



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LUIS HENRIQUE RODRIGUES APOLINARIO

**EFEITO DO NbC EM REVESTIMENTOS DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENITICO  
DEPOSITADOS POR LASER CLADDING**

Recife

2021

LUIS HENRIQUE RODRIGUES APOLINARIO

**EFEITO DO NbC EM REVESTIMENTOS DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENITICO  
DEPOSITADOS POR LASER CLADDING**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos.

Recife

2021

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

A643e Apolinario, Luis Henrique Rodrigues.  
Efeito do NbC em revestimentos de aço inoxidável austenítico depositados por laser cladding / Luis Henrique Rodrigues Apolinario.  
- 2021.  
160 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.  
CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2021.  
Inclui Referências.

1. Engenharia mecânica. 2. Revestimento. 3. *Laser cladding*.  
4. Pó compósito 316L/NbC. I. Santos, Tiago Felipe de Abreu (Orientador). II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.) BCTG/2021-96

LUIS HENRIQUE RODRIGUES APOLINARIO

**EFEITO DO NbC EM REVESTIMENTOS DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENITICO  
DEPOSITADOS POR LASER CLADDING**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Aprovada em: 26/01/2021.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Ricardo Arthur Sanguinetti Ferreira (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Stephen Liu (Examinador Externo)  
Colorado School of Mines

Dedico este trabalho à minha família, aos meus pais, Gilvane e Roberto que sempre me incentivaram a estudar e a me dedicar a fazer a vontade de Deus, assim como a minha namorada Izabella e aos meus irmãos Paulo e Roberto Filho.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por me permitir chegar até aqui.

Ao meu Orientador Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos por todo o apoio inestimável para a realização desse trabalho.

Ao Dr. André de Albuquerque Vicente e ao Dr. Edwar Andrés Torres López pelas contribuições para a realização deste trabalho.

A minha família, em especial minha mãe, por me apoiarem e acreditarem em mim.

A todos do grupo de pesquisa de tecnologia e metalurgia da soldagem e união de materiais (SOLDAMAT), que contribuíram para a realização desse trabalho.

A todos os técnicos do departamento de engenharia mecânica, DEMEC, que contribuíram direta ou indiretamente na realização desse trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Mecânica (PPGEM) - UFPE e ao Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC), pelo fornecimento do espaço físico.

À CAPES, CNPq e FACEPE pelo apoio financeiro.

À Petrobras, ANP – FINEP por meio do, Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimentos de materiais (INTM).

A empresa SIMISA e CBMM pela parceria.

A todos que, mesmo não sendo nominalmente citados, contribuíram de alguma forma com a realização desse trabalho.

“Em tudo que fizerdes ponde a vossa alma, como para o Senhor e não para homens, sabendo que o Senhor vos recompensará como a seus herdeiros”

Cl 3, 23 – 24

## RESUMO

Muitos componentes da indústria estão sujeitos a condições severas durante o serviço, como desgaste abrasivo, esforços mecânicos e corrosão. Frequentemente é possível encontrar aplicações com combinações de duas ou mais destas condições citadas. Neste contexto, a aplicação de um revestimento que apresente desempenho superior ao material de base pode ser recomendável. No presente estudo foram realizadas deposições pela técnica de deposição a laser (*laser cladding*) com o objetivo de obter cordões a partir de pós compósitos. Para tanto, foi utilizado o aço inoxidável AISI 316L como material de matriz e o carbeto de nióbio (NbC) como agente de reforço e ambos foram adicionados na forma de pó pela técnica de alimentação coaxial do material de adição. A partir da análise dos materiais de adição como recebido, constatou-se a necessidade da realização de separação granulométrica, mais precisamente a classificação do carbeto de nióbio (NbC), de forma a adequar a sua distribuição granulométrica de acordo às recomendações do fabricante do sistema de alimentação do pó. Os dois materiais foram misturados e alimentados por um alimentador de pó para obtenção dos cordões a partir dos materiais em pó. Os depósitos foram obtidos com as variações dos parâmetros de potência e velocidade de escaneamento do laser, mantendo-se os demais parâmetros constantes. Ademais, tais variações nos parâmetros foram aplicados para concentração, em peso, de NbC na matriz de 316L na proporção de 10/90% e 30/70%, respectivamente. Nos cordões depositados foram avaliados os seguintes aspectos: diluição, características macro e microestrutural e as características mecânicas através do ensaio de microdureza das deposições. Em todos os cordões foram encontradas porosidades, frequentemente observadas próximas às interfaces 316L/NbC. Tal fato foi relacionado principalmente à baixa molhabilidade do material cerâmico na presença da matriz líquida durante o processamento, sendo observado os menores volumes de poros porcentagens maiores de NbC (30%) adicionados à matriz. Do ponto de vista microestrutural, foi constatado evidências de uma parcial dissolução do NbC no 316L devido ao ciclo térmico sofrido pelo material. Foi observado que a presença do Nb e C dissolvidos na matriz (316L) favoreceram recombinação destes por meio de uma transformação eutética ou formando pacotes de NbC sem, contudo, formar outros carbonetos, a dependente da quantidade de material de reforço adicionado. Tais elementos

também favoreceram o aumento no grau de super resfriamento constitucional que, por sua vez, gerou a formação preferencial da subestrutura de solidificação dendrita colunar. Não foram observados aumentos significativos de microdureza nos cordões com 10% de carbeto de nióbio em comparação aos resultados encontrado na literatura para deposições com apenas 316L. No entanto, nos depósitos com 30% de NbC foram observados aumentos significativos nos valores de microdurezas, destacando-se o cordão com maiores potências e velocidades de escaneamento, com média de microdureza superior a 650 Hv<sub>0,5/15</sub>.

Palavras-chave: revestimento; *laser cladding*; pó composto 316L/NbC.

## ABSTRACT

Many industry components are subject to severe conditions during service, such as abrasive wear, mechanical stresses and corrosion. It is often possible to find applications with combinations of two or more of these conditions previously mentioned. In this context, the application of a coating that performs better than the material to be coated may be recommended. This study aims to present the results of laser cladding depositions using two materials in order to obtain beads from composite powders. The stainless steel AISI 316L was used as a matrix and the niobium carbide (NbC) was applied as a reinforcing material, both were added in powder form by the coaxial addition material's technique. From the previous analysis of the as received materials, it was required to perform a sifting, more precisely a NbC classification, to adequate its particle size distribution as recommended by the manufacturer of the powder feeding system. Due to the availability of only one simple type powder feeder, it was necessary to pre-mix the two materials, before the deposition, to obtain the composite bead. The deposits were obtained by varying the power parameters and laser scanning speed, with other parameters kept constant. Such variation in the parameters were also applied to a concentration of NbC in the 316L matrix of 10/90 and 30/70%, respectively. The beads were evaluated according to dilution, macrostructural and microstructural characteristics and mechanical performance was evaluated by hardness test. Porosities were found in all beads, always observed near the 316L / NbC interfaces. This fact was mainly related to the low wettability of the ceramic material in the presence of the liquid matrix during the deposition, so that the pore volumes were observed to be smaller for higher NbC percentages (30%). From the microstructural point of view, a partial dissolution of NbC in the 316L matrix was observed due to the thermal cycle suffered by the composite during the application (cladding process). It was observed that the presence of Nb and C dissolved in the matrix (316L) favored their recombination through a eutectic transformation or forming NbC packages without, however, forming other carbides, depending on the amount of reinforcement (cladding) material added. Such elements probably favored the increase in the degree of constitutional supercooling, which, on the other hand, generated the preferential formation of the columnar dendrite solidification substructure. No significant increases in microhardness were observed in the beads produced with 10% niobium

carbide compared to the results found in the literature for depositions with 316L only. However, in deposits with 30% of NbC, significant increases in microhardness values were observed, highlighting the bead with higher powers and scanning speeds, with average microhardness greater than 650 Hv<sub>0,5/15</sub>.

Keywords: coating; laser cladding; composite powder 316L/NbC.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração de deposição por soldagem utilizando o processo GMAW.....	25
Figura 2 - Ilustração de deposição por aspensão térmica.....	26
Figura 3 - Imagem ilustrativa do processo cladding a laser.....	28
Figura 4 - Ilustração das técnicas de alimentação coaxial (à esquerda), alimentação não axial (à direita), ambos por injeção do pó.....	30
Figura 5 - Ilustração da seção transversal do cordão e do cálculo da diluição geométrica.....	34
Figura 6 - Diagrama de Schaeffler.....	36
Figura 7 - Diagrama de DeJong.....	37
Figura 8 - Diagrama WRC-1992.....	38
Figura 9 - Gráfico Velocidade de frente de solidificação versus $C_{req}/Ni_{eq}$ , no qual é possível prever o tipo de solidificação nos aços inoxidáveis a partir do $C_{req}/Ni_{eq}$ e velocidade de frente de solidificação.....	39
Figura 10 - Diagrama de Ellingham-Richardson para carbetos.....	43
Figura 11 - Fluxograma do procedimento experimental adotado no presente trabalho.....	44
Figura 12 - Equipamento Mastersizer 2000 - MALVERN INSTRUMENTS U.K.....	47
Figura 13 - Misturador em V acoplado a um torno mecânico.....	49
Figura 14 - Detalhe do misturador em V acoplado ao torno mecânico.....	49
Figura 15 - Equipamento Laser TruDisk 6002.....	50
Figura 16 - Sistema alimentador de pó (Powder Feeder) .....	51
Figura 17 - Cabeçote e sistema de movimentação.....	52
Figura 18 - Cortadeira semi-automática.....	56
Figura 19 - a) Secção transversal da amostra de cordões simples embutida; b) Imagem representativa do comprimento dos cordões depositados.....	58
Figura 20 - a) Secção transversal da amostra de revestimento embutida; b) Imagem da vista superior do revestimento depositado com os parâmetros do depósito $9u_{30}$ . .....	59
Figura 21 - Lixadeira/modelo Aropol VV da AROTEC.....	60
Figura 22 - a) Estereoscópio e b) microscópio óptico utilizados.....	61
Figura 23 - Microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado. ....	62

Figura 24 Ilustração da posição das três séries de indentações, cujo distâncias entre as mesmas foram de 0,3 mm e distâncias lateral de 0,5 mm entre as séries.....	63
Figura 25 - Ilustração da posição do mapa de microdureza realizado, cujo distâncias entre as indentações foi 0,25 mm.....	63
Figura 26 - Morfologia esférica do pó do aço AISI 316L utilizado como material de matriz. Imagem obtida por Microscopia eletrônica de varredura, modo elétrons secundários.....	65
Figura 27 - Distribuição normal granulométrica do aço inoxidável 316L.....	66
Figura 28 - Morfologia cuboidal do pó do NbC utilizado como material de reforço. Imagem (MEV), elétrons retroespalhados.....	67
Figura 29 - Análise de mapa de EDS do NbC em pó utilizado como material de reforço. Imagens (MEV), elétrons retroespalhados.....	68
Figura 30 - Análise de DRX realizada no NbC em pó. Picos relacionados ao NbC (Magenta) e ao FeO (Azul) podem ser visualizados abaixo.....	69
Figura 31 - a) NbC produzido pelo método convencional; b) Carbetto de nióbio produzido pelo processo de termo redução e posterior lixiviação.....	70
Figura 32 - Análise de tamanho de partícula (ATP) do NbC como recebido.....	71
Figura 33 - Análise do NbC após o peneiramento a seco, onde é possível observar a presença de uma certa quantidade de particulado fino. Imagem (MEV). Elétrons Retroespalhados.....	73
Figura 34 - Análise do tamanho de partícula (ATP) do NbC após o peneirado a seco. ....	74
Figura 35 - Análise do NbC após o peneiramento a úmido, onde é possível observar presença pequena quantidade de particulado fino. Imagem (MEV). Elétrons Retroespalhados.....	75
Figura 36 - Análise do tamanho de partícula (ATP) do NbC após o processo de classificação realizado pela técnica a úmida.....	75
Figura 37 - Comparativo da Análise de tamanho de partícula (ATP) do NbC peneirado por via seca e úmida. ....	77
Figura 38 - Imagem dos cordões com falta de fusão e excesso de reforço; concentração de 10% NbC.....	79
Figura 39 - Seção transversal dos cordões com potências de a) 2,4 e b) 2,6 kW, ambos com velocidade de escaneamento de 10 mm/s; Concentração de 10% NbC peneirado a seco. Ataque Nital 5 %. Imagem MO. ....	79

Figura 40 - Depósitos 14s (a), 15s (b) e 16s (c) com potência de 2,8 kW e velocidades de 15, 20 e 25 mm/s, respectivamente. Ataque Nital 5 %. Imagem MO. .....	80
Figura 41 - Gráfico comparativo dos valores de diluição para as potências (2,4; 2,6 e 2,8 kW) e velocidades (15, 20 e 25 mm/s). Concentração de 10% NbC peneirado a seco.....	81
Figura 42 - Gráfico comparativo dos valores de diluição para as potências (2,4; 2,6 e 2,8 kW) e velocidades (15, 20 e 25 mm/s). Concentração de 10% NbC peneirado a úmido.....	83
Figura 43 - a) Macrografia da deposição com Potência 2,8 kW e Velocidade de 15 mm/s peneiramento a seco; b) e c) detalhes das regiões destacadas na macrografia (a). Ataque Ácido oxálico 10%. Imagem MO.....	86
Figura 44 - a) Deposição produzida com potência de 2,4 KW e velocidade de 15 mm/s com 10% NbC peneirado a úmido; b) Imagem ilustrativa desta deposição, onde é possível observar a distribuição dos carbeto não dissolvidos completamente; c) Ilustração da porosidade do deposito (a) próxima a região de topo do cordão. Amostra polida. Imagem MO. ....	89
Figura 45 - Análise de EDS de mapa, confirmando a presença de NbC não dissolvidos na matriz. Imagem (MEV), elétrons retroespalhados.....	89
Figura 46 - Gráfico da variação da porosidade com a espessura e fluido de atomização empregado.....	91
Figura 47 - a) Deposição produzida com potência de 2,4 KW e velocidade de 25 mm/s com 10% NbC peneirado a úmido; b) e c) Imagens representativas de regiões desta deposição, onde é possível observar a distribuição dos carbeto não dissolvidos completamente, assim como, as porosidades localizadas nas regiões adjacentes a esses carbeto. Amostra na condição polida. Imagem MO.....	93
Figura 48 - Ilustração esquemática da formação de porosidade pelo arraste de gases pelo material de reforço cerâmico.....	93
Figura 49 - Observa-se a presença de particulado na superfície do deposito 16u <sub>10</sub> com 10% NbC. Ataque químico Ácido oxálico 10%. Imagem MO.....	94
Figura 50 - a) Macrografia da deposição 15s <sub>10</sub> ; b) Ilustração do fluxo de metal líquido da poça de fusão para essa deposição devido as forças de Marangoni.....	96

Figura 51 - Constata-se diferenças, a) na deposição com potência de 2,8 kW e velocidade de 25 mm/s, das dimensões dos carbeto dissolvidos parcialmente b) na região de topo e na c) e d) regiões próximas a interface cordão/metal de base.....	97
Figura 52 - Valores de diluição para as potências (2,4; 2,6 e 2,8 kW) e velocidades (15, 20 e 25 mm/s). Concentração de 30% NbC peneirado a úmido.....	99
Figura 53 - Gráfico de barras comparativo da diluição média para os diferentes tipos de processamento e concentração do NbC.....	100
Figura 54 - Comparativo de distribuição granulométrica do 316 x NbC peneirado a seco x NbC peneirado a úmido.....	102
Figura 55 - Gráfico de barras comparativo do incremento ou decréscimo dos valores de diluição em relação aos valores de base para as 3 condições analisadas no presente trabalho. Este valor de base sendo a taxa de diluição de cada condição com os parâmetros de 2,4 kW e velocidade de 25 mm/s.....	104
Figura 56 - a) Deposição produzida com potência de 2,4 KW e velocidade de 15 mm/s com 30% NbC peneirado a úmido; b) Imagem ilustrativa desta deposição, onde é possível observar a distribuição dos carbetos não dissolvidos completamente; c) Ilustração da porosidade do deposito (a) na região de interface cordão/metal base. Ataque Ácido oxálico 10%. Imagem MO.....	105
Figura 57 - a) Deposição produzida com potência de 2,4 KW e velocidade de 20 mm/s com 30% NbC peneirado a úmido; b) e c) Imagens representativas de regiões desta deposição, onde é possível observar as porosidades localizadas nas regiões adjacentes aos carbetos. Amostra na condição polida. Imagem MO.....	106
Figura 58 - a) Deposição realizada com potência 2,4 kW e velocidade de 20 mm/s, com 10% de NbC peneirado a úmido; b) e c) Imagens representativas de regiões desta deposição, onde é possível observar as porosidades localizadas nas regiões adjacentes aos carbetos. Amostra na condição polida. Imagem MO.....	107
Figura 59 - Ilustração tratamento de imagem para cálculo de porosidade do deposito 16s <sub>10</sub> , cuja porosidade correspondente foi de 4,7%. Ataque ácido oxálico.....	108
Figura 60 - Gráfico ilustrando a porosidade média e o respectivo desvio padrão dos depósitos com potência de 2,8 kW e velocidade de 25 mm/s, variando as condições de peneiramento e concentração do NbC.....	110
Figura 61 - Diagrama de Schaeffler com o resultado da microestrutura do substrato (azul), o metal de adição (vermelho) e zonas misturas com faixas de diluição (i) entre 6% e 27% (magenta); (ii) entre 32% e 50% (verde).....	111

Figura 62 - Gráfico Velocidade de frente de solidificação <i>versus</i> $C_{req}/Ni_{eq}$ . A previsão dos tipos solidificação esperados (magenta e vermelho) para a faixas de $C_{req}/Ni_{eq}$ referentes as diluições (i) e (ii) (azul), e com a velocidade de frente de solidificação (verde) .....	112
Figura 63 - Deposição 3u <sub>10</sub> . Região próxima a interface cordão/metal base indicando a presença da subestrutura de solidificação dendrita colunar. Ataque ácido oxálico 10%. Imagem MO.....	113
Figura 64 - Deposição 2u <sub>10</sub> ; região próxima ao topo do depósito, indicando a presença da subestrutura de solidificação celular e dendrita colunar. Ataque ácido oxálico. Imagem MO.....	113
Figura 65 - Deposição 15s <sub>10</sub> ; região próxima ao topo do depósito, indicando a presença da subestrutura de solidificação dendrita colunar. Ataque ácido oxálico. Imagem MO.....	114
Figura 66 - a) Efeito da composição química e o parâmetro de solidificação (G/R) no típico de solidificação com a provável intervalo para as condições analisadas do presente trabalho (em vermelho); b) e c) microestruturas representativas das subestruturas nos cordões indicadas em a). Ataque água régia. Elétrons secundários (SE) .....	115
Figura 67 - Deposição de cordões com material de adição AISI 316L depositados pela técnica laser cladding, a qual observa-se a transição colunar-equiaxial (CET). .....	116
Figura 68 - Deposição 16u <sub>10</sub> , onde é possível observar diferentes regiões representativas deste cordão, de modo a não ser constatado a presença de estrutura de solidificação equiaxiais na matriz; Ataque água régia. Elétrons secundários (SE) .....	117
Figura 69 - Análise de DRX realizada na região de topo do depósito 16 com NbC peneirado a úmido (16u <sub>10</sub> ). Picos relacionados a fase austenítica (vermelho), NbC (Magenta) e Ferrita (Azul) podem ser visualizados abaixo.....	118
Figura 70 - Análises pontuais de EDS para uma região dentro da célula (Espectro 4) e no contorno da célula (Espectro 5). Imagem MEV, elétrons secundários.....	120
Figura 71 - a) Deposição 16u <sub>10</sub> na região próxima a interface cordão/metal (MEV); b) Região específica da imagem da Figura 66a; c) Figura 66b destacando as fases Ferrita (Vermelho□, Austenita (Azul□ e o NbC advindo de uma transformação eutética (Amarelo). Ataque água régia. Imagem MEV, elétrons secundários.....	123

Figura 72 - Deposição 10 com 10% NbC peneirado a úmido (10u <sub>10</sub> ); Análise de EDS de mapa. Ataque água régia. Imagem MEV, elétrons espalhados.....	124
Figura 73 - Deposição 10u <sub>10</sub> , indicando a presença das fases Ferrita (□□□ Austenita (□□□e do NbC formado por reação eutética□□Imagem MEV, sinal elétrons secundários.....	125
Figura 74 - Região central da deposição 4 com 30 % de NbC, ilustrando a presença uma fase destacada na matriz e o NbC supersaturado dispersos na matriz de 316L. Imagem MEV, sinal elétrons secundários.....	127
Figura 75 - Mapa de EDS na região central da deposição 9 com 30 % de NbC. Imagem MEV, sinal elétrons secundários.....	128
Figura 76 - Detalhe do NbC eutético e do equiaxial da deposição 4 com 30 % NbC. Imagem MEV, sinal elétrons secundários.....	129
Figura 77 - Possíveis vias de crescimento para o NbC destaque na matriz propostas por Cao et al (2016) .....	130
Figura 78 - Região A com maior presença de NbC equiaxial em comparação a região B; deposito 5 com 30% NbC. Ataque água régia. Imagem MEV, elétrons secundários.....	131
Figura 79 - Ilustração da variação do carbeto equiaxial e o eutético no mesmo cordão; deposito 5u <sub>30</sub> . Ataque água régia. Imagem MEV, sinal elétrons secundários. ....	132
Figura 80: Variação do carbeto equiaxial e o eutético para cordões com variação da potência de 2,6 (a) a 2,8 (b) kW com os demais parâmetros mantidos constantes; Deposição 4 (a) e 7 (b). Ataque água régia. Imagem MEV, elétrons secundários. ....	133
Figura 81: Ilustra a variação do carbeto roseta e o eutético para com variação da velocidade de 15 (a) a 25 (b) mm/s com os demais parâmetros mantidos constantes cordões; Deposição 7u <sub>30</sub> (a) e 9u <sub>30</sub> (b); c) e d) imagens tratadas para melhor comparativo dos carbetos eutéticos (fase clara) das regiões a) e b), respectivamente. Ataque água régia. Imagem MEV, sinal elétrons secundários....	134
Figura 82: Ilustra a variação do carbeto roseta e o eutético para com variação da velocidade de 15 (a) a 25 (b) mm/s com os demais parâmetros mantidos constantes cordões; Deposição 7u <sub>30</sub> (a) e 9u <sub>30</sub> (b); c) e d) imagens tratadas para melhor comparativo dos carbetos em forma de rosetas (em vermelho) das regiões a) e b), respectivamente. Ataque água régia. Imagem MEV, sinal elétrons secundários....	135

Figura 83: Mapa de microdureza da deposição 10 com 10% NbC peneirado a úmido (10u <sub>10</sub> ) .....	137
Figura 84: Perfis de dureza para depósitos para os cordões com 10 e 30 % de material de reforço e parâmetros idênticos; Potência 2400 W e Velocidade de 20 mm/s.....	140
Figura 85: Comparativo do perfil de dureza com variação da potência com velocidade fixa em 15 mm/s; Deposições 1, 4 e 7.....	141
Figura 86: Comparativo perfil de dureza com variação da velocidade de escaneamento; Deposições 7, 8 e 9 com 30% NbC.....	142
Figura 87: Macroestrutura de corte transversal do revestimento com aumento de a) 10x e b) 20 x.....	144

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do substrato. ....	45
Tabela 2 - Composição química 316L.....	45
Tabela 3 - Distribuição granulométrica 316L.....	45
Tabela 4 - Composição química NbC – LC 550.....	46
Tabela 5 - Parâmetros do laser que permaneceram constantes.....	53
Tabela 6 - Parâmetros do laser para os depósitos com 10% de NbC.....	54
Tabela 7 - Parâmetros do laser para os depósitos com 30% de NbC.....	55
Tabela 8 - Valores de potências e velocidades com seu respectivo valor de diluição para 10% NbC peneirado a seco. ....	80
Tabela 9 - Valores de potências e velocidades com seu respectivo valor de diluição para 10% NbC peneirado a úmido. ....	82
Tabela 10 - Valores de potências e velocidades com seus respectivos valores de diluição para 30% NbC peneirado a úmido. ....	98
Tabela 11 - Vazão de pó para cada condição do pó com os parâmetros do sistema de alimentação constantes.....	101

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
1.1	OBJETIVO.....	22
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 24</b>	
2.1	PROCESSOS DE RESVESTIMENTO POR SOLDAGEM A ARCO ELÉTRICO.....	24
2.2	REVESTIMENTO À LASER.....	27
<b>2.2.1</b>	<b>Variáveis do processo.....</b>	<b>28</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Parâmetros do processo.....</b>	<b>30</b>
2.3	OS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS.....	32
2.4	METALURGIA DE REVESTIMENTO COM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO.....	33
<b>2.4.1</b>	<b>Características Macroestruturais.....</b>	<b>33</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Características Microestruturais.....</b>	<b>35</b>
2.5	REVESTIMENTOS DE COMPÓSITOS MATRIZ-METAL.....	39
<b>2.5.1</b>	<b>Revestimento de aço inoxidável reforçado com carbetos.....</b>	<b>41</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>44</b>
3.1	MATERIAL DO SUBSTRATO.....	45
3.2	MATERIAIS DE ADIÇÃO.....	45
<b>3.2.1</b>	<b>Material da matriz.....</b>	<b>45</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Material do reforço.....</b>	<b>46</b>
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS.....	46
3.4	PROCESSO DE MISTURA DOS PÓS.....	47
3.5	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA A REALIZAÇÃO DAS DEPOSIÇÕES.....	50
3.6	PARÂMETROS EXPERIMENTAIS.....	53
3.7	PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA.....	55
3.8	CARACTERIZAÇÃO MACROESTRUTURAL.....	60
3.9	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	61
3.10	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	62
3.11	ENSAIO DE MICRODUREZA.....	62
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>64</b>

4.1	ANÁLISE DOS MATERIAIS COMO RECEBIDO.....	64
4.1.1	<b>Aço inoxidável AISI 316L.....</b>	<b>64</b>
4.1.2	<b>Carbeto de nióbio.....</b>	<b>66</b>
4.2	ANÁLISE DO NBC APÓS O PENEIRAMENTO.....	72
4.2.1	<b>Peneirado a seco.....</b>	<b>72</b>
4.2.2	<b>Peneirado por via úmida.....</b>	<b>74</b>
4.3	ANÁLISE MACROESTRUTURAL DOS CORDÕES.....	77
4.3.1	<b>Análise de diluição dos cordões com 10% NbC.....</b>	<b>77</b>
4.3.2	<b>Distribuição do material de reforço nos cordões com 10% NbC.....</b>	<b>85</b>
4.3.3	<b>Análise de diluição dos cordões com 30% NbC.....</b>	<b>97</b>
4.3.4	<b>Diluição dos cordões para diferentes concentrações de NbC, peneirados a seco e a úmido.....</b>	<b>99</b>
4.3.5	<b>Distribuição do material de reforço nos cordões com 30% NbC.....</b>	<b>104</b>
4.3.6	<b>Análise comparativa da porosidade dos cordões.....</b>	<b>107</b>
4.4	ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS CORDÕES.....	110
4.4.1	<b>Previsão do tipo solidificação para a matriz AISI 316L.....</b>	<b>110</b>
4.4.2	<b>Microestrutura dos cordões com 10% NbC.....</b>	<b>112</b>
4.4.3	<b>Microestrutura dos cordões com 30% NbC.....</b>	<b>126</b>
4.5	ANÁLISE DE MICRODUREZA.....	136
4.6	REVESTIMENTO COM CONDIÇÕES OTIMIZADAS.....	142
5	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>145</b>
6	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>147</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>148</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Muitos componentes de máquinas e equipamentos da indústria estão sujeitos a condições severas que podem ser devido a esforços mecânicos, ambientes corrosivos, desgaste abrasivos e diversos outros meios, incluindo combinações entre as condições citadas. Ademais, tais componentes devem apresentar tempo de vida compatível com sua aplicação (VILAR, 1999; PADTURE, GELL e JORDAN, 2002). Neste contexto, a aplicação de um só material que atenda a todas as exigências pode não ser viável ou, até mesmo, possível.

Para tal circunstância, a aplicação de um revestimento que apresente desempenho superior ao material a ser revestido pode ser recomendável. Revestimentos são películas interpostas entre substrato e o meio, possibilitando o aumento da resistência à corrosão, resistência ao desgaste, barreira para o processo difusão, resistência ao calor ou a combinação destas propriedades ao material de base. Sendo assim, o objetivo é a deposição de um material com propriedades superficiais superiores ou com um conjunto de propriedades sobre o substrato, que possibilite o aumento da vida útil do material a ser revestido (TOYSERKANI, KHAJEPOUR e CORBIN, 2005).

Dentre os processos de revestimento aplicados, podem ser citados: por laminação, por explosão, arco elétrico, aspersão térmica e laser. A seleção da técnica mais adequada vai depender de vários fatores, como: geometria da superfície, tipo de material de base e de revestimento, nível de adesão requerido, entre outros (COWAN e HOLTZMAN, 1963; RUCKDESCHEL, 1974; TOYSERKANI, KHAJEPOUR e CORBIN, 2005). Contudo, cada técnica possui suas vantagens e limitações, sendo a aplicação o fator preponderante para a seleção adequada da técnica a utilizar.

Neste contexto, a técnica de revestimento a laser (laser cladding) dispõe de vantagens que favorecem sua aplicação, como: baixa porosidade, mínima diluição, baixa distorção do metal de base, pequena zona termicamente afetada pelo calor e melhora da qualidade dos revestimentos (LAWRENCE e POU, 2010; STEEN e MAZUMDER, 2010; TOYSERKANI, KHAJEPOUR e CORBIN, 2005).

Os revestimentos compósitos têm emergido como um método viável, no qual a resistência ao desgaste, desejado em muitos componentes de equipamentos na indústria de óleo e gás, química e petroquímica, por exemplo, pode ser melhorada

sem perda excessiva de tenacidade devido as propriedades do material da matriz (DEUIS, YELLUP e SUBRAMANIAN, 1998; JIANG e KOVACEVIC, 2007; DUTTA MAJUMDAR, KUMAR e LI, 2009; MAJUMDAR e LI, 2009) e, ainda assim, selecionar revestimentos com alta resistência à corrosão. Para tal, com relação as propriedades dos materiais de matriz e reforço dos revestimentos, tem-se, de modo geral, que: a matriz apresenta características de maior tenacidade e o reforço, maiores valores de dureza e resistência mecânica (NURMINEN, NÄKKI e VUORISTO, 2009; HAGHSHENAS, 2016).

Com relação ao material da matriz, ligas à base de níquel, alumínio e ferro podem ser reforçadas com material que apresente propriedades mecânicas superiores (PÉREZ *et al.*, 2012; ANANDKUMAR, ALMEIDA e VILAR, 2012; CAO *et al.*, 2015).

Nesta conjuntura, é possível a aplicação do aço inoxidável austenítico como material de matriz e como substrato para os revestimentos compósitos. Deste modo, com a aplicação de material de reforço cerâmico em matriz de aço inoxidável austenítico, por exemplo, combina-se a boa resistência à corrosão do aço inoxidável com as boas propriedades de resistência ao desgaste do material de reforço (TASSIN *et al.*, 1996; DUTTA MAJUMDAR, KUMAR e LI, 2009; MAJUMDAR e LI, 2009; BETTS, MORDIKE e GRECH, 2010).

Diante do exposto o presente trabalho tem como finalidade produzir, avaliar e estudar a metalurgia de cordões depositado pela técnica de deposição a laser com pó compósito de matriz de aço inoxidável AISI 316L, reforçado com carbetto de nióbio (NbC) sobre substrato de ASTM A36, de modo a correlacionar a diluição geométrica e as características microestruturais dos cordões com os parâmetros do processo e as diferentes concentrações de materiais de reforço/matriz utilizadas.

## 1.1 OBJETIVO

Produzir, analisar e caracterizar depósitos por laser cladding, utilizando pós-compósitos de aço inoxidável austenítico com diferentes concentrações de 10% e 30% NbC como material de reforço, e correlacionar as características macroestruturais e microestruturais dos cordões compósitos produzidos, variando-se a potência, velocidade de escaneamento, concentração do material de reforço na

matriz, bem como estudar o efeito da distribuição granulométrica do reforço a seco e a úmido, mantendo os demais parâmetros constantes.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Produzir deposições por Laser Cladding variando os parâmetros de processo, tais como, potência e velocidade de escaneamento para diferentes adições de NbC e suas técnicas de classificação granulométrica (a seco/úmido) em uma matriz de aço inoxidável austenítico;
- b) Analisar a influência da potência e da velocidade do feixe de laser sobre os aspectos macroestruturais dos depósitos para 10% e 30% concentrações do material de reforço (NbC) utilizadas;
- c) Caracterizar microestruturalmente por meio de Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das deposições para avaliação dos modos de solidificação e microestrutura final dos depósitos de aço inoxidável austenítico com adições de 10% e 30% NbC;
- d) Avaliar perfil de microdureza das deposições para as condições e concentrações do reforço e dos diferentes parâmetros do processo laser cladding utilizados;
- e) Correlacionar os resultados de parâmetros de deposição a laser, microestrutura, microdureza dos cordões com a metalurgia da soldagem.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PROCESSOS DE RESVESTIMENTO POR SOLDAGEM A ARCO ELÉTRICO

Muitos componentes estruturais da indústria de óleo e gás (MAJUMDAR e LI, 2009), por exemplo, necessitam ser confiáveis mecanicamente e possuir tempo de vida compatível com sua aplicação (VILAR, 1999). Simultaneamente, tais componentes podem estar sujeitos a condições severas durante o serviço, tais como desgaste abrasivo, corrosão, esforços mecânicos (TAMANNA, CROUCH e NAHER, 2019; JEYAPRAKASH, YANG e SIVASANKARAN, 2020), ciclos térmicos bruscos e diversos outros meios que levam à deterioração de tais materiais. Por isso, a aplicação de um único material para atender a todos esses requisitos muitas vezes não é factível. Desta maneira, a aplicação de um revestimento que apresente desempenho superior ao material a ser revestido pode ser recomendável, de modo que o composto tenha propriedades que não poderiam ser atingidas apenas utilizando o material de base (TOYSERKANI, KHAJEPOUR e CORBIN, 2005; JEYAPRAKASH, YANG e SIVASANKARAN, 2020). A aplicação deste tipo camada sobreposta possibilita a diminuição dos custos decorrente da perda de material por corrosão, oxidação, desgaste e outros meios de deterioração superficial (VILAR, 1999).

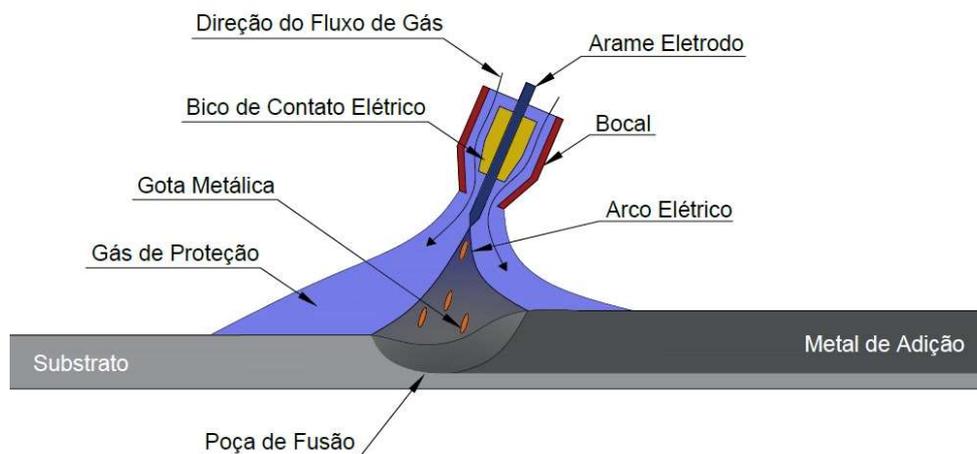
O processo de revestimento consiste na aplicação de uma camada fina de material sobre a superfície de um substrato. Tal procedimento, por envolver considerável aporte térmico, altera as propriedades superficiais do material a ser revestido e da interface revestimento/substrato (BAX *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020). Por esse motivo, é importante seu estudo para melhor entendimento e aplicação.

Sexton *et al.* (2002), Dubourg *et al.* (2005) e Zhu *et al.* (2017) mostraram em seus trabalhos que a geometria da superfície, nível de adesão, tipo de material de base e de revestimento (na forma de pó ou arame, por exemplo) possuem relação estreita com a qualidade das camadas produzidas e, juntamente com a técnica utilizada e custo do equipamento (TOYSERKANI, KHAJEPOUR e CORBIN, 2005), influenciam diretamente na seleção da técnica mais adequada para a aplicação. Dentre os processos de revestimento mais amplamente utilizados, podem-se destacar: arco elétrico, aspersão térmica e a laser.

Nos revestimentos a arco elétrico é estabelecido um arco entre o eletrodo (consumível ou não) e a peça, geralmente na presença de um gás de proteção, fluxo ou revestimento do eletrodo. