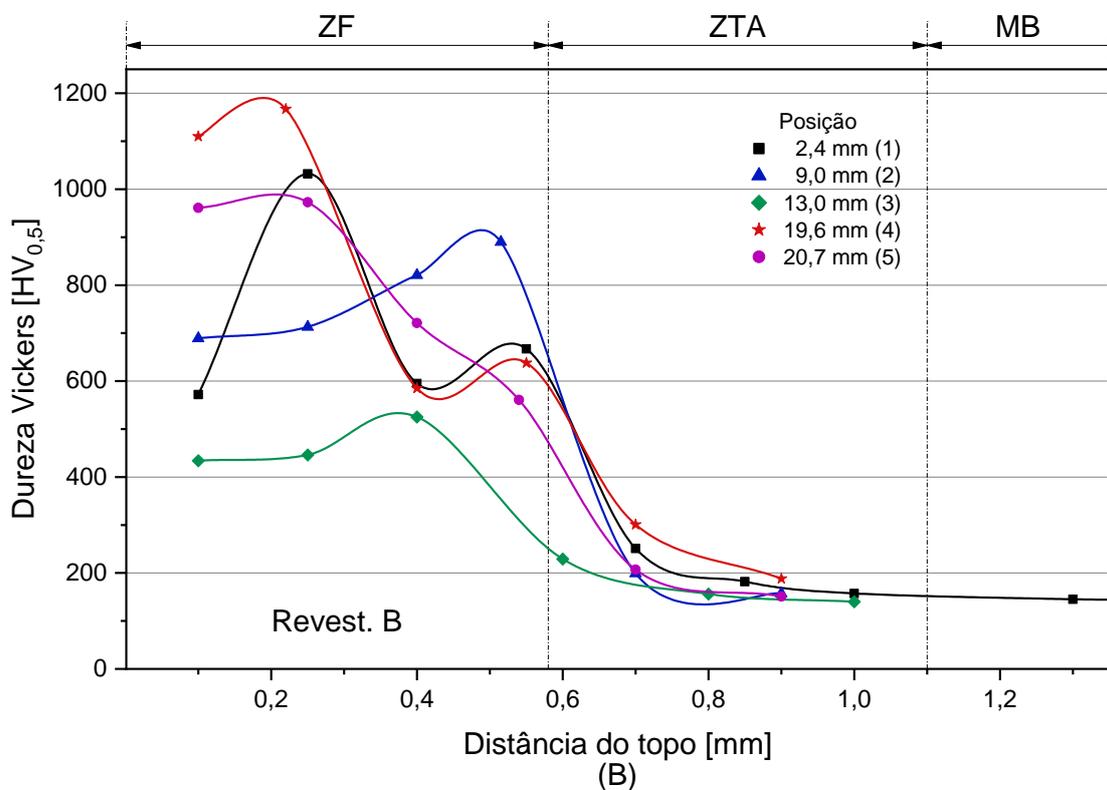
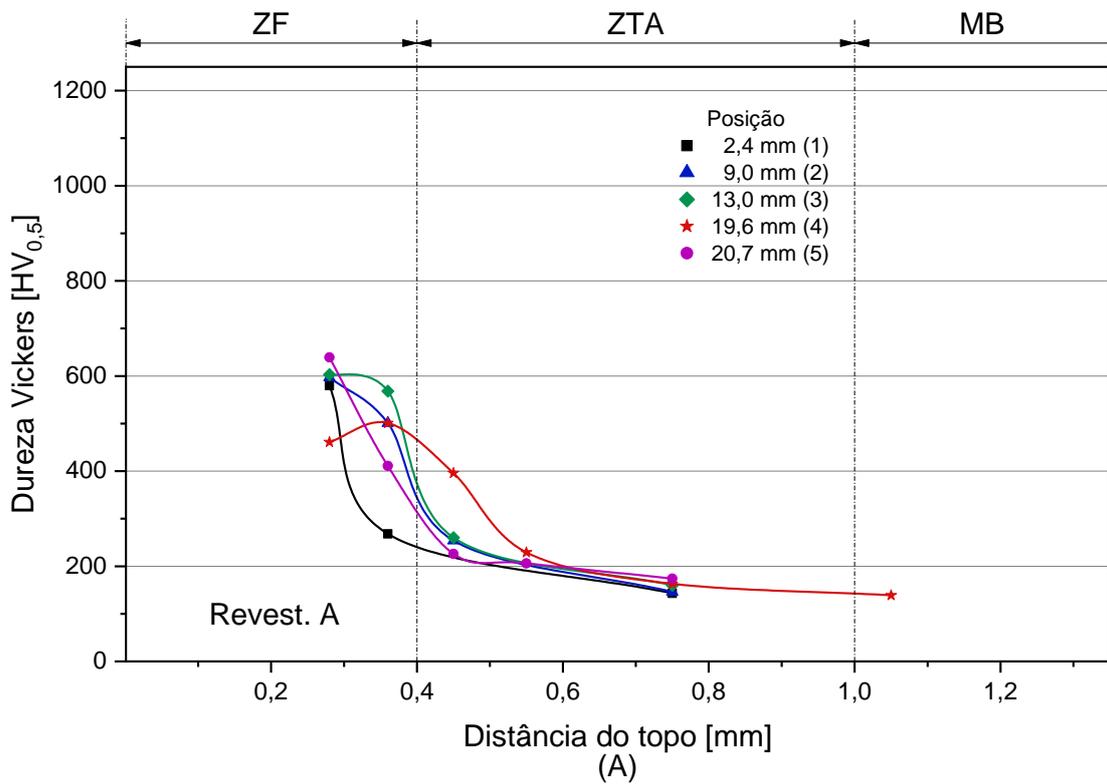


Figura 4.34 - Valores da microdureza Vickers (HV) ao longo da secção transversal e a partir do topo dos revestimentos processados por *laser cladding* em diferentes posições (Figura 3.2B).

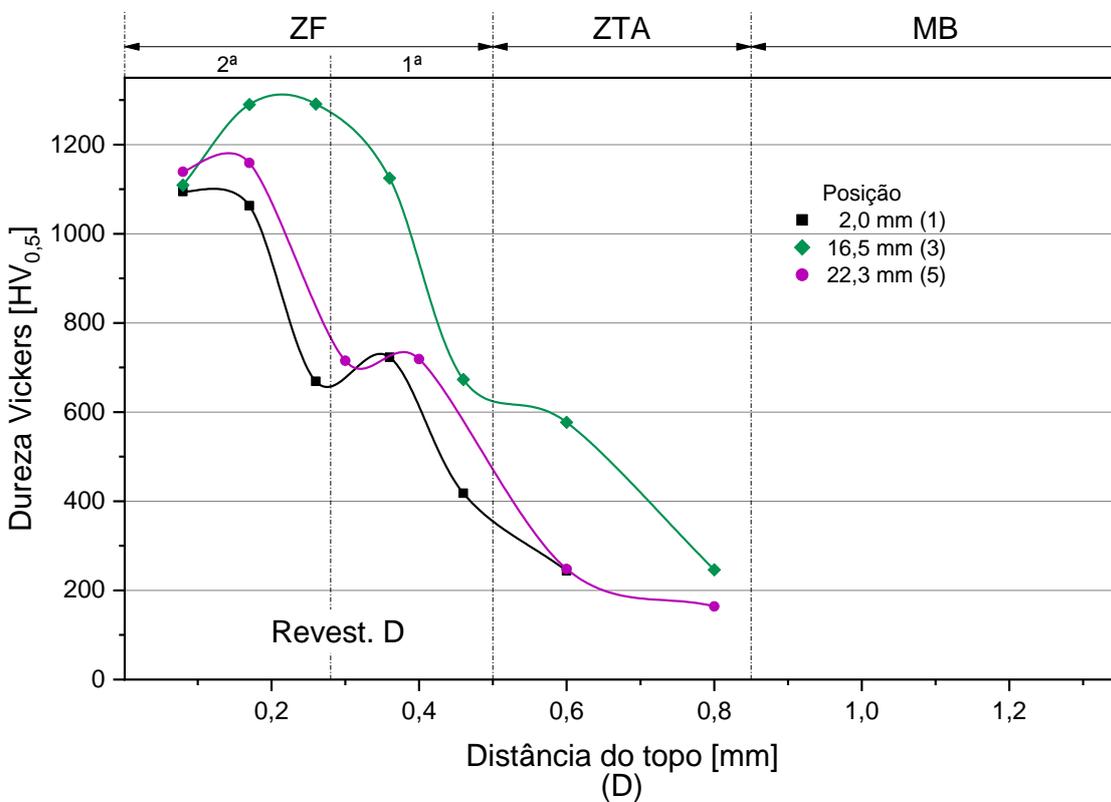
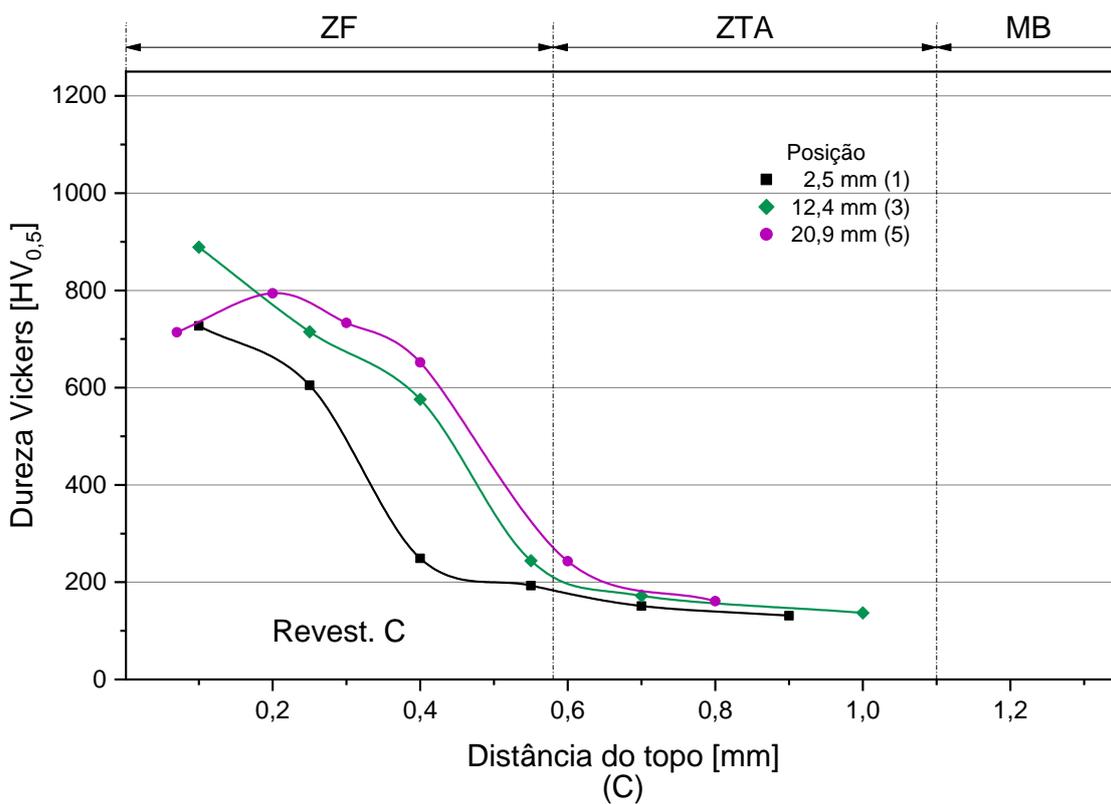


Figura 4.34 - (continuação)

Na Figura 4.35 pode-se observar que a camada de revestimento está homogênea e regular com presença de poros dispersos e trinca (A1), na imagem A3 nota-se claramente a diferença de contraste entre a região da ZF e da ZTA. Na imagem A2 se observa a microestrutura refinada proveniente da alta taxa de resfriamento.

