

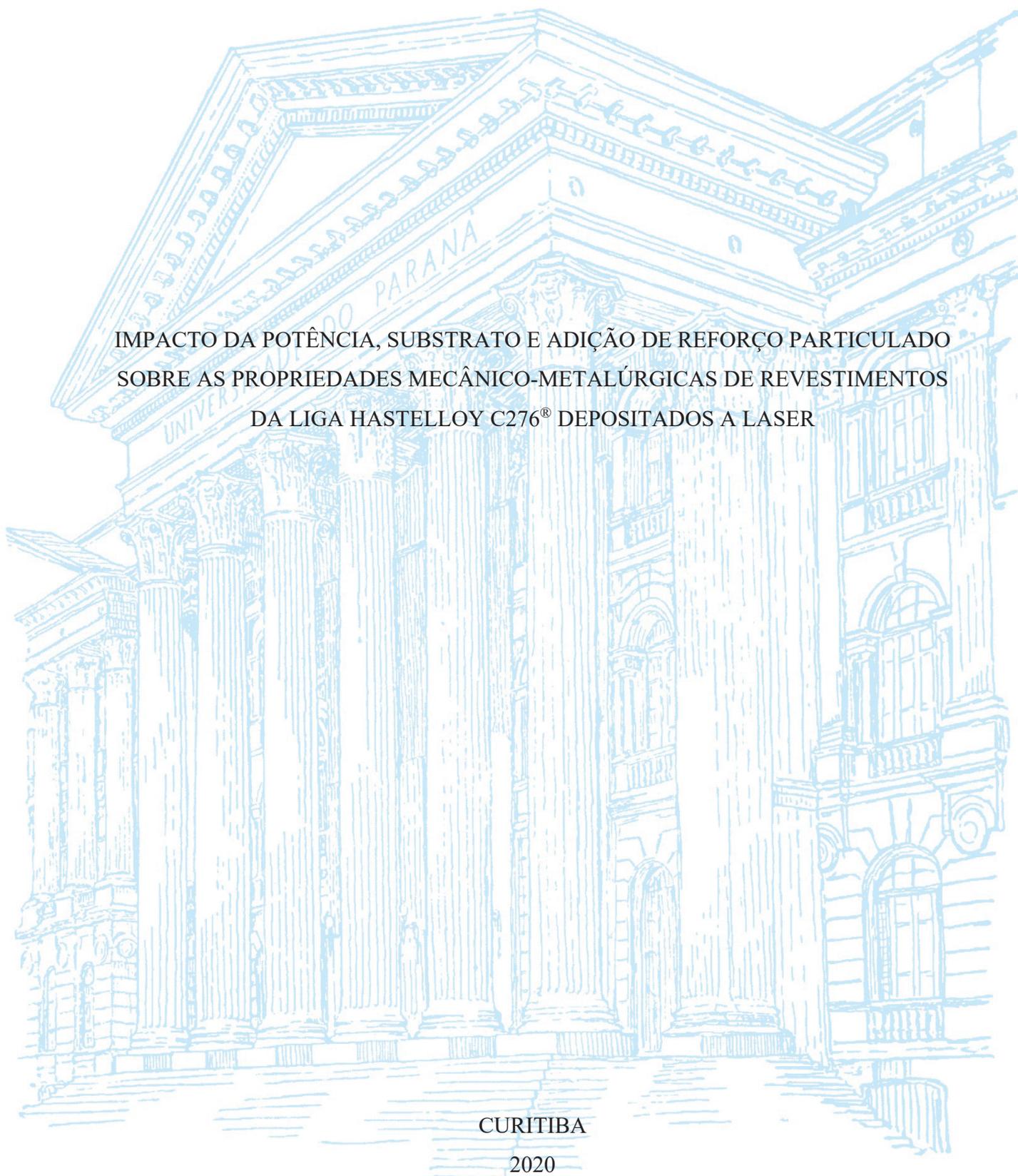
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALEX PIZZATTO

IMPACTO DA POTÊNCIA, SUBSTRATO E ADIÇÃO DE REFORÇO PARTICULADO  
SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICO-METALÚRGICAS DE REVESTIMENTOS  
DA LIGA HASTELLOY C276® DEPOSITADOS A LASER

CURITIBA

2020



ALEX PIZZATTO

IMPACTO DA POTÊNCIA, SUBSTRATO E ADIÇÃO DE REFORÇO PARTICULADO  
SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICO-METALÚRGICAS DE REVESTIMENTOS  
DA LIGA HASTELLOY C276® DEPOSITADOS A LASER

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Scheid

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

P695i Pizzatto, Alex

Impacto da potência, substrato e adição de reforço particulado sobre as propriedades mecânico-metalúrgicas de revestimentos da liga Hastelloy C276® depositados a laser [recurso eletrônico] / Alex Pizzatto. – Curitiba, 2020.

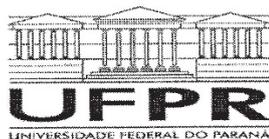
Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2020.

Orientador: Adriano Scheid.

1. Ligas (Metalurgia). 2 Microestrutura. 3. Revestimentos. I. Universidade Federal do Paraná.  
II. Scheid, Adriano. III. Título.

CDD: 620.17

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA  
MECÂNICA - 40001016040P5

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ALEX PIZZATTO** intitulada: **IMPACTO DA POTÊNCIA, SUBSTRATO E ADIÇÃO DE REFORÇO PARTICULADO SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICO-METALÚRGICAS DE REVESTIMENTOS DE LIGA HASTELLOY C276® DEPOSITADOS A LASER**, sob orientação do Prof. Dr. ADRIANO SCHEID, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Agosto de 2020.

ADRIANO SCHEID  
Presidente da Banca Examinadora

CARLOS EMÍLIO BORSA  
Avaliador Externo (PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO  
PARANÁ)

FABIANO OSCAR DROZDA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

TIAGO FALCAIDE  
Avaliador Externo (UNIVER. FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL)

GELSON BISCAIA DE SOUZA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a quem me orientou e persistiu em minha formação, meus pais. Que em sua sabedoria investiram no que de melhor poderiam me dar, a educação. A Sra. Ivete Grigoletto e ao Sr. Mauro Pizzatto muito obrigado por me proporcionar esse caminho e possibilidade com seu suor e sacrifício.

Ao amigo, colega, conterrâneo, incentivador, parceiro, professor e orientador, Prof. Dr. Adriano Scheid, obrigado por me guiar e mostrar esse caminho que sem sua ajuda e incentivo não seriam possíveis. Esse caminho de novos conhecimentos e aprendizados que nunca imaginará trilhar e que tanto me satisfaz com as novas descobertas e oportunidades. Agradeço por me mostrar tudo isso e ainda mais por acreditar em que eu teria a capacitação necessária para essa pesquisa. Sou grato pelas advertências, pelas recorrências, por sua paciência, por sua insistência, do fundo do amago: muitíssimo obrigado!

Ao amigo, aluno, colega, parceiro de linha de pesquisa acadêmica, Lubar Eduardo Hortmann Santos Rivero pelo suporte ao longo do desenvolvimento desse trabalho, pela disponibilidade e orientação com a experiência adquirida.

Obrigado ao amigo, parceiro de profissão, Ricardo Padilla Canestraro pelo apoio abrindo as portas da Metalus Metalúrgica LTDA na preparação de amostras dos materiais empregados neste estudo e pelo apoio sempre incondicional em fazer o seu melhor.

Agradeço ao ISI (Instituto Senai de Inovação) através da unidade de Joinville, pelo suporte e disponibilidade nos processos de deposição e de análise. Primeiramente ao colega e amigo Moises Felipe Teixeira pela atenção e disponibilização de seu conhecimento em nos suportar nesse trabalho na parte processual de deposição. Não podendo esquecer do Alexsandro Rabelo que muito nos ajudou com sua experiência em microscopia e metalurgia.

Por fim, agradeço aos colegas de trabalho da Robert Bosch Ltda, por permitirem o acontecimento desse trabalho, de duas formas: a) pela abertura das portas do laboratório de engenharia para a realização de preparações e medições; b) por acreditarem e permitirem meu crescimento como profissional e pessoal. Aos envolvidos o meu muito obrigado pelo apoio no desenvolvimento desse estudo.

Não podendo esquecer dos que não acreditaram, a vocês muito obrigado, pois se tornaram mais incentivo para a conclusão desse.

*“Pesquisar é acordar para o mundo” (Marcelo Lamy)*

## RESUMO

O sistema de liga NiCrMoW vem sendo largamente considerado para a proteção de componentes que operam em condições agressivas envolvendo corrosão e, em alguns casos, também a desgaste. O processamento deste sistema pela técnica de deposição a laser, ou *Laser Cladding*, apresenta algumas vantagens, como a possibilidade de baixa diluição ao substrato - o que permite a preservação da composição química original da liga - além de pronunciado refinamento microestrutural decorrente do baixo aporte térmico que induz a elevadas taxas de resfriamento na solidificação. Por outro lado, existem estudos que mostram, em alguns casos, que a diluição pode trazer benefício a algumas características dos revestimentos, como a resistência ao desgaste. A liga Hastelloy C276<sup>®</sup> apresenta composição hipoeutética, solidificando a partir de uma estrutura colunar dendrítica de níquel Ni- $\gamma$ (CFC) com carbonetos dispersos interdendriticamente. Neste contexto, surge a possibilidade de pesquisa voltada à avaliação do efeito da potência (diluição) e do tipo de substrato sobre as características mecânico-metalúrgicas da liga, sendo o impacto sobre o desempenho em desgaste um aspecto relevante e que requer investigação. Paralelamente, o processamento a laser com duplo alimentador de pó permite ainda a investigação do potencial de adição de reforço com partículas duras à liga para a obtenção de revestimentos com melhor desempenho em desgaste, ao que usualmente chama-se de revestimento compósito de matriz metálica. O objetivo deste trabalho foi avaliar as características mecânico-metalúrgicas e o desempenho em desgaste dos revestimentos de liga Hastelloy C276<sup>®</sup> depositados a partir de duas abordagens distintas: 1- controle da potência a substratos diferentes e, 2- formação *in situ* de revestimentos compósitos de matriz metálica. No primeiro contexto, a liga foi depositada a Laser sobre aço inoxidável AISI 304L e ferro fundido nodular ferrítico GGG40 para diferentes potências de Laser. Os revestimentos compósitos NbC-Hastelloy C276<sup>®</sup> foram depositados sobre substrato AISI 304L. A caracterização dos revestimentos envolveu a diluição, a microestrutura e as fases formadas e os mecanismos de endurecimento e, em seguida, os revestimentos foram avaliados quanto à dureza e resistência ao desgaste. A primeira abordagem mostrou que o tipo e a fração de carbonetos formados nos revestimentos dependem do tipo de substrato e da diluição, podendo evoluir desde  $M_{23}C_6$  e  $M_7C_3$  (M: cromo),  $MC$  (M: molibdênio), até  $M_6C$  (M: ferro, molibdênio e tungstênio). Adicionalmente, a deposição sobre aço inoxidável deve ser realizada para baixas diluições, já que alta diluição leva à degradação da dureza e da resistência ao desgaste, configurando o sistema mais fraco estudado na segunda abordagem. Por outro lado, o processamento da liga sobre ferro fundido leva a revestimentos com maiores durezas e melhor desempenho em desgaste em decorrência da elevada fração de carbonetos lamelares, do tipo  $M_6C$ , formados. A síntese de revestimentos compósitos (NbC-Hastelloy C276<sup>®</sup>) revelou uma fração crescente de carbonetos para uma maior adição em massa de NbC. Foram formados carbonetos interdendríticos em rede e primários do tipo petalóide, dependendo do percentual de reforço adicionado. Para 1,5 kW, os carbonetos em rede evoluíram desde predominantemente do tipo lamelar  $M_6C$  até misturas deste com carbonetos conjugados, do tipo bloco  $MC - M_{23}C_6$  para maiores diluição e adição de NbC. O aumento do aporte térmico (3,0 kW) levou à supressão dos carbonetos lamelares  $M_6C$ , se resumindo a diferentes frações de carbonetos em bloco  $MC$  e  $M_{23}C_6$  conjugados interdendríticos. A redução de até 82 % na taxa de desgaste foi observada para os compósitos depositados com baixa diluição, e que apresentam maior dureza.

Palavras-chave: *Laser Cladding*. Tipo de substrato. Reforço particulado. Carboneto de Nióbio. Liga Hastelloy C276<sup>®</sup>. Diluição. Microestrutura. Dureza. Resistência ao Desgaste.

## ABSTRACT

NiCrMoW alloy system has been largely considered to protect components under aggressive corrosive environments and, sometimes, under wear. The processing of the alloy system by laser cladding shows a sort of advantages as the choice to set the parameters to have low dilution – allowing preserve the chemical composition of the original alloy – besides the pronounced microstructural refinement obtained due to the low heat input which induces high solidification cooling rates. Otherwise, few studies are showing that, in special cases, higher dilution can bring benefits to the coating's features, as wear resistance. Hastelloy C276™ alloy shows hypoeutectic composition and solidifies as Ni- $\gamma$ (FCC) dendrites with interdendritic carbides. Thus, there is a research possibility focused on the effect of laser power and kind of substrate on the mechanical and metallurgical features of the alloy, highlighting how relevant is the research about their impact on the wear performance. Additionally, laser cladding with a dual powder feeding system allows the investigation of metal-matrix composite coatings, i.e., in this case, particulate-reinforced alloy to enhance the wear performance. This work aims to evaluate the mechanical and metallurgical features, as well as, the hardness and wear behavior of Ni-based coatings - Hastelloy C276™ alloy - from two distinct approaches: 1- Laser power control with different substrates, and 2- *In situ* formation of metal-matrix composite coatings. In the first, the alloy was deposited by laser on AISI 304L stainless steel and GGG40 cast iron substrates with different laser powers. After that, NbC-reinforced Hastelloy C276™ was deposited on AISI 304L substrate. Characterization involved dilution, microstructure, and phase formed, strengthening mechanisms, and, finally, hardness and wear evaluation. Coatings deposited on distinct substrates showed carbide fraction and type depend on the kind of substrate and dilution, and evolve from  $M_{23}C_6$  e  $M_7C_3$  (M: chromium), MC (M: molybdenum), to an  $M_6C$  (M: iron, molybdenum, and tungsten). Results indicated that deposition on AISI 304L must be done for low dilution, since high dilution leads to deleterious effect on hardness and wear behavior, being the weakest system evaluated in the second approach. Otherwise, the higher the dilution on GGG40 the higher hardness and wear performance. *In situ* synthesis of composite coatings (NbC - Hastelloy C276™) revealed a higher fraction of carbide as a higher NbC feeding rate is adopted. Coatings deposited with 1.5 kW showed interdendritic network carbide which evolved from prevalent lamellar-like  $M_6C$  to a carbide mix encompassing  $M_6C$  and conjugated blocky-like MC -  $M_{23}C_6$  at higher dilution and NbC feeding rate. The heat input increase (3.0 kW) has suppressed the lamellar-like  $M_6C$  carbide, inducing to a distinct proportion of MC and  $M_{23}C_6$  in the interdendritic conjugated blocky-like carbide. The wear rate was reduced up to 82 % for composite coatings deposited with lower dilution (1.5 kW), which also showed higher hardness.

Keywords: Laser Cladding. Kind of substrate. Particulate reinforcement. Niobium Carbide. Hastelloy C276™ alloy. Dilution. Microstructure. Hardness. Wear behavior.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – CIÊNCIAS E ATIVIDADES TÉCNICAS CONJUNTAS PARA A CRIAÇÃO DA ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES .....	25
FIGURA 2 – ÁREAS DE ATIVIDADE DA ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES.....	25
FIGURA 3 – DIAGRAMA COM CAMADAS SUPERFICIAIS FABRICADAS POR DIFERENTES TÉCNICAS:(A) DECREMENTAL;(B) NÃO DECREMENTAL; (C) INCREMENTAL (REVESTIMENTO NO TOPO DO SUBSTRATO COM CAMADA SUPERFICIAL; 1- SUBSTRATO; 2 – CAMADA SUPERFICIAL; 3 REVESTIMENTO) .....	26
FIGURA 4 – CLASSIFICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS PELO MÉTODO DE PRODUÇÃO .....	27
FIGURA 5 – FIGURA ESQUEMÁTICA DE DIFERENTES CONFIGURAÇÕES PARA DEPOSIÇÃO POR LASER CLADDING (a) DEPOSIÇÃO POR ARAME (b) DEPOSIÇÃO POR PÓ LATERAL (c) DEPOSIÇÃO POR INJEÇÃO SIMÉTRICA RADIAL (D) DEPOSIÇÃO COAXIAL.....	28
FIGURA 6 – RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITES CONSIDERANDO TEORES DE NI E MO .....	36
FIGURA 7 – MICROESTRUTURA TÍPICA DA LIGA HASTELLOY C276® (A) MAGNIFICAÇÃO DE 5000X (B) MAGNIFICAÇÃO DE 30000X .....	37
FIGURA 8 – (A) ESQUEMA DA FORMAÇÃO DO CARBONETO NBC PRIMÁRIO TIPO PETALOIDE (B) FORMAÇÃO OBSERVADA EXPERIMENTALMENTE..	40
FIGURA 9 – FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL DA PESQUISA E AS ABORDAGENS DO TRABALHO.....	41
FIGURA 10 – IMAGEM TÍPICA DOS PÓS UTILIZADOS: (A) HASTELLOY C276® E (B) NBC .....	42
FIGURA 11 – PLACA TÍPICA DE SUBSTRATO NA MESA DE DEPOSIÇÃO.....	44
FIGURA 12 – ALIMENTADORES DE PÓ PARA DEPOSIÇÃO.....	44
FIGURA 13 – EQUIPAMENTO DE DEPOSIÇÃO, FABRICANTE PRECO – MODELO 9000SL® SERIES .....	45
FIGURA 14 – PAINEL COM CONTROLE NUMÉRICO DA DEPOSIÇÃO .....	46
FIGURA 15 – REVESTIMENTO DA LIGA HASTELLOY C276® SOBRE: (A) AISI 304L (B) GGG40.....	47
FIGURA 16 – IMAGEM TÍPICA DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DEPOSITADO	

EM TRIPLICATAS EM CORDÕES SIMPLES.....	48
FIGURA 17 – PLANO ESQUEMÁTICO DE CORTE DAS AMOSTRAS .....	49
FIGURA 18 – SECCIONADORA DE PRECISÃO ATM MODELO BRILLANT 220 <sup>®</sup> (A) VISTA EXTERNA (B) MESA DE CORTE .....	50
FIGURA 19 – (A) EQUIPAMENTO DE EMBUTIMENTO A QUENTE (B) AMOSTRAS EMBUTIDAS TÍPICAS .....	51
FIGURA 20 – EQUIPAMENTOS DE DOSAGEM E POLIMENTO – FABRICANTE ATM – MODELOS SAPHIR 520 <sup>®</sup> (A) E TOPAS 130 <sup>®</sup> (B).....	51
FIGURA 21 – MICROSCÓPIO HITACHI TM 3000(A) E TESCAN VEGA 3 LMU (B).....	53
FIGURA 22 – LOCALIZAÇÃO DA ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	53
FIGURA 23 – IMAGENS TÍPICAS COM APLICAÇÃO DE 2 KX (A), 5 KX (B) E ESPECTRO DE ELEMENTOS QUÍMICOS OBTIDO PELO EDS/X(C).....	53
FIGURA 24 – IMAGEM ESQUEMÁTICA PARA CÁLCULO DE DILUIÇÃO PELO MÉTODO DAS ÁREA.....	54
FIGURA 25 – IMAGEM ESQUEMÁTICA DA SECÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS MOSTRANDO OS PARÂMETROS GEOMÉTRICOS AVALIADOS. ....	55
FIGURA 26 – ESQUEMA DA MEDIÇÃO DA ESPESURA EFETIVA DE REFORÇO EM MULTI-BEADS .....	55
FIGURA 27 – FIGURA ILUSTRATIVA DO TRATAMENTO DE IMAGEM REALIZADO COM O SOFTWARE IMAGE J <sup>®</sup> (A) FOTO ORIGINAL (B) RESULTADO FINAL APÓS TRATAMENTO.....	56
FIGURA 28 – EQUIPAMENTO PARA MEDIÇÃO DE DUREZA VICKERS – FABRICANTE SHIMADZU – MODELO HMV-G SERIES <sup>®</sup> .....	57
FIGURA 29 – EQUIPAMENTO DE TESTE DE DESGASTE MICROABRASIVO - <i>CALOWEAR</i> <sup>®</sup> .....	58
FIGURA 30 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO ENSAIO DE DESGASTE MICROABRASIVO (A) VISTA FRONTAL (B) VISTA LATERAL.....	59
FIGURA 31 – DESENHO ESQUEMÁTICO DA ANALISE DE DESGASTE MICROABRASIVO: (A) MEV, (B) INTERFEROMETRIA (C) ALICONA INFINITY FOCUS 5G <sup>®</sup> .....	60
FIGURA 32 – FIGURA ESQUEMÁTICA DA AMOSTRA CORTADA (A) E DA AMOSTRA RETIFICADA PARA ENSAIO TRIBOLÓGICO DE DESGASTE RECÍPROCO (B).....	60

FIGURA 33 – TRIBÔMETRO MODELO 1-124 <sup>®</sup> DO FABRICANTE CSM INSTRUMENTS (A). DETALHE DA INTERFACE DE TESTE (B) .....	61
FIGURA 34 – IMAGEM TÍPICA DAS TRILHAS: MEV (A) E INTERFERÔMETRO DE LUZ BRANCA (B).....	61
FIGURA 35 – MACROGRAFIA DOS REVESTIMENTOS.....	63
FIGURA 36 – DILUIÇÃO DE MÚLTIPLOS CORDÕES .....	64
FIGURA 37 – EFICIÊNCIA NA DEPOSIÇÃO.....	65
FIGURA 38 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: REVESTIMENTOS SOBRE AISI 304L .....	67
FIGURA 39 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: REVESTIMENTOS SOBRE GGG40..	67
FIGURA 40 – MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS SOBRE AIS I 304L E GGG40 .....	68
FIGURA 41 – IMAGENS EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS SOBRE AISI 304L (1,5 kW).....	69
FIGURA 42 – IMAGENS EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS SOBRE AISI 304L (2,0 KW).....	69
FIGURA 43 – IMAGENS EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS SOBRE AISI 304L (2,5 KW).....	70
FIGURA 44 – IMAGENS EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS SOBRE GGG40 (1,5 KW) .....	70
FIGURA 45 – IMAGENS EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS SOBRE GGG40 (2,0 KW) .....	71
FIGURA 46 – IMAGENS EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS SOBRE GGG40 (2,5 KW) .....	71
FIGURA 47 – ELEMENTOS DE LIGA ENDURECEDORES POR SOLUÇÃO SÓLIDAS OBTIDAS POR EDS.....	72
FIGURA 48 – FRAÇÃO DE CARBONETOS VERSUS SUBSTRATO E POTÊNCIA DE LASER.....	73
FIGURA 49 – VOLUME DE DESGASTE VERSUS DISTÂNCIA DE DESLIZAMENTO (ENSAIO MICROABRASIVO).....	74
FIGURA 50 – TAXA DE DESGASTE E DUREZA DOS REVESTIMENTOS.....	75
FIGURA 51 – SUPERFÍCIE DAS CALOTAS DESGASTADAS MOSTRANDO DESTACAMENTOS: (A) E (B) 2.5 KW / AISI 304L E (C) E (D) 2,5 KW / GGG40.....	77

FIGURA 52 – MACROGRAFIAS DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS .....	78
FIGURA 53 – DILUIÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS (MÉTODO DAS ÁREAS).....	80
FIGURA 54 – DILUIÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS (MÉTODO DE TOYSERKANI).....	81
FIGURA 55 – EFICIÊNCIA NA DEPOSIÇÃO <i>VERSUS</i> POTÊNCIA DE LASER E PERCENTUAL DE REFORÇO.....	82
FIGURA 56 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O PÓ DE REFORÇO - NBC.....	83
FIGURA 57 – DIFRATOGRAMA DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS - 1,5 kW.....	84
FIGURA 58 – DIFRATOGRAMA REVESTIMENTOS COMPÓSITOS - 3,0 KW.....	85
FIGURA 59 – MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS EM BAIXA MAGNIFICAÇÃO (1,5 KW) .....	85
FIGURA 60 – MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS EM BAIXA MAGNIFICAÇÃO (3,0 KW) .....	86
FIGURA 61 – MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS MAIOR MAGNIFICAÇÃO (1,5 KW).....	87
FIGURA 62 – MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS MAIOR MAGNIFICAÇÃO (3,0 KW).....	88
FIGURA 63 – MICROESTRUTURA EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS (1,5 KW - 10% NBC).....	89
FIGURA 64 – MICROESTRUTURA EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS (1,5 KW – 30% NBC) .....	90
FIGURA 65 – MICROESTRUTURA EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS (1,5 KW – 50% NBC) .....	90
FIGURA 66 – MICROESTRUTURA EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS (3,0 KW – 10% NBC) .....	91
FIGURA 67 – MICROESTRUTURA EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS (3,0 KW – 30% NBC) .....	91
FIGURA 68 – MICROESTRUTURA EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS (3,0 KW – 50% NBC) .....	92
FIGURA 69 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS .....	92
FIGURA 70 – DUREZA DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS.....	95
FIGURA 71 – TAXA DE DESGASTE <i>VERSUS</i> POTÊNCIA DE LASER E PERCENTUAL DE REFORÇO.....	96

FIGURA 72 – TRILHAS TÍPICAS DE DESGASTE PARA OS REVESTIMENTOS SEM REFORÇO 1,5 KW .....	97
FIGURA 73 – TRILHAS TÍPICAS DE DESGASTE PARA OS REVESTIMENTOS COM REFORÇO DE 50 % NBC 1,5 KW.....	98

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – CONSUMO MUNDIAL DE Ni PARA DIFERENTES PROPÓSITOS METALÚRGICOS .....	33
QUADRO 2 – INFLUENCIA DOS DIFERENTES ELEMENTOS QUÍMICOS NAS LIGAS DE NI.....	33
QUADRO 3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PROPRIEDADES DA LIGA DE HASTELLOY C276® .....	35

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL DE ADIÇÃO E DOS SUBSTRATOS.....	43
TABELA 2 – PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO ADOTADOS NA ABORDAGEM (1).....	46
TABELA 3 – PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS.....	48
TABELA 4 – PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO dosadora Topas 130 <sup>®</sup> /POLITRIZ SAPHIR 520 <sup>®</sup> .....	52
TABELA 5 – PARÂMETROS DE ENSAIO EM EQUIPAMENTO HMV – G SERIES <sup>®</sup> .....	58
TABELA 6 – PARÂMETROS DE ENSAIO DE DESGASTE RECÍPROCO A SECO.....	61
TABELA 7 – ESPESSURA EFETIVA DE REFORÇO.....	63
TABELA 8 – ESPAÇAMENTO DE BRAÇOS DENDRÍTICOS(EBD).....	73
TABELA 9 – VALORES MÉDIOS ENCONTRADOS NA GEOMETRIA DOS CORDÕES ÚNICOS.....	79
TABELA 10 – FRAÇÃO DE CARBONETOS NOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS (%).....	93
TABELA 11 – ESPAÇAMENTO DE BRAÇOS DENDRÍTICOS (EBD).....	94

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\eta$	Diluição pelo método de Toyserkani
$\rho_c$	Densidade da liga de revestimento
$\rho_s$	Densidade do substrato
$\mu\text{m}$	Unidade de medida de comprimento - micrômetro
$\mu\text{m}^3$	Unidade de medida de volume - micrômetro cúbico
$\mu\text{m}^3/\text{Nm}$	Volume por torque - micrometro cúbico por Newton-metro
$\gamma$	Fase gama – matriz constituída de fase austenítica
$\gamma'$	Fase da liga de Níquel: $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$
$\gamma''$	Fase da liga de Níquel: $\text{Al}_3\text{Nb}$
$\theta$	Ângulo de molhamento
$\text{K/s}$	Unidade de temperatura pelo tempo – graus Kelvin por segundo
$\text{g/min}$	Fluxo de massa – Gramas por minuto
HV	Unidade de medida de dureza – Hardness Vickers
N	Unidade de Força – Newton
nm	Unidade de medida de comprimento – nanômetro
t	Altura do cordão, Altura de do reforço
W	Largura do cordão
wt%	Percentual em massa
$X_c$	Teor de ferro da liga de revestimento
$X_{c+s}$	Teor de ferro do revestimento depositado
$X_s$	Conteúdo de ferro no substrato
u.a.	unidade arbitrária

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\text{Al}_2\text{O}_3$	Composição química - Óxido de alumínio ou Alumina
AISI 304L	Tipo de Aço Inox popular, amplamente usado na indústria em geral
Bal.	Determinado elemento de uma composição em balanço com a liga
$\text{B}_4\text{C}$	Carboneto de Boro
C-Cr-Mn Manganês	Composição química de uma liga ou mistura com Carbono, Cromo e Manganês
C-CrW Tungstênio.	Composição química de uma liga ou mistura com Carbono, Cromo e Tungstênio.
CN	Nitreto de Carbono tipo M
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono ou gás carbônico
CNC	Controle numérico computadorizado
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
CoCrWC	Sistema de liga Cobalto Cromo Tungstênio Carbono
Cr-B-Ni	Composição química de uma liga ou mistura com Cromo, Boro e Níquel
Cr-Ni	Composição química de uma liga ou mistura com Cromo e Níquel
EBD	Espaçamento de braços dendríticos
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
FCC	<i>Face Centered Cubic</i>
$\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$	Composição química de carbonetos
GGG-40	Ferro fundido nodular – DIN GGG40
Hf	Háfnio – Elemento químico
$\text{H}_2\text{S}$	Sulfeto de hidrogênio
HRC	Unidade de medida de dureza ( <i>Rockwell</i> ) podendo ser HRC ou RC
$\text{HV}_1$	Unidade de dureza ( <i>Hardness Vickers</i> )
$\text{K-}\alpha$ (Cu)	Comprimento de onda de radiação = $\lambda$ (Cu $\text{k}\alpha$ )
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MC	Tipo de Carboneto
$\text{M}_{23}\text{C}_6$	Tipo de Carboneto
$\text{M}_6\text{C}$	Tipo de Carboneto
$\text{M}_7\text{C}_3$	Tipo de Carboneto
Mo-Ni	Composição química de uma liga ou mistura com Molibdênio e Níquel

NiCrMo	Sistema de liga Níquel Cromo Molibdênio
NiCrMoW	Sistema de liga Níquel Cromo Molibdênio Tungstênio
Ni- $\gamma$ (CFC)	Microestrutura cubica de faces centradas dendrítica em fase de laves
PTA	Plasma a Arco Transferido: Processo de soldagem a plasma
Si	Silício – Elemento químico
SiC	Carboneto de Silício
Th	Tório – Elemento químico
TiC	Carboneto de Titânio
TiN	Nitreto de Titânio
(ZrO <sub>2</sub> )	Zircônia - Dióxido de Zircônio

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	20
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	23
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
3	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	24
3.1	ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES .....	24
3.1.1	Classificação das Técnicas de Produção de Camadas Superficiais Tecnológicas.....	26
3.2	LASER CLADDING.....	28
3.2.1	Abordagens no Desenvolvimento de Revestimentos Soldados.....	30
3.3	SUPERLIGAS .....	32
3.3.1	Ligas de Níquel.....	33
3.3.2	A Superliga Hastelloy C276® .....	35
3.4	COMPÓSITOS DEPOSITADOS A LASER .....	38
3.4.1	Nióbio e seu Carboneto MC [M: Nb] .....	38
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	41
4.1	FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL DA PESQUISA.....	41
4.2	MATERIAIS UTILIZADOS .....	42
4.3	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS .....	43
4.4	PROCESSO DE DEPOSIÇÃO - <i>LASER CLADDING</i> .....	44
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS .....	49
4.5.1	Eletroerosão a Fio .....	49
4.5.2	Corte Metalográfico de Precisão .....	50
4.5.3	Embutimento Metalográfico .....	50
4.5.4	Lixamento e Polimento.....	51
4.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EDS.....	52
4.6.1	Cálculo da Diluição e Análise da Geometria dos Cordões.....	53
4.6.2	Estimativa da Fração Volumétrica de Fases .....	55
4.6.3	Avaliação da Composição Química por EDS.....	56
4.6.4	Medida do Grau de Refinamento da Microestrutura .....	56
4.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	57
4.8	DUREZA .....	57
4.9	ENSAIOS DE DESGASTE.....	58
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	62

5.1	REVESTIMENTOS DE HASTELLOY C276 <sup>®</sup> DE MÚLTIPLOS CORDÕES .....	62
5.1.1	Macrografia, Diluição e Geometria dos Cordões .....	62
5.1.2	Difração de Raios X e Análise Microestrutural.....	66
5.1.3	Análise dos Mecanismos de Endurecimento .....	71
5.1.4	Dureza e Desgaste Microabrasivo .....	74
5.2	REVESTIMENTOS COMPÓSITOS .....	77
5.2.1	Macrografia, Diluição e Geometria dos Cordões .....	77
5.2.2	Difração de Raios X e Análise Microestrutural.....	82
5.2.3	Análise dos Mecanismos de Endurecimento .....	92
5.2.4	Dureza e Desgaste Recíproco a Seco.....	94
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	99
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	102
	REFERÊNCIAS .....	103

## 1 INTRODUÇÃO

Os componentes mecânicos industriais estão, muitas vezes, sujeitos a solicitações agressivas durante a operação como, por exemplo, ambientes oxidantes em elevadas temperaturas, ambientes corrosivos e diferentes tipos de desgaste. Neste contexto, a proteção da superfície pode ser uma oportunidade para o aumento da vida em serviço, estendendo o intervalo entre paradas de manutenção (VENKATESH; SRIKER; PRABHAKAR, 2015). Conseqüentemente, a redução dos custos de manutenção corretiva, como também o aumento do lucro pela ampliação do tempo de planta em operação, além da redução do risco de acidentes ambientais e do trabalho, justifica a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico.

Dentre as inúmeras técnicas de modificação das propriedades superficiais, surge um conjunto de processos em que espessura é adicionada ao componente, sendo chamado de *cladding*. Os revestimentos podem ser obtidos por pressão (colaminação, explosão ou expansão) ou ainda pela deposição com auxílio de tochas de soldagem, sendo então chamado de *weld cladding*. Neste grupo, surge uma solução que se destina à deposição de revestimentos duros, também referidos como *hardfacing* (VENKATESH; SRIKER; PRABHAKAR, 2015). É importante destacar que pode ser obtido um menor custo em relação a um componente integralmente construído de material nobre e resistente ao desgaste, já que apenas uma determinada região ou camada superficial será protegida com a liga de alto custo.

Diferentes materiais são propostos para o revestimento da superfície de componentes sujeitos a desgaste, como as ligas de cobalto, níquel e ferro. No grupo de ligas de níquel, uma das ligas que apresenta maior resistência à corrosão por pites é a Hastelloy C276® (NiCrMoW) (MANKINS; LAMB, 1992). Esta liga apresenta uma estrutura de solidificação dendrítica de níquel Ni- $\gamma$ (CFC) com carbonetos interdendríticos. Apesar da excelente resistência à corrosão, a resistência ao desgaste é, muitas vezes, um problema para diversas aplicações industriais. Por se tratar de uma liga endurecida por solução sólida e, devido ao baixo teor de carbono e por sua vez uma baixa fração de carbonetos, apresenta uma dureza relativamente baixa (FERREIRA; GRAF; SCHEID, 2015).

Alguns trabalhos anteriores (RIVERO, 2019; RIVERO et al., 2020; GRAF et al., 2019) mostraram que a diluição ao substrato pode alterar a dureza e a resistência ao desgaste em superligas de forma importante. Portanto, pode-se utilizar esta liga com baixa diluição ao substrato, se a resistência à corrosão for a propriedade mais importante. Contudo, no caso em que houver a necessidade de melhorar o desempenho em desgaste, a deposição sobre um substrato de alto carbono pode se tornar uma ótima opção. Neste último, a diluição controla a

dureza e o desempenho em desgaste, restando demanda de investigação sobre o desempenho frente à corrosão.

Pesquisas no campo de revestimentos vem sendo realizadas através da abordagem de deposição de cordões únicos de solda o que limita, até certo ponto, a avaliação e realização de ensaios de laboratório. Esta etapa pode ser chamada de etapa 1 do desenvolvimento de sistemas revestidos. A partir desta abordagem inicial, parece muito atrativo dar continuidade às pesquisas a partir da deposição de múltiplos cordões de solda, etapa que pode ser chamada de etapa 2, mais próxima do uso final do sistema estudado (AUBRY et al., 2017).

Portanto, o desenvolvimento de revestimentos começa com a avaliação das condições de deposição na forma de cordões únicos e análise da seção transversal para determinar a geometria dos cordões, diluição, microestrutura, etc. Posteriormente, a partir destes resultados, múltiplos cordões são depositados com um certo percentual de sobreposição, que poderá afetar as características dos revestimentos, como acabamento superficial, diluição, microestrutura e propriedades finais (XIONG et al., 2013; CAO et al., 2011; SURYAKUMAR et al., 2011; PAES et al., 2018; BOHATCH; GRAF; SCHEID, 2015; LI; MA, 1997).

Sendo assim, estudos anteriores conduzidos segundo a etapa 1 dão uma luz sobre alguns aspectos importantes envolvidos no desenvolvimento de revestimentos de múltiplos cordões de solda (etapa 2). Isto permite a avaliação de diferentes frentes de pesquisa em corrosão e desgaste, levando a fronteira do conhecimento a um estágio mais próximo da aplicação final de componentes revestidos. Neste contexto, em um primeiro momento a presente pesquisa dedicou esforços à investigação de revestimentos de liga Hastelloy C276<sup>®</sup> na forma de múltiplos cordões de solda, como a segunda etapa do desenvolvimento deste sistema revestimento-substrato. Esta escolha foi motivada pela pesquisa anterior realizada com ênfase na deposição de cordões únicos e que foi realizada por Rivero (2019).

Por outro lado, existem trabalhos na literatura (CAO et al., 2015; LI; LEI; FU, 2014; SUN et al., 2018) que apresentam uma oportunidade de melhor desempenho em desgaste para ligas reforçadas por partículas duras. Nestes, uma liga metálica de interesse pode ser pré-misturada com as partículas de reforço ou com os elementos formadores de carbonetos (carbono e elemento metálico). A deposição pode ser realizada a partir de um alimentador que abastece uma tocha ou ainda pré-posicionando o pó sobre o componente e realizando a fusão por meio da focalização do laser. Além destas alternativas, pode ser realizado o processamento ou síntese dos compósitos a laser a partir de um duplo alimentador de pó. Neste caso, um deles é abastecido com a liga a ser reforçada e o outro com as partículas de reforço. Este processo é chamado de *one-step deposition* ou deposição direta em única etapa, revelando algumas

oportunidades de estudo. Assim, compreender como a energia do laser será transferida para os dois pós de adição - liga metálica e partícula de reforço - com diferentes naturezas, propriedades físicas, granulometria e geometria de partículas configura um intrigante desafio de pesquisa. Considerando a oportunidade de processamento de revestimentos compósitos, em um segundo momento, esta pesquisa dedicou esforços à investigação de revestimentos compósitos de liga Hastelloy C276<sup>®</sup> na forma de cordões únicos, como a primeira etapa do desenvolvimento deste sistema revestimento compósito-substrato. Esta escolha foi motivada pela inexistência de pesquisa anterior realizada com esta liga reforçada por carboneto particulado.

Apesar dos diversos estudos disponíveis sobre revestimentos, a investigação da potência de laser (controle da diluição) e do tipo de substrato, assim como da possibilidade de produção de revestimentos reforçados (compósitos) ainda constituem claras demandas de pesquisa e desenvolvimento, especialmente visando a compreensão, predição e controle microestrutural e do desempenho dos revestimentos. O objetivo deste trabalho foi explorar o efeito da potência de laser, do tipo de substrato e da adição de partículas de reforço sobre as características mecânico-metalúrgicas e da resistência ao desgaste de revestimentos de liga Hastelloy C276<sup>®</sup> depositados a laser.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi explorar diferentes opções de processamento na deposição a Laser com a finalidade de avaliar o seu impacto sobre a microestrutura e as propriedades da superliga de níquel Hastelloy C276<sup>®</sup>. Para tal, o efeito da potência de laser, do tipo de substrato e da adição de reforço particulado foi avaliado visando elevar a dureza e a resistência ao desgaste dos revestimentos.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Avaliar o efeito da potência do laser sobre a diluição dos revestimentos de liga Hastelloy C276<sup>®</sup> depositados sobre os substratos selecionados.
- b) Conhecer o impacto da diluição sobre a microestrutura e fases formadas nos revestimentos em função dos substratos adotados.
- c) Demonstrar os ganhos de dureza que podem ser alcançados tanto pela adoção de baixa diluição, como também pela adoção de maiores diluições, debatendo os resultados em relação ao substrato.
- d) Identificar as condições que apontam para uma maior dureza e melhor desempenho potencial em desgaste para os revestimentos.
- e) Estudar o efeito da potência de laser e do percentual de reforço particulado sobre a diluição e microestrutura dos revestimentos compósitos.
- f) Compreender o efeito da potência de laser e do percentual de reforço particulado sobre a dureza e a resistência ao desgaste dos revestimentos compósitos.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta uma breve revisão sobre engenharia de superfícies, técnica de deposição direta a laser (*Laser Cladding*) e ligas de Níquel com ênfase na liga Hastelloy C276<sup>®</sup>, destacando os aspectos da sua utilização e tecnológicos acerca da sua deposição. Também são apresentados alguns aspectos do processamento de revestimentos compósitos, bem como, características sobre o NbC que foi utilizado como particulado para reforço nesse estudo.

#### 3.1 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES

A ciência e engenharia dos materiais sempre esteve preocupada com o as propriedades dos materiais e também em como melhorá-las. O conhecimento do material (substrato) ou estrutura do núcleo é condição básica para a produção de camadas sobre ele, entretanto, não havia tanta prioridade para as propriedades das superfícies. Assim, na década de 70, foi criada uma nova área da ciência - a Engenharia de Superfícies - com a finalidade de dedicar esforços acerca da modificação das propriedades superficiais de componentes (BURAKOWSLI; WIERZCHON, 2000).

Para tais atividades, a Engenharia de Superfícies faz uso de algumas áreas das ciências fundamentais e aplicadas. Nas fundamentais usa a matemática, química e física. Já nas aplicadas, ou técnicas, lida com a ciência e a engenharia dos materiais (tendo maior ênfase em tratamentos térmicos), projeto de máquinas (mecânica do sólido, corrosão, tribologia e fadiga), engenharia elétrica e eletrônica, bem como, ótica, termodinâmica, magnetismo entre outras. A FIGURA 1 mostra essa sobreposição entre as diferentes áreas das ciências fundamentais e aplicadas com a engenharia de superfícies.

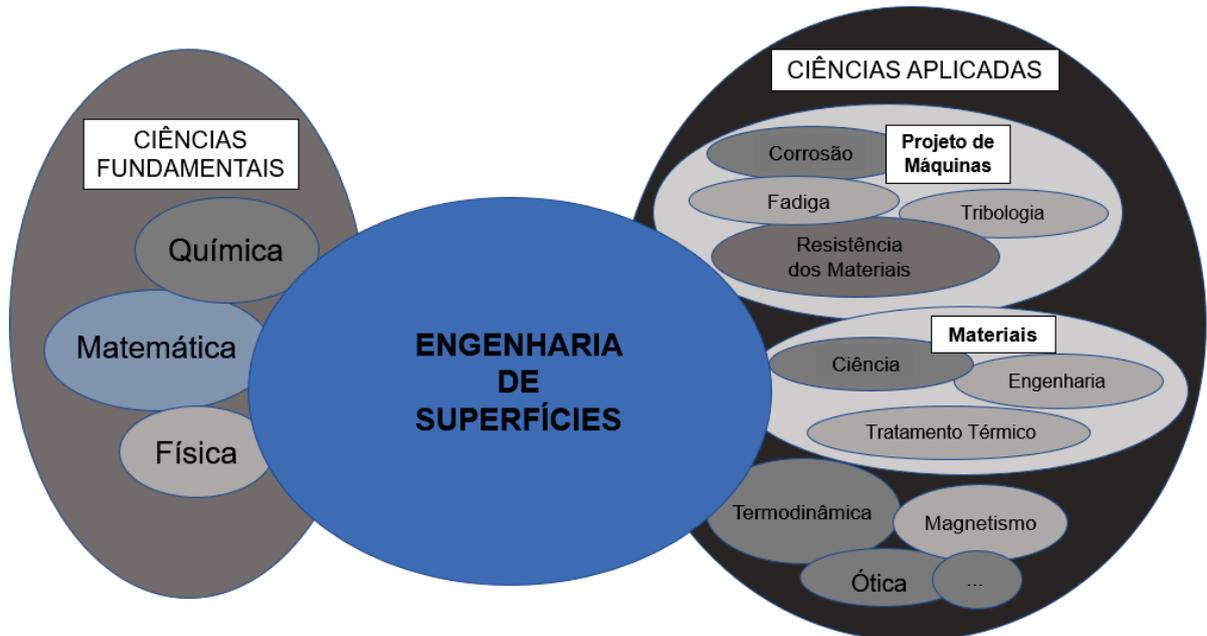
Segundo Burakowski e Wierzchon (2000) a engenharia de superfícies é uma disciplina da ciência, que engloba os seguintes itens:

- Processos de fabricação de camadas de superfície e, assim, de acordo com a terminologia aceita, camadas superficiais e revestimentos produzidos para fins tecnológicos e de uso final;
- Fenômenos relacionados;
- Efeitos de desempenho obtidos por eles.

Observa-se que esses itens da engenharia de superfícies englobam todos os problemas científicos e técnicos relacionados com a manufatura de camadas de superfícies antes do uso final (camadas tecnológicas) ou durante o serviço (camadas geradas pelo serviço), sobre ou sob

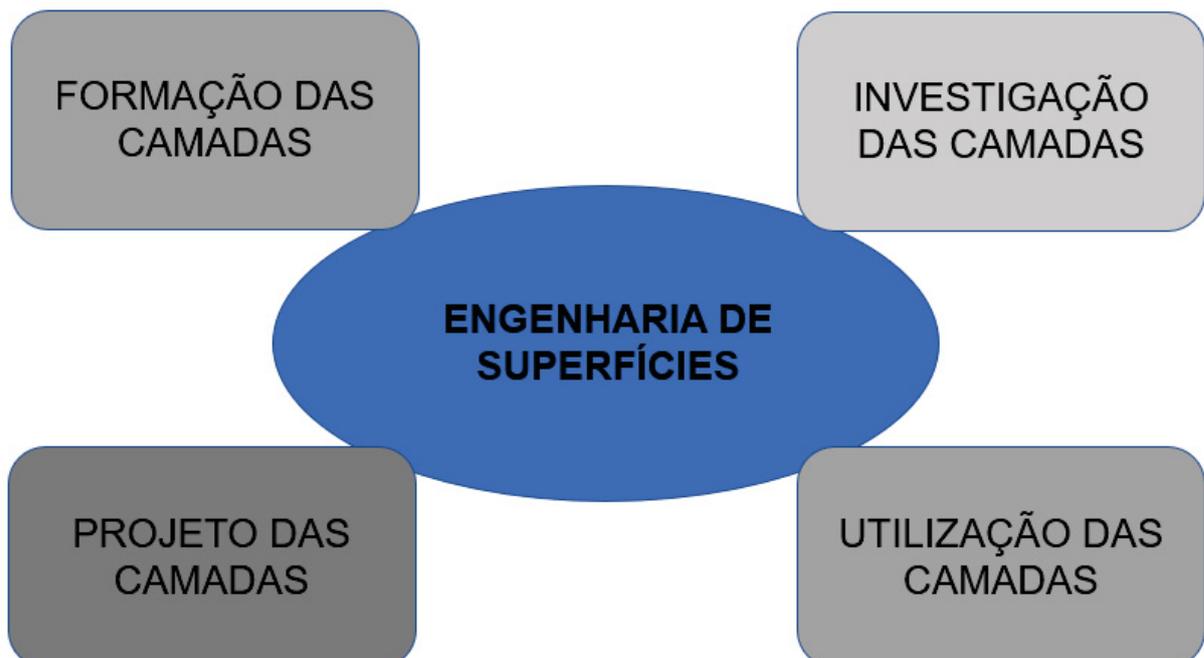
a superfície (camadas superficiais) ou sobre um substrato (no caso de revestimentos), com propriedades diferentes das existentes no material de base. As distintas propriedades da superfície em relação ao substrato podem ser obtidas através da utilização de vácuo, atmosferas gasosas, líquidas ou meios sólidos.

FIGURA 1 – CIÊNCIAS E ATIVIDADES TÉCNICAS CONJUNTAS PARA A CRIAÇÃO DA ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES



FONTE: Adaptado Burakowski e Wierzchon (2000).

FIGURA 2 – ÁREAS DE ATIVIDADE DA ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES



FONTE: Adaptado Burakowski e Wierzchon (2000).

Burakowski e Wierzchon (2000) também incluem a pesquisa de fenômenos relacionados e de propriedades potenciais e utilizáveis de camadas superficiais, assim como os problemas relacionados ao projeto de camadas. Assim sendo, a engenharia de superfícies engloba as seguintes atividades (FIGURA 2):

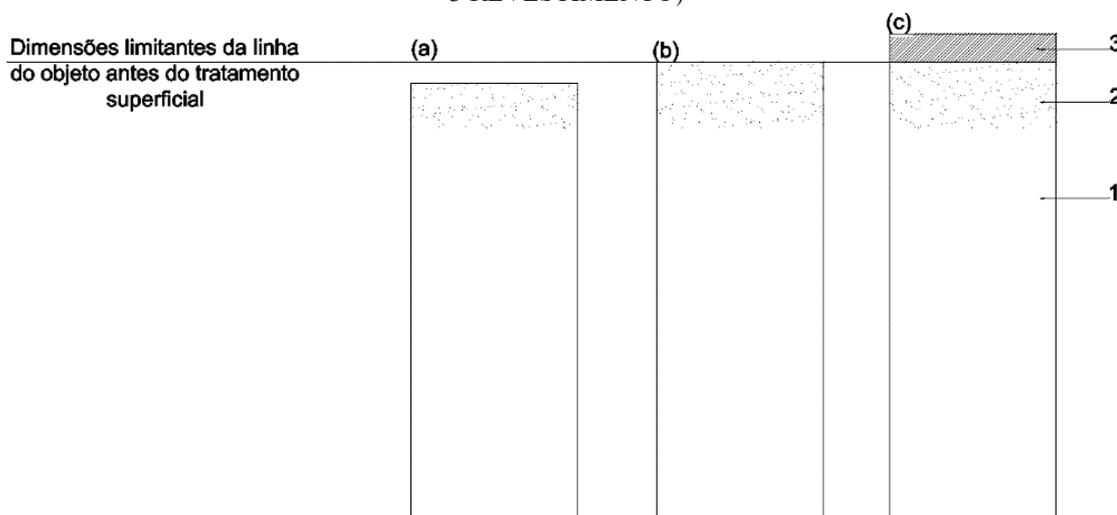
- Projeto;
- Formação;
- Utilização;
- Investigação de camadas superficiais.

A partir da sua criação, a engenharia de superfícies procura sistematizar as técnicas de modificação das propriedades superficiais. As diversas técnicas estão divididas em seis grupos, conforme o princípio de modificação: mecânico, térmico, termoquímico, eletroquímico, químico e físico.

### 3.1.1 Classificação das Técnicas de Produção de Camadas Superficiais Tecnológicas

Antes mesmo de falarmos sobre técnicas de produção de camadas tecnológicas é bom termos uma diferenciação quanto aos tipos. Para isso, podemos entender melhor as camadas através do esquema apresentado na FIGURA 3. Temos então, camadas decrementais, não decrementais ou incrementais.

FIGURA 3 – DIAGRAMA COM CAMADAS SUPERFICIAIS FABRICADAS POR DIFERENTES TÉCNICAS: (A) DECREMENTAL; (B) NÃO DECREMENTAL; (C) INCREMENTAL (REVESTIMENTO NO TOPO DO SUBSTRATO COM CAMADA SUPERFICIAL; 1- SUBSTRATO; 2 – CAMADA SUPERFICIAL; 3 REVESTIMENTO)



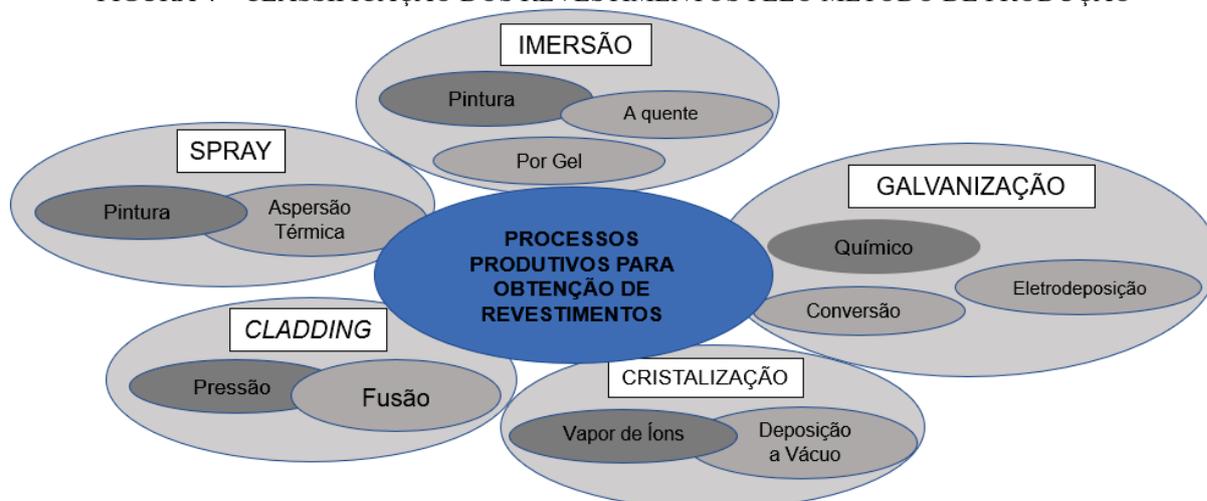
FONTE: Adaptado Burakowski e Wierzchon (2000).

Dentre as opções, temos a possibilidade de formação de uma camada:

- Decremental - a partir da redução das dimensões do objeto, por exemplo: usinagem ou polimento; técnicas decrementais são usadas para formar camadas de superfície;
- Não decremental - a partir da manutenção das dimensões originais do objeto, como, por exemplo, na implantação iônica.
- Incremental - a partir do aumento das dimensões do objeto, como na soldagem (*weld cladding*), galvanoplastia. As técnicas incrementais são tipicamente usadas para a deposição de revestimentos.

As camadas de superfície podem ser metálicas ou não com uma grande variedade de processos para a sua obtenção. Sendo assim, pode-se classificar os diferentes processos de fabricação para a obtenção de revestimentos (FIGURA 4), conforme o tipo de revestimento e a técnica correspondente para a sua obtenção.

FIGURA 4 – CLASSIFICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS PELO MÉTODO DE PRODUÇÃO



FONTE: Adaptado Burakowski e Wierzchon (2000).

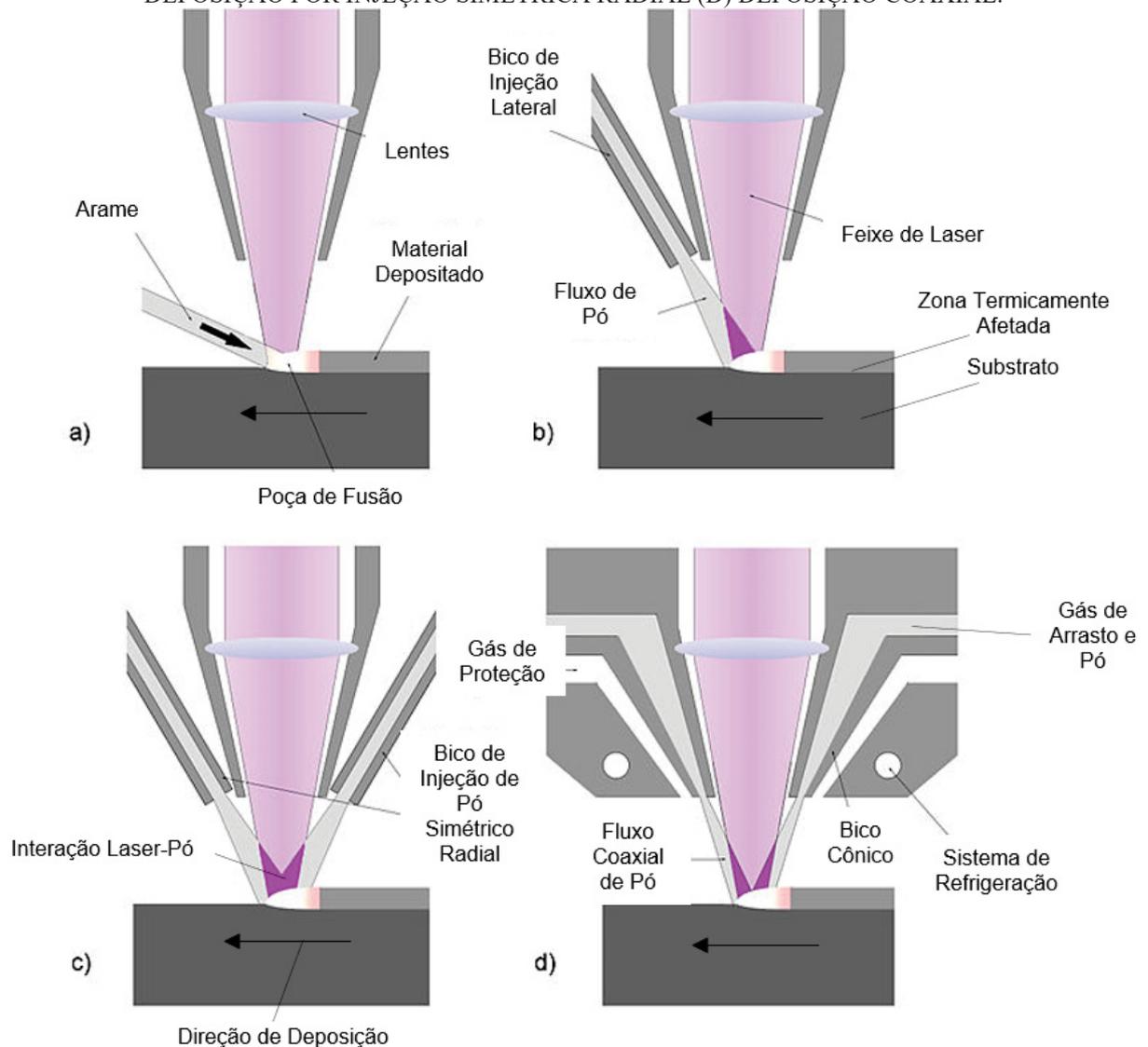
Podemos citar os seguintes métodos (com suas correspondentes técnicas) para obtenção de revestimentos:

- Imersão (Pintura, a quente ou por gel);
- Spray (Pintura ou Aspersão Térmica);
- *Cladding* (Pressão ou Fusão, esse último utilizado nesse trabalho);
- Cristalização (Vapor de Íons ou Deposição a Vácuo);
- Galvanização (Químico, Conversão ou Eletrodeposição).

### 3.2 LASER CLADDING

A deposição a laser, em inglês chamada de *Laser Cladding*, é uma tecnologia usada para produzir revestimentos com o intuito de melhorar a resistência ao desgaste e a corrosão, reparar ou reconstruir componentes desgastados, entre outros. O objetivo do processo é usar um feixe de laser para fundir o material a ser depositado na forma de arame ou pó ao substrato. A alimentação do arame ou do pó é feita continuamente para formar um revestimento com espessura controlada e que apresenta união metalúrgica ao substrato. Diferentes configurações podem ser observadas na FIGURA 5, com destaque para diferentes formas de alimentação.

FIGURA 5 – FIGURA ESQUEMÁTICA DE DIFERENTES CONFIGURAÇÕES PARA DEPOSIÇÃO POR LASER CLADDING (A) DEPOSIÇÃO POR ARAME (B) DEPOSIÇÃO POR PÓ LATERAL (C) DEPOSIÇÃO POR INJEÇÃO SIMÉTRICA RADIAL (D) DEPOSIÇÃO COAXIAL.



FONTE: Adaptado de Wikiwand (2020).

Os materiais mais utilizados para a deposição com *laser cladding* são ligas de Co e Ni, aços inoxidáveis, Cu, Al, Ti, bronzes e compósitos, geralmente em forma de pó (SEXTON; BYRNE; WATKINS, 2000).

Como resultado da utilização da alta densidade de potência do laser, um alto gradiente de temperatura é obtido na interface revestimento-substrato, promovendo uma alta taxa de resfriamento do material de adição fundido. Consequentemente, espera-se um maior refinamento da microestrutura e uma potencial supersaturação de elementos de liga em solução sólida, gerando também elevadas tensões residuais no revestimento depositado (NAVAS, 2005). O controle preciso do aporte térmico permite uma configuração dos parâmetros de processo capaz de produzir baixa diluição do revestimento ao substrato.

O refinamento da microestrutura, a dissolução das fases como carbonetos duros de elevado ponto de fusão e a formação de soluções sólidas supersaturadas podem levar a uma melhoria significativa nas propriedades dos revestimentos depositados a laser. (BURAKOWSLI; WIERZCHON, 2000). Pesquisas apontam para maior resistência ao desgaste adesivo e abrasivo das ligas à base de Cobalto depositadas a laser, em comparação a outras técnicas de soldagem (TOBAR, 2007) (XU, 2005).

Na deposição a laser com alimentação a pó, o mesmo é transportado com o auxílio de um gás, descrito na literatura como gás de arraste, até a tocha de revestimento, sendo direcionado ao ponto focal do laser onde é fundido e solidificado sobre a superfície do substrato. A secagem do pó em estufa com temperatura controlada permite, antes da sua deposição, eliminar a umidade e reduzir a ocorrência de porosidades, defeitos superficiais ou retidos no interior do revestimento devido ao efeito de vaporização de gases (BURAKOWSLI; WIERZCHON, 2000) (ZHONG E LIU, 2010).

Segundo Burakowski e Wierzchon (2000) quanto ao consumo de energia, o processo de revestimento a pó consome menos em relação ao processo de alimentação por arame. A deposição pode ser realizada sobre um substrato em temperatura ambiente ou pré-aquecido para evitar a formação de tensões residuais elevadas, reduzindo a tendência ao aparecimento de trincas em ligas de revestimento com menor tenacidade.

A elevada taxa de resfriamento durante a solidificação do revestimento ainda se apresenta como um desafio para o processamento de alguns sistemas de ligas. Uma das opções para contornar tal dificuldade é o pré-aquecimento do substrato, reduzindo a taxa de resfriamento na solidificação. Segundo Burakowski e Wierzchon (2000) o pré-aquecimento do substrato entre 300 e 400°C, ou o pós-aquecimento a laser são escolhas adequadas para redução do aparecimento de trincas em diversas combinações revestimento-substrato.

Quando o *Laser Cladding* é usado para produzir camadas resistentes ao desgaste, chamamos de *hardfacing*. Segundo Sexton, Byrne e Watkins (2000) Cr, Fe, Ni, Co e W são usados como elementos base nas ligas de *hardfacing*. Podem ser usadas ligas de cobalto, titânio, ligas e / ou misturas de Cr-Ni, Cr-B-Ni, Fe-Cr-Mn-C, C-Cr-Mn C-CrW, Mo-Cr-CrC-Ni-Si , Mo-Ni, TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al, TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4C-Al, alumínio, Stellites<sup>®</sup>, Hastelloys<sup>®</sup>, carbonetos WC, TiC, B<sub>4</sub>C, SiC , nitretos, incluindo nitreto de boro, óxidos de cromo e alumínio. (BURAKOWSLI; WIERZCHON, 2000). As características peculiares dos revestimentos acima mencionados como resistência ao desgaste erosivo e à corrosão os tornam comuns em aplicações envolvendo a proteção de superfícies de vedação de assentos de válvulas e válvulas em motores de combustão, separadores de água, gás e vapor, bem como, componentes de matrizes e ferramentas.

### 3.2.1 Abordagens no Desenvolvimento de Revestimentos Soldados

O procedimento de pesquisa sobre revestimentos soldados envolve, normalmente, duas alternativas distintas (AUBRY et al., 2017): 1- processamento de cordões únicos (*single-beads*) ou 2- processamento de múltiplos cordões (*multi-beads*).

A abordagem de cordões únicos é a mais simples e é realizada quando a pesquisa de revestimentos está em fase exploratória, conceitual ou, em outras palavras, na fase de investigação inicial acerca do potencial de processamento e que está também associada à limitada disponibilidade de dados sobre um determinado processo, liga, substrato ou sistema de deposição. Nesta abordagem, a investigação inicia pela busca de parâmetros básicos de processamento, como geometria dos cordões e análises de diluição e rendimento na deposição.

Neste contexto, a potência é um dos parâmetros largamente investigados. A potência do laser dita o aporte térmico na deposição e, por conseguinte, a diluição ao substrato a ser protegido. É importante destacar que a refletividade do laser depende do tipo de substrato escolhido e, algumas vezes, a absorção da energia do laser pode estar limitada para faixas mais altas de potência. Rivero et al. (2020) observaram que a diluição atinge um platô para potências de laser acima de 3,0 kW e atribuíram este resultado à elevada refletividade do substrato de aço inoxidável. Por outro lado, é preciso uma energia mínima de laser para assegurar a união metalúrgica revestimento-substrato.

A geometria dos cordões é avaliada a partir da medição do ângulo de molhabilidade ( $\theta$ ), da altura de reforço ou espessura ( $t$ ) e da largura dos cordões ( $W$ ). Estes parâmetros são determinados com base em uma metodologia amplamente consolidada (TOYSERKANI;

KHAJEPOUR; CORBIN, 2004; RIVERO, 2019; RIVERO et al., 2020) e servem de referência para a posterior escolha das condições de processamento de múltiplos cordões de solda.

Li e Ma (1997) relataram que graus de sobreposição de 30 e 60% são valores que levam a um acabamento superficial otimizado e a sua escolha depende da espessura final desejada do revestimento. Para o caso de 30% de sobreposição, uma menor espessura efetiva de revestimento será obtida para os múltiplos cordões e estarão na faixa de 80% da espessura dos cordões únicos. Portanto, a partir da medição da espessura de reforço em cordões únicos e do grau de sobreposição escolhido pode-se obter uma ótima previsão da espessura de múltiplos cordões.

Finalmente, a medição da largura dos cordões únicos é importante para a definição do grau de sobreposição na produção de áreas revestidas a partir de múltiplos cordões de solda. Portanto, o avanço da tocha - cordão a cordão - depende da largura do cordão único e, durante a deposição, o percentual de sobreposição será ajustado a partir de um percentual desta largura.

Outro aspecto importante a ser avaliado na produção de cordões únicos é o rendimento na deposição, variável que depende de diversos fatores. O rendimento na deposição a laser é definido como a razão entre a massa depositada e a massa nominal alimentada na deposição para um dado tempo de processamento (LEE, 2008). Vale destacar que este percentual é um aspecto a ser considerado e que compõe o custo de processamento a laser. Portanto, quanto menor o rendimento na deposição, maior o índice de perda de material de adição ou necessidade de recuperação ou reciclagem do pó de deposição. Esta tarefa não é simples e existe pouca informação disponível na literatura sobre as práticas de coleta, classificação e reutilização do pó perdido durante a deposição.

Por outro lado, a investigação de revestimentos a partir de múltiplos cordões de solda é uma estratégia adotada quando o estudo preliminar envolvendo cordões únicos foi realizado adequadamente. Nesta etapa, a pesquisa está preocupada com fatores novos, como o ciclo térmico decorrente da aplicação de depósitos prévios (cordões previamente depositados), o grau de sobreposição, zona afetada pelo calor entre cordões, o acabamento superficial, a presença de defeitos de soldagem, distorções, tensões residuais e trincas, reprodução da microestrutura, dentre outros.

Vale destacar que os parâmetros geométricos dos cordões únicos auxiliam na definição das condições de processamento de múltiplos cordões. Além disso, proceder avaliações comparativas de diluição, microestrutura e fases formadas para cordões únicos e múltiplos auxilia a estabelecer lógicas para a pesquisa e desenvolvimento neste campo de conhecimento. Considerando os fatores novos envolvidos na formação da microestrutura para múltiplos

cordões, é recomendado observar diferenças de diluição, de grau de refinamento, de tipo e fração de fases formadas. Portanto, a segunda etapa no desenvolvimento de revestimentos também é muito importante na compreensão da formação de revestimentos em grandes áreas (AUBRY et al., 2017).

Além disso, a investigação de revestimentos de múltiplos cordões de solda abre uma possibilidade única para a preparação de corpos de prova de maior dimensão, o que faz com que avaliações a partir de outras técnicas, tanto para o desempenho em desgaste quanto para a resistência à corrosão possam ser viabilizados, dando um passo importante na direção do atendimento dos requisitos da aplicação final de engenharia ou da pesquisa aplicada.

Alguns trabalhos vêm sendo dedicados à compreensão do efeito da sobreposição sobre a microestrutura e propriedades de revestimentos de múltiplos cordões de solda (BOHATCH; GRAF; SCHEID, 2015; PAES et al., 2018). Os trabalhos desenvolvidos a partir da deposição por plasma com arco transferido relatam que o grau de sobreposição pode alterar a diluição e, por conseguinte, a microestrutura, a dureza e a resistência ao desgaste dos revestimentos. Paes et al. (2018) propõem um modelo de diluição para múltiplos cordões de solda e argumentam que, a partir do segundo cordão, a fusão de uma parcela do cordão prévio pode alterar a composição química (ou diluição) a cada passe ou novo cordão depositado.

### 3.3 SUPERLIGAS

As superligas são ligas que apresentam excelente resistência mecânica e resistência à fluência, boa estabilidade metalúrgica, resistência ao desgaste, à corrosão e à oxidação em alta temperatura (GEDDES et al., 2010).

O desenvolvimento de superligas foi impulsionado pela indústria aeroespacial e de energia. As superligas resistentes à corrosão são amplamente utilizadas em ambientes agressivos, como plantas de processamento químico e petroquímico, usinas de energia e indústria de óleo e gás, onde muitas vezes encontram ambientes contendo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S (SIMS et al., 1987).

Nestas ligas, diferentes fases formadas podem influenciar as propriedades mecânicas e são formadas em decorrência da presença de uma grande variedade de elementos químicos adicionados (Cr, W, Ni, Co, Mo, Si, C, entre outros). Algumas vezes, são observadas alterações nas propriedades mecânicas apenas com uma pequena modificação no teor destes elementos e, tendo em vista a grande quantidade de opções de ligas, as possibilidades de aplicação, processamento e controle são inúmeras (GEDDES et al., 2010).

### 3.3.1 Ligas de Níquel

O Ni é largamente utilizado como elemento de adição em ligas e traz diferentes benefícios para aços ou ligas fundidas (MANKINS; LAMB, 1992). Contudo, além de elemento de liga, é o principal elemento das ligas de níquel. O QUADRO 1 apresenta um resumo das principais aplicações do níquel na área metalúrgica.

QUADRO 1 – CONSUMO MUNDIAL DE NI PARA DIFERENTES PROPÓSITOS METALÚRGICOS

Propósito Metalúrgico	Total Consumido %
Aços inoxidáveis	67
Ligas não ferrosas	12
<b>Niquelagem</b>	<b>7</b>
Ligas de Aço	5
<b>Baterias</b>	<b>3</b>
Outros (incl. fundição)	6

FONTE: Adaptado de Carvalho (2015).

O níquel apresenta microestrutura austenítica cúbica de faces centradas, também chamado de Ni- $\gamma$ (CFC), e pode ter endurecimento a partir da formação de soluções sólidas e de segunda fase, como intermetálicos e carbonetos.

QUADRO 2 – INFLUENCIA DOS DIFERENTES ELEMENTOS QUÍMICOS NAS LIGAS DE NI

Efeito	Elemento Químico
Endurecimento por Solução Sólida	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta
Formação de Carbonetos do Tipo MC	W, Ta, Ti, Mo, Nb
Formação de Carbonetos do Tipo $M_7C_3$	Cr
Formação de Carbonetos do Tipo $M_{23}C_6$	Cr, Mo, W
Formação de Carbonetos do Tipo $M_6C$	Mo, W
Formação de Carbonitretos do Tipo M(CN)	C, N
Fase $\gamma'$ $Ni_3(Al, Ti)$	Al, Ti
Aumento da Temperatura de solubilidade na fase $\gamma'$	Co
Endurecimento por precipitados e/ou intermetálicos	Al, Ti, Nb
Formação da fase $\gamma''(Ni_3Nb)$	Nb
Resistência à Oxidação	Al, Cr
Melhoria da resistência à corrosão a quente	La, Th
Resistência à Sulfuração	Cr
Aumento da Ductilidade	B <sup>(a)</sup> , Zr
Causa segregação no contorno de grão	B, C, Zr

<sup>(a)</sup>Em altas concentrações há formação de boretos

FONTE: Adaptado de Mankins e Lamb (1992).

As fases formadas dependem de muitos fatores como a composição química da liga, os tratamentos térmicos e o histórico de processamento. O QUADRO 2 apresenta diferentes

elementos presentes nas ligas de Ni e seu potencial de endurecimento, formação de fases ou alteração de propriedades mecânicas e a corrosão.

Conforme Mankins e Lamb (1992), Co, Fe, Cr, Mo, W, Ta são elementos endurecedores por solução sólida no níquel. A formação de carbonetos (segunda fase) pode ocorrer com os elementos de liga W, Cr, Mo, Fe, Ti, Ni e Hf. Os carbonetos presentes na matriz de Ni- $\gamma$ (CFC) podem ser benéficos ou prejudiciais, dependendo da aplicação final da liga e suas combinações são diversas e complexas. Os carbonetos encontrados com maior frequência são: MC, M<sub>6</sub>C, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> e M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, onde M são os elementos metálicos formadores de carbonetos (MANKINS; LAMB, 1992).

O Ni e suas ligas tem larga aplicação onde há a necessidade de resistência à corrosão, ao desgaste e/ou em alta temperatura, conforme segue:

- Turbinas a gás de aeronaves: discos, câmaras de combustão, parafusos, carcaças, eixos, sistemas de exaustão, estojos, lâminas, palhetas, bases de queimadores, turbinas, reversores;
- Turbina de usina a vapor: parafusos, lâminas, aquecedores;
- Motores alternativos: turbocompressores, válvulas de descarga, tomadas quentes, assento de inserções da válvula;
- Conformação: ferramentas de trabalho a quente;
- Aplicações médicas: usos em Odontologia, dispositivos protéticos;
- Veículos espaciais: revestimentos de reentrada, peças de motor de propulsor;
- Bandejas, luminárias, esteiras, cestos, ventiladores, silenciadores de fornos;
- Equipamento para tratamento térmico;
- Sistemas de energia nuclear: Mecanismos de controle de comando das barras do reator, hastes de válvulas, molas, dutos;
- Química e petroquímica: parafusos, ventiladores, válvulas, vasos de reação, tubulações, bombas;
- Equipamento de controle de poluição: lavadores, equipamento de dessulfuração de gás de combustão;
- Metais de usinas de processamento: fornos, turbinas, exaustores;
- Sistemas de gaseificação e liquefação do carvão: trocadores de calor, reaquentadores, tubulações;
- Papel e celulose: tubos, propulsores, equipamentos de branqueamento e purificadores.

### 3.3.2 A Superliga Hastelloy C276®

A superliga Hastelloy C276® é uma liga de níquel composta por NiCrMo com uma complementação de W. Apresenta excelente resistência à corrosão em ambientes agressivos severos, especialmente sujeitos à corrosão por pites. Tem seu teor de carbono mantido em baixa concentração para não ocorrer a formação carbonetos, já que sua resistência mecânica é obtida principalmente por solução sólida e os carbonetos podem ser prejudiciais para diversas propriedades, como a resistência à corrosão e tenacidade (MANKINS; LAMB, 1992).

A Hastelloy C276® é a mais utilizada dentre as Hastelloys e, por sua elevada ductilidade, espera-se que a liga possa apresentar maior tolerância às tensões residuais geradas na deposição a laser, já que as tensões poderão resultar em deformação plástica ao invés de trincas. O QUADRO 3 apresenta a composição química nominal e algumas propriedades físicas da liga que foi utilizada nesse projeto.

QUADRO 3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PROPRIEDADES DA LIGA DE HASTELLOY C276®

<b>Composição Química (%w.t.)</b>	
C-0,01	V-0,35
Mo-15...17	Ni-Bal.
W-3...4,5	
Fe-4...7	
Mn-1	
Cr-14,5...16,5	
Si-0,08	
Co 2,5	
<b>Propriedades</b>	
Densidade	8,89 g/cm <sup>3</sup>
Ponto de Fusão (Faixa)	1325...1370°C
Coefficiente de Expansão Térmica	11,2µm/m.K (20 – 100°C)
Condutividade Térmica	9,8 W/m.K
Tensão de Escoamento	355 MPa
Módulo de Elasticidade	205 GPa

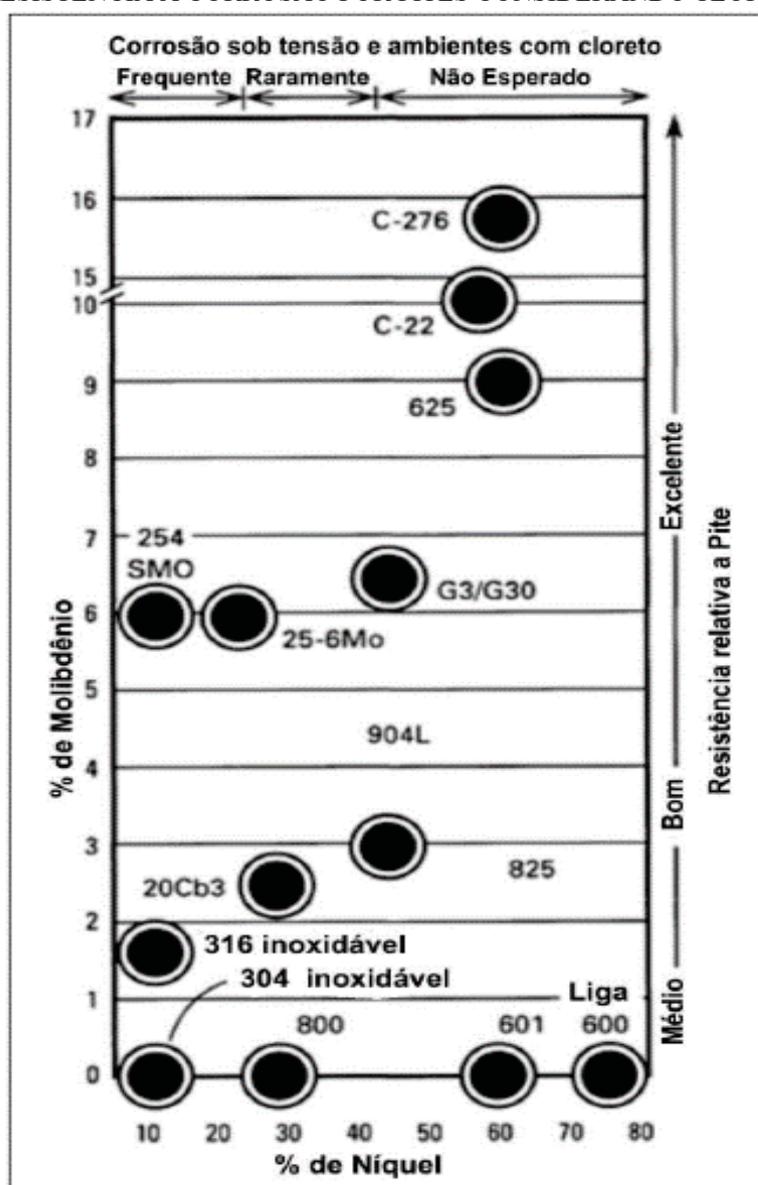
FONTE: Adaptado de Mankins e Lamb (1992).

Conforme mencionado anteriormente, o alto teor níquel e molibdênio conferem elevada resistência à corrosão por pites, enquanto o cromo confere resistência aos meios oxidantes, conforme mostra a FIGURA 6. Essa liga tem extraordinária resistência à corrosão em uma grande gama de meios químicos, os quais incluem oxidantes fortes, tais como férricos, cloretos e cúpricos, meios aquecidos e contaminados (orgânicos e inorgânicos), cloro, ácido fórmico e ácido acético, anidrido acético, água do mar e soluções salinas.

Os revestimentos soldados podem solidificar a partir de diversas formas diferentes. A liga Hastelloy C276® apresenta solidificação colunar dendrítica com crescimento na direção de

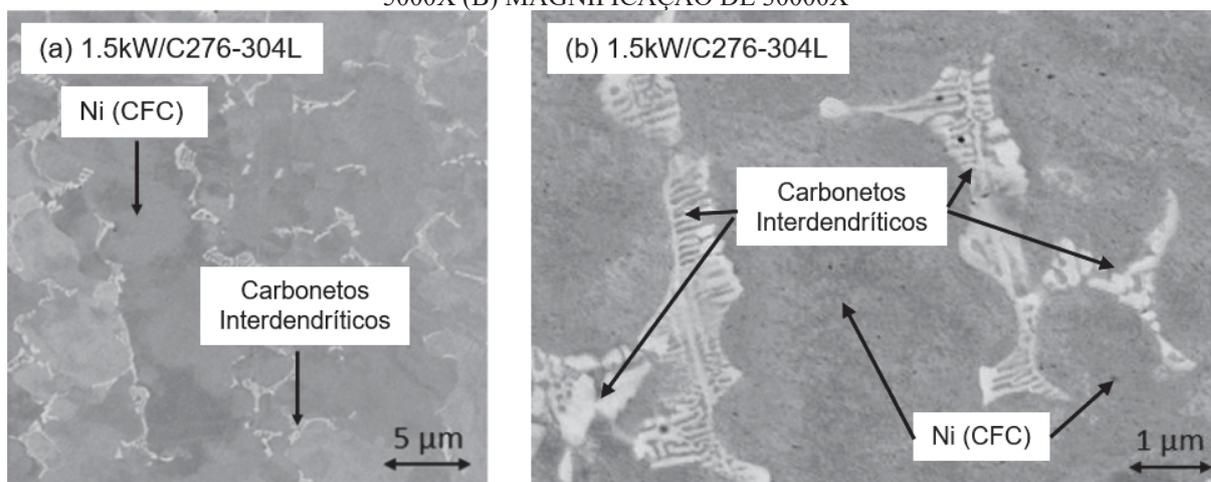
extração de calor, ou seja, a nucleação ocorre a partir da interface com o substrato e o crescimento em direção ao topo dos cordões. Rivero et al. (2020) e Ferreira, Graf e Scheid (2015) relataram que a microestrutura de revestimentos de liga Hastelloy C276<sup>®</sup> é formada por dendritas de solução sólida em Ni- $\gamma$ (CFC) e região interdendrítica contendo carbonetos. Os trabalhos mostraram que a fração e o tipo de carboneto formado dependem do aporte térmico e do tipo de substrato utilizado. As FIGURAS 7(a) e 7(b) apresentam a microestrutura típica da liga Hastelloy C276<sup>®</sup> depositada a laser com potência de 1,5 kW sobre AISI 304L, mostrando a estrutura dendrítica Ni- $\gamma$ (CFC) (cinza mais escuro) e os carbonetos interdendríticos (cinza claro) em diferentes magnificações.

FIGURA 6 – RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITES CONSIDERANDO TEORES DE NI E MO



FONTE: Adaptado de Mankins e Lamb (1992).

FIGURA 7 – MICROESTRUTURA TÍPICA DA LIGA HASTELLOY C276® (A) MAGNIFICAÇÃO DE 5000X (B) MAGNIFICAÇÃO DE 30000X



FONTE: Adaptado de Rivero et al. (2020).

Rivero et al. (2020) e Ferreira, Graf e Scheid (2015) estudaram a liga Hastelloy C276® e relataram a formação de carbonetos interdendríticos de Cr e, dependendo do tipo de substrato,  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$  foram identificados. Os autores atribuíram a formação do tipo de  $M_{23}C_6$  às menores taxas de resfriamento decorrentes do uso do aço inoxidável, enquanto  $M_7C_3$  (metaestável) se formou para maiores taxas de resfriamento observadas no substrato de ferro fundido. Por outro lado, observou-se que para baixas diluições e taxas de resfriamento maiores (baixo aporte térmico) levaram à prevalência da formação de carboneto do tipo  $M_6C$ , enquanto carboneto do tipo  $MC$  é mais observado para elevadas diluições e aportes térmicos.

Shin et al. (2003) avaliaram a formação de diferentes tipos de carboneto em uma super liga de Co ( $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$  e outros) e destacaram o quão complexa pode ser a análise deste tipo de fase, uma vez que os elementos metálicos das ligas podem substituir o elemento principal. Neste cenário, Wiczerzak et al. (2016) caracterizaram o carboneto  $M_{23}C_6$  [M:Cr] e observaram que Fe e Mo substituem o Cr em suas posições no reticulado. Jiang et al. (2016) avaliaram a formação competitiva dos carbonetos  $M_2C$  (que é similar ao carboneto  $MC$  com o dobro do elemento metálico) e  $M_6C$  em uma superliga de Ni-Mo-Cr e relatou que o Si promove a redução da energia livre de Gibbs do carboneto  $M_6C$  e pode inibir a formação do  $M_2C$  em estruturas fundidas. Os mesmos autores defendem que a formação do carboneto  $M_2C$  requer uma segregação mais severa de Mo e C quando comparado ao tipo  $M_6C$ . Em outras palavras, o teor de Si e a taxa de resfriamento na solidificação influenciam diretamente nesse processo de formação competitiva.

### 3.4 COMPÓSITOS DEPOSITADOS A LASER

Compósitos de matriz metálica são estudados a cerca de 60 anos (FOLTZ, 1992), e vem atraindo o interesse de pesquisadores devido à oportunidade de unir a ductilidade e a tenacidade de uma matriz metálica à elevada resistência mecânica dos materiais cerâmicos. Portanto, o material compósito apresenta propriedades superiores a cada um dos materiais tomados individualmente. Existem muitos segmentos industriais interessados na síntese de materiais compósitos de matriz metálica como, por exemplo, aeroespacial e automotivo, que são encorajados pelo desenvolvimento de novas tecnologias de processamento capazes de entregar microestrutura e propriedades com suficiente repetitividade e uniformidade (CHOU; KELLY; OKURA, 1985).

Neste campo de pesquisa, diversas matrizes metálicas e fases de reforço podem ser adicionadas para formar o revestimento compósito como, por exemplo, TiC/liga de níquel (YANG; ZHONG; LIU; 2003; LI; LEI; CHEN; 1999). Recentemente, alguns autores estudaram compósitos com reforço de NbC em matriz metálica à base de ferro e níquel sintetizadas *in situ* (CAO et al., 2015; LI; LEI; FU, 2014; SUN et al., 2018). Nestes casos, os autores avaliaram pós pré-misturados depositados a laser, visando formar o compósito *in situ*, onde as partículas de NbC são formadas durante a solidificação da poça de fusão. Portanto, o processamento de revestimentos compósitos de matriz metálica a laser está entre as mais recentes e atrativas técnicas de processamento capazes de produzir estes materiais com um elevado potencial de sucesso (EMAMIAN; CORBIN; KHAJEPOUR, 2010; WANG; ZHANG; QU, 2010; MAN; ZHANG; CHENG; YUE, 2001).

É importante lembrar que, apesar do elevado interesse pela síntese de compósitos a laser, esta pode ser uma tarefa extremamente complexa. Isto se deve à necessidade de seleção do material da matriz metálica, do substrato, do material de reforço e sua quantidade adicionada e do controle dos inúmeros parâmetros de processo na deposição a laser. A investigação é importante para que os revestimentos compósitos possam ser desenvolvidos a partir de condições que resultem em características previsíveis e que permitam a interpretação coerente da microestrutura (TOYSERKANI; KHAJEPOUR; CORBIN; 2005; GOODARZI; PEKKARINEN; SALMINEN, 2015).

#### 3.4.1 Nióbio e seu Carboneto MC [M: Nb]

Segundo Woydt e Mohrbacher (2013) a formação de nitretos e carbonetos de dureza elevada ocorre com os metais de transição dos grupos IV e VI da tabela periódica. Desses, o WC foi amplamente utilizado até hoje em aplicações técnicas. As alterações nos preços mundiais e a exploração pela China desse metal (produz 80% do total mundial de W) são fatores que impulsionam a busca por alternativas.

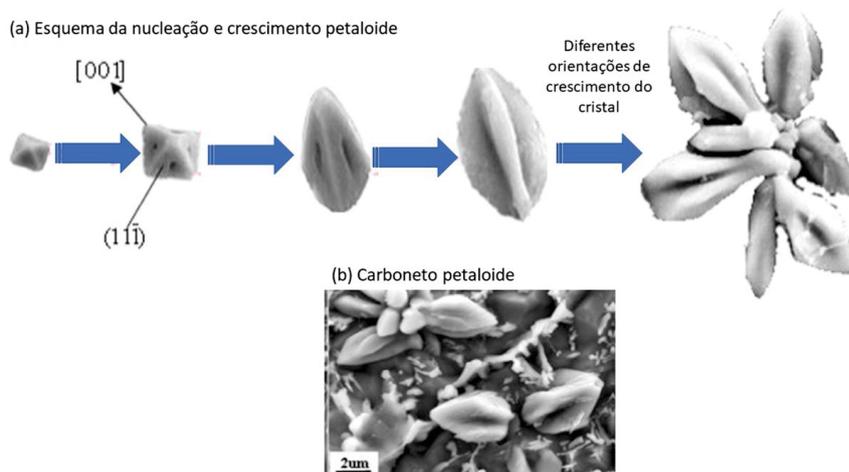
O Nb, assim como o W, é um metal refratário e oferece a oportunidade de substituí-lo em metais duros, revestimentos e ligas resistentes ao desgaste. Uma característica importante do NbC é o seu elevado ponto de fusão de 3520°C que é superior ao do WC de 2870°C (WOYDT; MOHRBACHER, 2014).

O NbC é conhecido há décadas, porém, continua a demandar pesquisa e desenvolvimento tecnológico. A demanda por Nb vem crescendo nos últimos 45 anos por ser usado como um elemento de liga em aços estruturais micro ligados de alta resistência, aços inoxidáveis e superligas para a indústria automotiva e petroquímica. Nessas ligas, o Nb forma precipitados de tamanho desde nano até micrométricos, dispersos na forma de NbC ou intermetálicos (Ni<sub>3</sub>Nb), os quais melhoram a resistência mecânica. Adicionalmente, alguns precipitados oferecem efeito de armadilha para o aprisionamento de hidrogênio, o que melhora resistência à fragilização das ligas.

Segundo Woydt e Mohrbacher (2013), produtos de NbC sinterizados a quente sem aglutinantes mostram que este carboneto tem, intrinsecamente, uma alta resistência ao desgaste, quando comparado a outros diferentes carbonetos e nitretos (WC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TiC, TiN), *cermets* e revestimentos termicamente aspergidos. Outra vantagem do NbC é a sua resistência tribo-oxidativa, que pode levar a melhor desempenho em desgaste.

Cao et al. (2016) estudaram a formação *in situ* de NbC em revestimentos de liga à base de ferro. Segundo os autores, devido à sua elevada temperatura de fusão (2477°C), o nióbio pode reagir na fase líquida em elevada temperatura com o carbono, originando partículas primárias de NbC a partir da solidificação. A análise apontou que, após a nucleação, o crescimento do carboneto ocorre a partir da fase líquida mais facilmente em certas direções do cristal cúbico do NbC e que apresentam uma menor energia interfacial, resultando em morfologias complexas e variadas do tipo petaloide. Adicionalmente, ao final da solidificação, os autores relatam a possibilidade de formação de NbC em forma de rede interconectada. Essa estrutura será abordada mais a frente nesse trabalho. A FIGURA 8(a) mostra um esquema proposto por Cao et al. (2016) para o crescimento petaloide e a formação observada experimentalmente, como mostrada na FIGURA 8(b).

FIGURA 8 – (A) ESQUEMA DA FORMAÇÃO DO CARBONETO NBC PRIMÁRIO TIPO PETALOIDE (B) FORMAÇÃO OBSERVADA EXPERIMENTALMENTE.



FONTE: Adaptado de Cao et al. (2016)

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

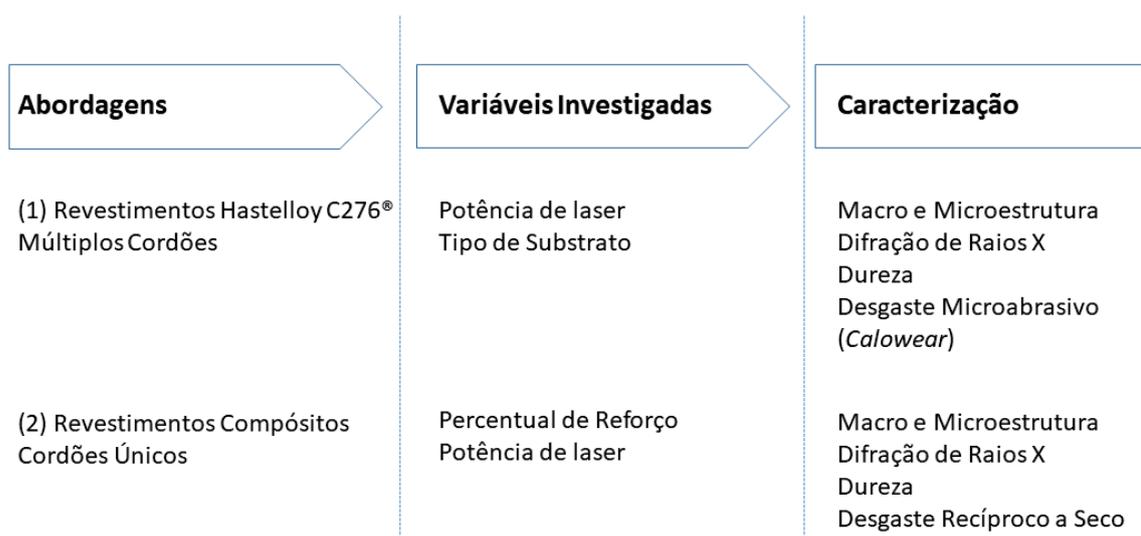
Esse capítulo apresenta um fluxograma experimental com as etapas do trabalho e, a partir daí, materiais e métodos empregados são descritos a fim de assegurar um detalhamento que permita a reprodução do trabalho.

### 4.1 FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL DA PESQUISA

A FIGURA 9 mostra o fluxo contendo as abordagens, variáveis investigadas e técnicas de caracterização adotadas.

O presente projeto de pesquisa investigou as características mecânico-metalúrgicas e o desempenho em desgaste dos revestimentos de liga Hastelloy C276<sup>®</sup> depositados a laser a partir de duas abordagens distintas: (1) controle da diluição da liga a diferentes substratos e, (2) formação *in situ* de revestimentos compósitos de matriz metálica.

FIGURA 9 – FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL DA PESQUISA E AS ABORDAGENS DO TRABALHO



FONTE: O autor (2020).

Na primeira abordagem (1), revestimentos de múltiplos cordões (*multi-beads*) de liga Hastelloy C276<sup>®</sup> foram depositados com um percentual de sobreposição de 30 % para potências de laser de 1,5, 2,0 e 2,5 kW sobre substratos de AISI 304L e GGG40.

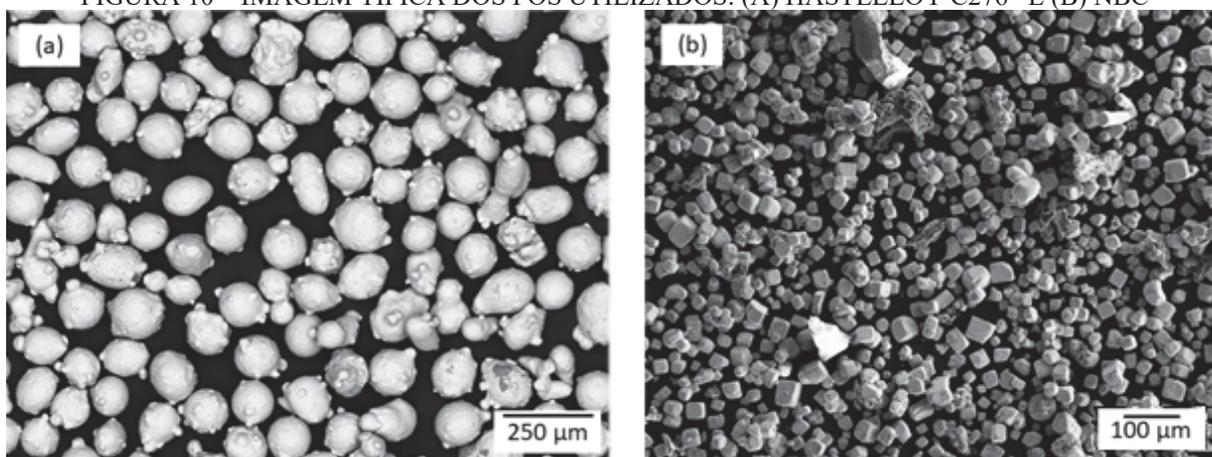
Na segunda abordagem (2), revestimentos compósitos na forma de cordões únicos (*single-beads*) foram depositados com potência de laser de 1,5 e 3,0 kW sobre o substrato de

AISI 304L. A matriz metálica de liga Hastelloy C276<sup>®</sup> foi reforçada com carboneto de nióbio (NbC), a partir de adições - em massa - de 10, 30 e 50 %.

## 4.2 MATERIAIS UTILIZADOS

Este trabalho utilizou a liga de níquel NiCrMoW comercialmente chamada de Hastelloy C276<sup>®</sup> (FIGURA 10(a)) atomizada a gás com tamanho de partícula entre 50 a 150  $\mu\text{m}$  e reforço de carboneto de nióbio (NbC) (FIGURA 10(b)) com tamanho de partícula entre 10 e 60  $\mu\text{m}$ .

FIGURA 10 – IMAGEM TÍPICA DOS PÓS UTILIZADOS: (A) HASTELLOY C276<sup>®</sup> E (B) NBC



FONTE: (a) Rivero et al. 2020 (b) o autor (2020).

A liga Hastelloy C276<sup>®</sup> foi selecionada tendo em vista a sua excelente resistência à corrosão e à formação de pites em ambientes agressivos de operação. Contudo, a diluição pode reduzir a dureza e resistência do desgaste - que já não são elevados nesta liga - dependendo do tipo de substrato utilizado. Portanto, foram investigados revestimentos depositados a partir de múltiplos cordões sobre dois substratos diferentes. O sistema revestimento-substrato inferior nos quesitos dureza e desgaste foi então reforçado com carboneto de nióbio visando a formação de revestimentos compósitos.

O AISI 304L foi selecionado pela ampla utilização em várias áreas da indústria química, de geração de energia e petrolífera. Nessas diferentes áreas pode haver a exposição a meios corrosivos extremamente agressivos e também a alta temperatura, onde se pode usar revestimentos como forma de conferir proteção a componentes (ABIOYE; MCCARTNEY; CLARE; 2015). Além disso, o substrato GGG40 foi selecionado em razão do baixíssimo custo e também do elevado teor de carbono e silício. Portanto, além da possibilidade de

desenvolvimento de uma solução com melhor custo-benefício, buscou-se investigar o efeito da diluição sobre as propriedades dos revestimentos. Rivero et al. (2020), estudaram este sistema depositado na forma de cordões únicos e relataram que a diluição a este substrato pode resultar em aumento da dureza e da resistência ao desgaste. Portanto, por um lado este trabalho trata de avançar na investigação desta possibilidade a partir da abordagem de múltiplos cordões de solda. Finalmente, uma vez que os revestimentos depositados sobre AISI 304L apresentaram dureza e resistência ao desgaste inferior (RIVERO et al., 2020), investigou-se o reforço com carboneto de nióbio, visando síntese de revestimentos compósitos.

A TABELA 1 apresenta a composição química dos materiais de adição (Hastelloy C276® e carboneto de nióbio, NbC), assim como dos substratos utilizados.

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL DE ADIÇÃO E DOS SUBSTRATOS

Material	Composição Química (wt %)								
	Ni	Cr	Mo	W	Fe	Mn	Si	V	C
<b>Material Adição</b>									
NiCrMoW*	Bal.	15,4	15,9	4,5	3,1	1,1	0,6	0,6	0,10
<b>Material Adição</b>	<b>Nb</b>			<b>Fe</b>			<b>C</b>		
NbC**	86,3			1,9			11,8		
<b>Substrato #1</b>	<b>Fe</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>S</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>C</b>
AISI 304L ***	Bal.	18,1	0,1	8,0	0,001	1,3	0,4	0,04	0,02
<b>Substrato #2</b>	<b>Fe</b>	<b>S</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>C</b>			
GGG40**	Bal.	0,02	0,1	2,8	0,3	3,9			

FONTE: \* Certificado HÖGANÄS / \*\*\* Certificado Aperam 1592288.

NOTA:\*\*Verificada pelo autor através de espectrometria.

### 4.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Primeiramente, os substratos foram usinados para assegurar adequada planicidade e, em seguida, a superfície foi jateada com Alumina ( $Al_2O_3$ ) para uniformizar a rugosidade e, por conseguinte, também a absortividade do laser. Para o melhor manuseio e facilidade de deposição foram confeccionadas placas com dimensões de 300 x 100 x 12 mm (AISI 304L) e 150 x 100 x 12 mm (GGG40), conforme mostra esquematicamente a FIGURA 11.

No momento do processamento dos revestimentos, as placas foram cuidadosamente limpas com solvente para remoção de impurezas, óleo de usinagem e da camada de proteção aplicada (vaselina) para evitar a oxidação no GGG40.

FIGURA 11 – PLACA TÍPICA DE SUBSTRATO NA MESA DE DEPOSIÇÃO



FONTE: O autor (2019).

#### 4.4 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO - *LASER CLADDING*

O processo de deposição usado nesse trabalho foi o *laser cladding*, com um sistema duplo de alimentadores/secadores a roda mecânica, conforme mostra a FIGURA 12. Isto permite a alimentação concomitante de até 2 tipos diferentes de pó através de um gás de arraste (argônio). O equipamento utilizado para a deposição é apresentado na FIGURA 13. O laser usado é de diodo de alta potência (comprimento de onda entre 980 e 1060 nm) conduzido por fibra ótica até o cabeçote, com potência máxima de 6 kW.

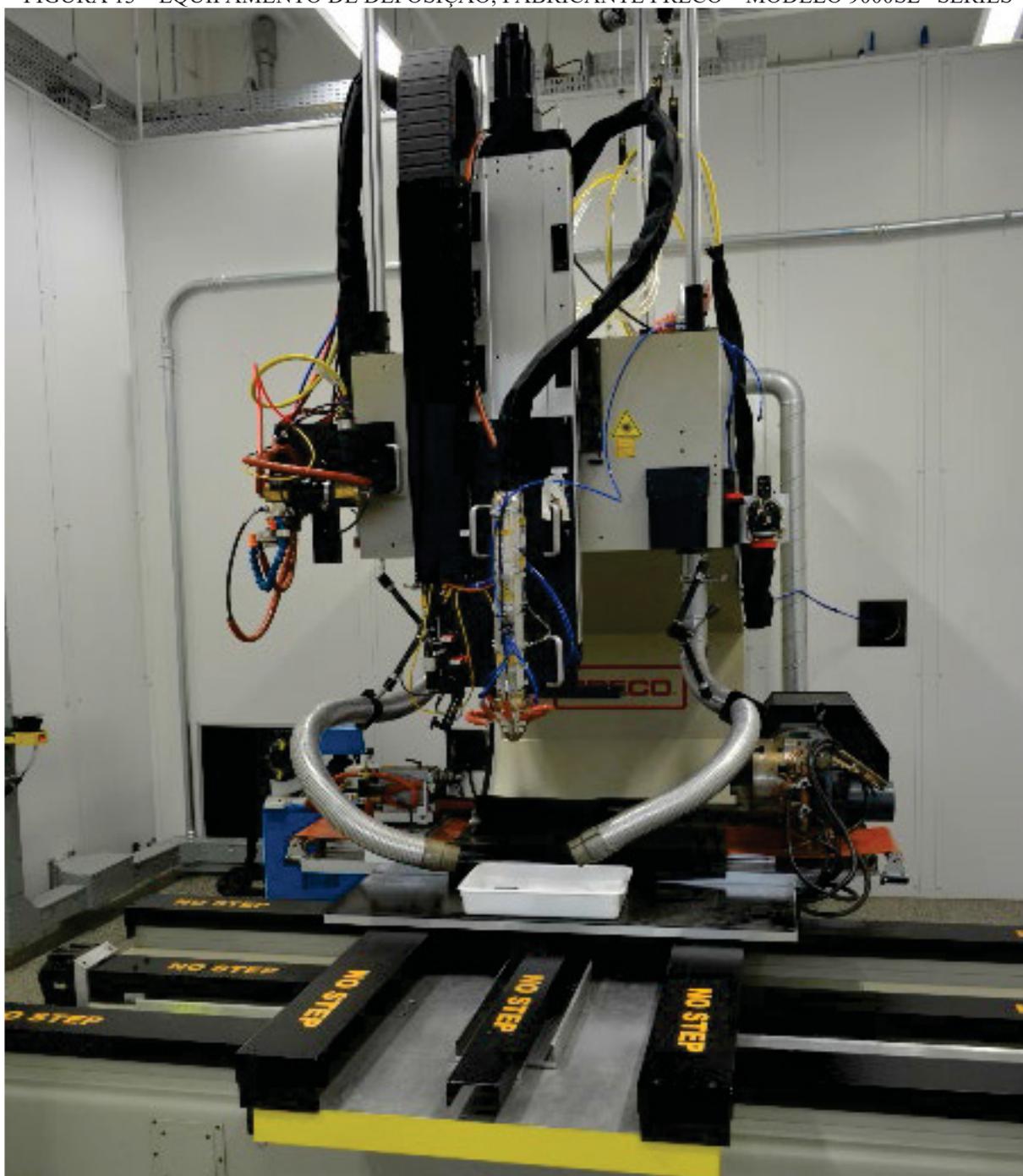
FIGURA 12 – ALIMENTADORES DE PÓ PARA DEPOSIÇÃO



FONTE: O autor (2020).

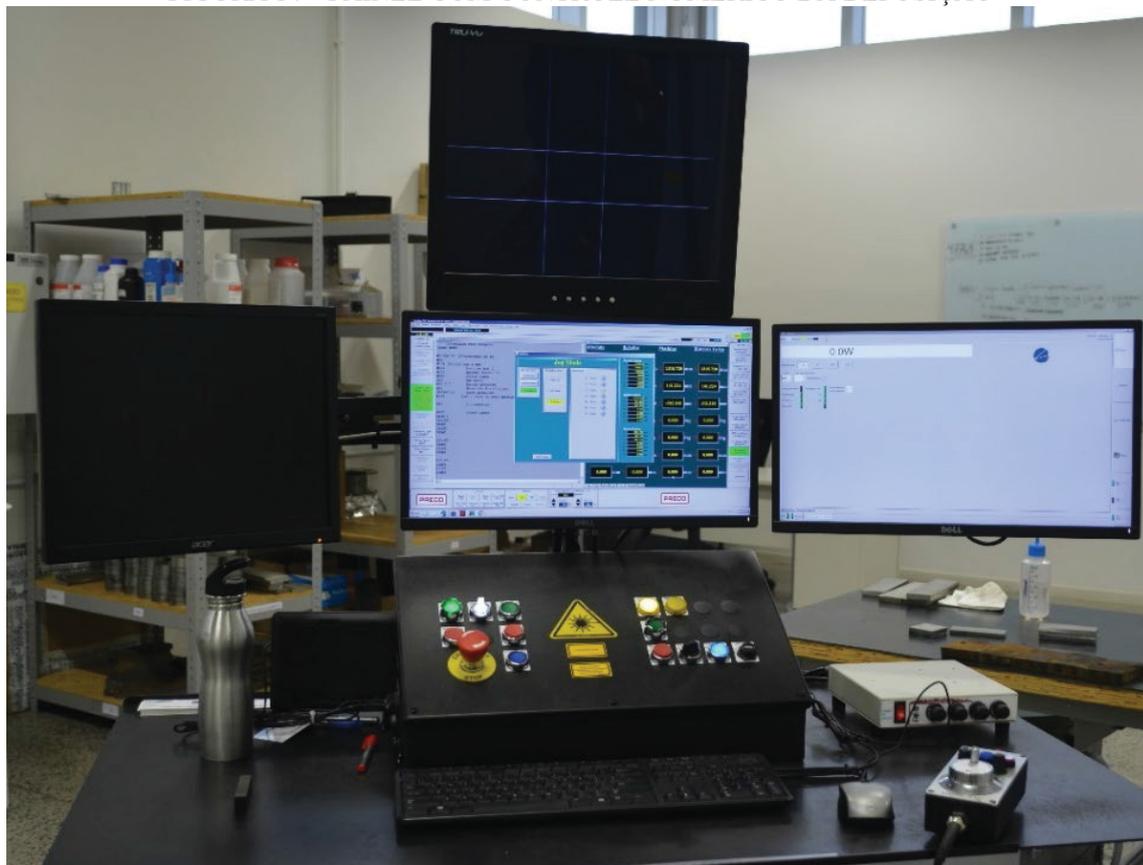
O equipamento usado foi da marca PRECO, modelo SL 9000 Series<sup>®</sup>. O equipamento de deposição está instalado em uma sala de aproximadamente 100 m<sup>2</sup> no Instituto SENAI de Inovação em Joinville, Santa Catarina. A sala possui controle de temperatura e umidade e a unidade de deposição possui um painel com controle numérico que controla a mesa x-y e o deslocamento da tocha no eixo z, (FIGURA 14), permitindo o preciso ajuste de parâmetros como velocidade de deposição e grau de sobreposição de cordões.

FIGURA 13 – EQUIPAMENTO DE DEPOSIÇÃO, FABRICANTE PRECO – MODELO 9000SL<sup>®</sup> SERIES



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 14 – PAINEL COM CONTROLE NUMÉRICO DA DEPOSIÇÃO



FONTE: O autor (2019).

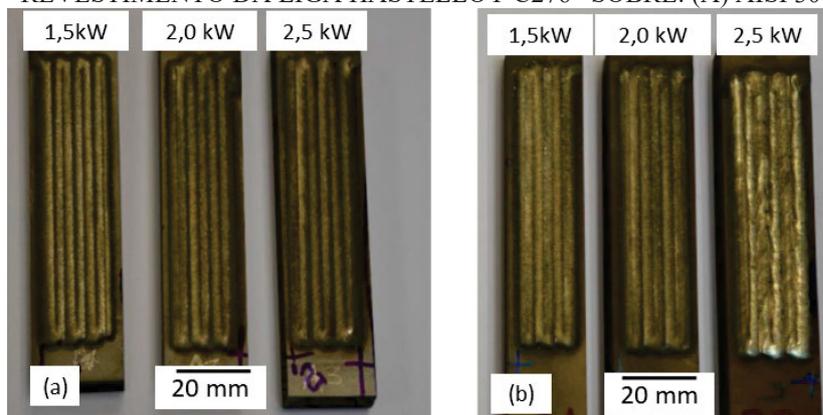
A TABELA 2 apresenta os parâmetros de deposição utilizados para a primeira abordagem (1) na deposição dos revestimentos de múltiplos cordões. Os revestimentos foram depositados de forma contínua com trajetória envolvendo a deposição no percurso de ida e volta, com comprimento dos cordões de 80 mm conforme apresentado, esquematicamente, na FIGURA 15.

TABELA 2 – PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO ADOTADOS NA ABORDAGEM (1)

Condição	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Potência (kW)	1,5	2,0	2,5	1,5	2,0	2,5
Taxa de alimentação pó (g/min)	30					
Substrato	AISI 304L			GGG40		
Percentual de sobreposição, (%)	30					
Velocidade de avanço (mm/min)	800					
Distância focal (mm)	20					
Diâmetro do ponto focal (mm)	5					
Gás de proteção e arraste Argônio (m <sup>3</sup> /h)	0,42					

FONTE: O autor (2019).

FIGURA 15 – REVESTIMENTO DA LIGA HASTELLOY C276® SOBRE: (A) AISI 304L (B) GGG40



FONTE: O autor (2019).

A escolha dos parâmetros de deposição (*set-up*) foi baseada no trabalho de Rivero (2019), que estudou a qualificação dos parâmetros de deposição para cordões únicos para os mesmos substratos. Portanto, considerando que o presente projeto visa dar um passo adiante no desenvolvimento de revestimentos de múltiplos cordões, é razoável considerar o *set-up* da etapa anterior com o mínimo de variação. Contudo, Rivero (2019) estudou uma larga faixa de potência de laser sobre os mesmos substratos e mostrou que alta diluição sobre substrato de aço inoxidável leva à degradação da dureza e da resistência ao desgaste. Por outro lado, o autor mostrou que a diluição extremamente alta sobre ferro fundido configura uma oportunidade de elevar o desempenho dos revestimentos quando estes aspectos forem importantes na aplicação final. Apesar disso, uma grande alteração da composição química dos revestimentos acompanha o melhor desempenho em desgaste, o que pode afetar negativamente a resistência à corrosão ou ductilidade, por exemplo.

Na presente pesquisa, a escolha das potências de laser foi baseada na ideia de avaliar os revestimentos de múltiplos cordões de solda onde diluições desde muito baixas até médias foram observadas anteriormente para cordões únicos. Sendo assim, foram utilizadas potências de laser de 1,5, 2,0 e 2,5 kW para o processamento de múltiplos cordões de solda. É importante destacar que, para a potência de 2,5 kW, Rivero (2019) observou uma fração de carbonetos similar à condição altamente diluída (4,0 kW) ao GGG40, que apresentou melhor desempenho em desgaste. Portanto, é razoável justificar a escolha de 2,5 kW com base na menor alteração da composição química e que, potencialmente, influencia menos outras propriedades.

Além disso, o grau de sobreposição de 30% foi adotado com base no trabalho de Li e Ma (1997). Os autores relataram que graus de sobreposição de 30 e 60% são valores que levam a acabamento superficial otimizado e a sua escolha depende da espessura final desejada do

revestimento. No presente trabalho, buscou-se um baixo consumo de material de adição, levando à escolha da menor sobreposição de cordões dentre os percentuais recomendados acima.

A TABELA 3 apresenta os parâmetros de deposição utilizados para a segunda abordagem (2) na deposição dos revestimentos compósitos. Os compósitos foram depositados de forma contínua com trajetória envolvendo apenas o percurso de ida com comprimento dos cordões únicos de 80 mm em triplicatas, onde o resultado final é apresentado na FIGURA 16.

TABELA 3 – PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS

Condição	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
Potência (kW)	1,5				3,0			
Taxa de alimentação de pó (g/min)	25				25			
Percentual de Reforço - NbC (%)	0	10	30	50	0	10	30	50
Velocidade de avanço (mm/min)	800							
Distância focal (mm)	20							
Diâmetro do ponto focal (mm)	5							
Gás de proteção e arraste Argônio (m <sup>3</sup> /h)	0,42							

FONTE: O autor (2019).

FIGURA 16 – IMAGEM TÍPICA DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS DEPOSITADO EM TRIPLICATAS EM CORDÕES SIMPLES.



FONTE: O autor (2019).

Tomando como base a investigação conduzida por Rivero (2019), o presente estudo realizado sobre revestimentos compósitos foi desenvolvido também como fase de qualificação na forma de cordões únicos. Para tal, foi escolhida uma potência de laser que resultou em baixa diluição para a liga Hastelloy C276<sup>®</sup> (1,5 kW) e uma potência de laser maior (3,0 kW). A potência mais elevada considerou a necessidade de fusão da liga Hastelloy C276<sup>®</sup> e também do particulado de reforço (NbC) sendo, este último, um carboneto de elevada temperatura de fusão, já citada anteriormente.

Após a definição das potências de laser, o percentual de reforço (em massa) foi definido em 10, 30 e 50%, sendo estes, valores percentuais da adição em massa total do alimentador ajustada para 25 g/min. Portanto, a adição de NbC foi regulada para 2,5, 7,5 e 12,5 g/min, sendo o balanço referente à liga de níquel. É importante destacar que, para efeito de referência e avaliação do desempenho, foram depositadas amostras sem reforço de NbC nas potências de 1,5 e 3,0 kW. Destaca-se a menor taxa de alimentação adotada (25 g/min.) em relação ao trabalho de Rivero (2019), requerendo a avaliação das amostras sem reforço.

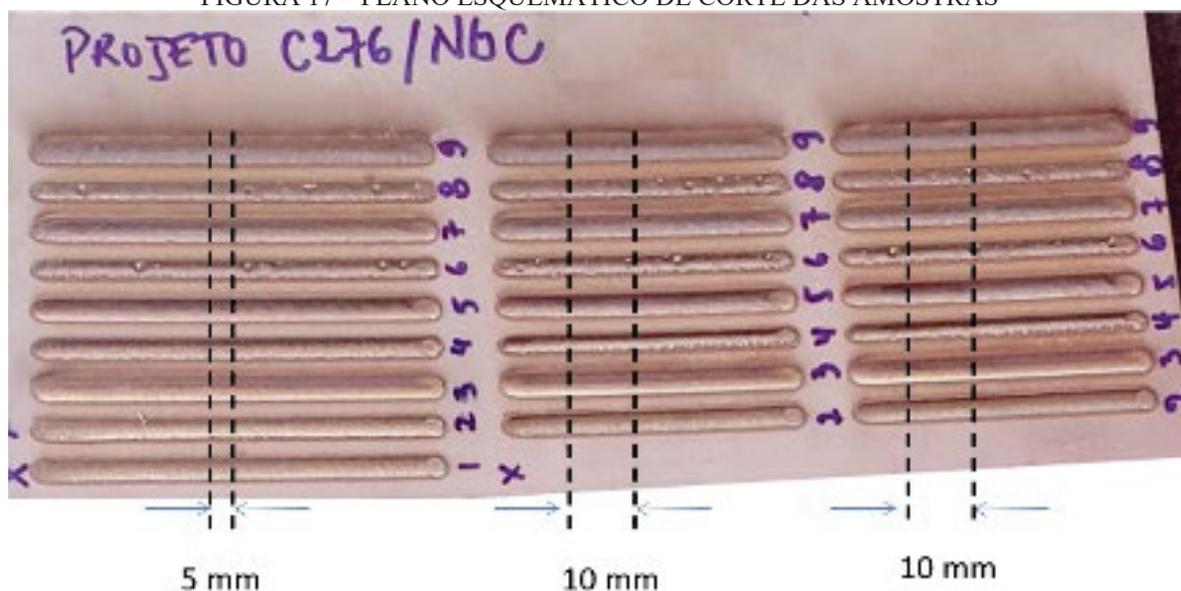
#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Esta seção apresenta, em detalhes, os procedimentos adotados para a caracterização dos revestimentos.

##### 4.5.1 Eletroerosão a Fio

A remoção dos cordões depositados foi realizada a partir de eletroerosão a fio, já que este processo afeta minimamente as amostras, tanto mecânica como termicamente. A FIGURA 17 apresenta o plano esquemático de corte a fio das amostras. Foram retiradas amostras de 5 mm para a macro e micrografias. Amostras com 10 mm foram retiradas para posterior análise de difração de raios X e testes de dureza e desgaste.

FIGURA 17 – PLANO ESQUEMÁTICO DE CORTE DAS AMOSTRAS



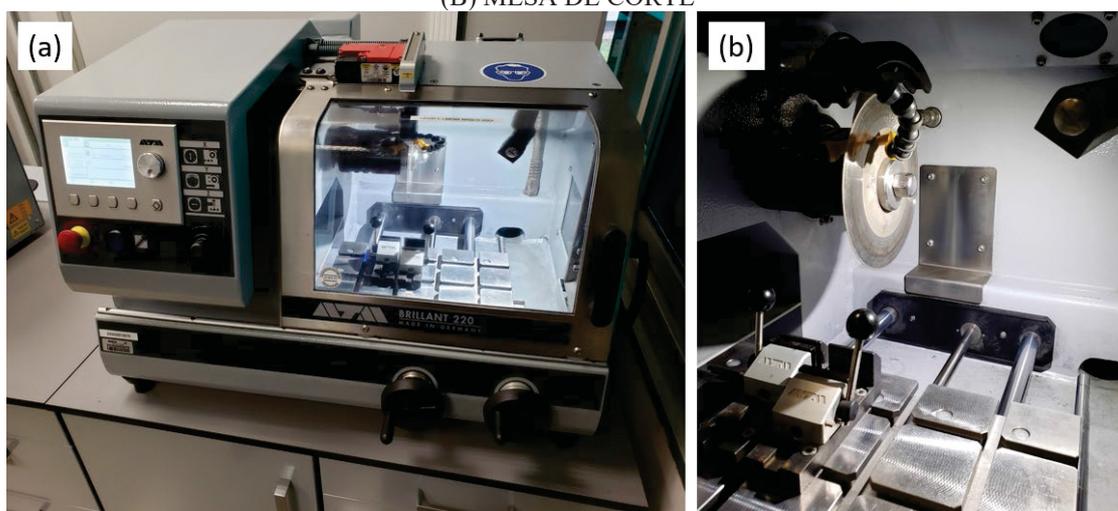
FONTE: O autor (2019).

#### 4.5.2 Corte Metalográfico de Precisão

Depois da remoção das “fatias” dos cordões por eletroerosão a fio, cada condição foi seccionada através de corte abrasivo a úmido em uma seccionadora de precisão Brillant 220<sup>®</sup>, do fabricante ATM, conforme mostra a FIGURA 18(a). Um detalhe da mesa de fixação, disco de corte e bicos de refrigeração são apresentados na FIGURA 18(b). O plano de corte considerou a manutenção de uma porção do substrato adjacente ao revestimento, visando a referência para posterior medição da diluição.

O corte foi realizado com disco diamantado com diâmetro de 152,4 mm e 0,4 mm de espessura do fabricante STRUERS<sup>®</sup> e aditivo de refrigeração para corte da marca AKA-COOL<sup>®</sup>. Como parâmetros de corte foram utilizados uma rotação de 4000 rpm e avanço de 0,2 mm/s. Desta forma, foi obtido um corte preciso e com um mínimo de alteração das amostras.

FIGURA 18 – SECCIONADORA DE PRECISÃO ATM MODELO BRILLANT 220<sup>®</sup> (A) VISTA EXTERNA (B) MESA DE CORTE

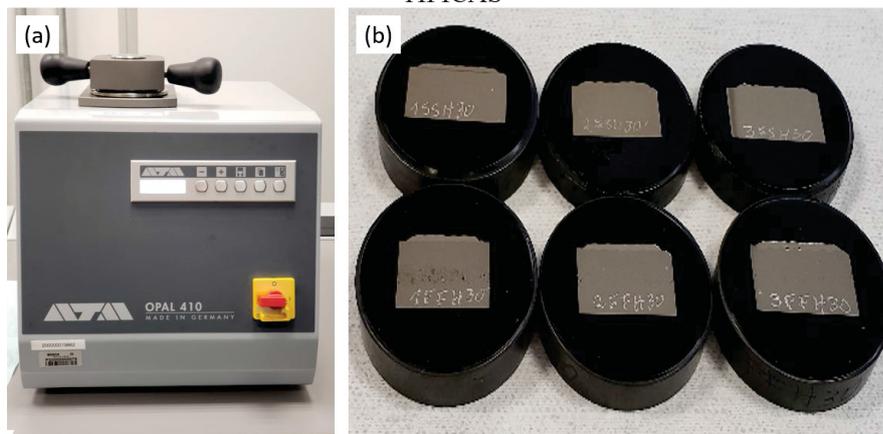


FONTE: O autor (2019).

#### 4.5.3 Embutimento Metalográfico

Após o corte, as amostras foram embutidas a quente em resina polimérica termofixa do tipo baquelite para posterior manipulação, tanto em processos de preparação como nos ensaios. O embutimento foi realizado em um equipamento da fabricante ATM, modelo OPAL 410<sup>®</sup>, apresentado na FIGURA 19(a). A FIGURA 19(b) apresenta um exemplo de um conjunto de amostras embutidas neste trabalho.

FIGURA 19 – (A) EQUIPAMENTO DE EMBUTIMENTO A QUENTE (B) AMOSTRAS EMBUTIDAS TÍPICAS

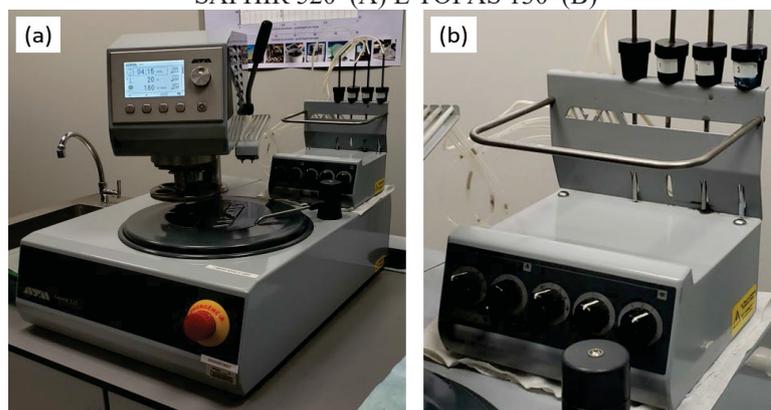


FONTE: O autor (2019).

#### 4.5.4 Lixamento e Polimento

Após embutimento, as amostras foram lixadas e polidas para remoção de deformações oriundas do corte ou etapas anteriores, para análise da macro e microestrutura e realização de ensaios. O lixamento iniciou no desbaste grosseiro com granulometria de abrasivo entre 40 e 125  $\mu\text{m}$  em disco diamantado e de fixação magnética, a fim de remover o material da amostra alterada pelo corte e gerar uma superfície plana. Em seguida, o lixamento foi realizado a partir de disco diamantado com abrasivo de granulometrias entre 15 e 25  $\mu\text{m}$ . Finalmente, foi realizado o polimento preliminar com solução abrasiva diamantada de 3  $\mu\text{m}$  e polimento final com solução de alumina de 0,06  $\mu\text{m}$ . Os equipamentos usados para esses processos foram a politriz modelo SAPHIR 520<sup>®</sup> e a dosadora automática modelo TOPAS 130<sup>®</sup> do fabricante ATM, conforme FIGURAS 20 (a) e (b), respectivamente. A TABELA 4 apresenta os parâmetros utilizados na preparação metalográfica.

FIGURA 20 – EQUIPAMENTOS DE DOSAGEM E POLIMENTO – FABRICANTE ATM – MODELOS SAPHIR 520<sup>®</sup>(A) E TOPAS 130<sup>®</sup>(B)



FONTE: O autor (2019).

TABELA 4 – PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO DOSADORA TOPAS 130®/POLITRIZ SAPHIR 520®

Parâmetros de Processamento			
Etapas	Amostras	<i>Multi Beads</i> (Abordagem 1)	<i>Single Beads</i> (Abordagem 2)
1ª Etapa Disco Verde (40...125µm)	Carga Aplicada (N)	60	50
	Tempo lixamento (min)	10	8
	Tempo lixamento (min)	10	8
2ª Etapa Disco Amarelo (15...25µm)	Carga Aplicada (N)	50	40
	Tempo lixamento (min)	8	6
	Velocidade (RPM)	280	280
3ª Etapa Disco com Estopa de Polimento c/ Diamante de 3 µm em suspensão em Álcool Etilico	Dosagem do fluido de suspensão a cada 'x'(s)	10	10
	Dosagem do fluido com abrasivo a cada 'x'(s)	60	60
	Carga Aplicada (N)	30	25
	Tempo Polimento (min)	5	5
	Velocidade (RPM)	250	250
4ª Etapa Disco com Estopa de Polimento c/ Alumina 0,06 µm em suspensão em água	Dosagem do fluido de suspensão a cada 'x'(s)	20	20
	Dosagem do fluido com abrasivo a cada 'x'(s)	80	80
	Carga Aplicada (N)	15	15
	Tempo Polimento (min)	5	5
	Velocidade (RPM)	150	150

FONTE: O autor (2019).

#### 4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EDS

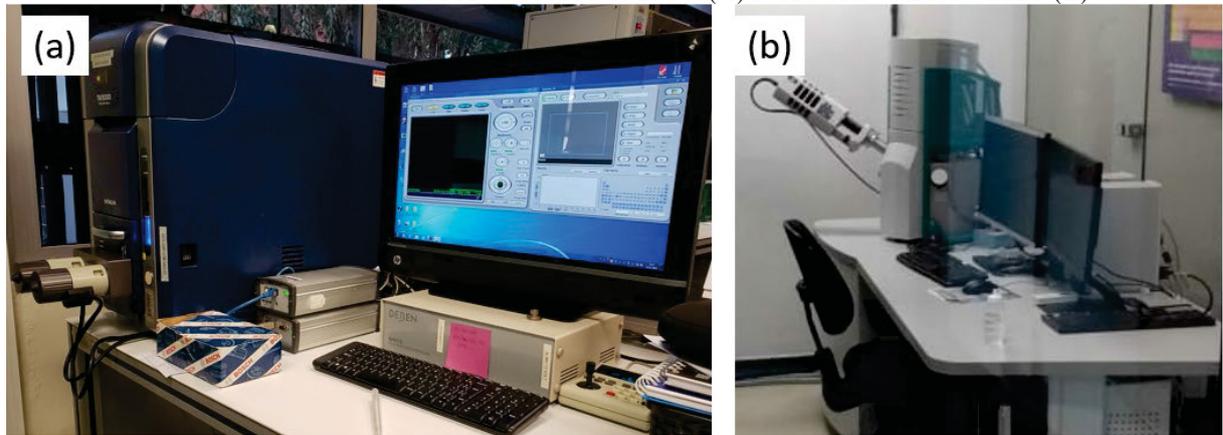
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para as análises da macro e micrografias. O MEV permite ampliações em grande magnitude, superando em muito as possíveis com microscopia ótica de até 1000x. O microscópio utiliza um feixe de elétrons colimado que varre a superfície das amostras e, a partir de um sistema eletrônico de detecção de elétrons secundários ou retroespalhados, a imagem é formada na tela do monitor.

Uma unidade de análise química semiquantitativa chamada de EDS (*energy dispersive spectrometry*), permite a realização de análise química de elementos presentes nas amostras. Seu princípio de funcionamento se dá pela leitura da energia em forma de raios X característicos, emitida pelos elementos da amostra excitados pelo feixe de elétrons principal. Esse tipo de espectrometria permite alguns tipos diferentes de análises entre eles: mapeamento, análise de área, ponto ou varredura em linha.

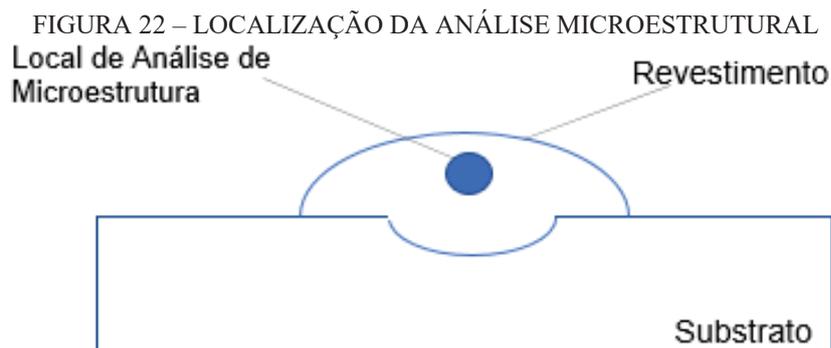
Os microscópios eletrônicos de varredura utilizados neste estudo foram: 1) TM 3000 HITACHI® (EDS/X BRUCKER® - Modelo Quantax 70) e 2) TESCAN VEGA 3 LMU® (EDS/X OXFORD® - Modelo Advanced AZTech®), conforme FIGURAS 21(a) e (b),

respectivamente. A FIGURA 22 mostra o local de análise da microestrutura, realizada à meia altura da espessura de reforço.

FIGURA 21 – MICROSCÓPIO HITACHI TM 3000(A) E TESCAN VEGA 3 LMU (B)



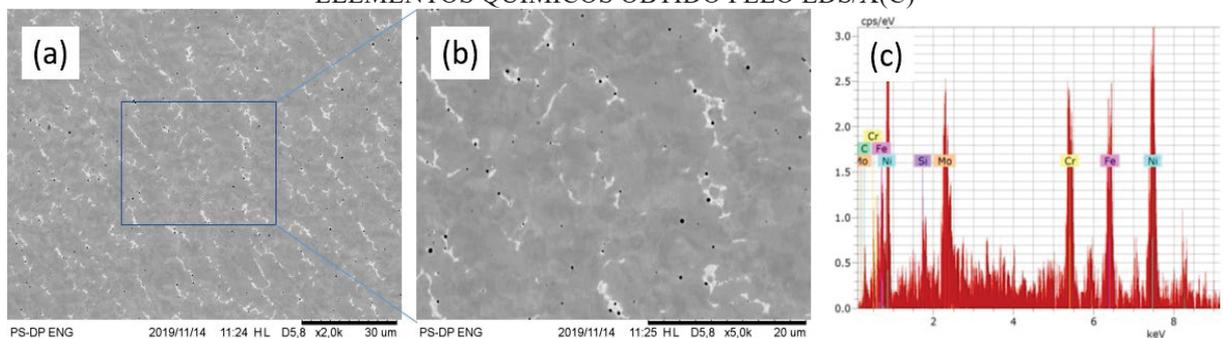
FONTE: O autor (2019).



FONTE: O autor (2020).

A FIGURAS 23(a) e (b) apresentam imagens típicas geradas para análise descrita acima, juntamente com um espectro gerado pela análise de EDS/X (FIGURA 23(c)).

FIGURA 23 – IMAGENS TÍPICAS COM APLICAÇÃO DE 2 KX (A), 5 KX (B) E ESPECTRO DE ELEMENTOS QUÍMICOS OBTIDO PELO EDS/X(C)



FONTE: O autor (2019).

#### 4.6.1 Cálculo da Diluição e Análise da Geometria dos Cordões

A diluição de revestimentos pode ser realizada de duas formas diferentes: a partir do método das áreas e a partir do teor de ferro por meio do método de Toyserkani. O método das áreas utiliza a análise da seção transversal da solda e é aplicável somente para cordões únicos e a diluição é calculada conforme equação (1). Neste caso, a diluição ( $D$ ) é igual ao valor da razão entre a área do substrato fundido na deposição ( $A$ ) e a área total fundida ( $A + B$ ), conforme FIGURA 24 (TOYSERKANI; KHAJEPOUR; CORBIN, 2005).

$$D = \frac{A}{A+B} \cdot 100 \quad (1)$$

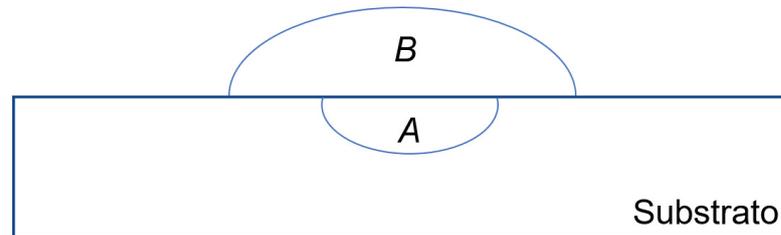
Onde:

$D$  é a Diluição.

$A$  é a área do substrato fundido.

$B$  é a área acima da linha do substrato.

FIGURA 24 – IMAGEM ESQUEMÁTICA PARA CÁLCULO DE DILUIÇÃO PELO MÉTODO DAS ÁREA



FONTE: O autor (2020).

No segundo método, o cálculo da diluição utiliza o teor de ferro de acordo com Toyserkani, Khajepour e Corbin, (2005), também referenciado por Abioye; McCartney e Clare (2015) e Stefanello (2017). A diluição pode ser determinada conforme a equação (2).

$$\eta = \frac{\rho_c(X_{c+s} - X_c)}{\rho_s(X_s - X_{c+s}) + \rho_c(X_{c+s} - X_c)} \quad (2)$$

Onde:

$\eta$  é a diluição.

$\rho_c$  é a densidade da liga de revestimento.

$\rho_s$  é a densidade do substrato.

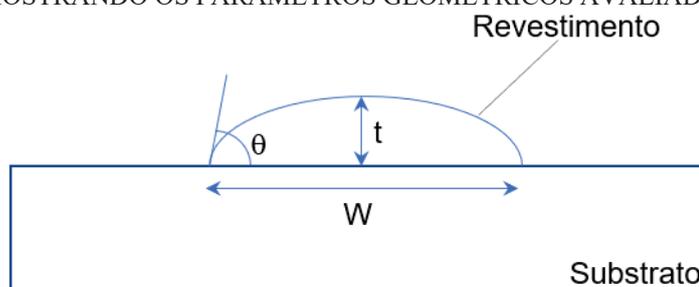
$X_s$  é o conteúdo de ferro no substrato.

$X_c$  é o teor de ferro da liga de revestimento.

$X_{c+s}$  é o teor de ferro do revestimento depositado.

A partir da macrografia dos cordões únicos em secção transversal, foram analisados os parâmetros geométricos, como: largura dos cordões ( $W$ ), ângulo de molhamento ( $\theta$ ) e altura de reforço ( $t$ ), como mostrado na FIGURA 25.

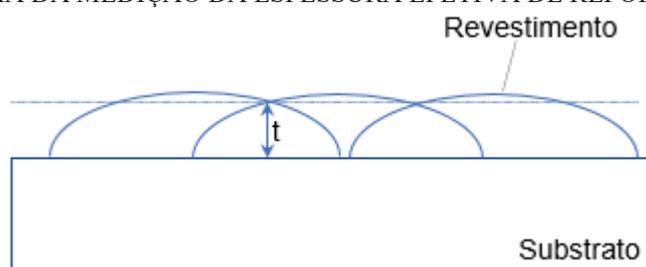
FIGURA 25 – IMAGEM ESQUEMÁTICA DA SECÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS MOSTRANDO OS PARÂMETROS GEOMÉTRICOS AVALIADOS.



FONTE: O autor (2019).

Por outro lado, para os revestimentos de cordões múltiplos, o único parâmetro geométrico medido foi a espessura efetiva de reforço, conforme mostra a FIGURA 26.

FIGURA 26 – ESQUEMA DA MEDIÇÃO DA ESPESSURA EFETIVA DE REFORÇO EM MULTI-BEADS



FONTE: O autor (2019).

#### 4.6.2 Estimativa da Fração Volumétrica de Fases

A fração de fases formadas nos revestimentos foi analisada a partir das imagens obtidas no MEV em uma variada gama de magnificações e analisadas através do tratamento de imagens utilizando o software *Image J*<sup>®</sup> (RASBAND, 2018). As imagens da microestrutura foram convertidas para arquivos binários e tiveram ajustes manuais, imagem a imagem, quanto ao contraste entre as fases para fidelizar o percentual detectado com o observado na imagem original.

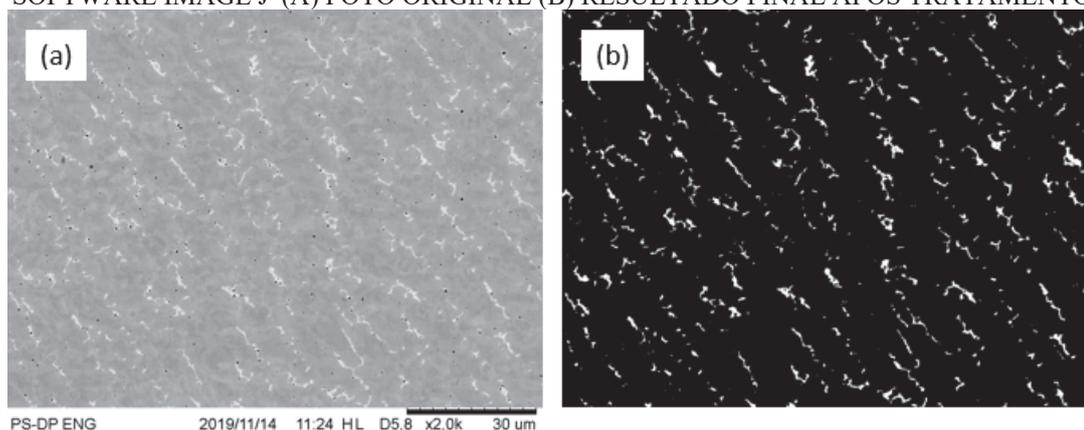
Os seguintes comandos foram realizados no software:

1. *Process*> *Smooth*;
2. *Process*> *Enhance Contrast*; (adotado conforme o caso);
3. *Image*> *Type*> *8-bit*;

4. *Image>Adjust>Threshold;*
5. *Analyse>Analyze Particles>% Area;*

A FIGURA 27 apresenta uma imagem típica (a) e tratada (b) conforme o procedimento descrito.

FIGURA 27 – FIGURA ILUSTRATIVA DO TRATAMENTO DE IMAGEM REALIZADO COM O SOFTWARE IMAGE J®(A) FOTO ORIGINAL (B) RESULTADO FINAL APÓS TRATAMENTO.



FONTE: O autor (2019)

#### 4.6.3 Avaliação da Composição Química por EDS

Os revestimentos foram avaliados a partir de análises por EDS para uma área selecionada de 0,5 mm<sup>2</sup>. Foram determinados os percentuais dos principais elementos de liga e correlacionados com a diluição ou percentual de reforço por NbC, dependendo da abordagem em questão. Além da análise do teor de ferro, utilizada para o cálculo da diluição, os demais elementos exercem um importante efeito de endurecimento por soluções sólidas na liga estudada, sendo importante para a compreensão da dureza e do comportamento em desgaste.

#### 4.6.4 Medida do Grau de Refinamento da Microestrutura

Considerando que o processo de deposição dos revestimentos envolve a fusão de pós de adição e posterior solidificação, torna-se importante analisar de que forma as variáveis estudadas neste trabalho influenciam o grau de refinamento da microestrutura. Conforme já mencionado na revisão bibliográfica, a liga estudada solidifica dendriticamente e acumula partículas de segunda fase na região interdendrítica (última porção a solidificar). Dessa forma, a medição do espaçamento de braços dendríticos secundários foi realizada por meio da análise

direta das imagens da microestrutura e a metodologia seguiu o trabalho de (PAES E SCHEID, 2014).

#### 4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Análises de difração de raios X foram realizadas na superfície usinada, lixada e polida do topo dos cordões de solda para a identificação das fases formadas nas diversas condições investigadas. Foi utilizada radiação K- $\alpha$  (Cu) com tempo de exposição de 1s e passo angular de 0,02°, a partir de varreduras padrão na faixa angular de 20° a 120° em equipamento DRX7000® do fabricante Shimadzu. A análise dos padrões de difração foi realizada com o auxílio do software Crystallographica Search Match (CSM).

#### 4.8 DUREZA

A dureza Vickers dos revestimentos foi medida em um equipamento Shimadzu, modelo HMV-G Series®, conforme FIGURA 28.

FIGURA 28 – EQUIPAMENTO PARA MEDIÇÃO DE DUREZA VICKERS – FABRICANTE SHIMADZU – MODELO HMV-G SERIES®



FONTE: O autor (2019).

O durômetro opera de forma automática quanto à medição das diagonais das indentações, reduzindo assim a influência do desvio da medição pelo operador. Essa unidade também apresenta os eixos x e y motorizados para movimentação da amostra e programação do equipamento. Esse equipamento também apresenta 3 lentes (10x, 40x e 50x), sendo possível

buscar a maior ampliação para a leitura de melhor resolução, assim usando a precisão necessária para a medição caso a caso. Neste trabalho, foram adotados os parâmetros apresentados na TABELA 5.

TABELA 5 – PARÂMETROS DE ENSAIO EM EQUIPAMENTO HMV – G SERIES®

Parâmetros para a medição de dureza		
Amostras	Múltiplos Cordões Abordagem (1)	Cordões Únicos Abordagem (2)
Indentador (Tipo)	Vickers	
Carga aplicada (kgf)	1	
Tempo de permanência pós carregamento (segundos)	15	
Lente enquadramento (n° X)	40	

FONTE: O autor (2019).

#### 4.9 ENSAIOS DE DESGASTE

Os revestimentos de múltiplos cordões foram avaliados a partir de ensaios de desgaste microabrasivo. Este ensaio foi escolhido em decorrência da oxidação superficial relatada por Rivero (2019); e Rivero et al. (2020) e que limitou a análise do real benefício do controle da diluição sobre o desempenho em desgaste dos revestimentos na forma de cordões únicos. Adicionalmente, uma vez que a abordagem (1) da pesquisa avaliou múltiplos cordões de solda com dimensões superiores àquelas dos cordões únicos, foi possível adotar o ensaio de desgaste microabrasivo em equipamento marca CSM, tipo *Calowear*® e buscar mitigar a oxidação superficial. A FIGURA 29 mostra o equipamento utilizado.

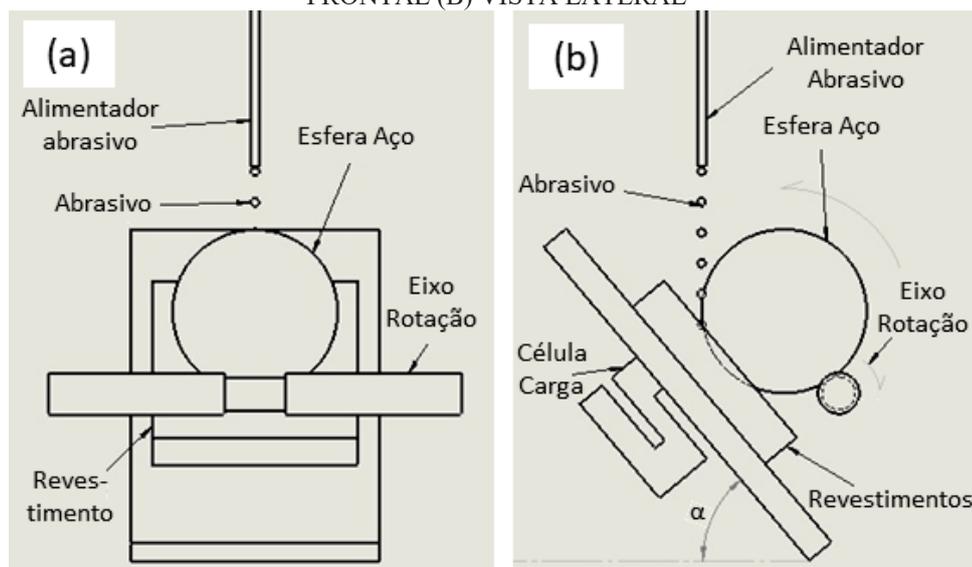
FIGURA 29 – EQUIPAMENTO DE TESTE DE DESGASTE MICROABRASIVO - CALOWEAR®



FONTE: O autor (2019).

A FIGURA 30 apresenta um desenho esquemático do ensaio de desgaste microabrasivo. Este teste de desgaste foi desenvolvido no ano de 1996, por Rutherford e Hutchings, é um método eficiente, simples e barato de avaliação de resistência ao desgaste de materiais (ANICÉZIO; 2015).

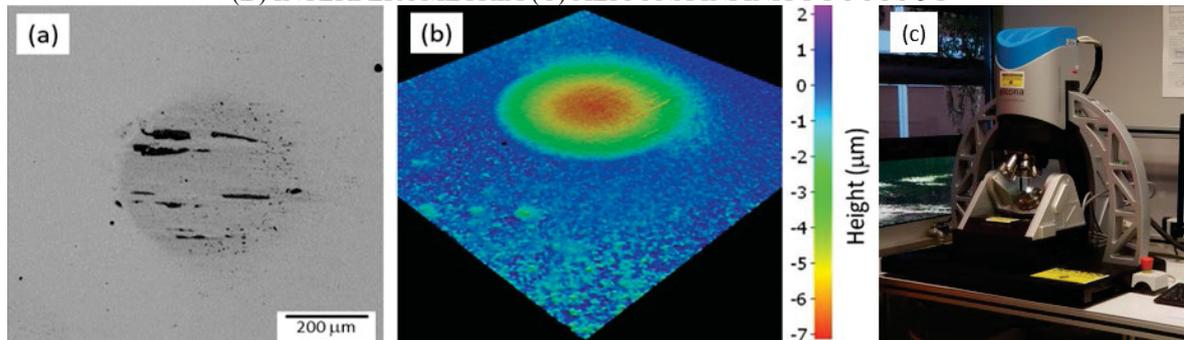
FIGURA 30 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO ENSAIO DE DESGASTE MICROABRASIVO (A) VISTA FRONTAL (B) VISTA LATERAL



FONTE: O autor (2020).

O ensaio foi realizado com uma esfera de aço 100Cr6 com diâmetro de 25,4 mm e dureza de 60 HRC, a qual deslizou com uma carga de 0,45 N para ângulo ( $\alpha$ ) de inclinação de 60° sobre os revestimentos com alimentação contínua de uma suspensão de alumina com granulometria de 1  $\mu\text{m}$  e vazão de 1 gota/s. Os ensaios foram realizados em triplicatas para distâncias de deslizamento de 30 e 60 m. A FIGURA 31 mostra um exemplo da análise das calotas de desgaste realizado neste trabalho. Primeiramente, através da microscopia eletrônica de varredura para análise da superfície de desgaste (FIGURA 31(a)), em uma segunda etapa por interferometria de luz branca para medição do volume removido (FIGURA 31(b)). Para esse cálculo é utilizado um software do equipamento de interferometria, no qual se define um plano de referência para permitir o cálculo do volume abaixo do mesmo. O equipamento de interferometria usado foi da marca Alicona, modelo Infinity Focus 5G<sup>®</sup>, conforme FIGURA 31(c). As amostras foram preparadas a partir da usinagem, lixamento e polimento de topo para posterior ensaio microabrasivo.

FIGURA 31 – DESENHO ESQUEMÁTICO DA ANÁLISE DE DESGASTE MICROABRASIVO: (A) MEV, (B) INTERFEROMETRIA (C) ALICONA INFINITY FOCUS 5G<sup>®</sup>

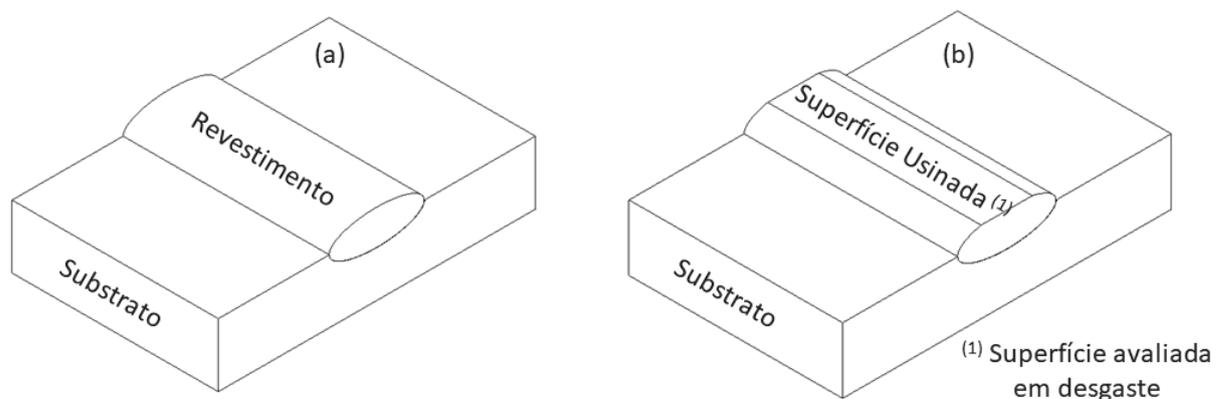


FONTE: O autor (2020).

Por outro lado, os revestimentos compósitos depositados conforme a segunda abordagem, na forma de cordões únicos, foram avaliados em triplicata a partir de um tribômetro linear recíproco a seco com carga de 5 N, distância de deslizamento de 120 m e contra corpo esférico de Óxido de Zircônio ( $ZrO_2$ ) com diâmetro de 6 mm.

Os revestimentos foram preparados a partir da usinagem do topo dos cordões únicos conforme mostra a FIGURA 32. Após usinagem, as amostras foram lixadas e polidas antes da realização dos ensaios tribológicos. Um passo muito importante para esse ensaio dos cordões únicos foi a precisão no esquadramento da amostra em suas faces laterais utilizadas para a fixação no tribômetro linear, que garantiu o alinhamento do cordão depositado com o deslocamento linear durante ensaio. A TABELA 6 apresenta o resumo dos principais parâmetros controlados no ensaio.

FIGURA 32 – FIGURA ESQUEMÁTICA DA AMOSTRA CORTADA (A) E DA AMOSTRA RETIFICADA PARA ENSAIO TRIBOLÓGICO DE DESGASTE RECÍPROCO (B)



FONTE: O autor (2020).

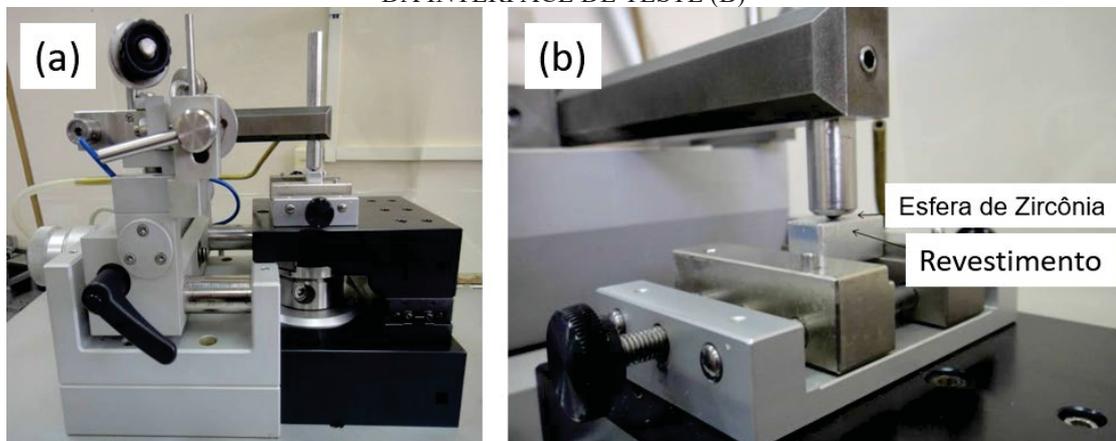
A FIGURA 33(a) mostra o equipamento CSM Instruments<sup>®</sup>, modelo 1-124<sup>®</sup> utilizado nas avaliações, enquanto a FIGURA 33(b) mostra o posicionamento da amostra.

TABELA 6 – PARÂMETROS DE ENSAIO DE DESGASTE RECÍPROCO A SECO

Parâmetros	
Carga (N)	5
Taxa de aquisição (Hz)	30
Temperatura (°C)	23,4
Umidade relativa do ar (%)	53
Velocidade (mm/s)	40
Distância percorrida por amostra (m)	120
½ amplitude (mm)	2
Tempo médio de ensaio por amostra (h:m)	1:15

FONTE: O autor (2019).

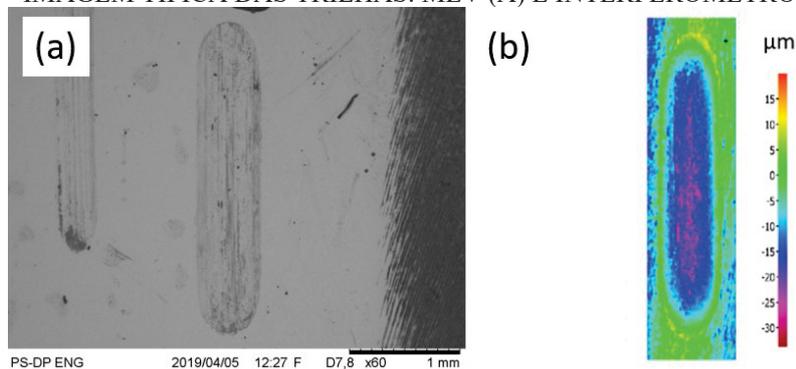
FIGURA 33 – TRIBÔMETRO MODELO 1-124® DO FABRICANTE CSM INSTRUMENTS (A). DETALHE DA INTERFACE DE TESTE (B)



FONTE: Adaptado de BOHATCH (2014).

A superfície das trilhas de desgaste foi avaliada a partir de microscopia eletrônica de varredura, conforme FIGURA 34(a). O volume de desgaste foi medido por interferometria de luz branca (FIGURA 34(b)).

FIGURA 34 – IMAGEM TÍPICA DAS TRILHAS: MEV (A) E INTERFERÔMETRO DE LUZ BRANCA (B)



FONTE: O autor (2020).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo está dividido em duas grandes seções, a primeira relacionada à abordagem (1) em que foram caracterizados revestimentos de liga Hastelloy C276<sup>®</sup> depositados na forma de múltiplos cordões com diferentes potências de laser e diferentes substratos, e a segunda seção é dedicada à abordagem (2) em que foram caracterizados revestimentos compósitos, produzidos a partir de diferentes potências de laser e percentuais de reforço em forma de cordões simples.

Para as duas abordagens, este capítulo segue uma sequência definida de avaliação, partindo da presença de defeitos, da diluição, geometria dos revestimentos e rendimento na deposição. Em seguida, a microestrutura é discutida a partir de análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura com EDS, então os mecanismos de endurecimento atuantes nos revestimentos são analisados. Finalmente, o impacto da microestrutura sobre a dureza e resistência ao desgaste é avaliado.

### 5.1 REVESTIMENTOS DE HASTELLOY C276<sup>®</sup> DE MÚLTIPLOS CORDÕES

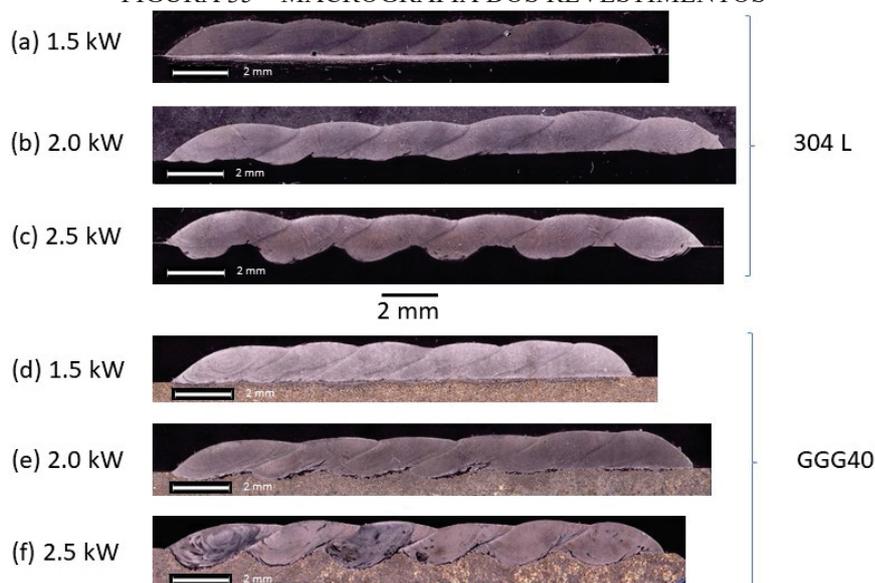
Este subcapítulo apresenta a avaliação mecânico-metalúrgica dos revestimentos depositados na forma de múltiplos cordões com diferentes potências de laser e substratos.

#### 5.1.1 Macrografia, Diluição e Geometria dos Cordões

A FIGURA 35 apresenta a macrografia dos revestimentos de múltiplos cordões nas diferentes condições investigadas.

A análise da macrografia revelou revestimentos livres de defeitos, seguindo estudos anteriores (FERREIRA 2014; FERREIRA; GRAF; SCHEID, 2015; RIVERO, 2019; RIVERO et al., 2020). Uma fusão mínima do substrato foi verificada para os revestimentos depositados com potência de laser de 1,5 kW. Para a potência de 2,0 kW, observou-se a partir do terceiro cordão uma maior fusão do substrato, o que está provavelmente relacionado ao aquecimento do mesmo. Finalmente, a mais notável fusão do substrato foi observada para a potência de 2,5 kW, (ver FIGURAS 35(c) e 35(f)), acompanhando a concentração da potência do laser na região central do feixe que está relacionada à distribuição Gaussiana de energia (GOODARZI, PEKKARINEN, SALMINEN, 2015). Conforme os autores, uma maior fusão do substrato significa que uma maior diluição foi observada, o que será tratado mais adiante neste trabalho.

FIGURA 35 – MACROGRAFIA DOS REVESTIMENTOS



FONTE: O autor (2020).

A TABELA 7 apresenta a espessura efetiva de reforço em função da potência do laser e do tipo de substrato. A espessura efetiva mostrou uma pequena mudança com a potência de laser, confirmando que este parâmetro é fracamente influente sobre a espessura, seguindo os dados da literatura (LAWRENCE; POU; LOW; TOYSERKANI, 2010). Rivero et al. (2020) mostraram – para cordões únicos - uma maior largura de cordões e um menor ângulo de molhabilidade para maior potência de laser o que, por sua vez, alterou o perfil de contorno do cordão único ou curvatura do topo do cordão. No presente estudo, parece razoável propor que o perfil de contorno do cordão e o percentual de sobreposição escolhido (30 %) influenciaram a flutuação observada na espessura efetiva de reforço dos múltiplos cordões de solda que, por sua vez, variou alguns décimos de milímetro.

TABELA 7 – ESPESSURA EFETIVA DE REFORÇO

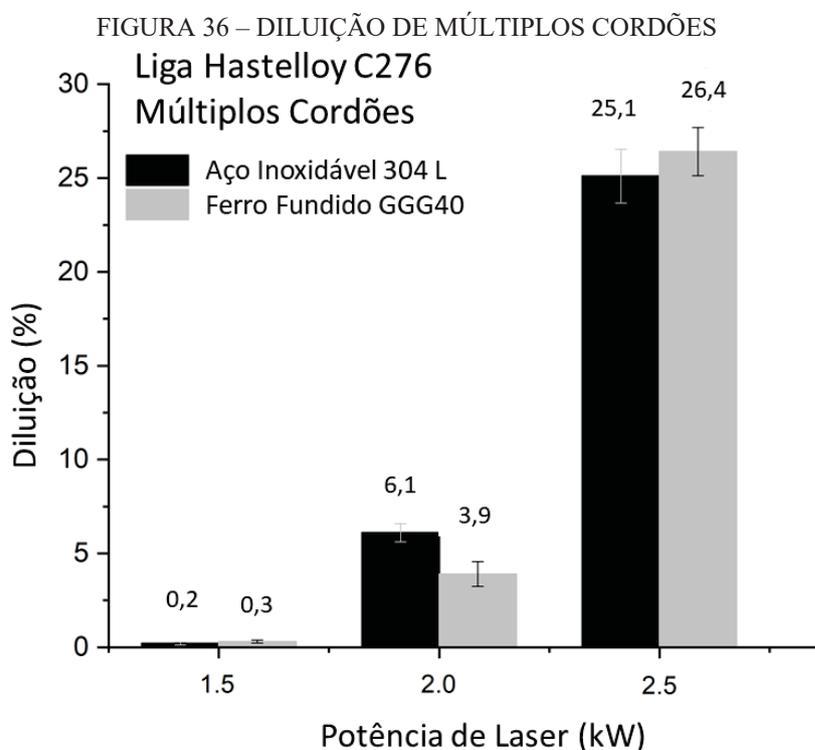
Substrato	Potência de Laser (kW)		
	1,5	2,0	2,5
	Espessura Efetiva de Reforço Média, t (mm)		
AISI 304L	1,00	1,10	0,90
GGG40	1,14	1,00	0,84

FONTE: O autor (2019).

Li e Ma (1997) relataram que o percentual de sobreposição na deposição a laser mostra valores otimizados para 30 e 60 % e que a escolha do percentual depende da espessura final desejada para o revestimento. Os mesmos autores indicaram que, para 30 % de sobreposição de

cordões, é esperada uma espessura efetiva de reforço de cerca de 80 % da espessura obtida para os cordões únicos. No presente trabalho, observou-se – em algumas amostras – uma leve redução da espessura em relação aos cordões únicos, corroborando com o modelo anteriormente proposto.

A FIGURA 36 apresenta a diluição, calculada a partir do teor de Ferro (Capítulo 4, equação (2)) obtida para os revestimentos de múltiplos cordões. Uma comparação com o trabalho de Rivero (2019), mostrou que a sobreposição de 30% promoveu a redução da diluição para as potências de 1,5 e 2,0 kW sobre os dois substratos. É notável que os resultados seguiram o efeito da fusão do cordão prévio, seguindo o modelo proposto por (PAES et al., 2018) para a diluição de múltiplos cordões. O modelo proposto considera que, quando os revestimentos são depositados a partir de múltiplos cordões, o grau de sobreposição escolhido influencia diretamente no volume fundido do cordão previamente depositado. Portanto, existe uma tendência de redução da diluição quando comparamos cordões únicos e múltiplos depositados a partir de parâmetros iguais. Abioye, MacCartney e Clare (2015) avaliaram a liga de níquel depositada a laser na forma de cordões únicos e múltiplos e relataram uma redução de cerca de 50 % na diluição para um grau de sobreposição de 60 %.



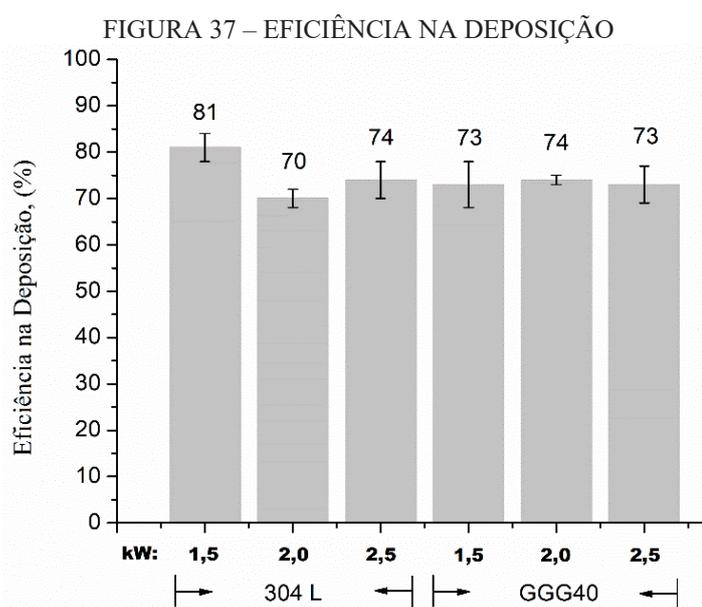
FONTE: O autor (2020).

Neste trabalho, o modelo que propõe a redução da diluição a partir da fusão do cordão prévio não foi seguido para a potência de laser de 2,5 kW. Contudo, uma vez que a energia de

laser está concentrada no centro do feixe a partir de uma distribuição Gaussiana de energia (GOODARZI, PEKKARINEN, SALMINEN, 2015), a sobreposição de 30 % parece não ser influente sobre a diluição. É razoável sugerir que a região de sobreposição encontra uma energia mais baixa da periferia do feixe e, como consequência, o volume fundido do cordão prévio é minimizado, o que pode explicar os valores similares para a diluição em relação aos cordões únicos.

Rivero et al. (2020) relataram que a diferente absorvidade do laser dos dois substratos influenciou a diluição de cordões únicos, especialmente para potências de laser superiores a 3,0 kW. Uma vez que este trabalho utilizou potências menores que esta, a retro reflexão não foi observada e, independentemente do tipo de substrato, a diluição mostrou valores muito similares.

Finalmente, a eficiência na deposição foi calculada a partir da razão entre a massa depositada e a massa alimentada no equipamento, conforme mostra a FIGURA 37. Os resultados mostraram que a eficiência na deposição dos múltiplos cordões de solda foi superior a 70 % para todas as condições, o que indica o adequado conjunto de parâmetros de deposição adotados neste trabalho. É importante lembrar que uma das desvantagens do processamento a laser com alimentação a pó é, justamente, o rendimento na deposição que eleva o custo de processamento e requer uma sistemática envolvendo a coleta, classificação e reaproveitamento dos pós de deposição não fundidos. Diversos autores reportaram que o rendimento para deposição a laser pode variar entre 60 e 90% e que depende de diversos parâmetros. (NOWOTNY et al., 2007; GOODARZI; PEKKARINEN; SALMINEN, 2015)



FONTE: O autor (2020).

### 5.1.2 Difração de Raios X e Análise Microestrutural

Shin et al. (2003) avaliaram a formação de diferentes tipos de carbonetos em uma superliga de cobalto ( $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$ , outros) e relataram o quanto complexo pode ser a identificação destas fases através de análises de difração de raios X em razão da larga solubilidade observada na maioria dos carbonetos que, por sua vez, leva à um parâmetro de rede da estrutura cristalina variável. Neste contexto, Wiecek et al. (2016) investigaram a formação de carbonetos em liga Fe-Cr-Mo-C e observaram que, no tipo  $M_{23}C_6$  [M: Cr], o cromo pode ser substituído na estrutura do cristal pelo ferro e molibdênio.

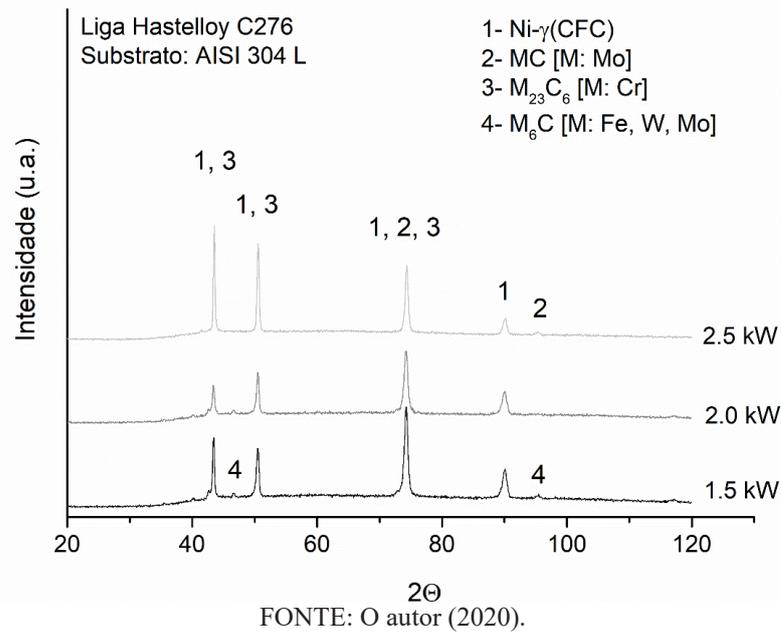
A FIGURA 38 apresenta os difratogramas típicos encontrados para os revestimentos depositados sobre AISI 304L. Os padrões de difração indicaram, principalmente, a fase  $Ni-\gamma(CFC)$ , além de carbonetos. Independentemente da potência de laser, os carbonetos  $M_{23}C_6$  (M: cromo) e MC (M: molibdênio) foram identificados e a sua formação está relacionada à menor taxa de resfriamento durante a solidificação, decorrente de uma menor condutividade térmica<sup>1</sup> do substrato considerado. Neste caso, a presença de carboneto do tipo  $M_{23}C_6$ , o qual é largamente reconhecido como o carboneto de cromo mais estável termodinamicamente (RIVERO ET AL., 2020), e a formação do carboneto do tipo MC, que requer uma segregação mais intensa de carbono e molibdênio para se formar (JIANG ET AL., 2016), confirmaram claramente o efeito das menores taxas de resfriamento impostas pelo substrato AISI 304 L.

Os estudos de Rivero et al. (2020) mostram que o carboneto do tipo  $M_6C$  pode ser formado também para a menor potência de laser (1,5 kW) para cordões únicos depositados neste substrato. Contudo, a partir da análise preliminar realizada no presente trabalho, parece que este não é o caso para os revestimentos de múltiplos cordões. Então, é razoável dizer que a pequena fração de carbonetos formada nestes revestimentos limitou, a certo ponto, a análise pela técnica de difração de raios X (padrão de difração com picos muito pequenos), motivando uma investigação complementar por meio de microscopia eletrônica de alta resolução. Portanto, espera-se que a análise da morfologia dos carbonetos possa auxiliar a refinar a análise dos carbonetos formados.

---

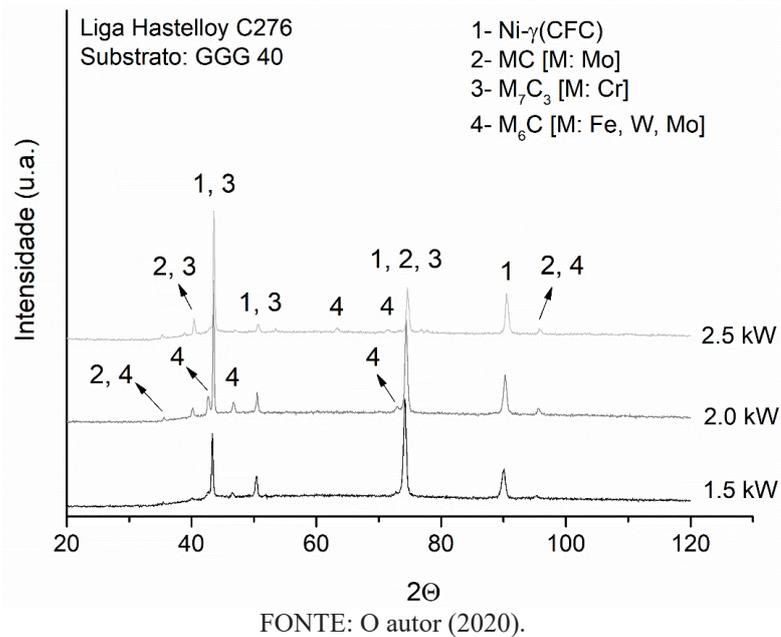
<sup>1</sup> <sup>1</sup> Condutividade térmica a 100°C: GGG40 – 38,5 [W/°K.m] (GUESSER, 2019) / AISI 304L – 15 [W/°K.m] (SID AÇO INOX – TABELA DE PROPRIEDADES)

FIGURA 38 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: REVESTIMENTOS SOBRE AISI 304L



A FIGURA 39 apresenta os difratogramas típicos encontrados para os revestimentos depositados sobre GGG40. Os padrões de difração revelaram as fases Ni- $\gamma$ (CFC), além dos carbonetos  $M_7C_3$  (M: cromo), MC (M: molibdênio) e  $M_6C$  (M: ferro, tungstênio e molibdênio), sendo este último associado à introdução simultânea dos elementos carbono e silício oriundos do substrato de ferro fundido e que corrobora com estudos anteriores (RIVERO, 2019; RIVERO et al., 2020; GRAF; SOUZA; TETZLAFF; SCHEID, 2019; JIANG et al., 2016).

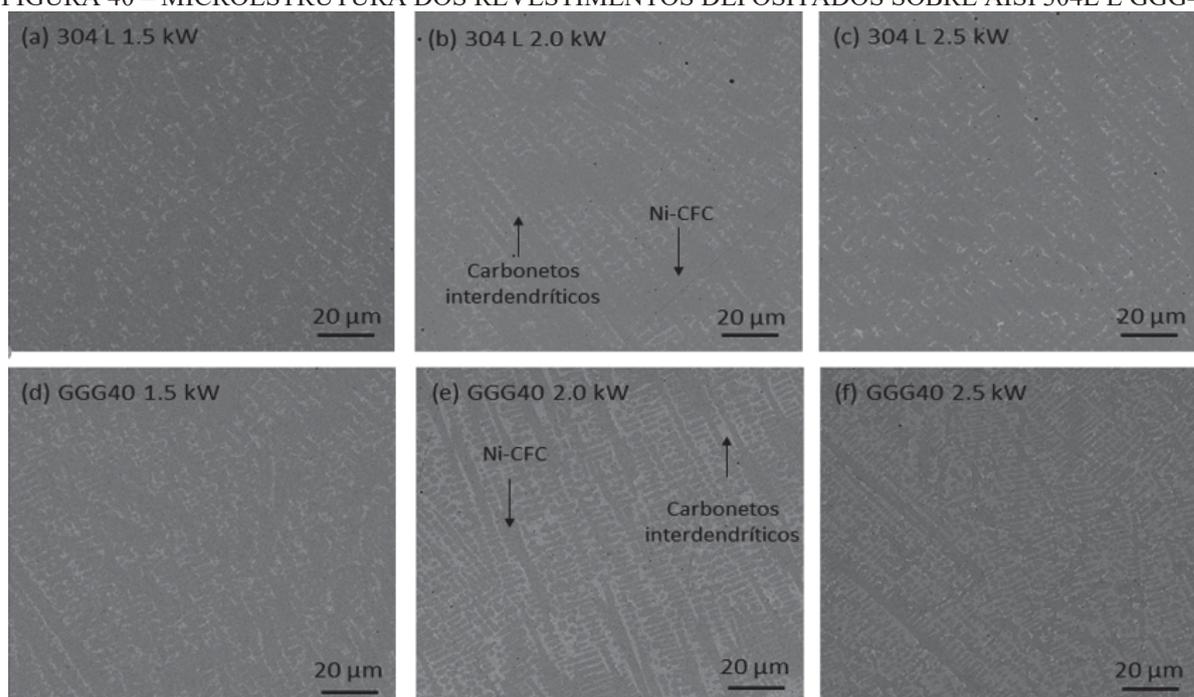
FIGURA 39 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: REVESTIMENTOS SOBRE GGG40



A formação do carboneto metaestável do tipo  $M_7C_3$  (M: cromo) indica um efeito conhecido do tipo de substrato que apresenta maior condutividade térmica e, portanto, induz a mais elevadas taxas de resfriamento na solidificação, levando à formação de fases fora do equilíbrio termodinâmico. Zhong e Liu (2010) reportam diversos fatores influentes sobre a termodinâmica de solidificação na deposição a laser, como o baixo aporte térmico do processo de laser, por si só, e o efeito de diferentes substratos. Neste trabalho, a comparação dos carbonetos de cromo formados (AISI 304 L:  $M_{23}C_6$  e GGG40:  $M_7C_3$ ) revela claramente a influência da extração de calor através do substrato sobre a taxa de resfriamento da poça de fusão.

A partir da FIGURA 40 e, considerando as diferenças de diluição, a menor fração de carbonetos interdendríticos observada para os revestimentos sobre AISI 304L (a, b e c) parece realmente ter limitado a análise ideal a partir dos padrões de difração de raios X. Portanto, espera-se que a avaliação a partir de microscopia eletrônica de alta resolução possa contribuir para o esclarecimento do tipo de segunda fase formada nesta condição. Apesar disso, observou-se a formação de uma estrutura dendrítica de Ni- $\gamma$ (CFC) e uma região interdendrítica contendo carbonetos. Adicionalmente, os revestimentos mais diluídos ao substrato GGG40 mostram claramente uma maior fração de carbonetos (FIGURAS 40(e) – 40(f)). A microestrutura notavelmente refinada motivou, de forma complementar, a avaliação a partir de microscopia de alta resolução.

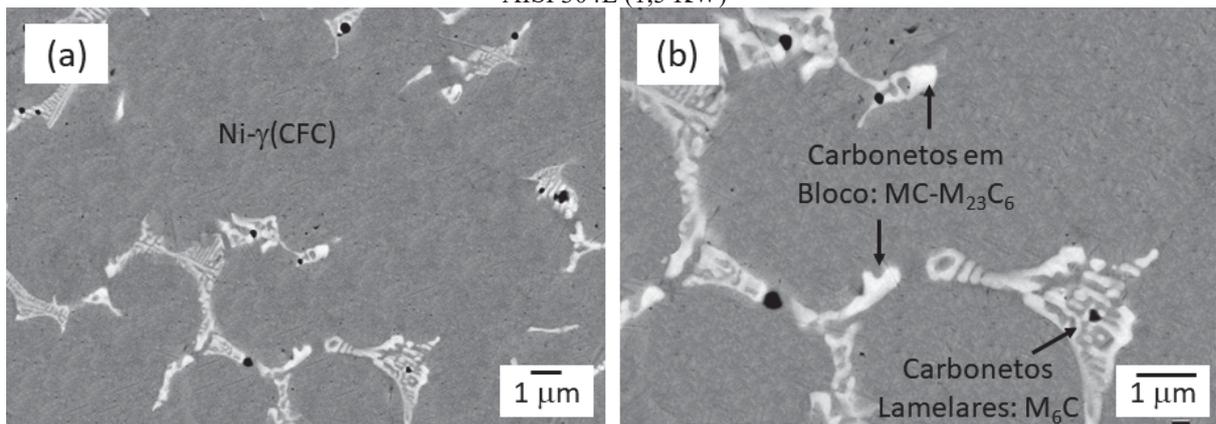
FIGURA 40 – MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS SOBRE AISI 304L E GGG40



FONTE: O autor (2019).

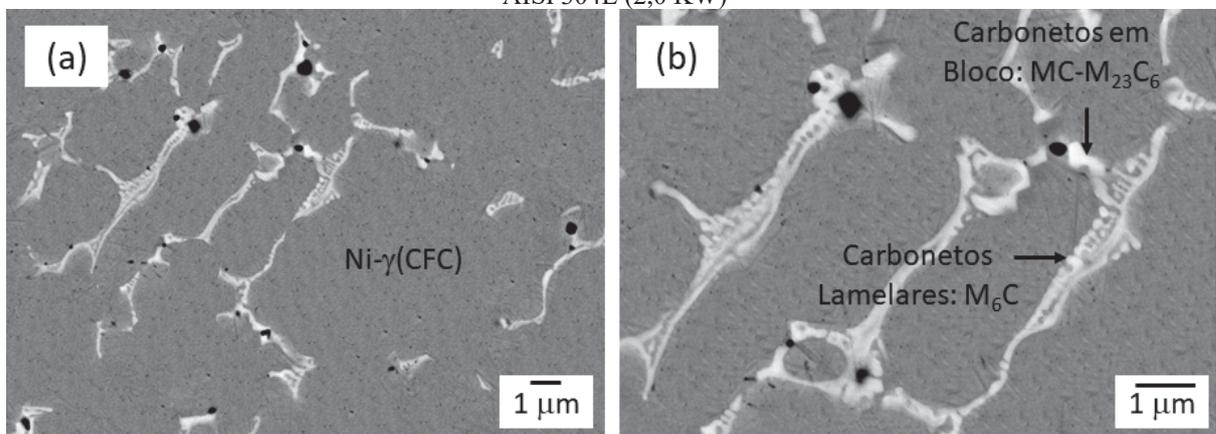
As imagens em alta resolução auxiliaram na análise dos carbonetos formados sobre o aço inoxidável, conforme mostram as FIGURA 41 a 43. Por um lado, a baixa diluição observada para os revestimentos depositados com 1,5 e 2,0 kW levaram à formação de uma mistura de carbonetos do tipo bloco conjugados  $M_{23}C_6$ -MC e  $M_6C$  lamelar (FIGURAS 41 e 42). Por outro lado, o aumento da diluição mostrou claramente que o carboneto apresenta maior fração com morfologia em bloco (MC- $M_{23}C_6$ ) em menor fração de  $M_6C$  (FIGURA 43). Portanto, mesmo não tendo sido claramente identificado nos difratogramas de raios X, confirmou-se a formação do carboneto  $M_6C$  lamelar em todas as condições depositadas sobre o substrato AISI 304L, revelando ainda que uma maior diluição e um maior aporte térmico favorecem a formação do carboneto do tipo conjugado em bloco MC- $M_{23}C_6$ .

FIGURA 41 – IMAGENS EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS SOBRE AISI 304L (1,5 KW)



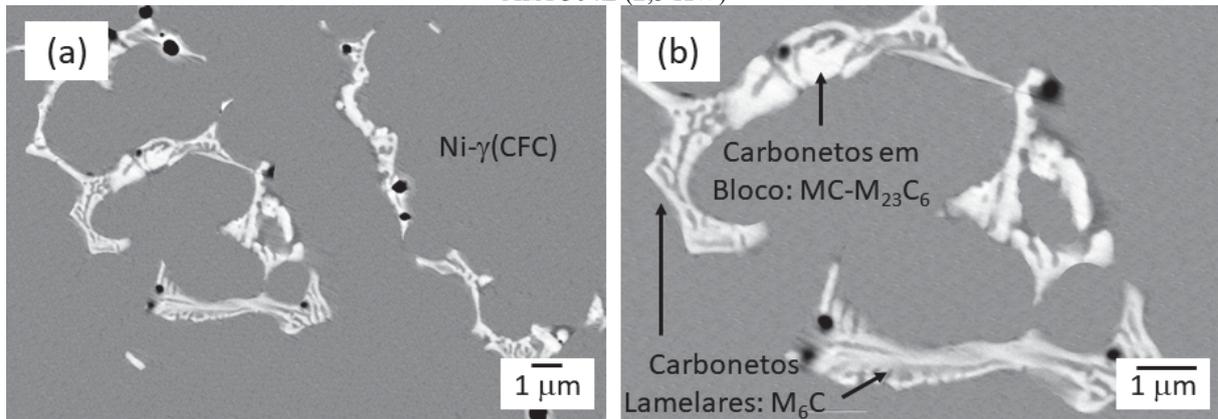
FONTE: O autor (2020).

FIGURA 42 – IMAGENS EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS SOBRE AISI 304L (2,0 KW)



FONTE: O autor (2020).

FIGURA 43 – IMAGENS EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS SOBRE AISI 304L (2,5 KW)

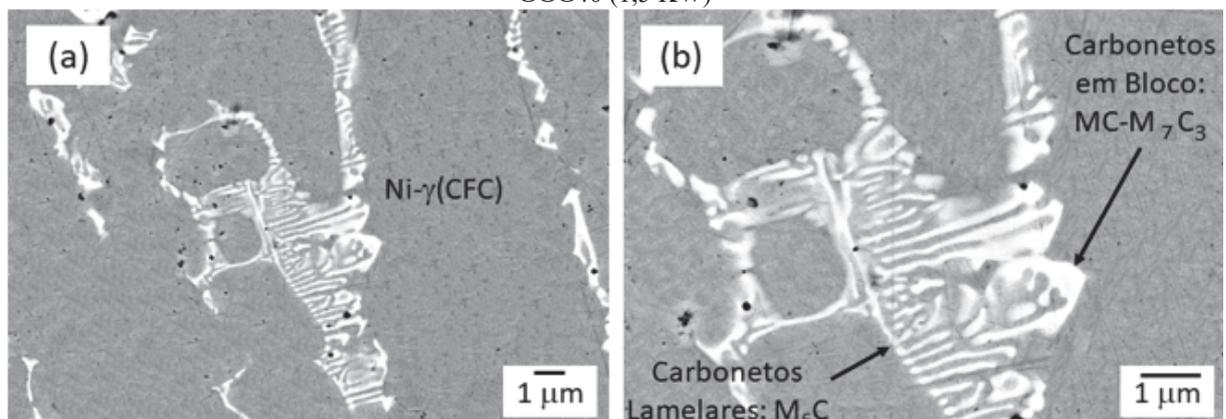


FONTE: O autor (2020).

Adicionalmente, os revestimentos depositados sobre GGG40 apresentaram uma maior fração de carbonetos, sendo predominante o tipo lamelar  $M_6C$ , conforme mostram as FIGURAS 44 a 46.

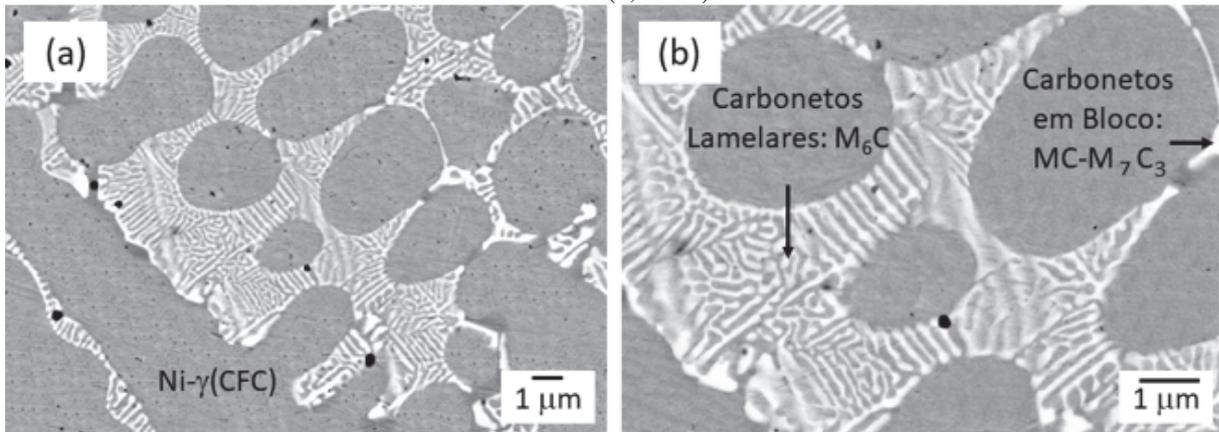
Jiang et al. (2016) investigaram a formação competitiva de carbonetos do tipo  $M_6C$  e  $M_2C$  em uma superliga Ni-Mo-Cr e relatou que o silício promove a redução da energia livre de Gibbs da fase  $M_6C$  e pode inibir a formação do tipo  $M_2C$  em microestruturas fundidas. Os autores também afirmam que a formação do carboneto do tipo  $M_2C$  requer uma segregação mais intensa de molibdênio e carbono quando comparado ao tipo  $M_6C$ . Portanto, nesta investigação, a deposição da liga Hastelloy C276<sup>®</sup> sobre substrato de ferro fundido (GGG40) mostrou um efeito combinado da introdução de silício e das maiores taxas de resfriamento na solidificação, reforçando os dois fatores mencionados na literatura e que promovem a formação de  $M_6C$ .

FIGURA 44 – IMAGENS EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS SOBRE GGG40 (1,5 KW)



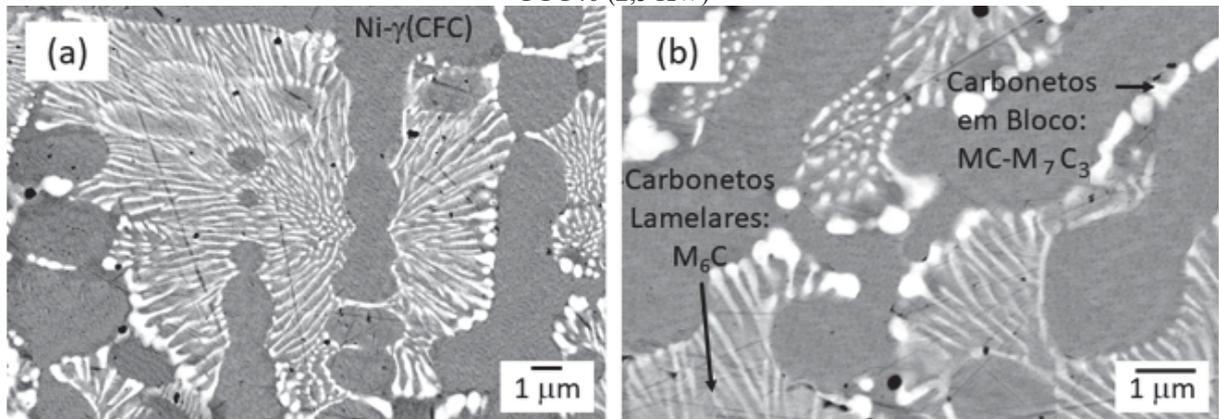
FONTE: O autor (2020).

FIGURA 45 – IMAGENS EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS SOBRE GGG40 (2,0 KW)



FONTE: O autor (2020).

FIGURA 46 – IMAGENS EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS DEPOSITADOS SOBRE GGG40 (2,5 KW)



FONTE: O autor (2020).

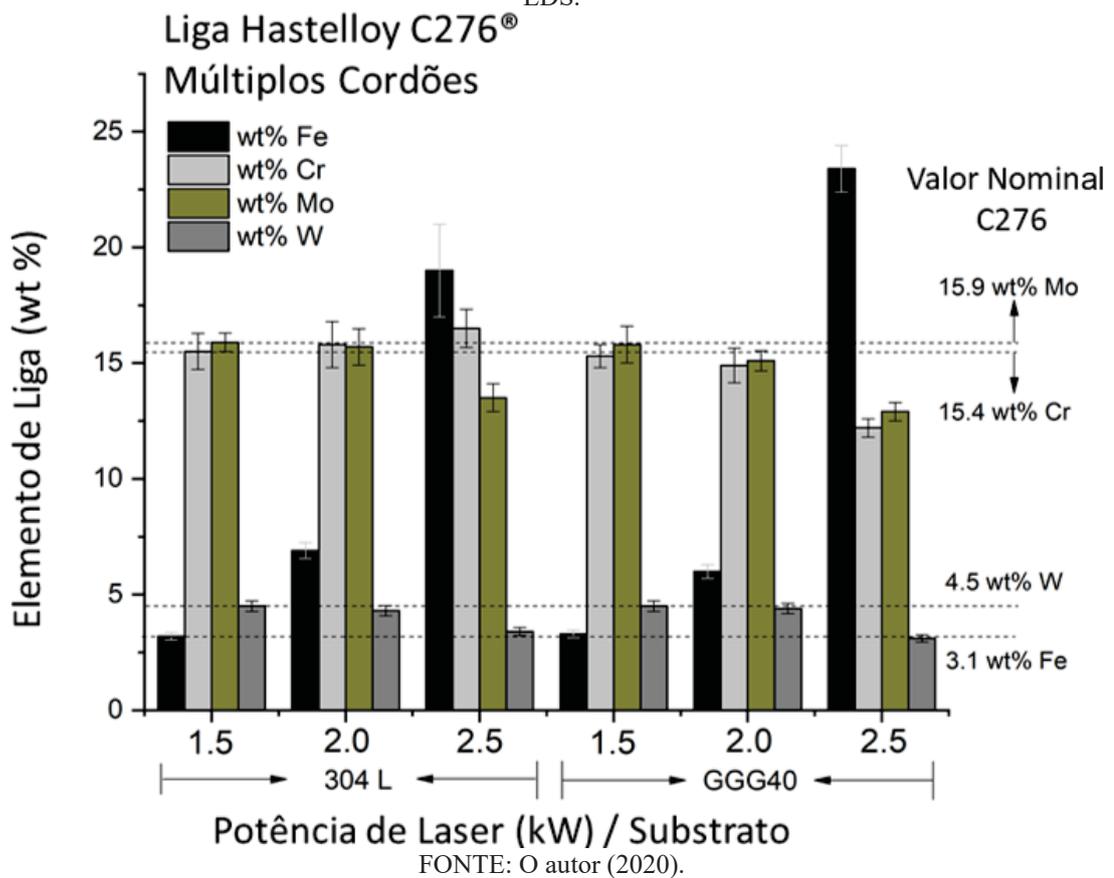
### 5.1.3 Análise dos Mecanismos de Endurecimento

Após o detalhamento da microestrutura e fases formadas nos revestimentos de múltiplos cordões, parece adequado analisar agora o efeito do processamento sobre os mecanismos de endurecimento como um passo anterior à avaliação da dureza e da resistência ao desgaste. Portanto, a análise evolui do efeito de endurecimento por solução sólida e da fração de carbonetos (segunda fase) até o grau de refinamento da microestrutura solidificada a partir do espaçamento de braços dendríticos secundários.

A FIGURA 47 apresenta a distribuição dos elementos de liga para cada condição estudada. É importante destacar que, para baixa diluição (1,5 e 2,0 kW), foram observadas pequenas diferenças na composição química da liga Hastelloy C276<sup>®</sup> independentemente do substrato analisado. Por outro lado, nos revestimentos depositados com potência de laser de 2,5 kW, os elementos em solução sólida seguiram a tendência relatada em trabalhos que

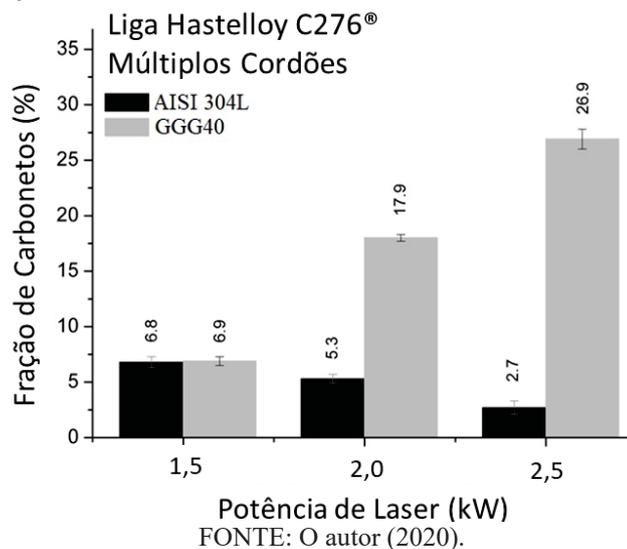
avaliaram a diluição da liga a aços inoxidáveis (FERREIRA, 2014; RIVERO, 2019), em que uma maior diluição promove a redução no teor de molibdênio e tungstênio e um aumento no teor de cromo, já que este último apresenta maior teor no substrato considerado. Por outro lado, considerando o substrato não-ligado de ferro fundido, o percentual dos elementos acima mencionados segue uma redução geral, conforme esperado.

FIGURA 47 – ELEMENTOS DE LIGA ENDURECEDORES POR SOLUÇÃO SÓLIDAS OBTIDAS POR EDS.



A FIGURA 48 apresenta a fração de carbonetos dos revestimentos em função da potência de laser e tipo de substrato. Partindo dos depósitos sobre AISI 304L – que por sua vez é um substrato de baixo teor de carbono e normalmente resulta em baixa fração de segunda fase em revestimentos de liga Hastelloy C276<sup>®</sup> (FERREIRA, 2014; RIVERO, 2019) – uma fração muito similar foi observada para múltiplos cordões em comparação a cordões únicos. Além disso, considerando a baixa introdução de carbono observada para as potências de 1,5 e 2,0 kW nos revestimentos sobre GGG40 (ver a mais baixa diluição na FIGURA 39), uma redução na fração de carbonetos foi observada para os depósitos de múltiplos cordões. Finalmente, tendo em vista a similar diluição verificada para nos múltiplos cordões em relação aos cordões únicos, uma fração também similar foi medida neste trabalho para potência de laser de 2,5 kW.

FIGURA 48 – FRAÇÃO DE CARBONETOS VERSUS SUBSTRATO E POTÊNCIA DE LASER



A taxa de resfriamento na deposição a laser pode variar desde  $10^3$  a  $10^7$  K/s (ZHONG E LIU, 2010), como resultado dos parâmetros de deposição e do tipo de substrato e suas dimensões, levando à formação de microestruturas de solidificação extremamente refinadas. No caso da estrutura de solidificação colunar dendrítica da liga Hastelloy C276®, o espaçamento de braços dendríticos secundários aparece como um bom parâmetro para medir o grau de refinamento, conforme mostra a TABELA 8.

TABELA 8 – ESPAÇAMENTO DE BRAÇOS DENDRÍTICOS(EBD)

Substrato	Potência de Laser (kW)		
	1,5	2,0	2,5
	Espaçamento dos Braços Dendríticos Médio ( $\mu\text{m}$ ) $\pm \sigma^*$ .		
AISI 304L	$3,8 \pm 1,0$	$4,0 \pm 0,5$	$4,2 \pm 0,3$
GGG40	$3,5 \pm 0,7$	$2,5 \pm 0,9$	$2,3 \pm 0,8$

FONTE: O autor (2019).

Nota:\*  $\sigma$  desvio padrão.

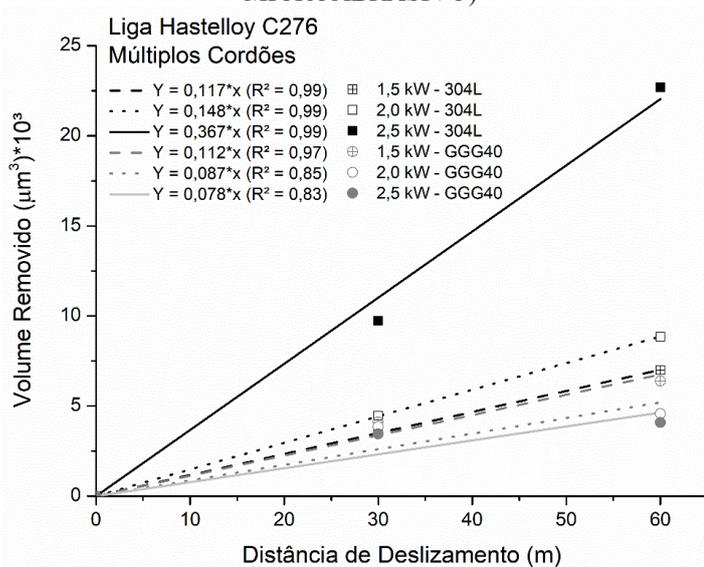
Em primeiro lugar, o baixo aporte térmico da deposição a laser levou à formação de microestruturas refinadas, com variação entre 2 e 4  $\mu\text{m}$ . Esses valores são notavelmente menores em relação à deposição por plasma com arco transferido, onde um espaçamento entre 6 e 13  $\mu\text{m}$  foi medido anteriormente (FERREIRA, 2014), confirmando a influência do processo nesse parâmetro. Além disso, uma vez que múltiplos cordões estão sujeitos ao ciclo térmico do cordão prévio e do aquecimento do substrato, é interessante observar que, em média, o espaçamento foi duas vezes maior do que aquele medido para cordões únicos (RIVERO, 2019). Finalmente, o maior espaçamento verificado para os revestimentos sobre AISI 304L foi

decorrente da menor condutividade térmica<sup>2</sup> deste substrato e evidencia a sua influência sobre o processo de solidificação, sendo mais evidente nas potências de 2,0 e 2,5 kW. Em adição, um certo cuidado deve ser adotado para a interpretação dos dados, já que a fração de carbonetos interdendríticos é muito variável e também influencia o espaçamento, restando certa cautela para reconhecer que existem muitos fatores envolvidos na análise.

#### 5.1.4 Dureza e Desgaste Microabrasivo

Tendo realizado a análise da microestrutura dos revestimentos, assim como os principais mecanismos de endurecimento atuantes, é importante observar qual o impacto das mudanças sobre a dureza e a resistência ao desgaste dos revestimentos. A FIGURA 49 apresenta o volume de desgaste obtido na forma de calotas *versus* distância de deslizamento juntamente com as equações obtidas por regressão linear. Primeiramente, é importante observar que a relação entre o desgaste microabrasivo e a distância apresenta relação linear, seguindo a lei de desgaste apresentada por Holm-Archard (RABINOWICZ, 1995). Entretanto, as coisas parecem se tornar ainda mais interessantes quando analisamos a relação entre a taxa de desgaste ( $\mu\text{m}^3/\text{Nm}$ ) e a dureza dos revestimentos, conforme mostra a FIGURA 50.

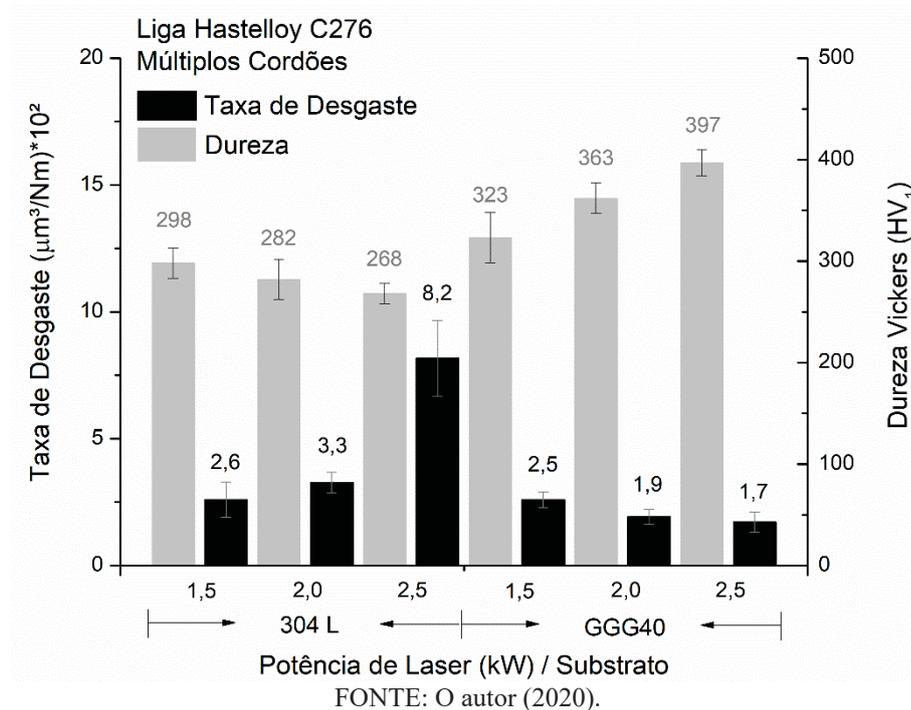
FIGURA 49 – VOLUME DE DESGASTE VERSUS DISTÂNCIA DE DESLIZAMENTO (ENSAIO MICROABRASIVO)



FONTE: O autor (2020).

<sup>2</sup> Condutividade térmica a 100°C: GGG40 – 38,5 [W/°K.m] (GUESSER, 2019) / AISI 304L – 15 [W/°K.m] (SID AÇO INOX – TABELA DE PROPRIEDADES)

FIGURA 50 – TAXA DE DESGASTE E DUREZA DOS REVESTIMENTOS



Partindo da análise dos revestimentos depositados com potência de laser de 1,5 kW, observa-se uma dureza muito similar e, à medida que a diluição aumenta, a dureza evolui de acordo com o substrato em sentido oposto. Então, revestimentos com maior diluição depositados sobre AISI 304L apresentam uma redução na dureza, como resultado da menor fração de carbonetos e menor teor dos elementos tungstênio e molibdênio em solução sólida na matriz de Ni- $\gamma$ (CFC), bem como das estruturas dendríticas menos refinadas.

Por outro lado, considerando o substrato de ferro fundido, com elevado teor de carbono e silício, parece claro que a maior diluição promove efeito dos mecanismos de endurecimento contrários, isto é, menor teor de elementos em solução sólida e maior fração de carbonetos. Neste caso, o efeito dominante sobre a dureza dos revestimentos foi a formação de segunda fase que, em conjunto com o maior grau de refinamento ditaram o aumento de dureza dos revestimentos. Os resultados apresentados neste trabalho seguiram com bastante proximidade os trabalhos anteriores que tratam do efeito da diluição sobre as propriedades dos revestimentos soldados (FERREIRA, 2014; FERREIRA; GRAF E SCHEID, 2015; RIVERO, 2019; RIVERO et al., 2020; LAWRENCE; POU; LOW, 2010), e, conforme expectativa, os resultados também seguiram a lei Holm-Archard (RABINOWICZ, 1995) em que a taxa de desgaste é inversamente correlacionada com a dureza dos materiais.

Rivero et al. (2020) relataram, em seu estudo preliminar baseado em cordões únicos, uma relação extremamente coerente entre a dureza e o comportamento em desgaste. Entretanto, o estudo revelou que, independentemente do tipo de substrato, as trilhas de desgaste - em ensaio recíproco a seco - apresentaram oxidação superficial como regiões escuras observadas no modo elétrons retroespalhados e identificadas por meio de EDS. Portanto, os autores concluíram que a oxidação ocorrida durante o teste de desgaste levou a um cenário mais agressivo resultando, provavelmente, em maiores taxas de desgaste. No presente estudo, o trabalho acima mencionado encorajou a investigação em desgaste a partir de outra abordagem, levando à escolha pelo teste microabrasivo como forma de tentar mitigar o efeito de oxidação superficial.

A partir da análise dos resultados, é prontamente visto que uma dureza similar para os revestimentos de múltiplos cordões também correspondeu a um próximo e compatível comportamento em desgaste. Além disso, a dureza dos revestimentos evolui em sentido contrário à medida que a diluição aumenta em substratos diferentes, promovendo um gradativo distanciamento de desempenho e alcançando 375% de diferença para a condição mais diluída obtida com potência de laser de 2,5 kW nos dois substratos.

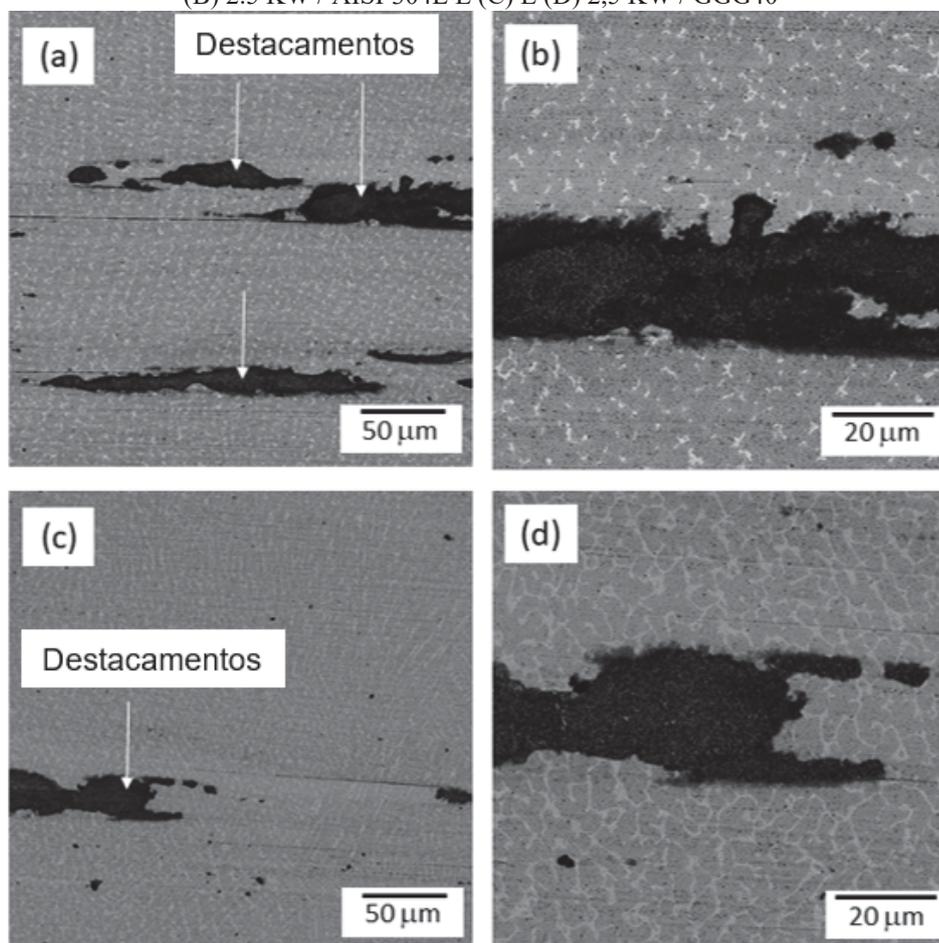
Este trabalho mostrou que a diluição ao substrato de aço inoxidável leva a um efeito deletério da resistência ao desgaste da liga Hastelloy C276<sup>®</sup>, isto é, a taxa de desgaste aumenta 215 % (de 2,6 para 8,2  $\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}\cdot 10^2$ ). Por outro lado, a seleção do ferro fundido pode trazer um razoável benefício com a redução de 31 % na taxa de desgaste (de 2,5 para 1,7  $\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}\cdot 10^2$ ) devido à diluição ao substrato, confirmando um importante resultado para o sistema de liga de níquel avaliado neste trabalho.

Finalmente, as calotas de desgaste foram analisadas a partir de microscopia eletrônica de varredura e revelaram que não houve oxidação da superfície durante o ensaio, conforme mostra a FIGURA 51. Além disso, um pequeno grau de destacamento de fragmentos da superfície foi verificado nas diversas condições avaliadas e uma maior intensidade de destacamento foi observada para as amostras com maior diluição sobre aço inoxidável. O resultado está provavelmente relacionado à menor fração de carbonetos e menor dureza da matriz de Ni- $\gamma$ (CFC), levando ao pior desempenho em desgaste microabrasivo.

Os resultados ainda destacaram a potencial escolha por um substrato de baixo custo – GGG40 – para depositar revestimentos com dureza e resistência ao desgaste muito similares àqueles depositados sobre AISI 304L (de custo mais elevado), desde que a diluição seja controlada e baixa. A presente investigação também confirmou que o aumento da diluição sobre GGG40 traz benefício ao desempenho em desgaste de revestimentos de liga Hastelloy C276<sup>®</sup>.

Entretanto, permanece desconhecido até agora qual o real impacto da diluição sobre o desempenho frente à corrosão, motivando futuros estudos.

FIGURA 51 – SUPERFÍCIE DAS CALOTAS DESGASTADAS MOSTRANDO DESTACAMENTOS: (A) E (B) 2.5 KW / AISI 304L E (C) E (D) 2,5 KW / GGG40



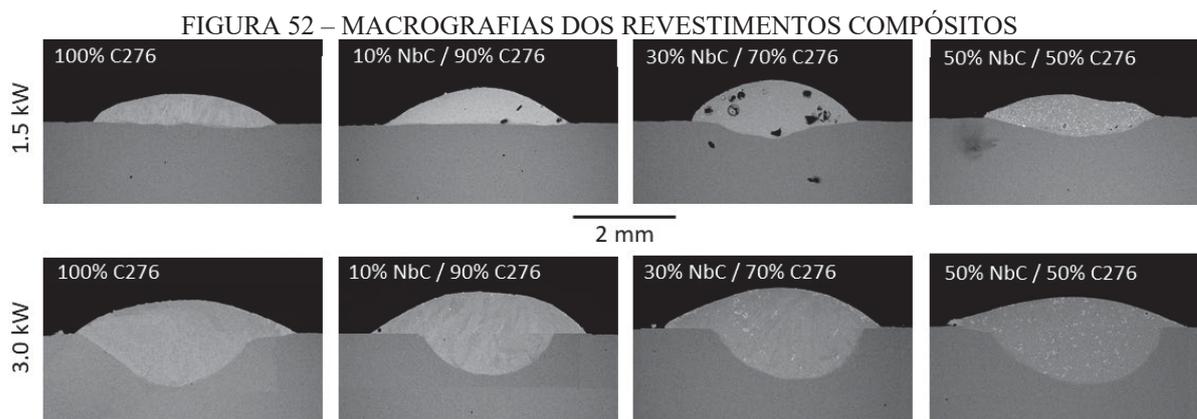
FONTE: O autor (2020).

## 5.2 REVESTIMENTOS COMPÓSITOS

Este subcapítulo apresenta a avaliação mecânico-metalúrgica dos revestimentos compósitos depositados na forma de cordões únicos de solda com diferentes potências de laser e percentuais de reforço de NbC.

### 5.2.1 Macrografia, Diluição e Geometria dos Cordões

A FIGURA 52 apresenta as macrografias dos revestimentos compósitos de cordões únicos nas diferentes condições investigadas.



FONTE: O autor (2020).

Primeiramente, considerando a presença de defeitos de soldagem, observou-se um certo grau de porosidade para os revestimentos compostos depositados com potência de laser de 1,5 kW, especialmente para um percentual de reforço de 30% de NbC em massa. De acordo Li, Lei e Fu (2014) poros podem ser formados por gases aprisionados durante a alimentação de pó e rápida solidificação. Adicionalmente, a deposição a partir da potência de laser de 1,5 kW mostrou uma menor área fundida do substrato e linha de fusão mais uniforme. Por outro lado, observou-se que uma grande área do substrato foi fundida para potência de laser de 3,0 kW, resultado da influência da distribuição Gaussiana de energia do laser utilizado e, já que existe uma maior concentração de energia no centro do feixe de laser, uma fusão mais pronunciada foi verificada na região central dos cordões, seguindo a literatura. (TOYSERKANI, KHAJEPOUR, CORBIN, 2005; GOODARZI; PEKKARINEN; SALMINEN, 2015)

A TABELA 9 apresenta a geometria dos cordões únicos baseados na análise da seção transversal apresentada para os revestimentos compostos (ver FIGURA 52). Em primeiro lugar, observou-se que a largura dos cordões mostrou uma evidente dependência da potência de laser, ou seja, valores maiores para a largura dos cordões foram observados para 3,0 kW. Esta tendência foi relatada por Rivero et al. (2020), os quais atribuíram à distribuição Gaussiana de energia do feixe de laser e, portanto, à medida que a potência é elevada, a largura dos cordões se aproxima do valor nominal do diâmetro do feixe.

Contudo, não foi observada uma tendência óbvia para o ângulo de molhabilidade e parece razoável argumentar que, até certo ponto, a alteração da composição química da liga original (matriz metálica adotada) levou à modificação da tensão superficial do líquido dos revestimentos compostos. Além disso, a análise não somente envolve o percentual de alimentação de NbC, mas a diferente diluição ao substrato AISI 304L observada a partir de diferentes áreas fundidas conforme as macrografias. Portanto, a composição química dos revestimentos compostos e a correspondente tensão superficial do líquido depende, ao mínimo,

de três diferentes fatores: do percentual de reforço de NbC adicionado, da eficiência na deposição e também da diluição ao substrato AISI 304L. Desta forma, a dificuldade de prever uma tendência para o ângulo de molhabilidade destaca somente uma pequena parte do desafio de pesquisa encontrado para a deposição em etapa única a laser (*one-step deposition*) de revestimentos compósitos. Avaliação adicional mostrou que a altura do revestimento variou alguns décimos de milímetro e também não revelou tendência, motivando a análise da eficiência de deposição, que pode ajudar na compreensão dos valores obtidos.

TABELA 9 – VALORES MÉDIOS ENCONTRADOS NA GEOMETRIA DOS CORDÕES ÚNICOS.

Potência de Laser (kW)	wt% NbC	$\Theta$ (°)	W (mm)	t (mm)
1,5	0	35	3,6	0,60
	10	32	3,7	0,75
	30	50	3,3	0,85
	50	32	3,5	0,50
3,0	0	32	4,4	0,70
	10	39	4,3	0,90
	30	33	4,2	0,80
	50	20	4,8	0,60

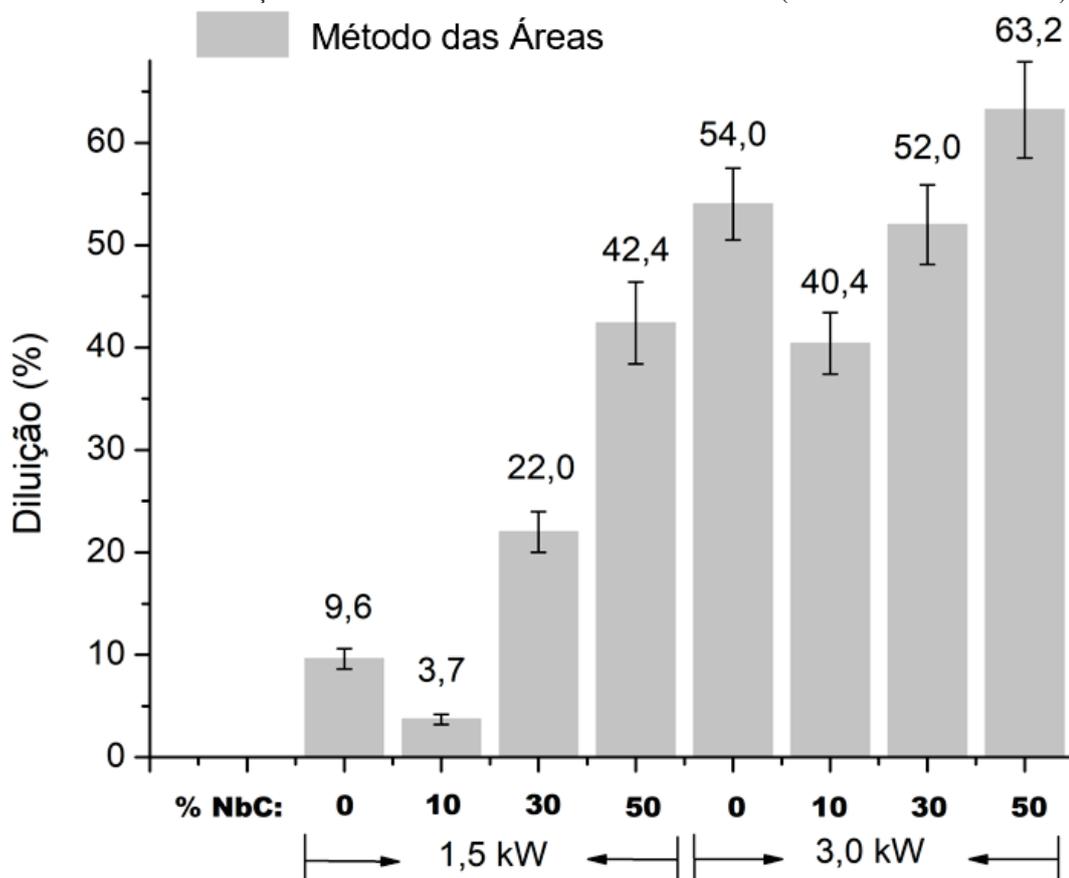
FONTE: O autor (2019).

Ibrahim, Mohamed e Lavernia (1991) publicaram uma revisão sobre compósitos de matriz metálica reforçados com partículas e indicaram que a molhabilidade pode ser estimada através do ângulo de contato sólido-líquido ( $\theta$ ). Os autores definiram que a força motriz para o molhamento depende da energia interfacial sólido-líquido e da tensão superficial do líquido, sendo estes, influenciados por características da superfície, pela temperatura, tempo, além de diversos outros fatores. Por outro lado, a espessura de reforço depende da taxa de alimentação de pó, da velocidade de deposição, da eficiência de deposição, molhabilidade e assim por diante, fazendo da deposição a laser um processo com uma enorme complexidade e grande diversidade de parâmetros a serem controlados. Neste ponto da discussão, trazer os resultados da eficiência na deposição e da diluição ao substrato pode ajudar a esclarecer alguns dos aspectos discutidos sobre a geometria dos cordões. A FIGURA 53 e a FIGURA 54 apresentam a diluição dos revestimentos compósitos ao substrato AISI 304L, pelo método de áreas e de Toyserkani, respectivamente.

De forma geral, observou-se que a partir de 30 % de NbC ocorre o aumento da diluição ao substrato AISI 304L, embora a tendência seja mais claramente identificada para as amostras depositadas com a potência de 1,5 kW. Yaowei et al. (2017) estudaram a síntese de revestimentos compósitos a laser e relataram que o elevado valor da entalpia em reações que

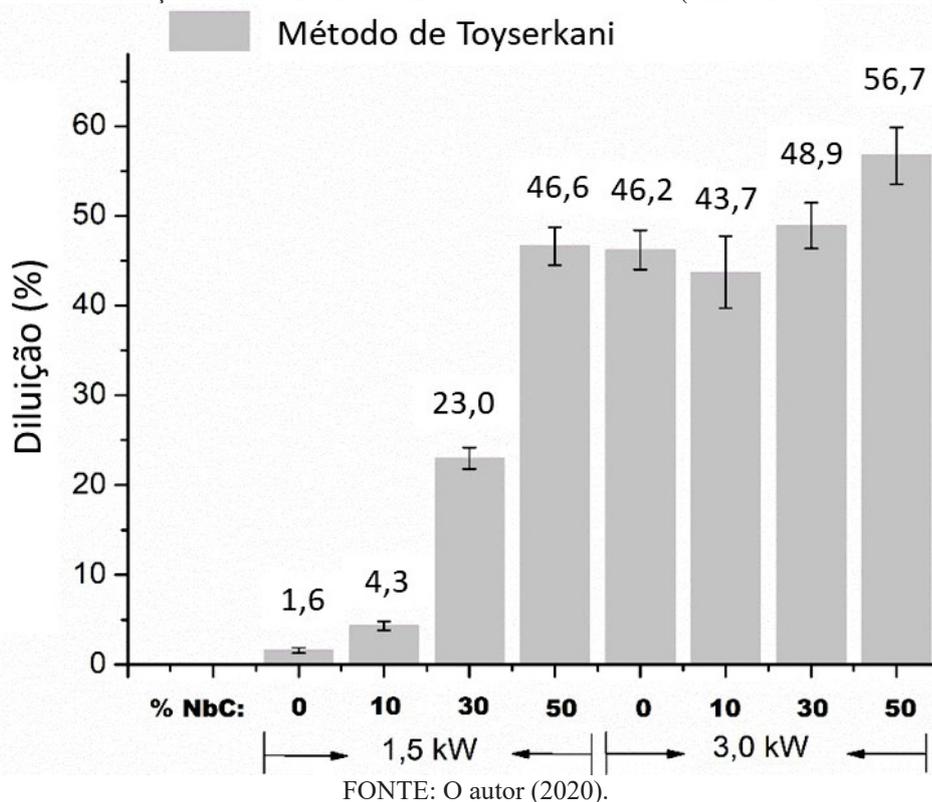
envolvem a conversão de óxidos em carbonetos e a liberação de calor (entalpia da reação) durante a síntese podem resultar em aumento da diluição durante a deposição. Neste trabalho, a partir da análise de dados termodinâmicos (BARIN, 1995), o óxido de Nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) apresenta uma energia livre de Gibbs mais negativa quando comparada a do carboneto de Nióbio ( $\text{NbC}$ ) e a liberação do calor de formação esperada para a conversão de óxido em carboneto não se mostrou termodinamicamente possível, já que  $\Delta G > 0$ . Considerando as variações na mistura de pós e no processo de solidificação, é razoável considerar, ao menos, duas diferentes razões para o efeito acima mencionado da taxa de alimentação de  $\text{NbC}$  sobre a diluição. A partir de 30% de  $\text{NbC}$ , a transferência de calor do feixe de laser para as partículas de pó de  $\text{NbC}$ , de elevado ponto de fusão, induziu ao aumento da temperatura na poça de fusão, notavelmente verificado pela maior área fundida do substrato (ver FIGURA 52). Adicionalmente, é razoável sugerir que o calor liberado durante a formação da fase primária  $\text{NbC}$  petaloide (altamente exotérmica) durante a solidificação possa também ter estendido o tempo da fase líquida.

FIGURA 53 – DILUIÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS (MÉTODO DAS ÁREAS)



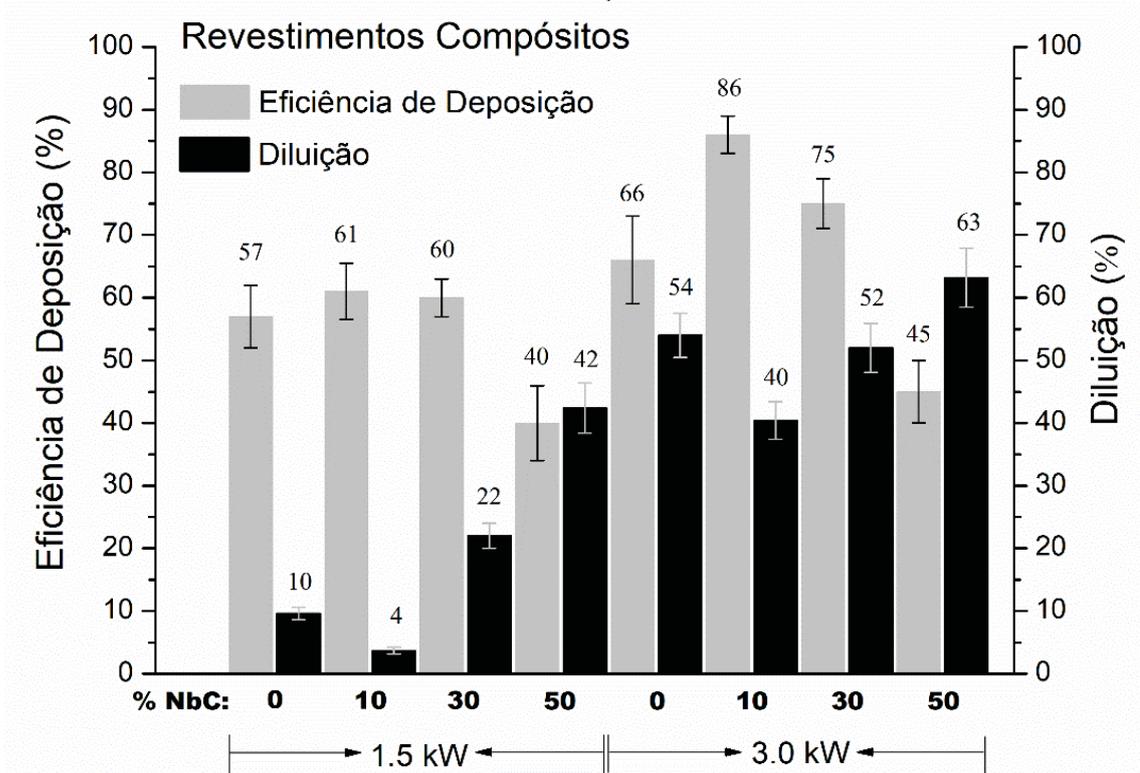
FONTES: O autor (2020).

FIGURA 54 – DILUIÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS (MÉTODO DE TOYSERKANI)



Além disso, observou-se que a eficiência na deposição foi reduzida para maior percentual de NbC adicionado, conforme mostra a FIGURA 55. Haldar, Saha (2018) e Lee, (2008), mostraram que a eficiência na deposição é um desafio na deposição a laser com alimentação a pó. A eficiência está relacionada com parâmetros do processo de deposição a laser como, taxa de alimentação de pó, ângulo de alimentação, velocidade de deposição, entre outros. Segundo Lee (2008), para alcançar uma ótima eficiência na deposição, o pó alimentado deve permanecer no feixe de laser o máximo possível afim de ser aquecido e para se tornar plástico quando entrar em contato com a superfície do substrato. Após isso pó e substrato devem ser fundidos, diminuindo assim o efeito elástico que leva ao rebote das partículas para fora da poça de fusão. A presente investigação apontou para uma influência da potência de laser sobre a eficiência de deposição. Quando a taxa de alimentação de reforço é considerada na discussão deve ser levado em consideração pelo menos duas influências possíveis, isto é, a elevada temperatura de fusão do NbC e a limitada plasticidade desta fase cerâmica o que aumenta o efeito de rebote e conseqüentemente reduz a eficiência. Portanto, quando as partículas de pó não absorvem suficiente energia para que ocorra a fusão, as partículas podem não ser incorporadas na poça de fusão formada.

FIGURA 55 – EFICIÊNCIA NA DEPOSIÇÃO *VERSUS* POTÊNCIA DE LASER E PERCENTUAL DE REFORÇO



FONTE: O autor (2020).

No presente trabalho, parece evidente que a diferente natureza dos pós adicionados para formar os revestimentos compósitos (carboneto de nióbio e liga de níquel) elevou a complexidade da análise da geometria dos cordões únicos, revelando ausência de tendência entre os parâmetros de deposição e a molhabilidade. Portanto, é razoável sugerir que esta ausência de tendência seja decorrente do fato de que a composição química da poça de fusão não é precisamente conhecida. Tal afirmação é baseada na impossibilidade de determinar a real incorporação de reforço na poça por si só e também devido à dinâmica de diluição ao substrato, que mostrou depender, de forma complexa, da potência de laser e do percentual de reforço.

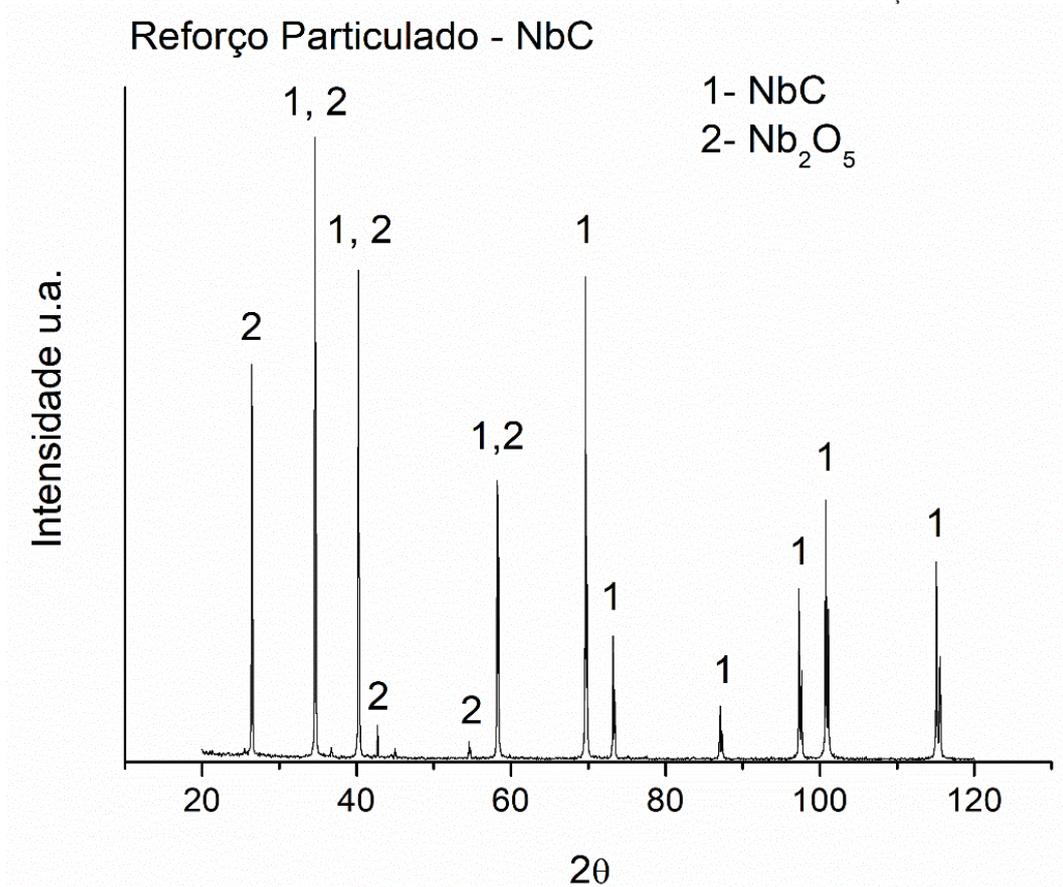
Finalmente, a partir das análises realizadas, a altura de reforço apresenta os maiores valores para 10 e 30 % de NbC. Uma justificativa plausível é encontrada a partir dos valores da eficiência de deposição, que também são maiores para esses percentuais de adição de reforço. Portanto, uma maior massa fundida de pó alimentado significa uma maior altura encontrada.

## 5.2.2 Difração de Raios X e Análise Microestrutural

A FIGURA 56 apresenta o difratograma de raios X para o particulado de carboneto de nióbio utilizado neste trabalho. Observou-se, além da presença dos picos característicos do

carboneto de nióbio, alguns referentes ao óxido de nióbio do tipo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O padrão de difração foi utilizado como referência para a análise das fases formadas nos compósitos.

FIGURA 56 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O PÓ DE REFORÇO - NBC



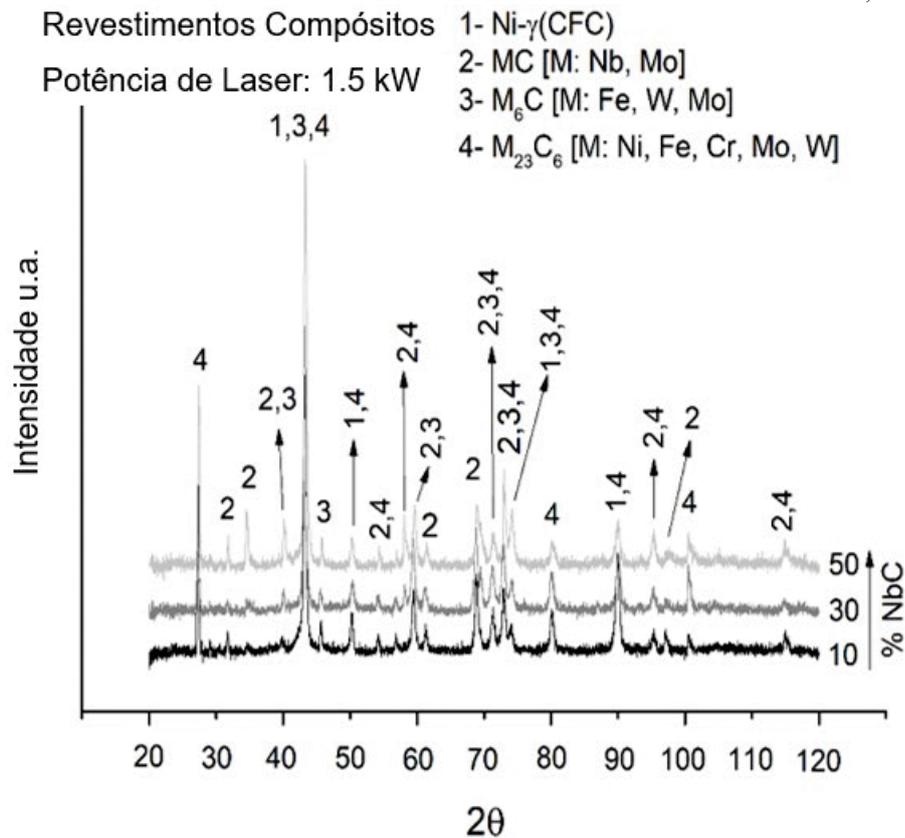
FONTE: O autor (2019).

Considerando a disponibilidade de dados da liga Hastelloy C276<sup>®</sup> depositada na forma de revestimentos metálicos soldados sobre aços inoxidáveis (FERREIRA, 2014; FERREIRA; GRAF E SCHEID, 2015; RIVERO, 2019; RIVERO et al., 2020), as fases formadas para a liga não reforçada são amplamente conhecidas. Segundo os autores, dependendo do tipo de substrato utilizado e do aporte térmico, podem ser formados carbonetos do tipo MC [M: Mo] e  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  [M: Cr] e, em alguns casos, também o carboneto do tipo  $\text{M}_6\text{C}$  [M: Fe, Mo, W].

A FIGURA 57 e 58 apresentam os padrões típicos de difração encontrados para os revestimentos depositados sobre AISI 304L com reforços de 10, 30 e 50 %. Os padrões indicaram, principalmente, a fase Ni- $\gamma$ (CFC), além dos tipos comuns de carbonetos encontrados na liga depositada sobre AISI 304L, ou seja, os carbonetos  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , MC e  $\text{M}_6\text{C}$ . Adicionalmente, considerando a composição química da liga, a adição de reforço e a diluição ao substrato, o carboneto do tipo MC foi formado para os elementos molibdênio e nióbio. Também o carboneto

$M_{23}C_6$  apresentou uma grande variedade de elementos presentes de níquel, ferro, tungstênio e molibdênio que substituem o cromo, elemento mais comum neste tipo de carboneto. Finalmente, o carboneto  $M_6C$  é constituído principalmente por ferro, molibdênio e tungstênio. A substituição dos elementos na composição dos carbonetos foi relatada anteriormente por Shin et al. (2003), Wiczerzak et al. (2016) e Jiang et al. (2016) o que torna a interpretação das fases em superligas uma tarefa bastante complexa.

FIGURA 57 – DIFRATOGRAMA DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS - 1,5 kW



FONTE: O autor (2020).

A FIGURA 58 apresenta os padrões de difração típicos encontrados para os revestimentos depositados AISI 304L com potência de laser de 3,0 kW. Nestes casos, forma observados padrões de difração para as fases Ni- $\gamma$ (CFC), além dos carbonetos  $M_{23}C_6$  e MC e não foram observados padrões relativos à fase  $M_6C$ .

A FIGURA 59 e FIGURA 60 apresentam a microestrutura dos revestimentos compósitos em baixa ampliação, visando analisar detalhes mais gerais da incorporação do pó de NbC à matriz metálica de Ni. Observou-se que, mesmo para o menor percentual de adição de NbC (10 %), algumas partículas de reforço não fundidas aparecem incorporadas aos revestimentos. À medida que um maior percentual de NbC é adicionado, a quantidade de

partículas não fundidas também aumenta, conforme mostram as setas pretas e uma certa quantidade está acumulada próxima ao topo dos cordões de solda. Estas partículas não fundidas incorporadas aos revestimentos serão chamadas, a partir de agora, de partículas cúbico-facetadas não fundidas de NbC. É importante mencionar que, para adição de 50% de NbC nas duas potências avaliadas, a fração de partículas de NbC cúbico-facetadas é maior e distribuída de maneira mais uniforme.

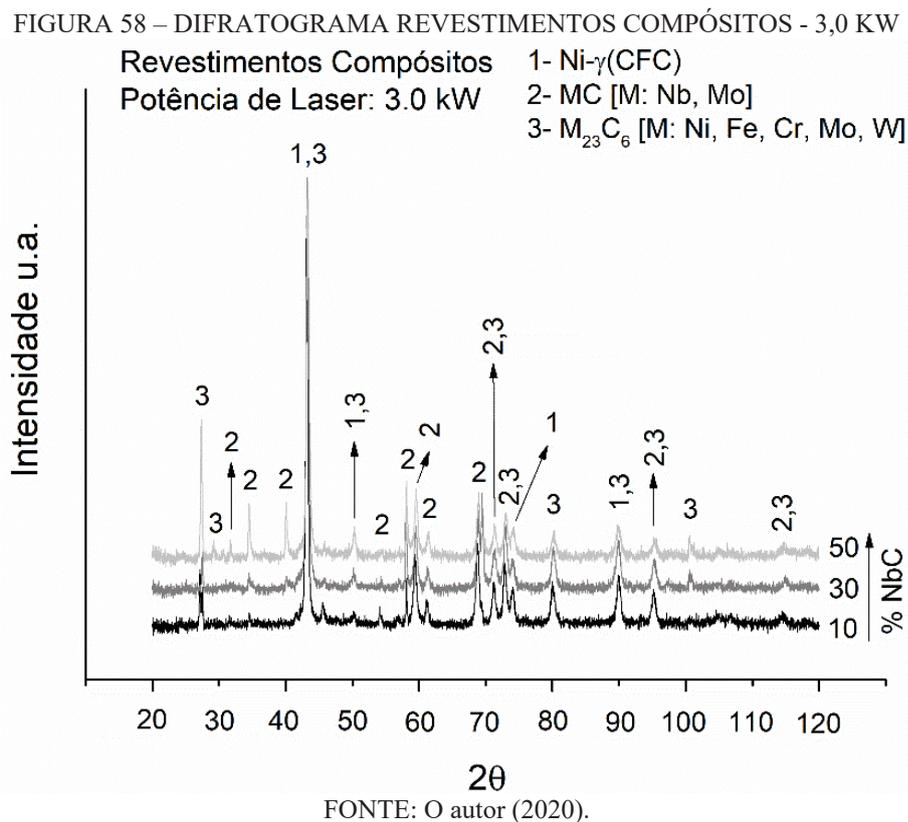
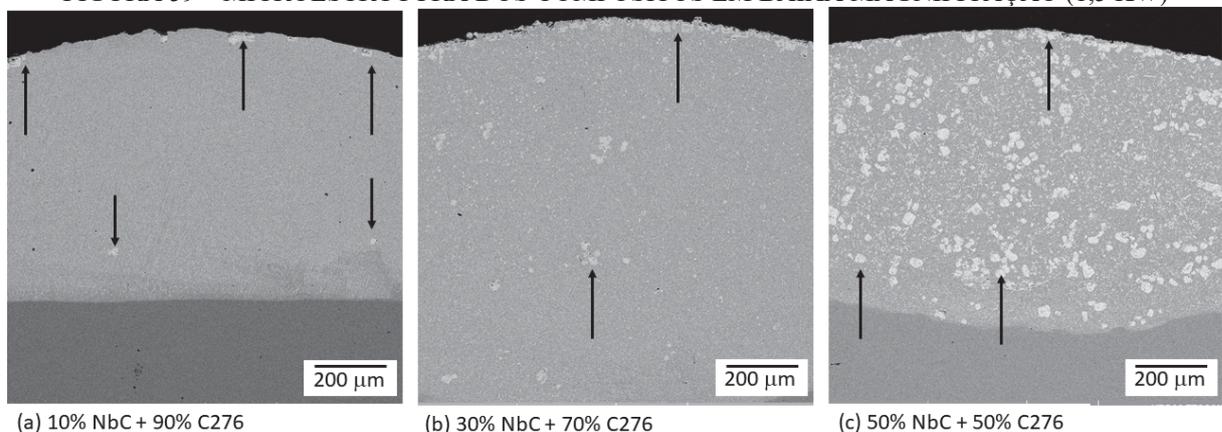
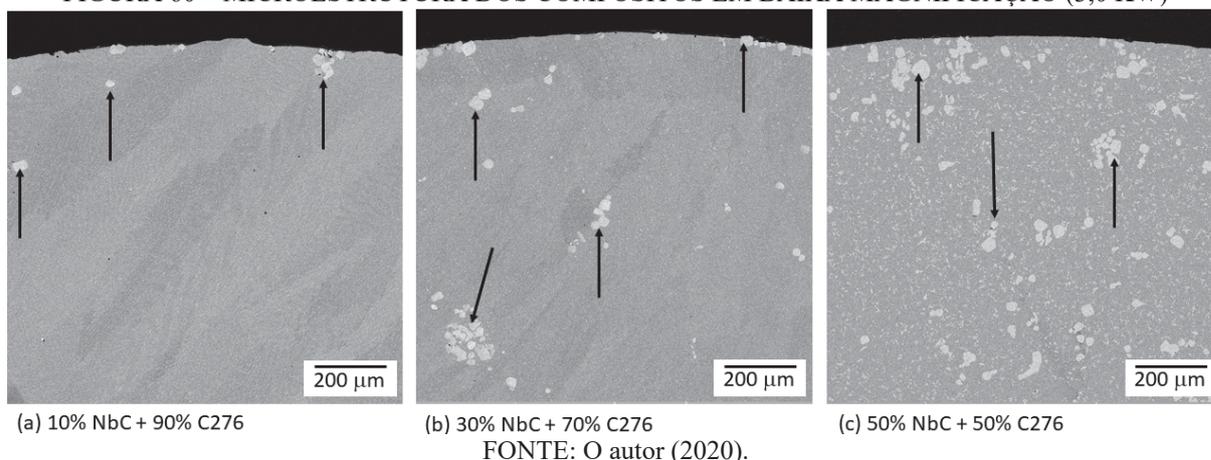


FIGURA 59 – MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS EM BAIXA MAGNIFICAÇÃO (1,5 KW)



FONTE: O autor (2020).

FIGURA 60 – MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS EM BAIXA MAGNIFICAÇÃO (3,0 KW)



A FIGURA 61 apresenta, em maior ampliação, as imagens da microestrutura dos revestimentos compósitos depositados com potência de laser de 1,5 kW em seção transversal. Além das partículas cúbico-facetadas, torna-se mandatário agora analisar a formação de carbonetos a partir da solidificação dos revestimentos. Muitos trabalhos investigaram e caracterizaram os carbonetos formados em revestimentos de liga Hastelloy C276® (FERREIRA, 2014; RIVERO, 2019; RIVERO et al., 2020). Estes autores reportaram a formação de  $M_{23}C_6$  /  $M_7C_3$  (M: cromo), MC (M: molibdênio) e, algumas vezes,  $M_6C$  (M: ferro, tungstênio e molibdênio), dependendo das condições de processamento (aporte térmico) e tipo de substrato.

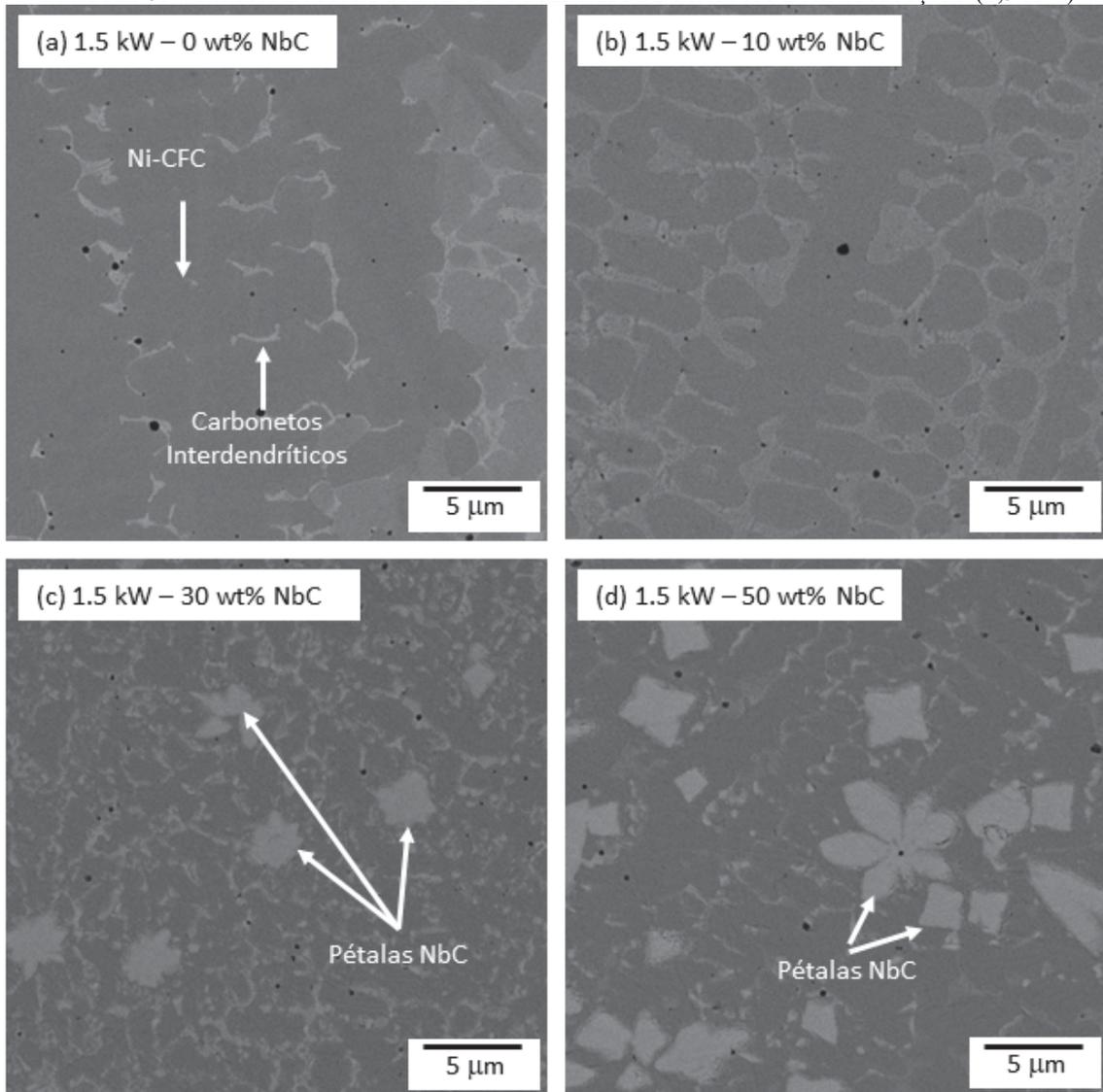
As amostras reforçadas com 10 % NbC (1,5 kW) apresentaram claramente o aumento da fração de carbonetos interdendríticos em relação à condição não reforçada. Nestes casos, a solidificação começa pela formação de uma matriz de Ni- $\gamma$ (CFC) com crescimento colunar dendrítico e, o elevado teor de carbono e nióbio acumulados no líquido remanescente da região interdendrítica, promovem a formação de uma rede de carbonetos que se forma próximo ao final da transformação líquido-sólido.

As amostras reforçadas com 10 % NbC (1,5 kW) apresentaram claramente o aumento da fração de carbonetos interdendríticos em relação à condição não reforçada. Nestes casos, a solidificação começa pela formação de uma matriz de Ni- $\gamma$ (CFC) com crescimento colunar dendrítico e, o elevado teor de carbono e nióbio acumulados no líquido remanescente da região interdendrítica, promovem a formação de uma rede de carbonetos que se forma próximo ao final da transformação líquido-sólido.

Por outro lado, para os percentuais de 30 e 50 % NbC, a sequência de solidificação se altera um pouco. Em alta temperatura, a fase primária com morfologia petaloide de carboneto de nióbio formou-se a partir do líquido. Logo após a formação das pétalas primárias de NbC, a

solidificação da matriz de Ni- $\gamma$ (CFC) seguiu crescimento colunar dendrítico e, próximo ao final da solidificação, ocorreu a formação de carbonetos em rede interdendrítica, seguindo o detalhamento apresentado para 10 % de reforço (conforme FIGURA 61(b)).

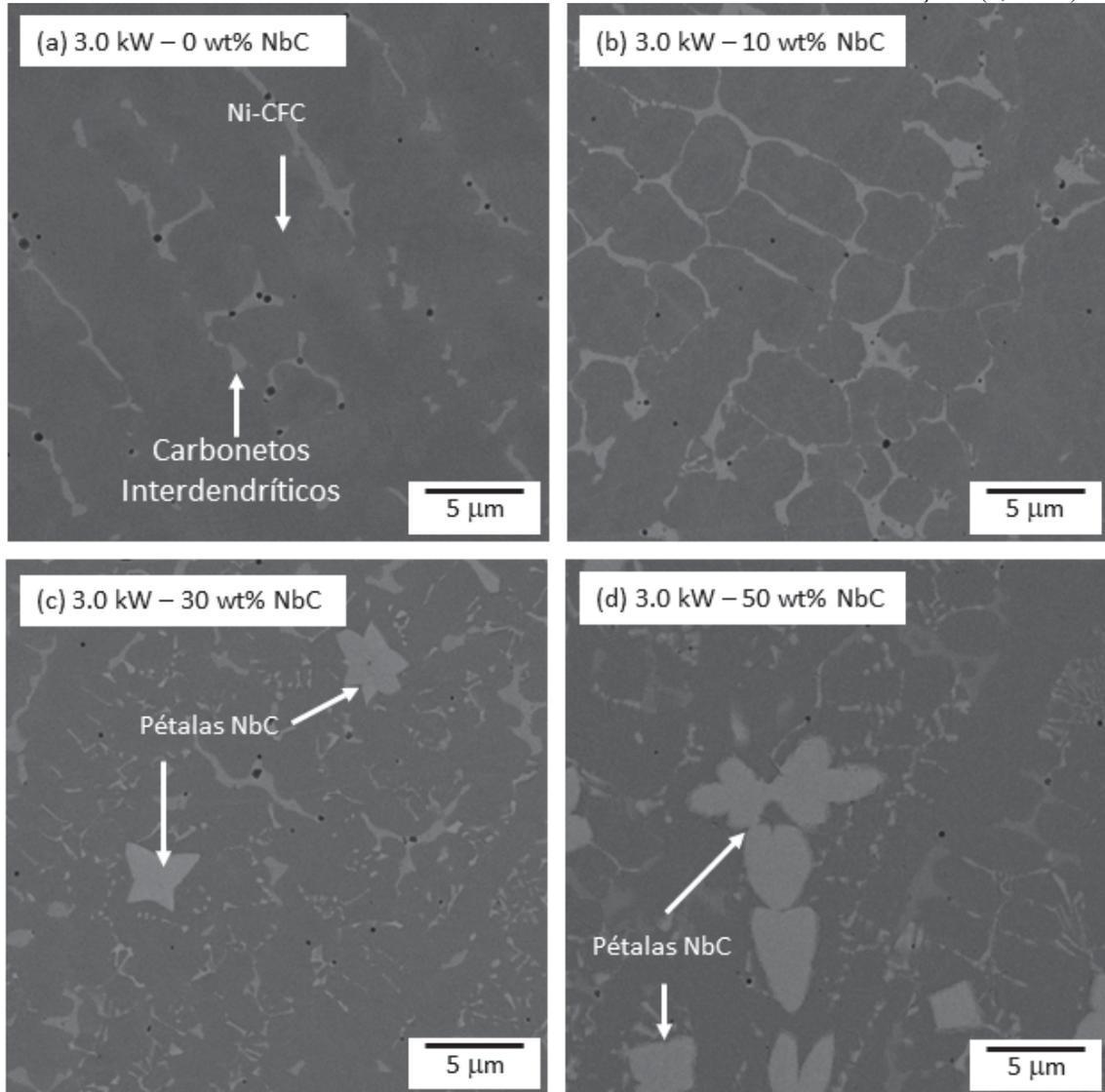
FIGURA 61 – MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS MAIOR MAGNIFICAÇÃO (1,5 KW)



FONTE: O autor (2020).

De acordo com Cao et al. (2016), nióbio pode reagir em elevada temperatura na fase líquida com carbono, originando partículas de NbC. Os autores caracterizaram a formação *in situ* de NbC em matriz de ferro e propuseram que o seu crescimento a partir da fase líquida pode ocorrer de forma facilitada em certas direções do cristal cúbico que apresentam uma menor energia interfacial, resultando em estruturas com morfologia do tipo petaloide. Também relataram que ao final da solidificação, existe a possibilidade de formação de carbonetos NbC em rede interdendrítica.

FIGURA 62 – MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS MAIOR MAGNIFICAÇÃO (3,0 KW)



FONTE: O autor (2020).

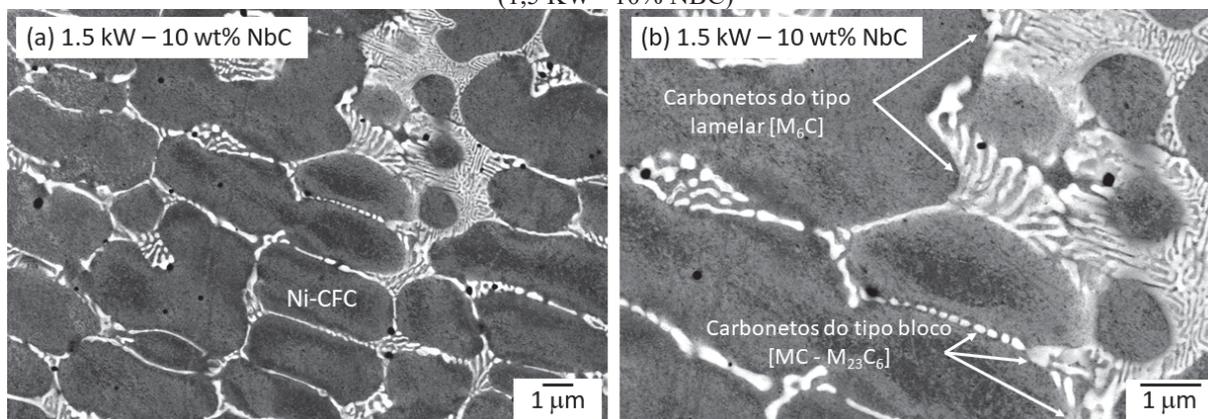
A FIGURA 62 apresenta, em maior ampliação, as imagens da microestrutura dos revestimentos compósitos depositados com potência de laser de 3,0 kW em seção transversal. As considerações apresentadas na formação da microestrutura para a potência de laser de 1,5 kW podem ser trazidas de forma bastante similar para esta potência (3,0 kW). Portanto, a adição de 10 % promoveu o aumento da fração de carbonetos em rede interdendrítica. Além disso, para 30 e 50 % de NbC, a solidificação inicia pela formação de fase primária petaloide, passa pela formação de dendritas de Ni- $\gamma$ (CFC) e finaliza com a formação de carbonetos interdendríticos em rede. Contudo, a maior diluição ao substrato de aço inoxidável fez com que a fração de carbonetos formada seja menor em relação à potência de 1,5 kW.

Finalmente, observou-se que a fração de carbonetos interdendríticos em rede é maior para os revestimentos reforçados comparativamente com a liga não reforçada. Entretanto, a fração destes carbonetos em rede é reduzida gradualmente à medida que uma maior fração de fase primária petaloide se forma para 30 e 50 % NbC. É razoável argumentar que, à medida que maior fração de fase primária petaloide se forma, resta um líquido menos rico em carbono e nióbio para formar os carbonetos em rede interdendrítica e, portanto, resulta em menor fração desta. Em resumo, o reforço de NbC altera a fração de carbonetos interdendríticos em rede, podendo levar ao aparecimento de fase primária tipo petaloide formada na solidificação, até a presença de considerável fração de carbonetos cúbico-facetados não fundidos.

As FIGURAS 63 a 67 apresentam uma análise detalhada dos carbonetos interdendríticos em rede a partir de microscopia de alta resolução e há um melhor esclarecimento quanto à dinâmica de competição na formação dos diferentes carbonetos.

Partindo da análise dos carbonetos formados para 10 % NbC na potência de 1,5 kW, observou-se uma rede com morfologia predominantemente lamelar do tipo  $M_6C$  [M: Fe, Mo, W]. Apesar disso, observou-se uma pequena fração de carbonetos do tipo bloco conjugados  $M_{23}C_6$ -MC. Estes carbonetos conjugados foram relatados anteriormente por Ferreira, Graf e Scheid (2015) e Rivero et al. (2020) e os trabalhos mostram claramente a possibilidade de identificação da fase  $M_{23}C_6$  [M: Cr] com tonalidade cinza e MC [M: Mo] com tonalidade branca quando observados por microscopia eletrônica de varredura em modo operacional elétrons retroespalhados, como resultado do diferente número atômico do principal elemento metálico formador do carboneto (cromo ou molibdênio).

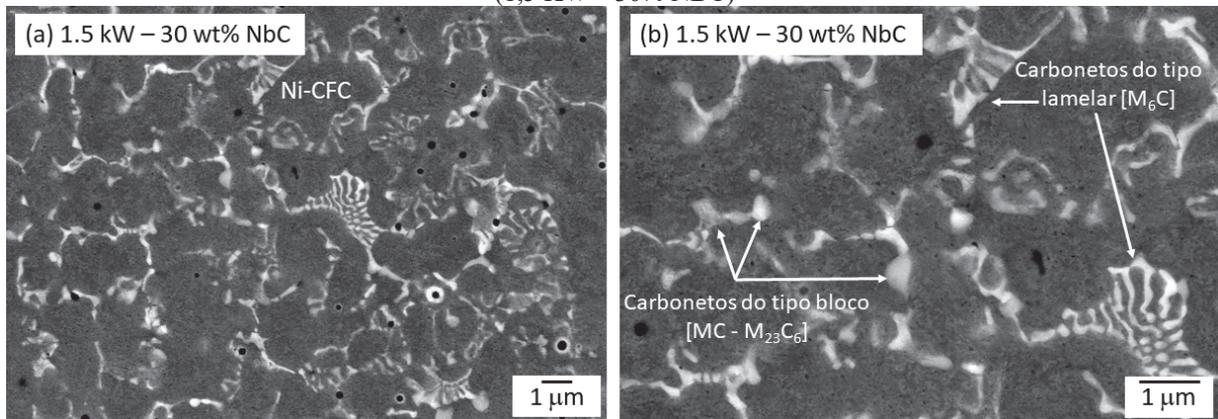
FIGURA 63 – MICROESTRUTURA EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS (1,5 KW - 10% NBC)



FONTE: O autor (2020).

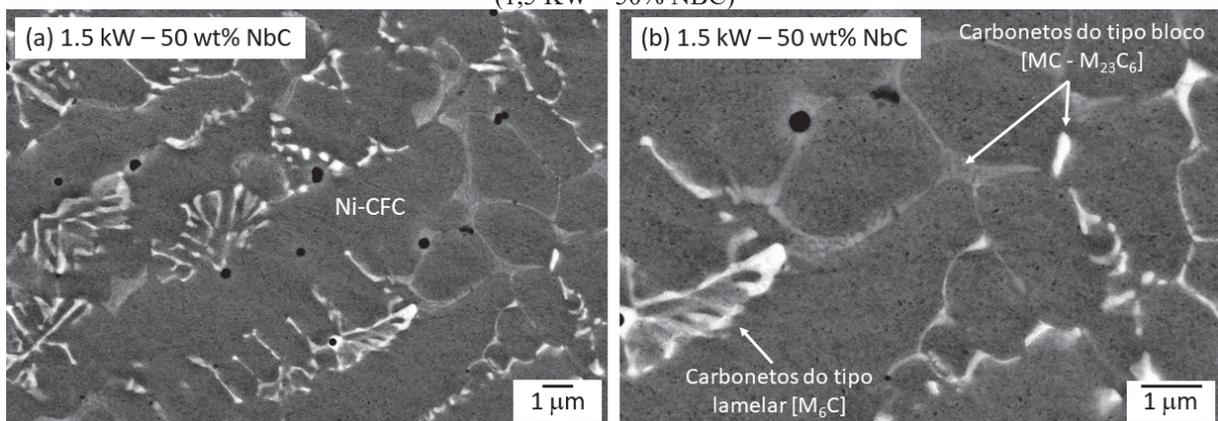
A partir de 30 % NbC, verificou-se que a rede interdendrítica apresenta um maior percentual de carbonetos do tipo bloco conjugados na forma de  $M_{23}C_6$  - MC (ver FIGURAS 64 e 65). Nestes casos, além do maior percentual de NbC adicionado ao compósito, observou-se uma maior diluição ao substrato. Os dois fatores promoveram a redução do percentual de importantes elementos formados do carboneto lamelar do tipo  $M_6C$  (Mo e W) e o aumento dos elementos cromo e nióbio, formados dos carbonetos conjugados em bloco (MC -  $M_{23}C_6$ ). Portanto, a análise confirma porque os carbonetos conjugados em bloco aparecem em maior fração nestas condições.

FIGURA 64 – MICROESTRUTURA EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS (1,5 kW – 30% NBC)



FONTE: O autor (2020).

FIGURA 65 – MICROESTRUTURA EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS (1,5 kW – 50% NBC)

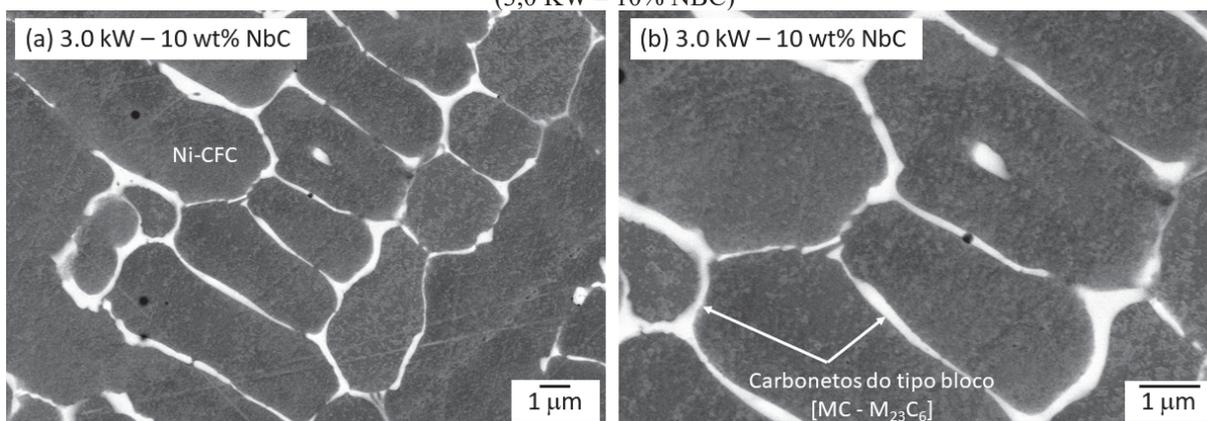


FONTE: O autor (2020).

A investigação envolve agora a análise detalhada dos carbonetos formados interdendríticamente em rede para potência de 3,0 kW, conforme mostram as FIGURAS 66 a 68. Partindo da análise da condição reforçada com 10 % NbC, não foram observados carbonetos

lamelares do tipo  $M_6C$  sendo razoável sugerir que a elevada diluição ( $> 40\%$ ) levou à redução dos principais formadores deste tipo de carboneto (Mo e W). Portanto, os carbonetos formados foram do tipo bloco conjugado MC -  $M_{23}C_6$ . Contudo, a partir da análise da tonalidade observada e, suportada por uma análise pontual por EDS, pode-se afirmar que o carboneto predominante neste caso foi do tipo MC [M: Mo, Nb].

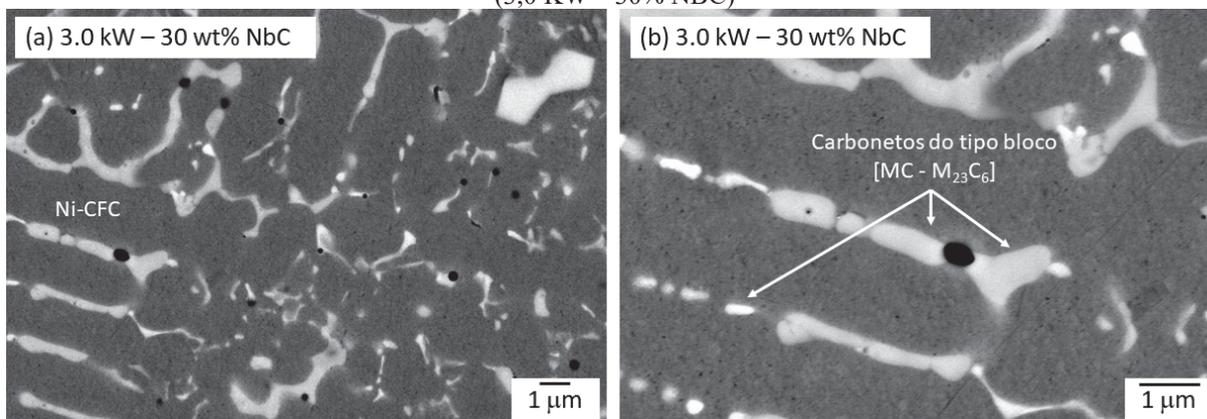
FIGURA 66 – MICROESTRUTURA EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS (3,0 kW – 10% NBC)



FONTE: O autor (2020).

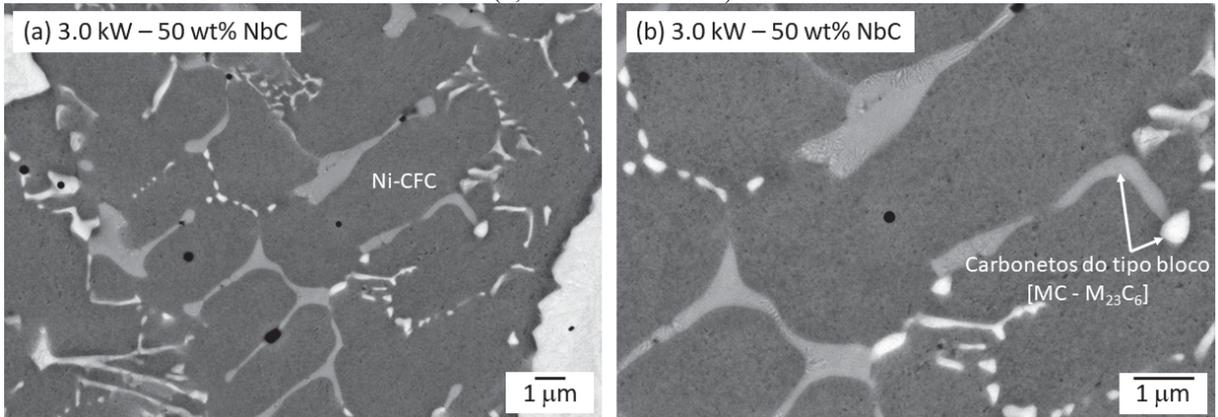
Prosseguindo com a análise dos compósitos depositados com 30 e 50 % de reforço, verificou-se que a rede interdendrítica na forma de carbonetos do tipo bloco conjugados na forma de  $M_{23}C_6$  – MC apresenta agora uma maior fração do carboneto de cromo  $M_{23}C_6$  (ver FIGURAS 67 e 68). Nestes casos, a maior diluição ao substrato em conjunto com a formação de carbonetos primários do tipo petaloide (que levou ao consumo parcial do nióbio) levaram à prevalência dos carbonetos de cromo, observados na forma de partículas com tonalidade cinza.

FIGURA 67 – MICROESTRUTURA EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS (3,0 kW – 30% NBC)



FONTE: O autor (2020).

FIGURA 68 – MICROESTRUTURA EM ALTA RESOLUÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS (3,0 kW – 50% NBC)

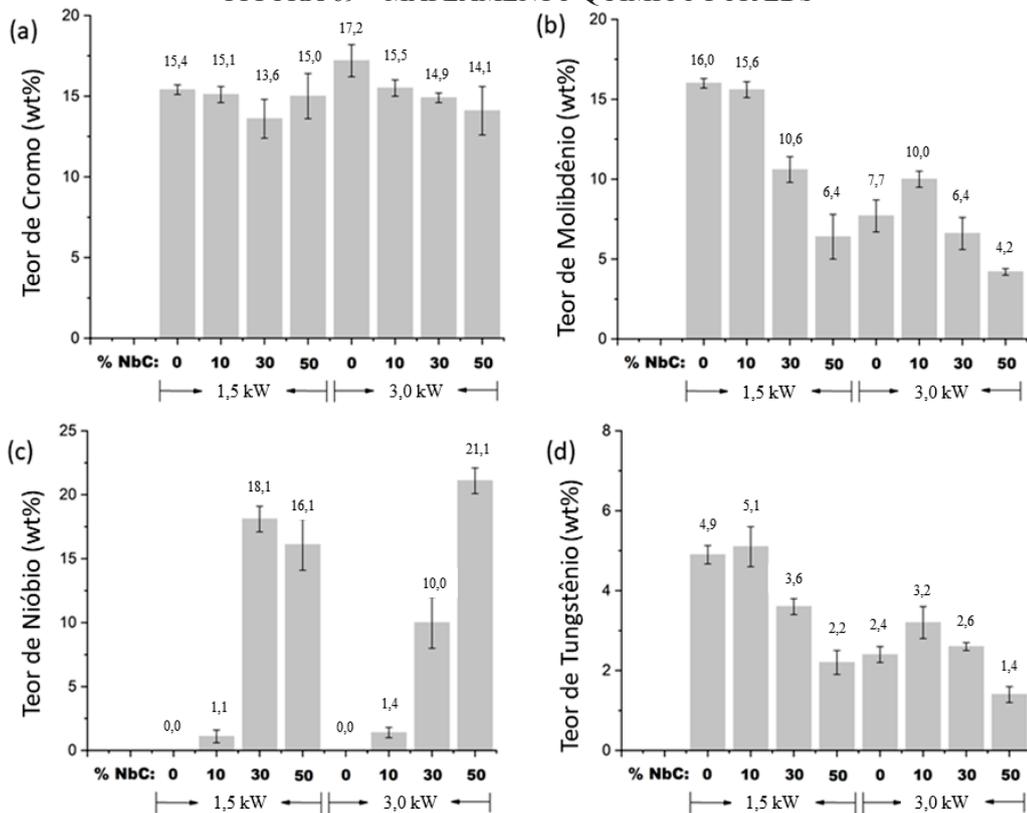


FONTE: O autor (2020).

### 5.2.3 Análise dos Mecanismos de Endurecimento

A partir da análise da microestrutura e fases formadas nos revestimentos compostos, realizou-se uma análise dos principais mecanismos de endurecimento influenciados pelas condições de processamento. Portanto, a análise parte do mapeamento químico por EDS, conforme mostrado na FIGURA 69.

FIGURA 69 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS



FONTE: O autor (2020).

Observou-se uma tendência de redução no teor de elementos endurecedores por solução sólida (Cr, Mo e W) e um aumento no teor de nióbio (Nb) à medida que um maior percentual de reforço (NbC) foi utilizado. Verificou-se a partir dos compósitos depositados com potência de laser de 1,5 kW, que – o aumento do percentual de reforço, o qual é constituído por carbono e nióbio - é um fator importante e que está promovendo a redução no teor de elementos em solução sólida na matriz metálica de Ni- $\gamma$ (CFC) dos compósitos. Contudo, outro fator importante e que não pode ser esquecido é o efeito do percentual de NbC sobre a diluição ao substrato de aço inoxidável, revelando que mais de um fator está alterando as soluções sólidas, apesar de ambos estarem agindo no mesmo sentido de redução dos elementos mencionados. Finalmente, para a deposição com potência de 3,0 kW, observou-se mais uma vez o efeito dos fatores mencionados acima, entretanto, considerando uma maior diluição, este é mais significativo para esta condição.

Adicionalmente, tendo realizado a descrição microestrutural, tornou-se importante proceder a análise da fração de carbonetos (segunda fase) nos revestimentos compósitos a partir da estimativa da fração de carbonetos formados na solidificação (primário tipo petaloide + interdendríticos em rede) e da fração de carbonetos cúbico-facetados não fundidos. De forma geral, um maior percentual de NbC adicionado leva à formação de maior fração de carbonetos formados *in situ* durante a solidificação. Entretanto, a adoção de maior potência de laser promove maior diluição ao substrato, o que resulta em menor fração de carbonetos formados na solidificação em relação à potência de 1,5 kW. É importante destacar que a fração de carbonetos cúbico-facetados não fundidos é bastante baixa nos revestimentos com reforço de 10 e 30 %, tornando-se mais significativa para 50 % NbC, como mostrado na TABELA 10.

TABELA 10 – FRAÇÃO DE CARBONETOS NOS REVESTIMENTOS COMPÓSITOS (%)

(kW)	Tipo de Carboneto	Percentual de Reforço (%)			
		0% NbC	10% NbC	30% NbC	50% NbC
1,5	De Solidificação $\pm \sigma^*$	5,5 $\pm$ 0,4	11,7 $\pm$ 0,5	15,5 $\pm$ 0,8	16,5 $\pm$ 0,7
	Não fundido $\pm \sigma^*$	-	0,7 $\pm$ 0,2	1,6 $\pm$ 0,3	6,7 $\pm$ 0,2
	Total $\pm \sigma^*$	5,5 $\pm$ 0,4	12,4 $\pm$ 0,7	17,1 $\pm$ 1,1	23,2 $\pm$ 0,9
3,0	De Solidificação $\pm \sigma^*$	1,8 $\pm$ 0,2	7,0 $\pm$ 0,5	9,12 $\pm$ 0,6	14,1 $\pm$ 1,0
	Não fundido $\pm \sigma^*$	-	0,5 $\pm$ 0,1	1,7 $\pm$ 0,2	5,4 $\pm$ 0,3
	Total $\pm \sigma^*$	1,8 $\pm$ 0,2	7,5 $\pm$ 0,6	10,8 $\pm$ 0,8	19,5 $\pm$ 1,3

FONTE: O autor (2020).

NOTA:\*  $\sigma$  desvio padrão.

Zhong e Liu (2010) relataram que os parâmetros de processamento a laser, o tipo de substrato e suas dimensões, influenciam a taxa de resfriamento na solidificação dos

revestimentos depositados, que pode variar entre  $10^3$  a  $10^7$  K/s e, portanto, microestruturas extremamente refinadas são esperadas para os revestimentos. Neste contexto, torna-se importante a medida do espaçamento de braços dendríticos (EBD), que é uma metodologia largamente utilizada para avaliar o grau de refinamento de estruturas de solidificação colunar dendrítica, conforme mostra o trabalho anterior (PAES E SCHEID, 2014). Este é o caso dos revestimentos compósitos de matriz metálica de liga Hastelloy C276<sup>®</sup> reforçada com NbC. A TABELA 11 apresenta o espaçamento de braços dendríticos em função da potência de laser e do percentual de reforço. Observou-se que um maior percentual de reforço promove a formação de um menor EBD. Verificou-se também que microestruturas mais coalescidas (maior EBD) foram formadas para a deposição com potência de 3,0 kW, seguindo o que se espera do efeito do maior aporte térmico.

TABELA 11 – ESPAÇAMENTO DE BRAÇOS DENDRÍTICOS (EBD)

(kW)	Refinamento	Percentual de Reforço			
		0% NbC	10% NbC	30% NbC	50% NbC
1,5	EBD ( $\mu\text{m}$ ) $\pm \sigma^*$	3,8 $\pm$ 1,0	2,4 $\pm$ 0,5	1,8 $\pm$ 0,3	1,5 $\pm$ 0,2
3,0	EBD ( $\mu\text{m}$ ) $\pm \sigma^*$	4,3 $\pm$ 0,5	3,5 $\pm$ 0,6	2,3 $\pm$ 0,8	2,2 $\pm$ 1,3

FONTE: O autor (2020).

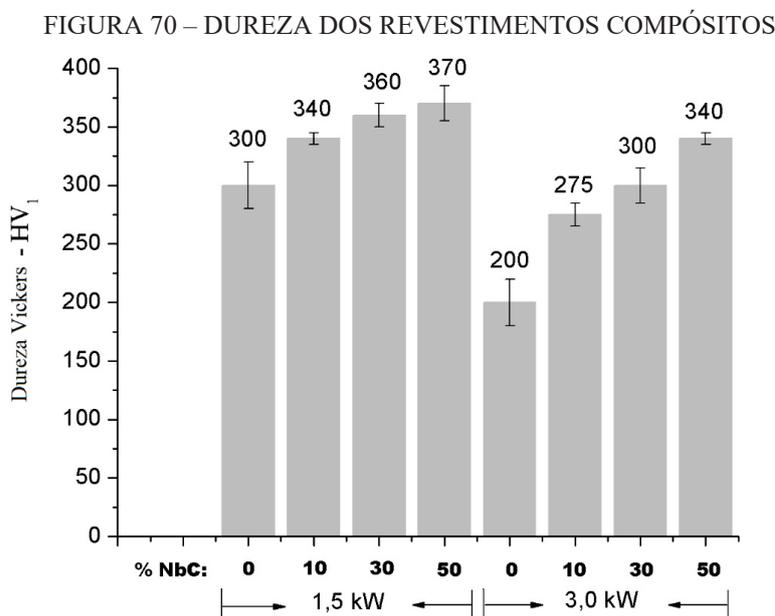
NOTA: \*  $\sigma$  desvio padrão.

#### 5.2.4 Dureza e Desgaste Recíproco a Seco

Considerando as variações observadas no teor de elementos endurecedores por solução sólida, da grande alteração na fração e tipo de carbonetos presentes e das diferenças no grau de refinamento dos revestimentos compósitos, espera-se também observar importantes mudanças na dureza e no comportamento em desgaste.

Partindo do efeito sinérgico observado para a potência de laser e para o percentual de reforço sobre a diluição, analisou-se primeiramente o impacto sobre a dureza dos revestimentos, conforme mostra a FIGURA 70. Verificou-se que, à medida que um maior percentual de reforço é adicionado, maior a dureza dos revestimentos compósitos. Contudo, o efeito da diluição ao substrato de aço inoxidável foi revelado claramente para a potência de laser de 3,0 kW, limitando o aumento na dureza. Este efeito da diluição da liga Hastelloy C276<sup>®</sup> ao aço inoxidável já foi reportado anteriormente e este trabalho seguiu as tendências observadas (FERREIRA, 2014; RIVERO, 2019; RIVERO et al., 2020). Portanto, no presente trabalho sobre revestimentos compósitos, parece existir um fator que limita, até certo ponto, a elevação

da dureza dos compósitos já que, ao mesmo tempo, o percentual de reforço dita a fração de segunda fase de alta dureza (carbonetos), também promove o aumento da diluição ao substrato.



FONTE: O autor (2020).

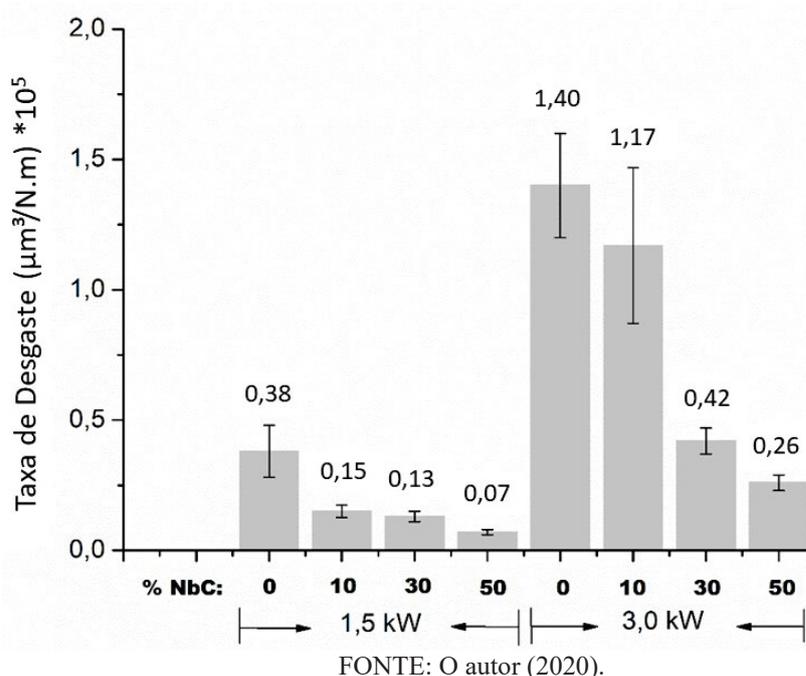
Considerando o decréscimo no percentual de elementos em solução sólida (Cr, Mo, W) e do aumento generalizado na fração de carbonetos, parece interessante observar que os dois mecanismos de endurecimento exercem um importante efeito na dureza do compósito. Por exemplo, para os revestimentos compósitos depositados com potência de 1,5 kW, observou-se que, independentemente da diluição - que alcança valores superiores a 40% - os revestimentos compósitos apresentam dureza sempre superior à da liga não reforçada. Neste caso, uma maior fração de carbonetos mais refinados (menor EBD), é o mecanismo de endurecimento dominante.

Por outro lado, quando comparamos os revestimentos depositados para potência de 3,0 kW, um efeito deletério muito pronunciado é observado para a liga não reforçada, levando à redução de 300 para 200 HV na dureza. Neste sentido, os revestimentos compósitos com 10 e 30 % de reforço mostram uma recuperação da dureza, contudo, ainda apresentam valor menor ou similar ao da liga não reforçada depositada com potência de laser de 1,5 kW. Portanto, nestes casos, seria mais interessante - sob ótica de dureza - depositar com baixa diluição e sem reforço. Finalmente, a liga começa a mostrar um resultado pouco superior para a maior potência de laser e 50 % de adição de NbC, onde o mecanismo de reforço por segunda fase passa a superar o efeito deletério da redução de elementos em solução sólida.

A FIGURA 71 apresenta os resultados da investigação do comportamento em desgaste. Rivero et al. (2020) estudaram revestimentos de liga Hastelloy C276<sup>®</sup> depositados a laser e avaliaram o efeito da potência de laser sobre a resistência ao desgaste dos revestimentos depositados sobre aço inoxidável. Os autores revelaram que o aumento da diluição promove o aumento da taxa de desgaste, tendo atribuído a degradação ao menor efeito de endurecimento por solução sólida e menor fração de carbonetos. Neste trabalho, observou-se um efeito similar para os revestimentos depositados sem reforço nas duas potências de laser, ou seja, maior taxa de desgaste foi medida para os revestimentos depositados com 3,0 kW.

Considerando os testes de desgaste (FIGURA 71), os resultados mais importantes foram observados para os revestimentos compósitos depositados com potência de laser de 1,5 kW, que revelaram uma redução na taxa de desgaste de até 82 % (0,38 para 0,07  $\mu\text{m}^3/\text{N.m} \cdot 10^5$ ) quando comparados à condição não reforçada depositada com mesmo aporte térmico. Por outro lado, para as amostras depositadas com 3,0 kW, o efeito deletério já verificado para a dureza se confirmou também nas avaliações em desgaste. Tomando como referência a liga não reforçada depositada na potência de 1,5 kW, apenas a partir de 30 % NbC para 3,0 kW a taxa de desgaste pode ser considerada equivalente, indicando uma leve melhora para 50 % NbC / 3,0 kW. Portanto, pode-se dizer que o efeito degradante da diluição ocorrida na maior potência de laser anulou, em grande parte, o efeito benéfico do reforço com NbC sobre a resistência ao desgaste dos revestimentos compósitos.

FIGURA 71 – TAXA DE DESGASTE VERSUS POTÊNCIA DE LASER E PERCENTUAL DE REFORÇO

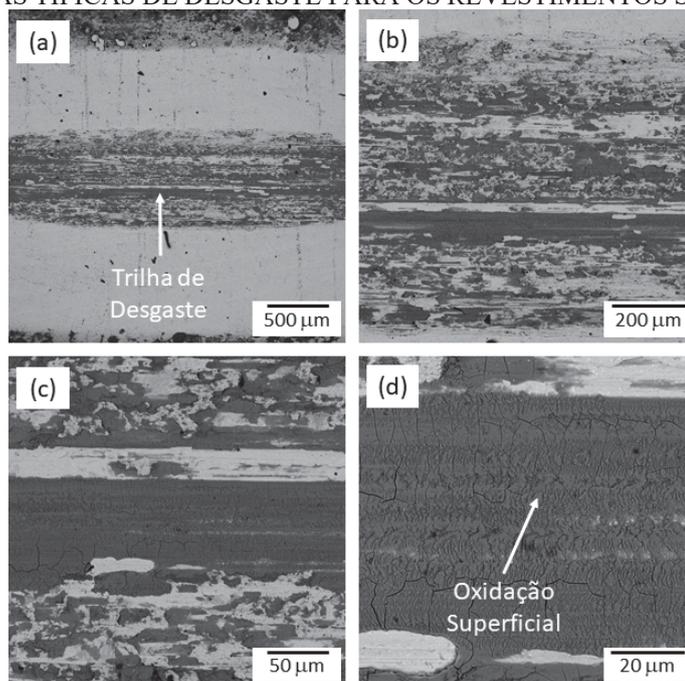


Uma avaliação complementar das trilhas de desgaste revelou a presença de regiões escurecidas (oxidação) nas amostras depositadas sem reforço de NbC, conforme mostra a FIGURA 72. Observou-se ainda que a intensidade da oxidação foi reduzida à medida que um maior percentual de NbC foi adicionado aos compósitos, conforme FIGURA 73. Rivero et al. (2020), avaliaram as áreas escurecidas por EDS e observaram a presença de oxigênio, cromo e molibdênio, o que evidencia a oxidação das trilhas de desgaste.

Mishra, Chandra e Prakash (2013) estudaram a oxidação em testes de desgaste de superligas de níquel e reportaram que óxidos podem promover a formação de uma camada protetiva inibindo o contato metal-metal ou agir como abrasivos acelerando o desgaste das superfícies deslizantes. Estudos anteriores (FERREIRA, 2014; RIVERO, 2019; RIVERO et al., 2020; MISHRA; CHANDRA; PRAKASH, 2013; NAVAS et al., 2006) reforçam o mecanismo de desgaste observado no presente estudo, com o sucessivo crescimento e delaminação da camada de óxido formada na trilha de desgaste devido à interação das superfícies.

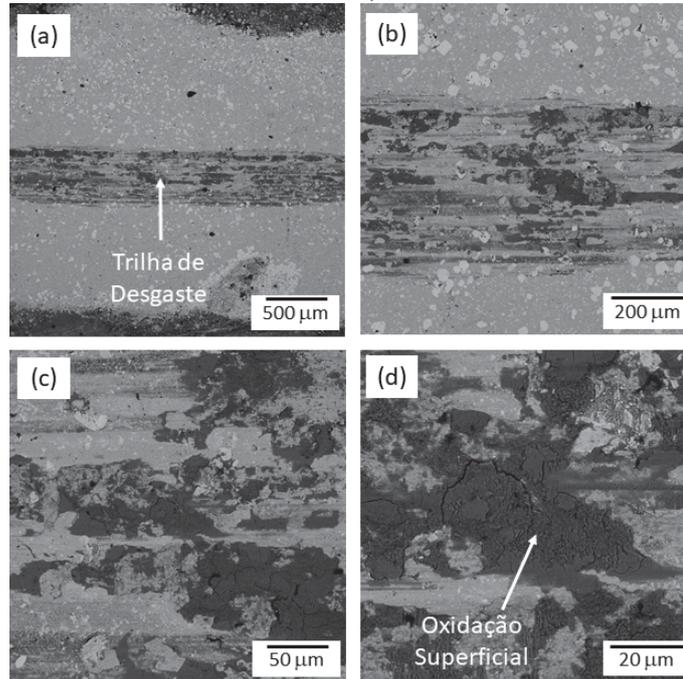
A partir do melhor desempenho em desgaste – 1,5 kW / 50% NbC – observou-se a redução do processo de oxidação (ver FIGURA 73). Portanto, a dureza mais elevada destes revestimentos compósitos e a presença de uma quantidade considerável de carbonetos de nióbio ajudaram a reduzir os processos oxidativos e, portanto, contribuíram para o desempenho superior em desgaste, ressaltando as características citadas por Woydt e Mohrbacher (2013) em seus estudos quanto a boa resistência tribo-oxidativa desse carboneto.

FIGURA 72 – TRILHAS TÍPICAS DE DESGASTE PARA OS REVESTIMENTOS SEM REFORÇO 1,5 KW



FONTE: O autor (2020).

FIGURA 73 – TRILHAS TÍPICAS DE DESGASTE PARA OS REVESTIMENTOS COM REFORÇO DE 50 % NBC 1,5 KW



FONTE: O autor (2020).

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho explorou diferentes opções de processamento na deposição a Laser com a finalidade de avaliar o seu impacto sobre a microestrutura e as propriedades da superliga de níquel Hastelloy C276®. O efeito do tipo de substrato, da potência do laser e do reforço por partículas duras foi investigado como forma de elevar a dureza e a resistência ao desgaste dos revestimentos. As principais conclusões são:

- Revestimentos de múltiplos cordões de solda depositados com potência de laser de 1,5 e 2,0 kW apresentaram redução na diluição em comparação a cordões únicos, o que está relacionado à fusão do cordão de solda depositado previamente. Já para 2,5 kW essa redução não ocorreu, provavelmente pela maior concentração de energia no centro do feixe de laser reduzindo o efeito causado pelo cordão previamente depositado. Este resultado reforça a importância da investigação acerca do efeito do percentual de sobreposição sobre a diluição para laser com distribuição Gaussiana de energia.

- O processamento de múltiplos cordões de solda é acompanhado por um ciclo térmico que, em certo grau, altera a extensão do substrato fundido. Além disso, ocorre a modificação do perfil do cordão de solda individual levando a uma ondulação do topo dos revestimentos, afetando a espessura de reforço efetiva.

- A eficiência de fusão ou rendimento na deposição de múltiplos cordões de solda mostrou que não há alteração significativa para os substratos e para a faixa de potências avaliadas. A eficiência de deposição mostrou valores bastantes estáveis e maiores que 70% de fusão do pó adicionado, dentro da expectativa para a deposição a laser.

- A microestrutura dos revestimentos de múltiplos cordões de solda é composta por dendritas de solução sólida de Ni- $\gamma$ (CFC) para a deposição em ambos substratos. Contudo, a fração de carbonetos é significativamente reduzida à medida que maior potência é adotada na deposição sobre aço inoxidável. Neste caso, os carbonetos são constituídos de uma mistura do tipo bloco MC-M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> e lamelares M<sub>6</sub>C. Por outro lado, nos depósitos sobre GGG40, o aumento da potência leva a uma fração crescente de carbonetos além de uma notável predominância do carboneto lamelar do tipo M<sub>6</sub>C, como consequência do aumento do teor de carbono e silício.

- Independentemente do tipo de substrato, o controle da diluição a valores próximos a zero levou a revestimentos com similar composição química, resultando em efeito de solução sólida e fração de carbonetos muito próximo, destacando a oportunidade potencial de uma solução de baixo custo quando o ferro fundido é considerado. Ao mesmo tempo, a maior diluição sobre o substrato de GGG40 pode ser interessante quando uma liga de revestimento com resistência ao desgaste superior for importante, revelando que a escolha por maiores aportes térmicos depende de cada caso específico.

- Revestimentos de múltiplos cordões de solda depositados com elevada diluição mostraram tendência contrária sobre a dureza e resistência ao desgaste dependendo do substrato. O aumento da diluição sobre AISI 304L reflete em redução de dureza e notável degradação do comportamento em desgaste. Por outro lado, uma maior dureza e um desempenho em desgaste moderadamente superior foram observados para os revestimentos com elevada diluição sobre ferro fundido. Portanto, o controle da diluição surge como uma oportunidade para a deposição de revestimentos sobre GGG40, não sendo uma opção para a deposição sobre aço inoxidável.

- A investigação realizada sobre a síntese *in situ* de revestimentos compósitos revelou que, além da potência de laser, o maior percentual de reforço leva ao aumento da diluição e à menor eficiência na deposição. Portanto, o controle do processo é uma tarefa complexa que deve ser considerada no processamento em etapa única de revestimentos compósitos.

- Um grande número de variáveis influenciou a composição química dos revestimentos compósitos, como o percentual de reforço, eficiência na deposição e diluição ao substrato. Em razão das diversas influências sobre a tensão superficial do líquido e da variação do volume fundido de material de adição, o ângulo de molhabilidade não seguiu uma tendência clara. Contudo, a altura de reforço mostrou valores proporcionais com a eficiência de deposição.

- A fase de reforço dos revestimentos compósitos foi compreendida de carbonetos interdendríticos em rede para 10% NbC, carboneto primário tipo petaloide e interdendrítico em rede para 30% NbC e, finalmente, carboneto primário tipo petaloide, interdendrítico em rede e cúbico-facetado não fundido em apreciável fração para 50% NbC. Destaca-se que a formação de carbonetos primários do tipo petaloide promoveu a redução gradual da fração de carbonetos interdendríticos em rede para 30 e 50 % de NbC.

- A fração de carbonetos nos revestimentos compósitos não acompanhou de forma proporcional o percentual adicionado em massa no alimentador de pó, basicamente devido à baixa eficiência de fusão e mudanças na diluição. Contudo, tomando como referência a liga Hastelloy C276<sup>®</sup> depositada sem reforço a uma dada potência de laser, uma maior adição de NbC resultou em maior dureza.

- A taxa de desgaste dos revestimentos compósitos depositados com potência de laser de 1,5 kW confirmou o benefício esperado devido à adição de NbC, neste caso, apresentando um desempenho até 82 % superior. A presente investigação enfatizou o quanto atrativo é pesquisar as possibilidades de reforço de superligas, visando formar – *in situ* – revestimentos compósitos de matriz metálica.

- As diferentes estratégias de engenharia de superfícies adotadas neste trabalho mostraram que o desenvolvimento de revestimentos apresenta demanda concreta de pesquisa e que o tipo de substrato, o aporte térmico e a possibilidade de combinações de materiais revelam um campo fértil para a condução de investigações nesta área.

## 6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir deste trabalho sobre revestimentos depositados por Laser Cladding para o sistema de liga de níquel Hastelloy C276<sup>®</sup>, depositado com diferentes potências de laser, tipos de substrato e diferentes percentuais de reforço com NbC, destacam-se algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Processamento de áreas com diferentes graus de sobreposição de cordões. Resta claro que revestimentos depositados a partir de múltiplos cordões podem não seguir a regra de redução de diluição, especialmente para laser com distribuição gaussiana de energia. Portanto, é importante seguir as investigações para que possam ser estabelecidos modelos que ajudem no desenvolvimento de aplicações de engenharia a partir desta técnica de processamento.

- Realizar um estudo acerca da resistência à corrosão dos revestimentos de liga Hastelloy C276<sup>®</sup> depositada sobre diferentes substratos com diferentes níveis de diluição. Se por um lado parece atrativo aumentar a dureza pela maior diluição sobre ferro fundido nodular, por outro torna-se importante saber qual o seu impacto sobre a resistência à corrosão, ductilidade entre outras propriedades mecânicas.

- Investigar os parâmetros de deposição de forma a otimizar o rendimento de deposição, visando reduzir o custo associado à “perda” ou necessidade de recuperação de pó. A simulação numérica pode ajudar a redução de custo e a viabilização de estudos de arranjo de variáveis para otimização da eficiência de deposição.

- Avançar na investigação das razões que levaram ao percentual de reforço a promover o aumento da diluição ao substrato. Neste caso, poderia ser investigado o efeito da deposição da liga sobre ferro fundido nodular, como forma de somar o benefício de reforço com NbC aquele observado da diluição a este substrato.

- Investigar o processamento a laser dos revestimentos compósitos depositados a partir de múltiplos cordões de solda com diferentes graus de sobreposição de cordões, visando minimizar o efeito da diluição ao substrato e a otimização da dureza e da resistência ao desgaste.

## REFERÊNCIAS

ABIOYE, T. E.; MCCARTNEY, D. G.; CLARE, A. T. Laser Cladding of Inconel 625 wire for corrosion protection. **Journal of Materials Processing Technology**, [s.l.], v. 217, p.232-240, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.10.024>. Acesso em 20 jul. 2020.

ANICÉZIO, T. M. F. **Avaliação da Resistência ao Desgaste Microabrasivo da Liga Ti-12Cr Revestida por Filmes Finos de TiN e CrN**. 2015. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

AUBRY, P. *et al.* Laser cladding and wear testing of nickel base hardfacing materials: Influence of process parameters. **Journal of Laser Applications** - Vol. 29, nº2, p. Article number 022504, 2017. Disponível em: <https://sam.ensam.eu/handle/10985/12455>. Acesso em 20 jul. 2020.

BARIN, I. **Therrnochemical Data of Pure Substances**. Weinheim: VCH, 1995. p. 1163-1175.

BOHATCH, R. G. **Microestrutura e Propriedades de Revestimentos de Liga CoCrMoSi (Tribaloy T400) Obtidos com Plasma por Arco Transferido**. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

BOHATCH, R.G.; GRAF, K.; SCHEID, A. Effect of Track Overlap on the Microstructure and Properties of the CoCrMoSi PTA Coating. **Materials Research**. 2015; 18(3): 553-562. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.340014>. Acesso em 20 jul. 2020.

BURAKOWSLI, T; WIERZCHON, T. **Surface Engineering of Metals: Principles, Equipment, Technologies**. Boca Raton, Usa: Crc Press, 2000. 592 p.

CARVALHO, P.S.L.; MESQUITA, P.P.D.; OGANDO, L.D.; OLIVEIRA, R.P.; ARAÚJO, E. D. G. **Mineração e Metais Panorama e tendências do mercado de Níquel**. BNDES Setorial 42, p. 245-296. 2015.

EMAMIAN, A.; CORBIN, STEPHEN F.; KHAJEPOUR, A. The Influence of Combined Laser Parameters on in-situ Formed TiC Morphology During Laser Cladding. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 206, n. 1, p.124-131, out. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.06.062>. Acesso em 20 jul. 2020.

FERREIRA, L. S. **Microestrutura e Propriedades de Revestimentos de liga Hastelloy C276 (NiCrMoW) Obtidos por Plasma com Arco Transferido sobre Aços API 5L e AISI 316L**. 2014. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica, Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

FERREIRA, L. S.; GRAF, K.; SCHEID, A. Microstructure and Properties of Nickel-based C276 Alloy Coatings by PTA on AISI 316L and API 5L X70 Steel Substrates. **Materials Research**, [s.l.], v. 18, n. 1, p.212-221, fev. 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.332914>. Acesso em 20 jul. 2020.

FOLTZ, J.V. Metal-Matrix Composites. ASM Handbook, vol. 02: **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. 10th ed. ASM Metals Park, p. 2536-2555, 1992.

GOODARZI, D.M.; PEKKARINEN, J.; SALMINEN A. Effect of process parameters in laser cladding on substrate melted areas and the substrate melted shape. **Journal of Laser Applications**. 2015, Feb; 27 (S29201):1-9. Disponível em: <https://doi.org/10.2351/1.4906376>. Acesso em 20 jul 2020.

GRAF, K., TETZLAFF, U., SOUZA, G.B., SCHEID, A. Effect of Dilution on the Microstructure and Properties of CoCrMoSi alloy Coatings Processed on High-Carbon Substrate. **Material Research**. Vol.22 (2019) 1-7. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0502>. Acesso em 20 jul. 2020.

GUESSER, W. L. **Propriedades mecânicas dos ferros fundidos**, 2ª ed. São Paulo: Editora Blucher, 2019. p. 147-160.

GEDDES, B.; LEON, H.; HUANG, X. **Superalloys: Alloying and Performance**. United States of America: ASM International, 2010. 185 p. Chapter 5 Compositional Effects.

HALDAR, B., SAHA P. Identifying defects and problems in laser cladding and suggestions of some remedies for the same. **Materials Today: Proceedings**. 2018, Jun; 5(2): 13090-13101. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.297>. Acesso em 20 jul. 2020.

HÖGANÄS, Product Specification Hast C276-M (53-150µM), Quality System, 18/02/2011.

IBRAHIM, I.A., MOHAMED, F.A., LAVERNIA, E.J. Particulate reinforced metal matrix composites - a review. **Journal of Materials Science**.1991, 26: 1137-1156. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00544448>. Acesso em 20 jul. 2020.

JIANG, L.; et al. M<sub>2</sub>C and M<sub>6</sub>C carbide precipitation in Ni-Mo-Cr based superalloys containing silicon. **Materials & Design**. 2016. p:300-308. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.075>. Acesso em 20 jul. 2020.

LAWRENCE, J.; POU, J.; LOW DKY, E.; TOYSERKANI E. **Advances in Laser Materials Processing, Technology, Research, and Application**. Washington: Woodhead; 2010. p.426-457.

LEE, H. Effects of the cladding parameters on the deposition efficiency in pulsed Nd:YAG laser cladding. **Journal of Materials Technology Processing**. 2008, Sept; 202: 321-327.

LI, Y, MA J. Study of overlapping in laser cladding process. **Surface and Coatings Technology**, 1997, 90: 1- 5.

LI, Q., LEI, T.C., CHEN, W.Z., Microstructural characterization of laser-clad TiCp-reinforced Ni-Cr-B-Si-C composite coatings on steel. **Surf. Coat. Technol**. 1999, Feb; 114: 28-284.

LI, Q., LEI, Y., FU, H. Laser cladding in-situ NbC particle reinforced Fe-based composite coatings with rare earth oxide addition. **Surface and Coatings. Technology**. 2014, Jan; 239:

102-107. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.11.026>. Acesso em 20 jul. 2020.

MANKINS, W.L.; LAMB, S. Nickel and Nickel Alloys. **ASM Handbook, vol. 02: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**. 10th ed. ASM Metals Park, p. 1362-1404, 1992.

MISHRA SB, CHANDRA K, PRAKASH S. Dry sliding wear behavior of nickel-, iron- and cobalt-based superalloys. **Tribology**. 2013; Jul; 7(3): 122-128. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1179/1751584X13Y.0000000038>. Acesso em 20 jul. 2020.

NAVAS, C. et al. Microstructure and sliding wear behavior of Tribaloy T-800 coatings deposited by laser cladding. **Wear**, [s.l.], v. 260, n. 7-8, p.838-846, abr. 2006. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2005.04.020>. Acesso em: 20 jul. 2020.

PAES, RMG, SCHEID, A. Effect of deposition current on microstructure and properties of CoCrWC alloy PTA coatings. **Soldagem Inspeção**. 2014, Jul; 19(3): 247-254. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-9224/SI1903.07>. Acessado em: 20 jul. 2020

PAES, ET AL. Effect of Bead Overlapping on the Microstructure and Mechanical Properties of CoCrWC Alloy Coatings. **Materials Research**. 2018, Sept; 21(6): e20180274, 1-7. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0274>. Acessado em: 20 jul. 2020.

PRECO. Laser Cladding - SL9000 Series. 2018. Disponível em: <<https://www.precoinc.com/equipment-manufacturing/laser-systems/metals/sl9000>>. Acesso em: 02 out. 2018.

RABINOWICZ E. **Friction and wear of materials**. 2nd ed. New York: Wiley Interscience; 1995. p. 143-190.

RASBAND, W.S. Image J. Bethesda: U. S. National Institutes of Health; 1997-2015. Disponível em: <<http://imagej.nih.gov/ij/>>. Acessado em: 20 mar. 2018.

RIVERO, L.E.H.S. **Avaliação de Revestimentos de Superliga Hastelloy® C276 Depositados a Laser sobre Diferentes Substratos**, 2019, UFPR, Dissertação de Mestrado, UFPR. Disponível em: <http://www.prppg.ufpr.br/pgmec/wp-content/uploads/2020/01/lubar.pdf>. Acessado em: 20 mar. 2020.

RIVERO, et al. Effect of Laser Power, and Substrate on the Hastelloy C276<sup>TM</sup> Coatings Features Deposited by Laser Cladding. **Materials Research**. 2020, April; 23(2): e20200067, 1-7. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0067>. Acessado em: 20 jun. 2020.

SEXTON, C. L.; BYRNE, G.; WATKINS, K. G. **Alloy development by laser cladding: An overview**. Journal of Laser Applications. 2000. Disponível em: <https://lia.scitation.org/doi/abs/10.2351/1.1340337>. Acessado 24 jul. 2020.

SHIN, J et. al. Effect of molybdenum on the microstructure and wear resistance of cobalt-base Stellite hardfacing alloys. **Surface and Coatings Technology**. 2003 p.117-126; Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00853-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00853-8). Acessado em: 20 jul.2020

SID AÇOS INOX – TABELA DE PROPRIEDADES. <http://sidacoinox.com.br/tabela-de-propriedades/>. Acesso em 16/07/2020

SIMS, C.T.; STOLOFF, N.S.; HAGEL, W.C. **Superalloys II: High Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power**. New York: J. Wiley, p.135-163, 1987.

STEFANELLO, A. L. **Caracterização mecânico-metalúrgica do revestimento de liga de níquel Inconel 625 por GTAW na forma de múltiplas camadas sobre aço carbono**. 2017. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação Engenharia Mecânica, Pgmec, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

TOYSERKANI, E.; KHAJEPOUR, A.; CORBIN, S. F. **Laser Cladding**. Estados Unidos: Crc Press, 2005.

TOBAR, M.J. et al. Characteristics of Tribaloy T-800 and T-900 coatings on steel substrates by laser cladding. **Surface and Coatings Technology**. p.2297-2301 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.11.025>. Acessado em: 20 jul. 2020.

VENKATESH, B.; SRIKER, K.; PRABHAKAR, VSV. Wear Characteristics of Hardfacing Alloys: State-of-Art. **Procedia Materials Science**. 2015; 10:527-532. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.06.002>. Acessado em 22 ago. 2020.

WIECZERZAK, K. et. al. Formation of eutectic carbides in Fe-Cr-Mo-C alloy during non-equilibrium crystallization. **Materials and Design** 2016; p 61-68: Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.028>. Acessado em: 20 jul. 2020.

WIKIWAND. Disponível em <https://www.wikiwand.com/en/Cladding>. Acessado em 12/07/2020

WOYDT, M.; MOHRBACHER, H. Friction and wear of binder-less niobium carbide. **WEAR**, Vol. 306, Issues 1–2, 2013, p. 126–130. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.07.013>. Acessado em: 23 jul. 2020.

WOYDT, M.; MOHRBACHER, H. The Use of Niobium Carbide (NbC) as Cutting Tools and for Wear Resistant Tribosystems. **Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials**, 2014.

XU, Wei. **The Influence of Chemical Composition and Heat Treatment on Microstructure and Mechanical/Tribologic**. 2005. 148 f. Dissertação (Mestrado) - Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Ottawa-carleton Institute for Mechanical and Aerospace Engineering, Canadá, 2005.

YANG, S.; ZHONG, M.; LIU, W. TiC particulate composite coating produced in situ by laser cladding. **Mater. Sci. Eng. A**. 2003, May; 343: 57-62.

YAOWEI et al. In-situ Synthesis of WC/TaC Reinforced Nickel-Based Composite Alloy Coating by Laser Cladding. **Rare Metal Materials and Engineering**. 2017, 46(11): 3176-3181.

ZHONG, M.; LIU, W. Laser surface cladding: The state of the art and challenges. Proceedings of The Institution of Mechanical Engineers, Part C: **Journal of Mechanical Engineering Science**, [s.l.], v. 224, n. 5, p.1041-1060, 12 fev. 2010. SAGE Publications. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1243/09544062jmes1782>. Acessado em: 12/07/2020.

## REFERÊNCIAS CONSULTADAS

ALLOYWIRE INTERNATIONAL, Hastelloy C276 Especificação, disponível em: <<https://www.alloywire.com/products/hastelloy-c-276/>> Acesso em: 25 dez. 2017.

ANTOSZCZYSZYN, T. J. **Revestimentos de liga de níquel Inconel 625 por plasma com arco transferido (PTA) sobre aços API 5L X70 e AISI 316L**. 2014. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

ANTOSZCZYSZYN, T.J.; PAES, R.M.G.; D'OLIVEIRA, A.S.C.M.; SCHEID, A. Impact of Dilution on the Microstructure and Properties of Ni-Based 625 Alloy Coatings. **Soldagem & Inspeção**, v. 19, 2, p. 134-144, 2014.

ASHBY, Michael. **Seleção de Materiais no Projeto Mecânico**. São Paulo: Elsevier Editora Ltda., 2012. 696 p.

BLAU, P.J.; YAO, M.; QU, J.; WU, J. Use of multiple criteria to map the high temperature scuffing behavior of Co-based superalloys. **Wear** 267, p. 374-379, 2009.

BORGES, B., et al., Imperfections in Laser Cladding with Powder and Wire Fillers. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 2010. 50(1-4): p. 175-183.

DIAS, F. W. C. **Efeito da intensidade da corrente em revestimentos utilizando a liga Hastelloy X**. 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, UFRJ, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: [http://dippg.cefet-rj.br/ppemm/attachments/article/81/6\\_Felix%20Wiliam%20Cortes%20Dias.pdf](http://dippg.cefet-rj.br/ppemm/attachments/article/81/6_Felix%20Wiliam%20Cortes%20Dias.pdf). Acesso em: 28 jul. 2019.

EZUGWU, E.O.; WANG, Z.M.; MACHADO, A.R. The machinability of nickel-based alloys: a review. **Journal of Materials Processing Technology**, [s.l.], v. 86, n. 1-3, p.1-16, fev. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0924-0136\(98\)00314-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0924-0136(98)00314-8). Acesso em: 28 jul. 2019.

FERNANDES, F. et al. Effect of arc current on microstructure and wear characteristics of a Ni-based coating deposited by PTA on gray cast iron. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 205, n. 16, p.4094-4106, maio 2011. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.008>. Acesso em: 23 abr.2019.

FERNANDES, F.; CAVALEIRO, A.; LOUREIRO, A. Oxidation behavior of Ni-based coatings deposited by PTA on gray cast iron. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 207, p.196-203, ago. 2012. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.070>. Acesso em: 23 abr.2019.

GANESH, P. et al. Fracture behavior of laser-clad joint of Stellite 21 on AISI 316L stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, [s.l.], v. 527, n. 16-17, p.3748-3756, jun. 2010. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.03.017>. Acesso em: 23 abr.2019.

GONSALVES, S. H. **Estudo de propriedades tribo-mecânicas de superfícies de titânio modificadas por métodos físicos e químicos**. 2014. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, UEPG - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa - Pr, 2014.

GUO, C. et al. Effects of WC–Ni content on microstructure and wear resistance of laser cladding Ni-based alloys coating. **Surface and Coatings Technology**, Beijing - China, v. 206, p.2064-2071, 2012.

GUOQING, C. et al. Microstructure and wear properties of nickel-based surfacing deposited by plasma transferred arc welding. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 228, p.276-282, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.125>. Acesso em: 21 set. 2019.

HASSE, S. **Ductile cast iron: handbook for producers and appliers of casting**. Original in German. Schiele & Schön, Berlin, 1996.

HOU, Q.Y. et al. Effects of molybdenum on the microstructure and wear resistance of nickel-based hardfacing alloys investigated using Rietveld method. **Journal of Materials Processing Technology**, [s.l.], v. 209, n. 6, p.2767-2772, mar. 2009. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.06.025>. Acesso em: 12 jan. 2020.

KESAVAN, D.; KAMARAJ, M. Influence of aging treatment on microstructure, wear and corrosion behavior of a nickel base hardfaced coating. **Wear**, [s.l.], v. 272, n. 1, p.7-17, out. 2011. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2011.05.041>. Acesso em: 22 jan. 2019.

KOCH, S. et al. Mechanical, chemical and tribological properties of nickel-free high nitrogen steel X13CrMnMoN18-14-3 (1.4452). **Materialwissenschaft Und Werkstofftec**, Germany, v. 33, p.705-715, 2002.

KUSMOKO, ALAIN.; DUNNE, DRUCE.; LI, HUIJUN. Effect of Heat Input on Stellite 6 Coatings on a Medium Carbon Steel Substrate by Laser Cladding. **Materials Today: Proceedings**, [s.l.], v. 2, n. 4-5, p.1747-1754, 2015. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.01> Acesso em: 21 set. 2019.

LEWIS, G. K.; SCHLIENGER, E. Practical considerations and capabilities for laser assisted direct metal deposition. **Materials & Design**, Albuquerque e Los Alamos, p.417-423, 2000. Disponível em: [https://laseroflove.files.wordpress.com/2009/10/dmls\\_article4.pdf](https://laseroflove.files.wordpress.com/2009/10/dmls_article4.pdf). Acesso em: 19 nov. 2017.

LEYENS, C.; BRÜCKNER, F.; NOWOTNY, S. Innovations in Laser Cladding and Direct Metal Deposition. International Photonics and Optoelectronics Meetings, [s.l.], 2012. OSA. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1364/ltst.2012.mf2b.1>. Acesso em: 23 mai. 2018.

LIN, J.; HWANG, B. Coaxial laser cladding on an inclined substrate. **Materials & Design**, Taiwan, v. 31, p.571-578, 1999. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030399299001164> . Acesso em: 19 nov. 2017.

LUDOVICO, A. D.; ANGELASTRO, A.; CAMPANELLI, S. L. Experimental Analysis of the Direct Laser Metal Deposition Process. *New Trends in Technologies: Devices, Computer, Communication and Industrial Systems*, Bari - Itália, p.253-273, 2010.

MOOSA, A.A.; KADHIM, M. J.; SUBHI, A. D. Dilution Effect during Laser Cladding of Inconel 617 with Ni-Al Powders. *Modern Applied Science*, [s.l.], v. 5, n. 1, p.49-55, 19 jan. 2011. Canadian Center of Science and Education. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5539/mas.v5n1p50>. Acesso em: 21 out. 2019.

MUNEKATA, R. M. **Soldagem em lâminas finas de Hastelloy C-276 por laser pulsado Nd:YAG**. 2011. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Unesp, Ilha Solteira – Sp, 2011.

NOWOTNY, S. et al. Laser Beam Build-Up Welding: Precision in Repair, Surface Cladding, and Direct 3D Metal Deposition. *Journal of Thermal Spray Technology*, [s.l.], v. 16, n. 3, p.344-348, 24 abr. 2007. Springer Nature. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-007-9028-5>. Acesso em: 20 fev 2018.

NOWOTNY, S.; SCHAREK, S.; SCHMIDT, A. Advanced laser technology applied to cladding and buildup. *Welding Journal*. New York, p. 48-51. maio 2007

OLIVEIRA, P. S. **Investigação sobre a difusividade térmica na junção metal/cerâmica AISI 304L/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>**. 2017. 58 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2017.

PENN, W. Laser cladding basics. *Welding Journal*. New York, p. 46-49. fev. 2008

PRZYBYLOWICZ, J.; KUSINSKI, J. Laser Cladding and erosive wear of Co-Mo-Cr-Si coatings. *Surface and Coatings Technology*, vol. 125, p. 13-18, 2000.

REIS, M. et al. Revestimentos de cobre em aço inoxidável 304L por laser cladding. *Revista de Metalurgia*, [s.l.], v. 34, n. 2, p.154-161, 30 abr. 1998. Departamento de Publicaciones del CSIC. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.1998.v34.i2.680>. Acesso em: 11 abr 2018.

SCHEID, A.; OLIVEIRA, A. S. C. M. Analysis of PTA hardfacing with CoCrWC and CoCrMoSi alloys. *Soldagem & Inspeção*, [s.l.], v. 18, n. 4, p.322-328, dez. 2013. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-92242013000400004>. Acesso em: 12 jan 2020.

SCHNEIDER, M. Laser Cladding with Powder - **Effect of Some Machining Parameters on Clad Properties**. 1998. Tese (Doutorado) - Universidade de Twente, Holanda, 1998.

SEXTON, L. et al. Laser cladding of aerospace materials. *Journal of Materials Processing Technology*, [s.l.], v. 122, n. 1, p.63-68, mar. 2002. Elsevier BV. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0924-0136\(01\)01121-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0924-0136(01)01121-9). Acesso em: 24 set. 2017.

SOARES, P. A. C. M. **Desenvolvimento do Processo de Laser Cladding com Metais para Fabrico Aditivo**. 2014. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Demm, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2014. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/90794/2/31961.pdf>. Acesso em: 02 nov. 2017.

SOUTO, H. I. M. **Laser Cladding: Sua aplicação à deposição de revestimentos em lâminas de destroçadores de madeira.** 2013. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Demm, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2013. Disponível em: <https://repositorio.aberto.up.pt/bitstream/10216/69069/2/26963.pdf>. Acesso em: 01 nov. 2017

SULLIVAN, C. P.; DONACHIE Jr, M. J.; MORRAL, F. R. **Cobalt based superalloys-1970.** Centre D'information du cobalt, Brussels, 1970.

TOKTAS, G; TAYANÇ, M; TOKTAS, A. Effect of matrix structure on the impact properties of an alloyed ductile iron. **Materials Characterization**, [s.l.], v. 57, n. 4-5, p.290-299, dez. 2006. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2006.02.008>. Acesso em: 14 fev. 2019.

TORRES, J. M. S. P. **Melhoramento e Automatização de um Sistema de Revestimento com Laser.** 2015. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2015.