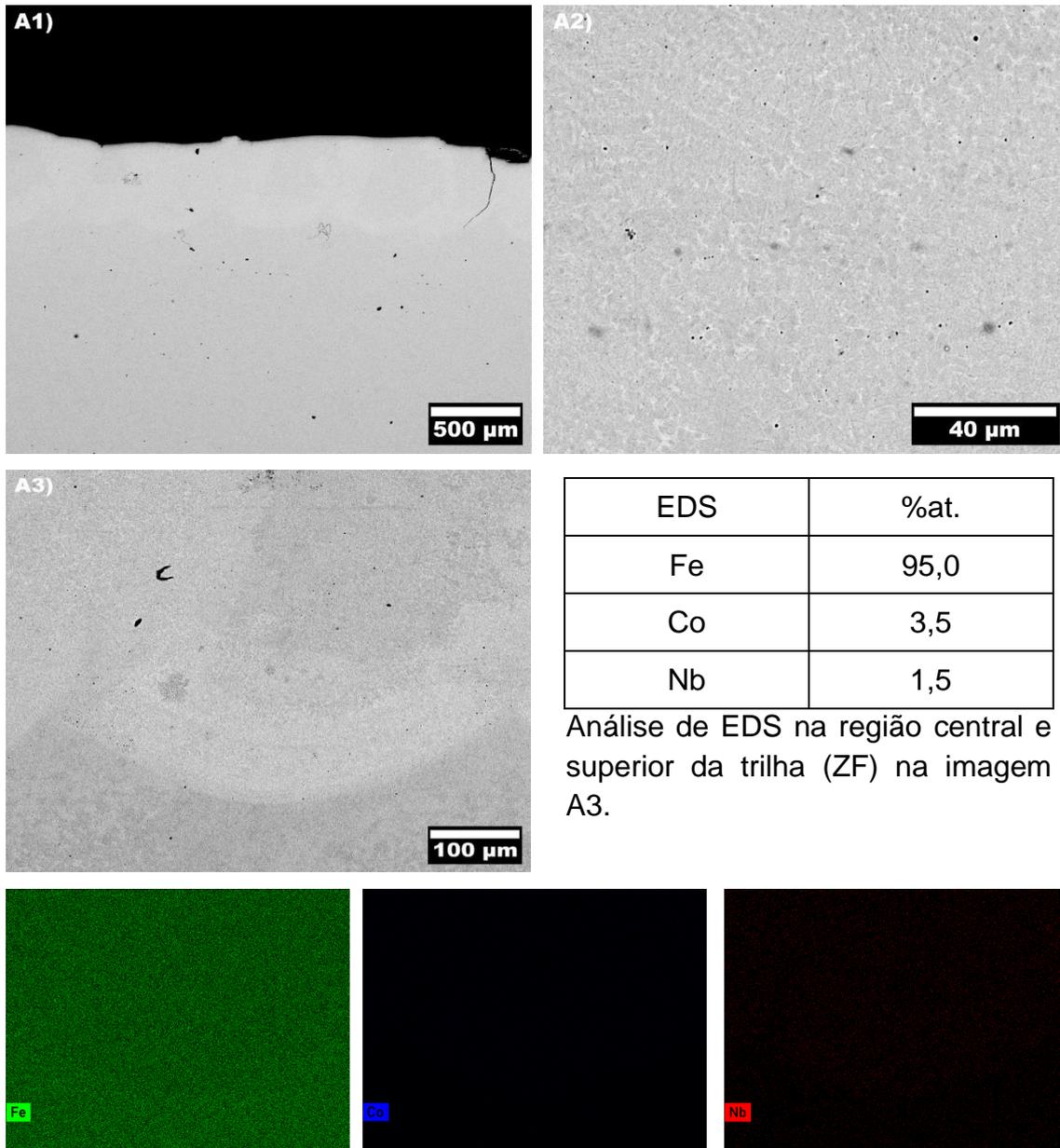


Figura 4.35 – Imagens de SEM em BSE, análise de EDS e mapeamento composicional da secção transversal do Revest. A (liga $Fe_{66}Co_7Nb_4B_{23}$ %at.) processada por *laser cladding*.

A Figura 4.36 mostra as imagens de SEM em modo BSE, o resultado da análise de EDS e o mapeamento composicional na secção transversal do Revest. B. O resultado para esse revestimento foi semelhante ao Revest. A pois a camada também estava homogênea e regular com presença de poros dispersos (B1), nítido contraste entre as regiões de ZF e ZTA (B3) e refinada microestrutura (B2). Para a região do Revest. B analisada por EDS não foi detectada a presença do elemento ítrio conferindo um valor composicional semelhante ao Revest. A.

Ambas as microestruturas nos Revest. A e B são refinadas e diferentes entre si (imagens A2 e B2) justificando os diferentes valores medidos de microdureza Vickers (HV), essa diferenciação na microestrutura é devida à presença do elemento ítrio que tem como característica desestabilizar fases cristalinas concorrentes [37, 40].

A Figura 4.37 mostra as imagens de SEM em modo BSE e o resultado da análise de EDS na secção transversal do Revest. C. O resultado para esse revestimento foi semelhante ao Revest. A e B quanto à homogeneidade, regularidade, presença de poros e trinca (C1), nitidez entre as regiões ZF e ZTA (C2), microestrutura refinada (C3) e não detecção da presença do elemento ítrio.

Devido ao parâmetro utilizado no processo de refusão, o feixe laser foi capaz de refundir apenas uma estreita camada do revestimento, não havendo energia suficiente para fundir todo o revestimento mais o substrato de aço. Nota-se claramente na imagem C2 que a ZF está subdividida devido ao processo de refusão que o Revest. C foi submetido.

Os parâmetros e procedimentos adotados nesse processo não proporcionaram a formação da estrutura vítrea na camada mais externa do revestimento (ZF) contrariando os resultados reportados na literatura [70, 72, 73], além disso, a refusão diminuiu os valores de microdureza do revestimento semelhantemente a um processo de revenimento ou de alívio de tensão.

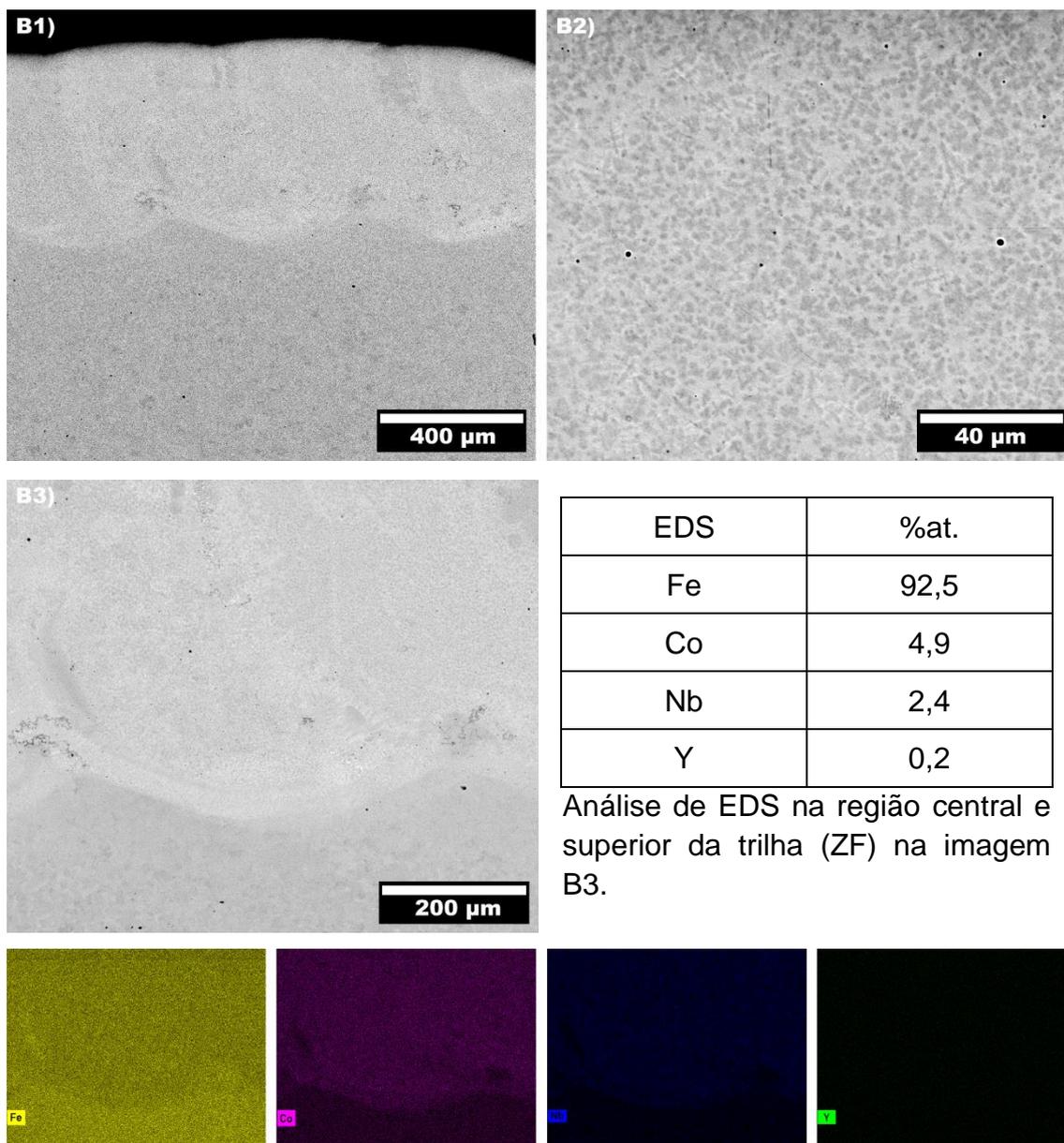
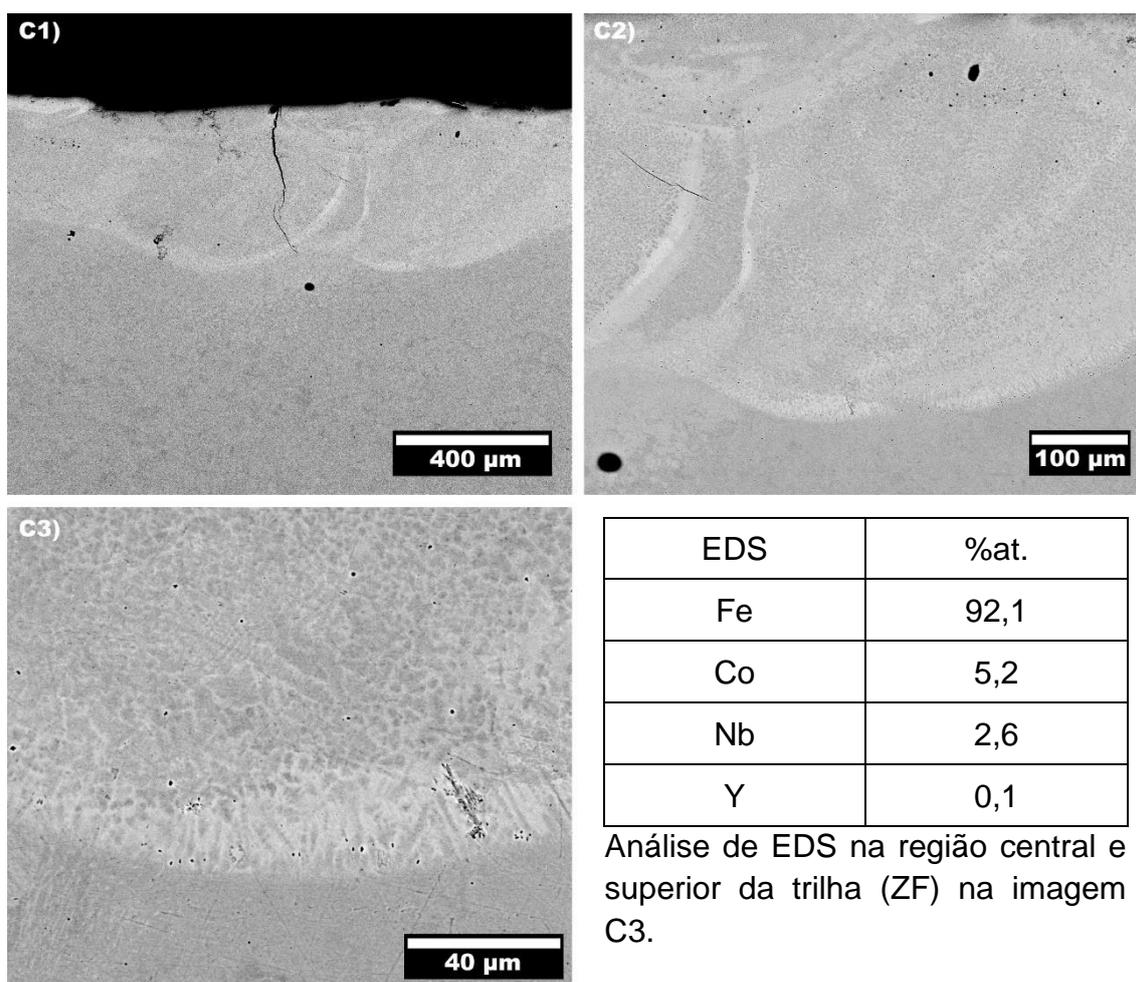


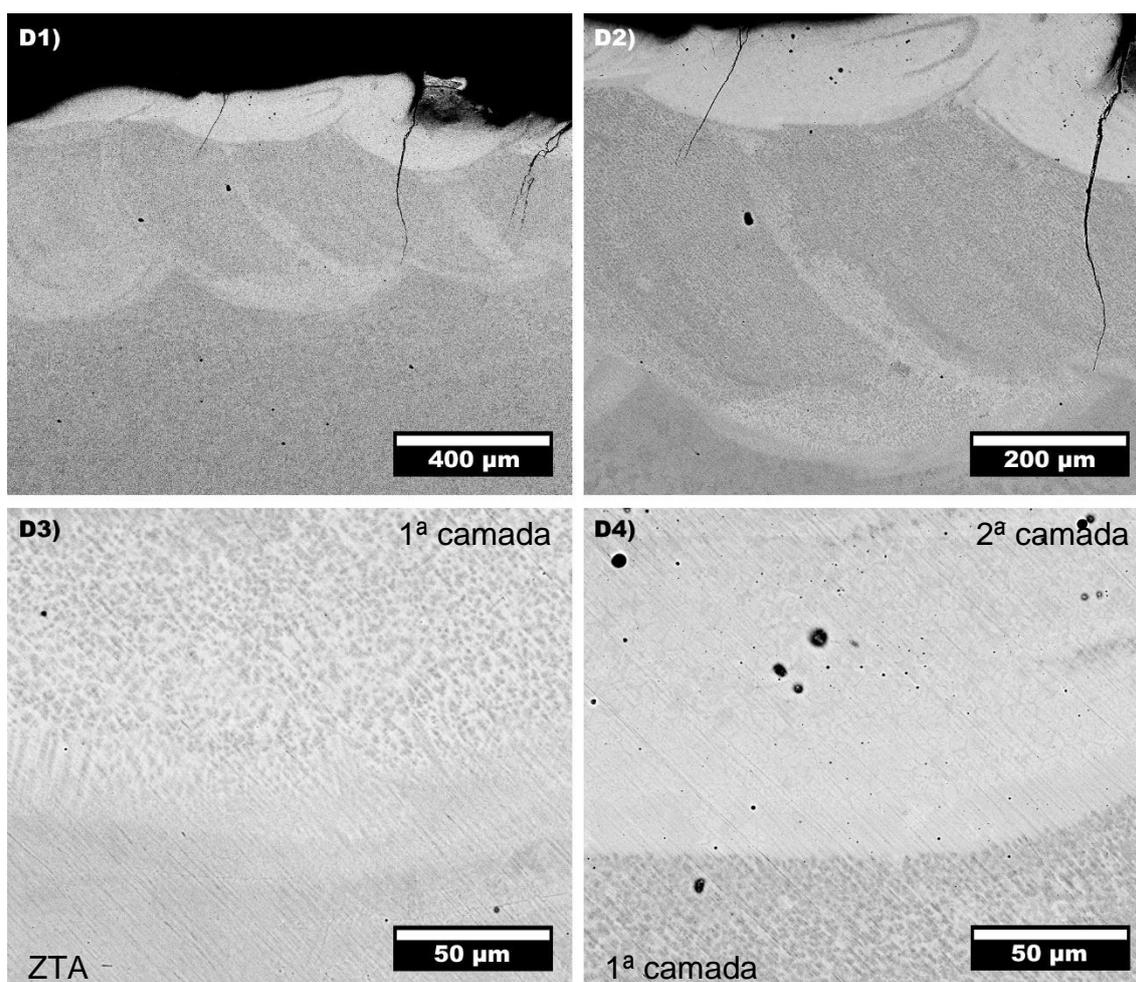
Figura 4.36 - Imagens de SEM em BSE, análise de EDS e mapeamento composicional da secção transversal do Revest. B (liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ %at.) processada por *laser cladding*.



Análise de EDS na região central e superior da trilha (ZF) na imagem C3.

Figura 4.37 - Imagens de SEM em BSE e análise de EDS da secção transversal do Revest. C (liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ %at.) processada por *laser cladding*.

A Figura 4.38 mostra as imagens de SEM em modo BSE e o resultado da análise de EDS na secção transversal do Revest. D. O resultado para esse revestimento foi semelhante aos anteriores com camada homogênea e regular com presença de poros dispersos e trincas (D1), clara diferença de contraste entre a ZF e a ZTA (D3) e com microestrutura refinada (D3 e D4). Esse revestimento é composto por duas camadas (D2) de revestimentos possibilitando a menor concentração relativa do elemento Fe e conseqüentemente a maior dos outros elementos na camada mais externa como demonstrado pelo resultado da análise de EDS.



EDS	%at.	EDS	%at.	EDS	%at.	EDS	%at.
Fe	88,8	Co	7,5	Nb	3,5	Y	0,2

Análise de EDS na região central e superior da trilha (ZF) na imagem D4.

Figura 4.38 - Imagens de SEM em BSE e análise de EDS da secção transversal do Revest. D (liga $Fe_{63}Co_7Nb_4B_{23}Y_3$ %at.) processada por *laser cladding*.

Na imagem D4 nota-se a diferença na microestrutura entre as duas camadas de revestimentos sendo a 2ª camada a mais externa e a 1ª camada a mais inferior. O processo de adição da 2ª camada de revestimento com menor *heat input* não foi suficiente para formar a estrutura vítrea na camada mais externa do revestimento.

No revestimento com duas camadas (Revest. D), o parâmetro laser utilizado para produzir a segunda camada é o mesmo da refusão, assim o feixe laser foi capaz de fundir a camada de pó depositada e incorporar uma estreita camada

do revestimento existente na primeira camada. Assim, assegurando uma maior concentração do elemento Y na segunda camada adicionada de revestimento.

Mesmo não sendo possível detectar e quantificar através dos padrões de XRD a presença de alguma fase composta pelo elemento Y (possivelmente Y_2O_3) nos revestimentos analisados, esse comportamento evidencia que o aumento da concentração do elemento Y no revestimento é fundamental para a redução do COF.

A maior concentração relativa dos elementos Co e Nb juntamente com a microestrutura mais refinada entre todos os outros revestimentos analisados nesse trabalho justifica os maiores valores de microdureza Vickers medidos.

Os valores da microdureza medidos no Revest. D são comparáveis aos maiores valores encontrados na literatura para ligas à base de Fe, como por exemplo os revestimentos por LVOF com a liga Fe-Mo-Cr-Co (980 HV) [89], os revestimentos a laser com a liga Fe-Cr-Mn-Si-Mo-C (1150 HV) [57] ou com a liga Fe-Cr-Mo-C-B (1400 HV) [85]. Os resultados para o Revest. D são equivalentes aos exibidos pelos cilindros vítreos estudados no tópico 4.1 (Tabela 4.2) e pelos encontrados na literatura (Tabela 2.1), ambos produzidos em molde de cobre.

5 CONCLUSÕES

5.1 Desenvolvimento e seleção de ligas ferrosas vítreas

Utilizar as matérias-primas comerciais (ferroligas Fe-Nb e Fe-B) juntamente com elementos puros (Co e Y) foi viável para se produzir vidro metálico (BMG) nas ligas estudadas do sistema Fe-Co-Nb-B-Y em diferentes geometrias por processos de solidificação rápida.

A maior concentração do elemento boro (B) favoreceu a liga $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$ (%at.) na obtenção dos maiores valores do intervalo de líquido super-resfriado ($\Delta T_x = 139$ K) já registrados na literatura para ligas BMGs à base de Fe, aliado a uma alta temperatura de cristalização $T_x = 988$ K (715 °C) e o maior valor de microdureza (1245 ± 15 HV) no estado vítreo e (1355 ± 30 HV) no estado cristalino devido à maior fração de boretos de alta dureza.

Uma menor fração do elemento boro (B) para 23 %at. foi eficaz para obter a maior tendência de formação vítrea (GFA) e o maior diâmetro crítico vítreo (ϕ_c 3,0 mm) conforme observado para as ligas $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ e $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{18}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) com diferentes teores de cobalto (Co) e razões Fe/Co.

A maior fração do elemento Co (18 %at.) contribuiu para aumentar o intervalo de líquido super-resfriado (ΔT_x), a temperatura de cristalização (T_x) e o refinamento da microestrutura cristalina (ϕ 5,0 mm) na liga $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{18}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) em comparação com a liga de menor fração de Co (7 %at.).

Os parâmetros ΔT_x , T_{rg} , γ_m e λ_n não foram suficientemente precisos para confirmar a tendência de formação da estrutura vítrea (GFA) para as ligas à base de Fe estudadas. Entretanto, houve boa concordância entre os valores de T_{rg} com maiores GFA e maiores valores de diâmetro crítico vítreo (ϕ_c 3,0 mm) para as ligas $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ e $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{18}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) e os parâmetros γ_m e λ_n tiveram maior concordância com os valores de $\Delta T_x = 139$ K e maiores valores de microdureza Vickers da liga $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$ (%at.).

Os maiores valores obtidos de microdureza Vickers nas ligas estudadas foram encontradas nas amostras completamente cristalinas (ϕ 5,0 mm) sendo 1355 ± 30 HV para $\text{Fe}_{60}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$, 1265 ± 80 HV para $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ e 1220 ± 30 para $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{18}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.).

Para as ligas estudadas do sistema Fe-Co-Nb-B-Y foi observada uma tendência de a microestrutura vítrea limitar o valor da microdureza Vickers em 1200 HV, aproximadamente.

5.2 Fabricação de pós a partir da liga selecionada

A adição do elemento ítrio foi eficaz em aumentar a tendência de formação da estrutura vítrea (GFA), inibir a formação de fases cristalinas concorrentes e estabilizar a região de líquido super-resfriado aumentando os valores de T_g e ΔT_x , ineficaz ao diminuir o valor de T_l (K) e ao refinar a microestrutura cristalina da liga $Fe_{63}Co_7Nb_4B_{23}Y_3$ (%at.).

Os parâmetros utilizados no processo de atomização a gás não foram os mais adequados para se obter grande quantidade de fração vítrea nas ligas atomizadas, $Fe_{66}Co_7Nb_4B_{23}$ e $Fe_{63}Co_7Nb_4B_{23}Y_3$ (%at.).

O processo de moagem de alta energia converteu mais de 60% das placas de *splats* formadas durante o processo de atomização a gás (> 10 cm) em pós com granulometria inferior a 45 μm em reduzido tempo de moagem (2,5 horas) demonstrando a efetividade do processo e dos parâmetros utilizados na redução significativa do tamanho das placas de *splats*.

A moagem de alta energia das placas de *splats* demonstrou-se vantajosa em relação à moagem dos pós atomizados com granulometria intermediária, pois transformou o rejeito do processo de atomização em matéria-prima na forma de pó reprocessado possibilitando seu uso em outro processo e favorecendo o desenvolvimento tecnológico.

O reprocessamento das placas de *splats* por moagem de alta energia contribuiu para o aumento de até 260% no valor em módulo da ΔH_x em comparação ao valor inicial dessas placas de *splats* antes da moagem superando a indicação da porcentagem relativa da fração vítrea nos pós atomizados.

5.3 Laser cladding

A moagem de alta energia das placas de *splats* (> 10 cm) formadas durante o processo de atomização para sua utilização como matéria-prima no

processo de *laser cladding* se mostrou viável no aproveitamento de quase 100 % do material atomizado colaborando com o desenvolvimento tecnológico.

Os quatro (04) parâmetros (potência [W], velocidade de varredura do laser [mm/s], Ø do feixe laser [mm] e sobreposição [%]) selecionados para o processo de *laser cladding* foram eficazes possibilitando a produção de revestimentos coesos com ligação metalúrgica adequada para todos os revestimentos produzidos. Especificamente, o Revestimento B apresentou ausência de trincas e a menor incidência de poros.

O recobrimento da liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) apresentou menor valor médio da taxa específica de desgaste ($2,20 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) e maior valor médio do coeficiente de atrito ($\approx 1,15$) em comparação com a liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.). Ambas as ligas estudadas nessa secção apresentaram baixas taxas específicas de desgaste sendo inferiores ao substrato de aço SAE 1020.

O processo de refusão a laser (Revest. C) e o processo de adição da 2ª camada de revestimento (Revest. D) não alteraram significativamente a taxa específica de desgaste do Revest. B ($10,9 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$). Por outro lado, o COF do Revest. B ($\approx 0,5$) aumentou para $\approx 0,7$ após refusão a laser (Revest. C) e diminuiu para $\approx 0,35$ com a adição de uma 2ª camada de revestimento (Revest. D).

A formação de óxido de ítrio (Y_2O_3) pela adição do elemento ítrio (Y), possivelmente, foi um dos fatores que causou a diminuição da resistência ao desgaste dos recobrimentos da liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.).

Os revestimentos produzidos com a liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) apresentaram alto valor de microdureza Vickers de $765 \pm 160 \text{ HV}$ para o Revest. B e após o processo de refusão a laser o valor médio de microdureza Vickers diminuiu para $710 \pm 90 \text{ HV}$ (Revest. C). Entretanto, a adição de uma 2ª camada de revestimento foi fundamental para aumentar esse valor para $1160 \pm 80 \text{ HV}$ (Revest. D) e aumentar a concentração dos elementos Co e Nb (provavelmente do B também) nessa camada mais externa.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

6.1 Desenvolvimento e seleção de ligas ferrosas vítreas

- Realizar estudos sistemáticos avaliando a influência do Nb e do Y na tendência de formação da estrutura vítrea (*glass forming ability* - GFA) e na microdureza Vickers (HV) nas ligas estudadas do sistema Fe-Co-Nb-B-Y.
- Determinar o diâmetro crítico (ϕ_c) para as ligas estudadas do sistema Fe-Co-Nb-B-Y com maior exatidão e precisão produzindo cilindros em molde de cobre com variação gradual de diâmetro.
- Para uma determinada aplicação, avaliar as ligas estudadas nesse trabalho quanto a resistência à corrosão por ensaios eletroquímicos em diferentes meios e a resistência ao desgaste pelo ensaio de pino sobre disco comparando os resultados com os materiais comercialmente utilizados.
- Para as ligas dos sistemas Fe-Co-Nb-B-Y e processadas por molde de cobre, verificar a tendência de a microestrutura vítrea limitar o valor da microdureza Vickers em 1200 HV, aproximadamente, e avaliar a possibilidade de extrapolar essa tendência para outras ligas vítreas à base de Fe.

6.2 Fabricação de pós a partir da liga selecionada

- Avaliar a tendência de formação da estrutura vítrea e medir a microdureza das ligas $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{26}$, $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ e $\text{Fe}_{55}\text{Co}_{18}\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (% at.) processadas nas mesmas condições descritas no tópico 3.1.
- Otimizar os parâmetros utilizados durante o processo de atomização a gás favorecendo a formação da estrutura vítrea, pós mais finos e a menor quantidade de placas de *splats*.
- Utilizar os pós atomizados e as placas de *splats* reprocessadas na aplicação de revestimentos através do processo de HVOF.

- Utilizar os pós atomizados e as placas de *splats* reprocessadas no processo de consolidação a quente para a janela de processamento dentro do intervalo de ΔT_x .

6.3 Laser cladding

Aplicar e avaliar o desempenho das ligas $Fe_{66}Co_7Nb_4B_{23}$ e $Fe_{63}Co_7Nb_4B_{23}Y_3$ (%at.) como revestimento de:

- Pentes para moenda
- Dentes de escavadeira (tipo xadrez)

Ou na produção de:

- Pastilhas de usinagem
- Facas industriais para corte de papel
- Limas
- Eletrodo para revestimento duro

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SANTANA, V.S. et al. Acidentes de trabalho: custos previdenciários e dias de trabalho perdidos. **Revista de Saúde Pública**, 40, 6, 1004–1012, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0034-89102006000700007>>.
- [2] WILLIAMS, E.; LAVERY, N. Laser processing of bulk metallic glass: A review. **Journal of Materials Processing Technology**, 247, October 2016, 73–91, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.03.034>>.
- [3] WORLD STEEL ASSOCIATION. Sustainable Steel: Indicators 2017 and the future. 1–12, 2017.
- [4] LU, Z.P.; LIU, C.T. Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: A review. **Journal of Materials Science**, 39, 12, 3965–3974, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1023/B:JMSC.0000031478.73621.64>>.
- [5] SCHUH, C.A.; HUFNAGEL, T.C.; RAMAMURTY, U. Mechanical behavior of amorphous alloys. **Acta Materialia**, 55, 12, 4067–4109, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2007.01.052>>.
- [6] INOUE, A.; SHEN, B.L.; CHANG, C.T. Fe- and Co-based bulk glassy alloys with ultrahigh strength of over 4000 MPa. **Intermetallics**, 14, 8–9, 936–944, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2006.01.038>>.
- [7] KOGA, G.Y. et al. Corrosion properties of Fe-Cr-Nb-B amorphous alloys and coatings. **Surface and Coatings Technology**, 254, 238–243, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.022>>.
- [8] PONNAMBALAM, V.; POON, J.J.; SHIFLET, G.J. Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter. **Journal of Materials Research**, 19, 5, 1320–1323, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2004.0176>>.

- [9] AFONSO, C.R.M. et al. Spray forming of glass former Fe₆₃Nb₁₀Al₄Si₃B₂₀ alloy. **Materials Science and Engineering A**, 448–451, 884–889, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.393>>.
- [10] GIROTO, G. et al. Laser Cladding of Fe-based Metallic Glass/MoS₂ Self-lubricating Composites: Effect of Power and Scanning Speed. **Materials Research**, 20, suppl 2, 836–841, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0094>>.
- [11] KLEMENT, W.; WILLENS, R.H.; DUWEZ, P. Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys. **Nature**, 187, 4740, 869–870, 1960. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/187869b0>>.
- [12] SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. Iron-based bulk metallic glasses. **International Materials Reviews**, 58, 3, 131–166, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000007>>.
- [13] SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. **Bulk metallic glasses**. Boca Raton: CRC Press, 2011. v. 1.
- [14] INOUE, A.; SHINOHARA, Y.; GOOK, J.S. Thermal and magnetic properties of bulk Fe-based glassy alloys prepared by copper mold casting. **Materials Transactions JIM**, 36, 12, 1427–1433, 1995. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans1989.36.1427>>.
- [15] TURNBULL, D. Under What Conditions Can A Glass Be Formed? **Contemporary Physics**, 10, 5, 473–488, 1969. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00107516908204405>>.
- [16] LIU, C.T.; LU, Z.P. Effect of minor alloying additions on glass formation in bulk metallic glasses. In: INTERMETALLICS. 2005. p. 415–418. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2004.07.034>>.
- [17] GUO, S.; LU, Z.P.; LIU, C.T. Identify the best glass forming ability criterion. **Intermetallics**, 18, 5, 883–888, 2010. Disponível em:

- <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2009.12.025>>.
- [18] IMAFUKU, M. et al. Structural variation of Fe-Nb-B metallic glasses during crystallization process. **Scripta Materialia**, 44, 8–9, 2369–2372, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00776-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00776-X)>.
- [19] DU, X.H. et al. New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses. **Journal of Applied Physics**, 101, 8, 3–6, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2718286>>.
- [20] YAN, Z.J. et al. Evaluation of the optimum solute concentration for good glass forming ability in multicomponent metallic glasses. **Materials Research Bulletin**, 38, 4, 681–689, 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408\(03\)00010-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(03)00010-2)>.
- [21] INOUE, A.; WANG, X.M. Bulk amorphous FC20 (Fe-C-Si) alloys with small amounts of B and their crystallized structure and mechanical properties. **Acta Metallurgica**, 48, 1383–1395, 2000. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00394-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00394-8)>.
- [22] PAN, J. et al. Formation of centimeter Fe-based bulk metallic glasses in low vacuum environment. **Journal of Alloys and Compounds**, 463, 1–2, 246–249, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.124>>.
- [23] SHEN, J. et al. Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBY alloy. **Applied Physics Letters**, 86, 15, 1–3, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1897426>>.
- [24] WANG, H.B. et al. Fabrication of Fe-based bulk metallic glasses from low-purity industrial raw materials. **Journal of Alloys and Compounds**, 629, 1–4, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.228>>.
- [25] LI, H.; LU, Z.; YI, S. Estimation of the glass forming ability of the Fe-based

- bulk metallic glass Fe_{68.8}Cr_{7.0}Si_{3.5}B_{5.0}P_{9.6}Cr_{2.1}Mo_{2.0}Al_{2.0} that contains non-metallic inclusions. **Metals and Materials International**, 15, 1, 7–14, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12540-009-0007-x>>.
- [26] SHEN, T.D.; SCHWARZ, R.B. Bulk ferromagnetic glasses in the Fe-Ni-P-B system. **Acta Materialia**, 49, 5, 837–847, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00365-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00365-7)>.
- [27] STOICA, M. **Fe-Based Bulk Metallic Glasses**. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-17018-9>>.
- [28] ITOI, T.; INOUE, A. Thermal stability and soft magnetic properties of Fe-Nb-B amorphous alloys with high boron concentrations. **Materials Transactions, JIM**, 40, 7, 643–647, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans1989.40.643>>.
- [29] STOICA, M. et al. New ternary Fe-based bulk metallic glass with high boron content. **Philosophical Magazine Letters**, 86, 4, 267–275, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/09500830600696344>>.
- [30] STOICA, M. et al. FeNbB bulk metallic glass with high boron content. **Reviews on Advanced Materials Science**, 18, 1, 61–65, 2008.
- [31] FERENC, J. et al. The supercooled liquid region span of Fe-based bulk metallic glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, 495, 2, 327–329, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.059>>.
- [32] HAN, H.S. et al. Reassessing the atomic size effect on glass forming ability: Effect of atomic size difference on thermodynamics and kinetics. **Intermetallics**, 69, 123–127, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2015.10.021>>.
- [33] INOUE, A. Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys. **Acta Mater.**, 48, 279–306, 2000. Disponível em:

<[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00300-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00300-6)>.

- [34] HUANG, X.M. et al. Formation of bulk metallic glasses in the Fe-M-Y-B (M = transition metal) system. **Journal of Alloys and Compounds**, 460, 1–2, 708–713, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.063>>.
- [35] KIM, D.H. et al. Development of quaternary Fe–B–Y–Nb bulk glassy alloys with high glass-forming ability. **Journal of Materials Research**, 22, 02, 471–477, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2007.0057>>.
- [36] INOUE, A.; SHEN, B. Soft Magnetic Bulk Glassy Fe-B-Si-Nb Alloys with High Saturation Magnetization above 1.5 T. **Materials Transactions**, 43, 4, 766–769, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.43.766>>.
- [37] LU, Z.P.; LIU, C.T.; PORTER, W.D. Role of yttrium in glass formation of Fe-based bulk metallic glasses. **Applied Physics Letters**, 83, 13, 2581–2583, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1614833>>.
- [38] PARK, J.M. et al. Effect of Y addition on thermal stability and the glass forming ability in Fe-Nb-B-Si bulk glassy alloy. **Materials Science and Engineering A**, 435–436, 425–428, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.073>>.
- [39] HUANG, X.M.; WANG, X.D.; JIANG, J.Z. Origin of high glass forming ability of Y-containing FeB-based alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 485, 1–2, 35–38, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.049>>.
- [40] ZHANG, J. et al. The effect of Y on glass forming ability. **Scripta Materialia**, 53, 2, 183–187, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.03.042>>.
- [41] YU, Q. et al. Atomic packing in Fe-based metallic glasses. **Acta**

- Materialia**, 102, 116–124, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.09.001>>.
- [42] AFONSO, C.R.M. et al. Spray forming of the glass former Fe₈₃Zr_{3.5}Nb_{3.5}B₉Cu₁ alloy. **Materials Science and Engineering A**, 375–377, 1-2 SPEC. ISS., 571–576, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.012>>.
- [43] AFONSO, C.R.M. et al. Gas atomization of nanocrystalline Fe₆₃Nb₁₀Al₄Si₃B₂₀ alloy. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, 20–21, 175–182, 2004.
- [44] INOUE, A.; SHEN, B.L.; CHANG, C.T. Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in [(Fe_{1-x}Co_x)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ system. **Acta Materialia**, 52, 14, 4093–4099, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2004.05.022>>.
- [45] KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C. Processing of glass former alloys by spray forming. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, 41, 7, 513–523, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/mawe.201000637>>.
- [46] BONAVINA, L.F. et al. Microstructural characterization of spray formed Fe₆₆B₃₀Nb₄ alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 495, 2, 417–419, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.023>>.
- [47] CATTO, F.L. et al. Amorphous phase formation by spray forming of alloys [(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ and Fe₆₆B₃₀Nb₄ modified with Ti. **Journal of Alloys and Compounds**, 509, S148–S154, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.026>>.
- [48] KANG, E.Y. et al. Vacuum hot pressing of Fe-Si-B-Nb-based amorphous powder cores and their high-frequency magnetic properties. **Journal of Applied Physics**, 99, 8, 6–9, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2172176>>.

- [49] YODOSHI, N. et al. Consolidation of [(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ metallic glassy powder by SPS method. **Materials Transactions**, 50, 9, 2264–2269, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.M2009093>>.
- [50] LEE, S. et al. Fabrication and soft-magnetic properties of Fe-B-Nb-Y glassy powder compacts by spark plasma sintering technique. **Intermetallics**, 17, 4, 218–221, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2008.07.021>>.
- [51] RIOS, C.T. et al. Characterization of glass forming alloy Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb₄ processed by spray forming and wedge mold casting techniques. **Materials Science Forum**, 691, 23–26, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.691.23>>.
- [52] BERGER, J.E. et al. Wear and corrosion properties of HVOF coatings from Superduplex alloy modified with addition of boron. **Surface and Coatings Technology**, 309, 911–919, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.10.062>>.
- [53] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, 46, 1–2, 1–184, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)>.
- [54] KOGA, G.Y. et al. Production and Corrosion Resistance of Thermally Sprayed Fe-Based Amorphous Coatings from Mechanically Milled Feedstock Powders. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 49, 10, 4860–4870, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-018-4785-y>>.
- [55] CANEDA, C.M. et al. Ultrafine eutectic coatings from Fe-Nb-B powder using laser cladding. **Materials Characterization**, 160, December 2019, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2019.110080>>.
- [56] TOYSERKANI, E.; KHAJEPOUR, A.; CORBIN, S.F. **Laser Cladding**.

- Boca Raton: CRC Press, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1201/9781420039177>>.
- [57] AGHASIBEIG, M.; FREDRIKSSON, H. Laser cladding of a featureless iron-based alloy. **Surface and Coatings Technology**, 209, 32–37, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.013>>.
- [58] GUO, W.; KAR, A. Interfacial instability and microstructural growth due to rapid solidification in laser processing. **Acta Materialia**, 46, 10, 3485–3490, 1998. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00050-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00050-0)>.
- [59] HOU, X. et al. Influence of scanning speed on microstructure and properties of laser clad Fe-based amorphous coatings. **Materials**, 12, 8, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma12081279>>.
- [60] KHORRAM, A. et al. Microstructural evolution of laser-clad 75Cr3C2+25(80Ni20Cr) powder on Inconel 718 superalloy. **Journal of Materials Processing Technology**, 284, December 2019, 116735, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116735>>.
- [61] BALLA, V.K.; BANDYOPADHYAY, A. Laser processing of Fe-based bulk amorphous alloy. **Surface and Coatings Technology**, 205, 7, 2661–2667, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.029>>.
- [62] ZHAN, X. et al. The influence of heat input on microstructure and porosity during laser cladding of Invar alloy. **Optics and Laser Technology**, 113, November 2018, 453–461, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.01.015>>.
- [63] PINTO-LOPERA, J.E.; MOTTA, J.M.S.T.; ALFARO, S.C.A. Real-time measurement of width and height of weld beads in GMAW processes. **Sensors (Switzerland)**, 16, 9, 1–14, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/s16091500>>.

- [64] SANTANA, D.A. et al. Wear-resistant boride reinforced steel coatings produced by non-vacuum electron beam cladding. **Surface and Coatings Technology**, 386, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125466>>.
- [65] WU, X.; HONG, Y. Fe-based thick amorphous-alloy coating by laser cladding. **Surface and Coatings Technology**, 141, 2–3, 141–144, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01263-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01263-4)>.
- [66] AUDEBERT, F. et al. Laser cladding of aluminium-base quasicrystalline alloys. **Scripta Materialia**, 40, 5, 551–557, 1999. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(98\)00459-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00459-X)>.
- [67] AUDEBERT, F. et al. Production of glassy metallic layers by laser surface treatment. **Scripta Materialia**, 48, 281–286, 2003.
- [68] XIONG, Z.; CHEN, G. xia; ZENG, X. yan. Effects of process variables on interfacial quality of laser cladding on aeroengine blade material GH4133. **Journal of Materials Processing Technology**, 209, 2, 930–936, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.03.004>>.
- [69] BASU, A. et al. Laser surface coating of Fe-Cr-Mo-Y-B-C bulk metallic glass composition on AISI 4140 steel. **Surface and Coatings Technology**, 202, 12, 2623–2631, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.09.028>>.
- [70] ZHANG, P. et al. Synthesis of Fe-Ni-B-Si-Nb amorphous and crystalline composite coatings by laser cladding and remelting. **Surface and Coatings Technology**, 206, 6, 1229–1236, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.08.039>>.
- [71] SNEZHNOI, R.L.; ZHUKOV, A.A.; KOKORA, A.N. Formation of amorphous phase in cast iron. **Metal Science and Heat Treatment**, 22, 900–901, 1980.
- [72] GARGARELLA, P. et al. Formation of Fe-based glassy matrix composite

- coatings by laser processing. **Surface and Coatings Technology**, 240, 336–343, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.049>>.
- [73] CARVALHO, M.F. de et al. Metallic Glass Formation Upon Rapid Solidification of Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄ (at%) Alloy through LASER Cladding and Remelting. **Materials Research**, 20, suppl 2, 580–587, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0732>>.
- [74] LIAO, Z. et al. Correlations between the wear resistance and properties of bulk metallic glasses. **Intermetallics**, 93, August 2017, 290–298, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2017.10.008>>.
- [75] ALAVI, S.H. et al. Laser joining of plain carbon steel using Fe-based amorphous alloy filler powder. **Journal of Materials Processing Technology**, 238, 55–64, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.07.010>>.
- [76] HUANG, X.M. et al. Glass forming ability, mechanical and magnetic properties in Fe-W-Y-B alloys. **Materials Science and Engineering A**, 527, 7–8, 1952–1956, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2009.11.042>>.
- [77] **Handbook of thermal spray technology**. Materials Park: J R Davis, 2004. v. 1.
- [78] ZANOTTO, E.D.; MAURO, J.C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 471, May, 490–495, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>>.
- [79] ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **Periodic Table**. [homepage on the internet].
- [80] BISWAS, K. et al. Fabrication of bulk amorphous Fe₆₇Co_{9.5}Nd₃Dy_{0.5}B₂₀ alloy by hot extrusion of ribbon and study of the magnetic

- properties. **Journal of Materials Science**, 41, 11, 3445–3450, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-005-5619-z>>.
- [81] MELLE, A.K. et al. Consolidation of the Cu₄₆Zr₄₂Al₇Y₅ amorphous ribbons and powder alloy by hot extrusion. **Materials Research**, 15, 5, 728–738, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392012005000095>>.
- [82] SANTANA, D.D.A. et al. Consolidation of Fe-Based Metallic Glass Powders by Hot Pressing. **Materials Research**, 22, 2, 1–5, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0581>>.
- [83] WANG, S.L. et al. Microstructures and corrosion resistance of Fe-based amorphous/nanocrystalline coating fabricated by laser cladding. **Journal of Alloys and Compounds**, 728, 1116–1123, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.251>>.
- [84] KOGA, G.Y. et al. Microstructure and wear behavior of Fe-based amorphous HVOF coatings produced from commercial precursors. **Surface and Coatings Technology**, 309, 938–944, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.10.057>>.
- [85] IBRAHIM, M.Z. et al. Advancement of the artificial amorphous-crystalline structure of laser cladded FeCrMoCB on nickel-free stainless-steel for bone-implants. **Materials Chemistry and Physics**, 227, January, 358–367, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.104>>.
- [86] WANG, Y. et al. Tribological properties of Zr₆₁Ti₂Cu₂₅Al₁₂ bulk metallic glass under simulated physiological conditions. **Materials Science and Engineering C**, 37, 1, 292–304, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2014.01.016>>.
- [87] SEGU, D.Z. et al. Dry sliding tribological properties of Fe-based bulk metallic glass. **Tribology Letters**, 47, 1, 131–138, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11249-012-9969-9>>.

- [88] KUMAR, A. et al. Fe-based amorphous/nanocrystalline composite coating by plasma spraying: Effect of heat input on morphology, phase evolution and mechanical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, 771, 827–837, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.024>>.
- [89] SI, C. et al. Microstructure, corrosion-resistance, and wear-resistance properties of subsonic flame sprayed amorphous Fe–Mo–Cr–Co coating with extremely high amorphous rate. **Journal of Materials Research and Technology**, 9, 3, 3292–3303, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.024>>.

APÊNDICE A

Nessa secção consta a metodologia utilizada no estudo preliminar e os principais resultados obtidos que serviram como base para o desenvolvimento da secção “Laser cladding”.

Os pós provenientes da moagem de alta energia das placas de *splats* e dos pós atomizados ambos de composição $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) foram previamente obtidos na secção “Fabricação de pós a partir da liga selecionada” e utilizados nesse estudo preliminar para compreender a influência dos parâmetros de potência e velocidade de varredura do laser em relação ao parâmetro de diluição no processamento de *laser cladding*.

Nesse mesmo estudo foi determinada a espessura da camada de pó pré-depositada sobre o substrato e a granulometria de pó escolhida foi $< 45 \mu\text{m}$ para maximizar o número de camada de pó pré-depositada em um dado volume.

Foram utilizados como substrato uma chapa de aço SAE 1020 (90,0 x 90,0 x 5,0 mm) e três (03) rebaiços paralelos de comprimento de 78,0 mm foram usinados com uma fresa de $\varnothing 25,0$ mm conferindo o formato oblongo aos rebaiços, cada um deles com profundidade diferente (0,3, 0,5 e 1,0 mm). Foram selecionados quatro (04) potências do laser ($P = 400, 800, 1200$ e 1600 W) e quatro (04) velocidades de varredura do laser ($V_v = 25, 50, 100$ e 150 mm/s) abrangendo o amplo range no equipamento.

Com os pós atomizados ($\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ %at.) foram produzidas trilhas individuais (25,0 x 1,0 mm) com as diferentes velocidades agrupando-as de acordo com a potência do laser utilizada, cada grupo distanciava-se 4,0 mm entre si e dentro de cada grupo as trilhas individuais distanciavam-se 1,0 mm.

Esse procedimento foi repetido em cada rebaixo da chapa, em seguida, através do ensaio visual das trilhas individuais, foram selecionados três (03) condições para se produzir revestimentos testes (25,0 x 6,0 mm) cuja sobreposição entre as trilhas foi de 50%. Em outra chapa, foi preparado o mesmo conjunto de trilhas e pequenos revestimentos para os pós provenientes da moagem de alta energia das placas de *splats* de mesma composição, totalizando 96 trilhas individuais e 18 revestimentos testes.

A Figura A.1 mostra o desenho esquemático do corpo de prova utilizado nesse estudo preliminar com a vista superior juntamente com a vista da secção transversal destacando suas dimensões (A). Essa mesma figura (B) mostra parte do corpo de prova após o processo a laser de produção das trilhas individuais e dos pequenos revestimentos podendo observar quatro (04) conjuntos, um para cada potência utilizada, com quatro (04) trilhas individuais, uma para cada velocidade de varredura e os três (03) revestimentos testes.

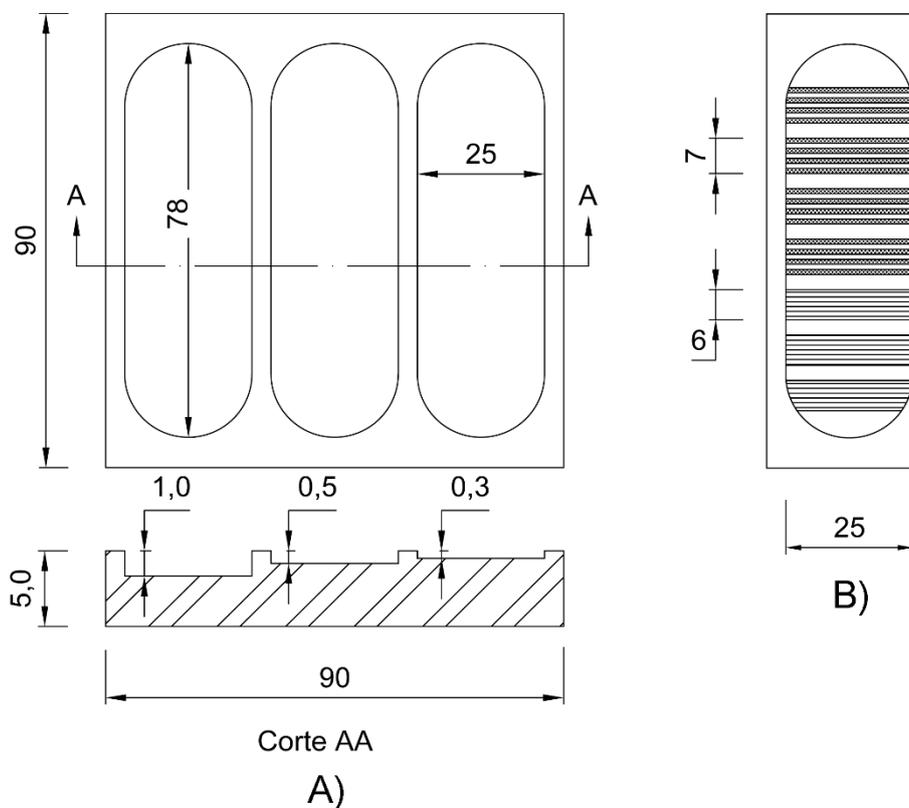


Figura A.1 - Desenho esquemático da vista superior e vista da secção transversal do substrato usinado e processado a laser (unidade: mm). A) Corpo de prova para o estudo preliminar das trilhas individuais e dos pequenos revestimentos. B) Corpo de prova com os quatros (04) grupos de trilhas individuais e três (03) revestimentos testes.

As trilhas e os revestimentos foram formados pela fusão dos pós pré-depositados sobre o substrato de 5,0 mm de espessura de aço SAE 1020 através do feixe laser. O laser permaneceu estacionário e a mesa CNC que se

movia e conseqüentemente movia a amostra fixada a ela. O gás argônio foi utilizado, com fluxo de 7,1 L/min, como gás de proteção nesse processo para todas as condições experimentais.

A superfície de trabalho (camada pré-depositada de pós ou revestimentos) foi posicionada a 8,0 mm abaixo do ponto focal do feixe laser resultando no diâmetro do feixe sobre essa superfície de 1,0 mm. Esse diâmetro foi adotado em todos os experimentos, trilhas individuais e revestimentos (sobreposição de 50% entre 02 trilhas justapostas).

As trilhas individuais e os revestimentos foram produzidas através do laser contínuo de Yb:Fibra ($\lambda = 1070$ nm) com 2 kW de potência máxima da marca IPG photonics, modelo YLR-2000, acoplado a uma mesa de processo CNC (Comando numérico computadorizado) com 03 graus de liberdade (XYZ) pertencente ao Laboratório Multiusuário de Desenvolvimento e Aplicações Lasers e Óptica (DedALO), no Instituto de Estudos Avançados (IEAv-DCTA).

A Figura A.2 mostra os valores do aporte térmico (*heat input*) utilizados durante o estudo preliminar e apresenta graficamente a distribuição do *heat input* para o processo de *laser cladding* em função da potência do laser e da velocidade de varredura. Os valores do *heat input* foram calculados de acordo com a equação 2.4 apresentada no tópico 2.3.

As trilhas individuais formadas com os pós atomizados e com os pós provenientes da moagem de alta energia sobre o rebaixo de 1,0 mm foram analisadas por ensaio visual na superfície e por microscopia óptica (MO) nas secções transversais (imagens não apresentadas) e todas essas trilhas foram descartadas pois apresentaram perfil excessivamente irregular ao longo da secção longitudinal e apresentaram baixa ou nenhuma adesão ao substrato.

Para ambos os pós as trilhas individuais sobre o rebaixo de 0,3 mm apresentaram ótimos resultados com perfil regular ao longo da secção longitudinal e ótima adesão ao substrato, exceto para a potência de 400 W com as velocidades de varredura de 150 e 100 mm/s cujas trilhas se desprendiam do substrato ao manuseá-lo ou por apresentarem suas trilhas intermitentes. O baixo *heat input* (Figura A.2) dessas condições explica a ausência de adesão e o comportamento intermitente das trilhas pois o aporte térmico (*heat input*)

dessas condições foram insuficientes para fundir a camada de pó pré-depositada juntamente com o substrato.

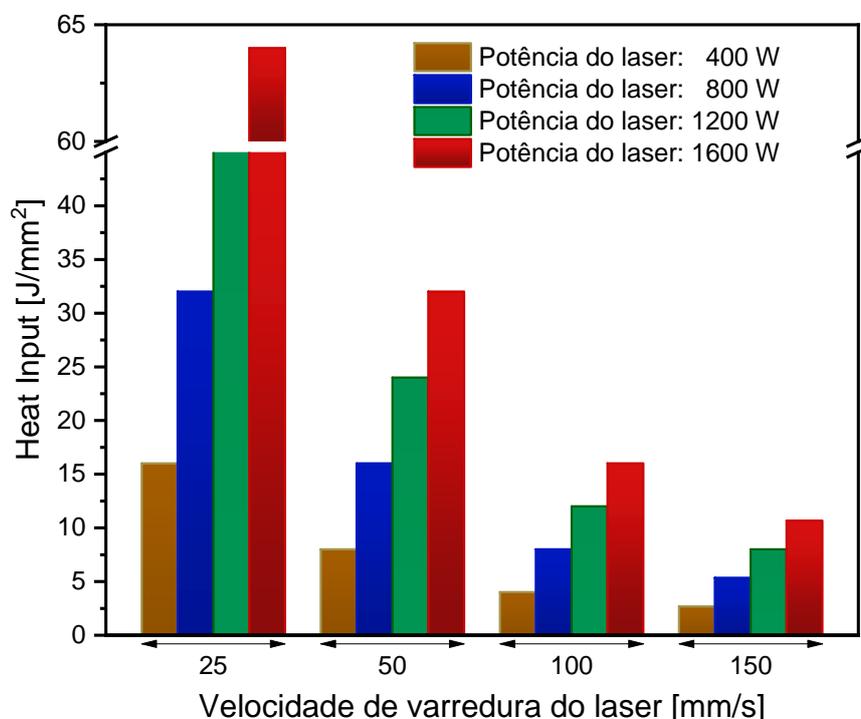


Figura A.2 - Relação entre *heat input* e velocidade de varredura para cada potência utilizada durante o estudo preliminar nas trilhas individuais e nos pequenos revestimentos.

Após análise por MO da secção transversal foi confirmada a boa adesão das trilhas individuais (rebaixo de 0,3 mm) que não se desprenderam do substrato, ainda por essa análise foi observada a presença de poros em quase todos parâmetros utilizados na produção dessas trilhas, por outro lado, foi observada ausência de trincas em quase todas as amostras (imagens não apresentadas).

Resultados semelhantes foram alcançados pelas trilhas individuais sobre o rebaixo de 0,5 mm possibilitando a produção de revestimento mais espesso quando comparado aos produzidos sobre o rebaixo de 0,3 mm. Camadas mais espessas de revestimentos em uma única etapa favorece o desenvolvimento tecnológico por reduzir o tempo de processamento e por esse motivo o rebaixo de 0,5 mm foi selecionado. Abaixo serão apresentados alguns resultados

obtidos das trilhas individuais para os pós provenientes da atomização e moagem das placas de *splats* sobre o rebaixo de 0,5 mm em substrato de aço SAE 1020.

As imagens de microscopia óptica das trilhas individuais para os pós atomizados são apresentadas na Figura A.3. Foi observado que a altura da trilha tende a diminuir e sua largura a aumentar com o aumento no valor do *heat input* demonstrando a variação da morfologia da trilha em função desse parâmetro. Esse valor aumenta progressivamente a partir do menor valor que permitiu produzir uma trilha individual com a mínima adesão ao substrato (5,3 J/mm², imagem A1 até a imagem A6 como apresentado na Tabela A.1 juntamente com os valores da potência e velocidade de varredura do laser.

Na Figura A.3 foi observada a presença de poros em diversas trilhas, por exemplo em A3, e a presença de trincas nas trilhas como em A4 e A5. A microdureza Vickers (HV) das trilhas (zona fundida – ZF) foram medidas com o microdurômetro Shimadzu 2000 utilizando o indentador de diamante e aplicando a carga de 0,5 kgf durante 15 s. Pelo menos seis (06) medições foram realizadas em cada amostra para garantir a repetibilidade da medição, as médias dessas valores estão apresentadas na Tabela A.1.

As imagens de microscopia óptica das trilhas individuais para os pós provenientes da moagem de alta energia são apresentadas na Figura A.4 pôde-se observar o mesmo comportamento em relação à altura e largura da trilha quando o valor do *heat input* aumentou. O valor do *heat input* aumenta progressivamente a partir da imagem A1 até A6 como apresentado na Tabela A.2 juntamente com os valores da potência e velocidade de varredura do laser.

Nessas trilhas também foram observadas a presença de poros em diversas trilhas, por exemplo em A1 e A3, e a presença de trincas como em A4 e A5. A microdureza Vickers (HV) das trilhas (zona fundida – ZF) foi medida conforme já descrito e seus valores médios estão apresentados na Tabela A.2 juntamente com os valores de diluição. Os valores de diluição foram calculados de acordo com a equação 2.3 apresentada do tópico 2.3.

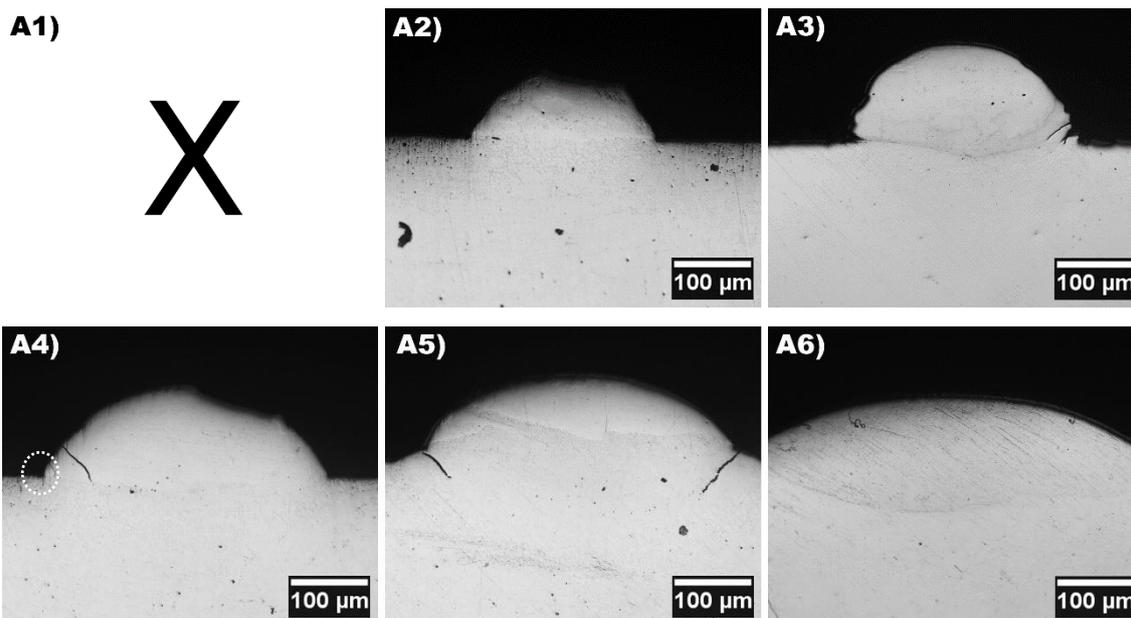


Figura A.3 – Imagens de microscopia óptica (MO) das trilhas individuais produzidas com os pós atomizados de composição $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) pelo processo de *laser cladding* com diferentes parâmetros. A1) Fragmentação³ da trilha durante preparação da amostra ($P=800$ W e $V_v=150$ mm/s). A2) $P=800$ W e $V_v=100$ mm/s. A3) $P=1200$ W e $V_v=100$ mm/s. A4) $P=800$ W e $V_v=50$ mm/s. A5) $P=800$ W e $V_v=25$ mm/s. A6) $P=1200$ W e $V_v=25$ mm/s.

Tabela A.1 – Parâmetros de potência e velocidade de varredura do laser, valor de microdureza Vickers e *heat input* para as trilhas apresentadas na Figura A.3.

Figura A.3	Potência [W]	Veloc. Varredura [mm/s]	Dureza [$\text{HV}_{0,5}$]	Heat Input ¹ [J/mm^2]
A1	800	150	-	5,3
A2		100	1480 ± 70	8,0
A3	1200		-	12,0
A4	800	50	1220 ± 60	16,0
A5		25	1435 ± 150	32,0
A6	1200		-	48,0

¹ Valores de *heat input* inferiores a $5,3$ J/mm^2 não obtiveram sucesso na produção de trilhas individuais.

³ O equipamento utilizado para o corte transversal apresentou defeito no momento do corte da amostra resultando na fragmentação da trilha.

Os valores de diluição apresentaram um acelerado aumento até 37% com o aumento do *heat input* e posteriormente o valor da diluição diminuiu para aproximadamente 30% mesmo com a continuidade do aumento no valor do *heat input*, como observado na Tabela A.2. Esses resultados sugerem a existência de um valor limite para o *heat input*, assim o aumento da potência e/ou redução na velocidade de varredura do laser não resultaria necessariamente em maior diluição.

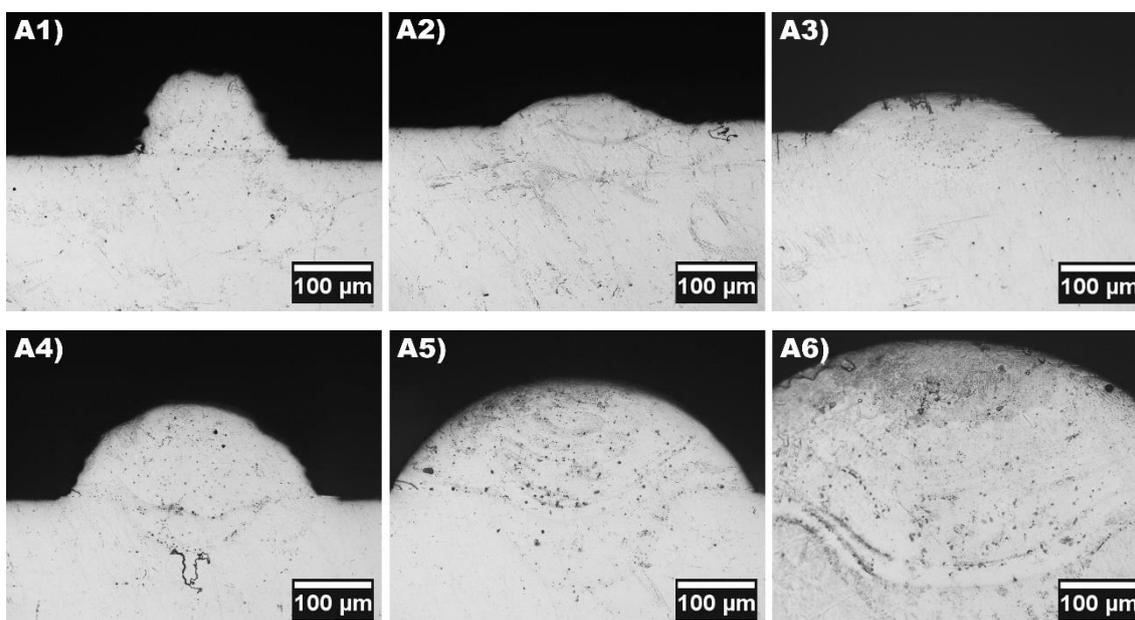


Figura A.4 - Imagens de microscopia óptica (MO) das trilhas individuais produzidas com os pós provenientes da moagem das placas de *splats* de composição $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) pelo processo de *laser cladding* com diferentes parâmetros. A1) $P=800$ W e $V_v=150$ mm/s. A2) $P=800$ W e $V_v=100$ mm/s. A3) $P=1200$ W e $V_v=100$ mm/s. A4) $P=800$ W e $V_v=50$ mm/s. A5) $P=800$ W e $V_v=25$ mm/s. A6) $P=1200$ W e $V_v=25$ mm/s.

Após o estudo preliminar com a liga sem Ítrio por microscopia óptica (MO) e SEM foram selecionados dois (02) parâmetros dentre eles. Para otimizar o parâmetro de diluição entre o substrato e o metal de adição (pós) a potência de 800 W e velocidade varredura de 25 mm/s com rebaixo de 0,5 mm foram selecionados. Também foi considerada para essa otimização a menor

potência e velocidade de varredura do laser como forma de economia de energia.

Tabela A.2 - Parâmetros de potência e velocidade de varredura do laser, valor de microdureza Vickers, *heat input* e diluição para as trilhas apresentadas na Figura A.4 (placas de *splats* moídas).

Figura A.4	Potência [W]	Veloc. Varredura [mm/s]	Dureza [HV _{0,5}]	Heat Input ¹ [J/mm ²]	Diluição [%]
A1	800	150	1350±85	5,3	2,5
A2		100	1160±25	8,0	27,5
A3	1200			705±70	12,0
A4	800	50	1250±55	16,0	37,5
A5		25	980±150	32,0	30,0
A6	1200			-	48,0

¹ Valores de *heat input* inferiores a 5,3 J/mm² não obtiveram sucesso na produção de trilhas individuais.

Para maximizar a taxa de resfriamento (menor *heat input* para garantir a mínima adesão entre a trilha individual e o substrato) e aumentar a possibilidade de se obter um revestimento vítreo foram selecionados a potência de 800 W e velocidade varredura de 150 mm/s com rebaixo de 0,5 mm. Em ambas as condições foram levados em consideração a geometria da trilha, as trincas formadas, a existência de mordedura, boa adesão ao substrato, porosidade e os respingos nas trilhas individuais.

De um modo geral, a presença de porosidade nas trilhas individuais analisadas sugere que a vazão utilizada do gás de proteção estava inadequada e as trincas presentes nessas trilhas indicam que o material não suportou as forças de contração envolvidas no processo de solidificação sob alta taxa de resfriamento durante o processo de *laser cladding*. A presença do defeito mordedura (depressão sob a forma de entalhe, no metal de base margeando a trilha) destacado com o círculo tracejado branco na imagem A4 da Figura A.3 indica excesso de *heat input* durante o processamento a laser.

A Figura A.5 mostra as imagens de SEM no modo BSE em diferentes aumentos para os parâmetros selecionados. Pode-se observar a presença de poros em ambas as trilhas, entretanto trinca somente na imagem B1. A microestrutura formada em ambas as trilhas foi totalmente cristalina, assim a maior taxa de resfriamento imposta pelo menor *heat input* não foi suficiente para a formação da microestrutura vítrea.

A Figura A.6 mostra a imagem de microscopia confocal da superfície do revestimento teste para o parâmetro selecionado de maior *heat input* ($P=800\text{W}$ e $V_v=25\text{mm/s}$) com os pós provenientes da moagem de alta energia. Não foi observado trincas superficiais nesse revestimento.

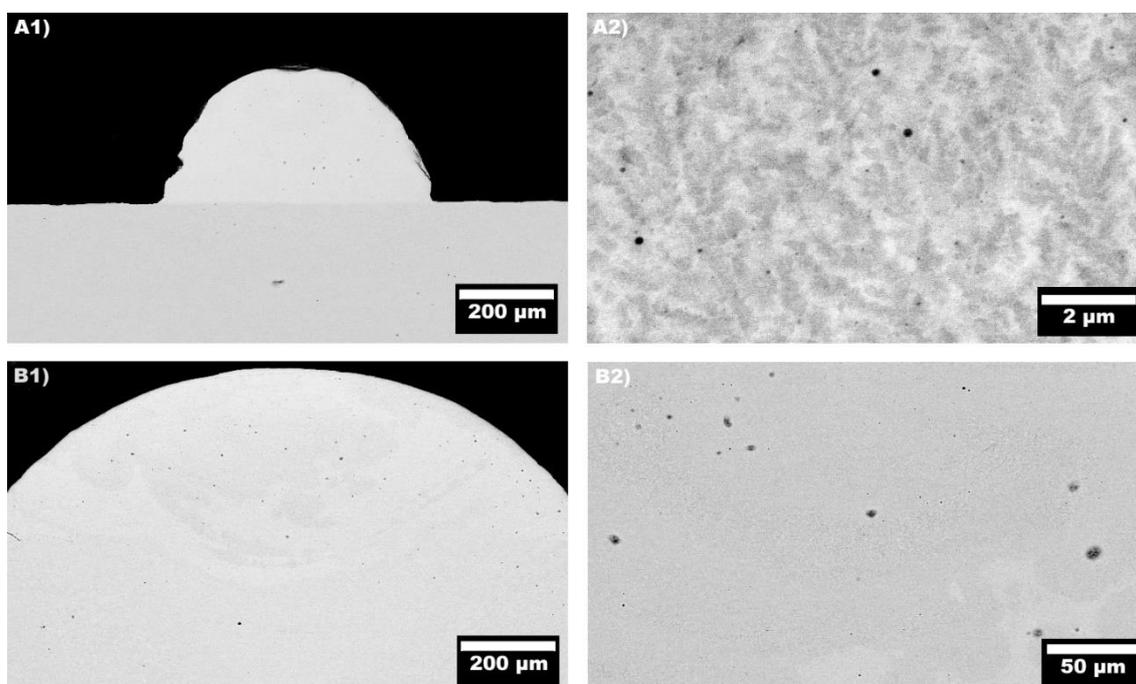


Figura A.5 – Imagens de SEM em BSE da secção transversal das trilhas individuais em diferentes aumentos produzidas com os pós provenientes da moagem de alta energia das placas de *splats* de composição $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) pelo processo de *laser cladding* com diferentes parâmetros. A1) e A2) $P=800\text{ W}$ e $V_v=150\text{ mm/s}$. B1) e B2) $P=800\text{ W}$ e $V_v=25\text{ mm/s}$.

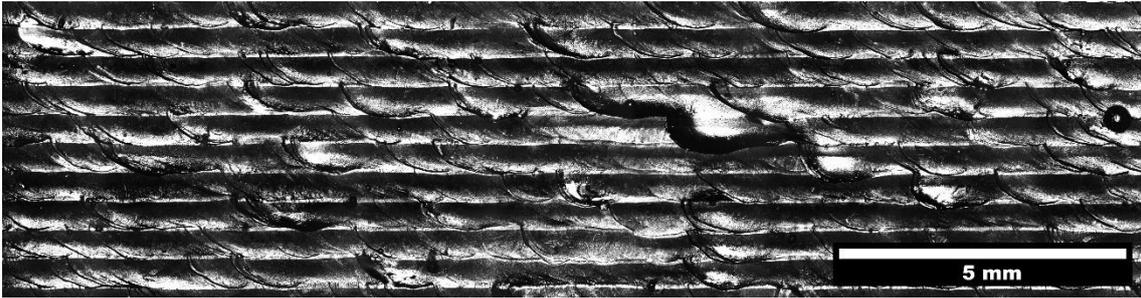


Figura A.6 - Imagem por microscopia confocal da superfície dos revestimento teste produzido por *laser cladding* com os pós provenientes da moagem das placas de *splats* sobre substrato de aço SAE 1020 com a potência de 800 W e velocidade de varredura do laser de 25 mm/s sob o rebaixo de 0,5 mm.

APÊNDICE B

Nessa secção consta alguns resultados complementares que demonstram claramente a eficácia da adição do elemento ítrio (Y) em aumentar a tendência na formação da estrutura vítrea (GFA) na liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.).

A partir de uma pequena amostra separada durante o processo de atomização a gás da liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) foi produzido um cilindro escalonado ($\varnothing = 1,0, 3,0$ e $5,0 \times 12$ mm) nas mesmas condições utilizadas na secção “Desenvolvimento e seleção de ligas ferrosas vítreas” bem como as análises e os ensaios apresentados nessa secção.

A Figura B.1 mostra a imagem de SEM no modo BSE da secção transversal da amostra cilíndrica de diâmetro igual a 1,0 mm processada em molde de cobre de composição $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.). Essa figura permite observar que sua microestrutura está totalmente cristalina contrastando com a microestrutura totalmente vítrea observada no cilindro de mesmo diâmetro de composição $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.). A adição do elemento ítrio foi eficaz no aumento da GFA permitindo obter microestrutura totalmente vítrea na amostra cilíndrica de 3,0 mm de diâmetro como apresentado na secção “Desenvolvimento e seleção de ligas ferrosas vítreas”, Figura 4.4a.

Na Tabela B.1 são apresentados os valores de microdureza Vickers para as amostras cilíndricas da liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) processadas em molde de cobre. Os valores de microdureza Vickers foram inferiores quando comparados aos valores medidos na liga $\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ (%at.) conforme mostrado na Tabela 4.2.

Esses resultados comprovam a influência da adição do elemento ítrio em alterar a microestrutura do material e conseqüentemente a propriedade de microdureza.

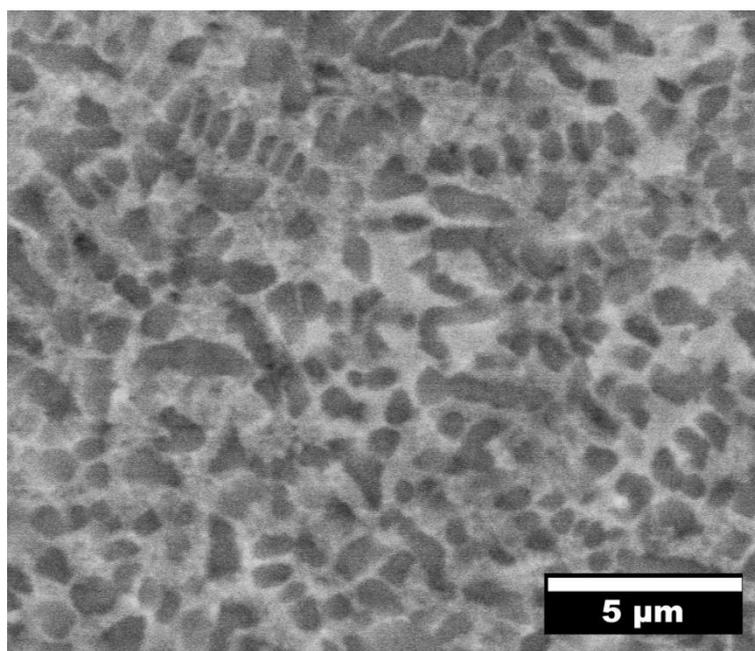


Figura B.1 - Imagem de SEM em BSE da secção transversal da amostra cilíndrica da liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) processada em molde de cobre com $\varnothing 1,0$ mm.

Tabela B.1 – Valores de microdureza Vickers para as amostras cilíndricas da liga $\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$ (%at.) processada em molde de cobre.

Composição (%at.)	Amostra	HV _{0,5}
$\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$	1,0 mm	1010±20
	3,0 mm	990±35
	5,0 mm	810±50
	<i>Bulk</i>	580±70

APÊNDICE C

Um estudo preliminar de corrosão foi feito sobre os revestimentos produzidos por *laser cladding* para avaliar a influência da adição do elemento ítrio e para avaliar a adição da segunda camada de revestimento quanto a resistência à corrosão.

As superfícies dos revestimentos foram preparadas pelo processo de retifica plana tangencial (marca Clark Machine e modelo SG2050 AHR) para eliminar a influência da diferença da rugosidade superficial sobre o resultado de corrosão.

As condições escolhidas para os ensaios foram o sistema de três (03) eletrodos utilizando o equipamento Gamry Instruments modelo Reference 600+ com o eletrodo de referência de Ag/AgCl juntamente com o eletrodo de malha de platina em solução salina de concentração igual a água do mar a 30°C.

Os revestimentos analisados com as composições químicas e parâmetros utilizados durante o processamento de *laser cladding* são apresentados na Tabela C.1. As curvas de polarização potenciodinâmica para esses revestimentos estão na Figura C.1 demonstrando que apenas a adição do elemento ítrio não foi suficiente para melhorar de resistência à corrosão da liga Fe₆₆Co₇Nb₄B₂₃ (%at.) e que a adição da segunda camada de revestimento causou uma ligeira melhora nessa propriedade, na condição ensaiada.

Ao comparar as curvas de polarização do Revest. A e B nota-se que elas estão praticamente sobrepostas indicando que não houve alteração na propriedade de resistência à corrosão com a adição do elemento ítrio. Entretanto, com a adição da segunda camada de revestimento se observa uma pequena melhora nessa propriedade pois a curva de polarização do Revest. D está posicionada mais à direita das outras curvas .

Tabela C.1 - As ligas e os parâmetros utilizados durante o processamento de *laser cladding*.

Revestimentos	Composição [% at.]	Placas de <i>splats</i> moídas [μm]	Potência [W]	\varnothing do feixe laser [mm]	Sobreposição [%]	Camada de pó [mm]	Veloc. [mm/s]	Detalhes
A	$\text{Fe}_{66}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}$	$\varnothing < 45$	800	1,0	50	0,5	25	01 camada
B	$\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$						25	01 camada
D	$\text{Fe}_{63}\text{Co}_7\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$						25 150	1 ^a camada 2 ^a camada

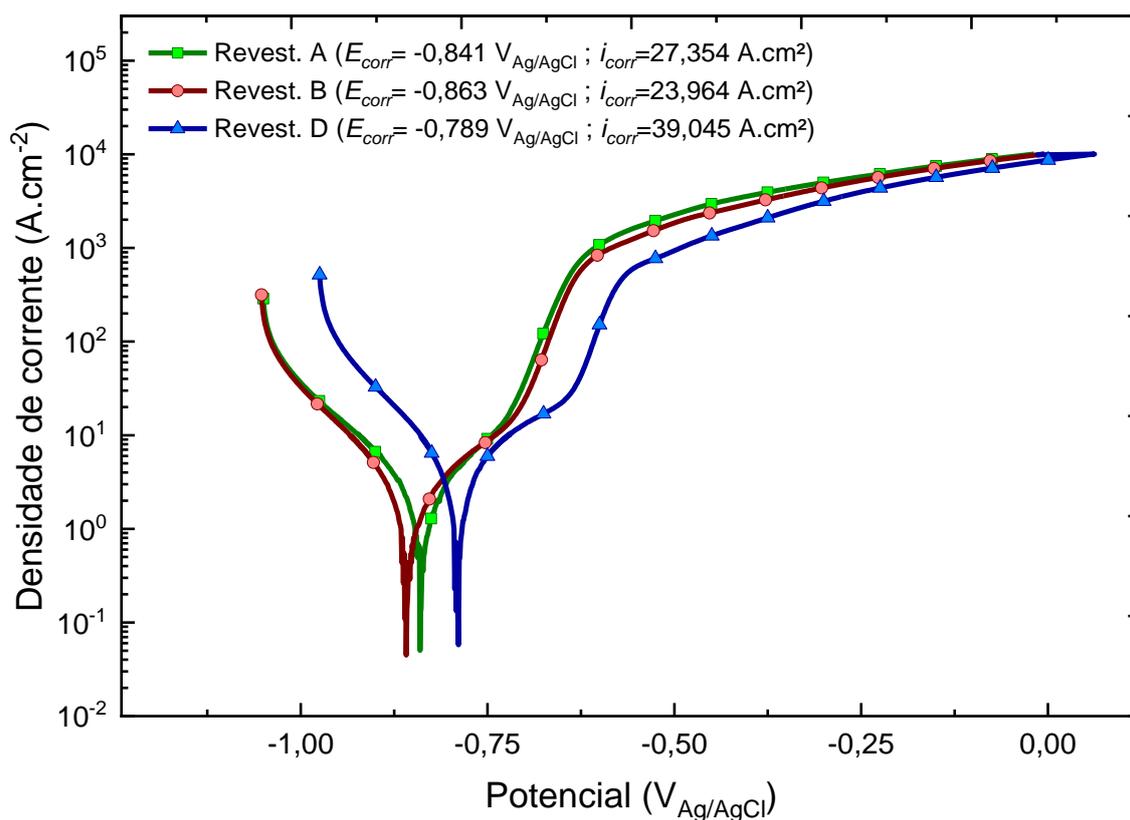


Figura C.1 - Curvas de polarização potenciodinâmica em solução salina (água do mar) a 30°C dos revestimentos produzidos por *laser cladding*.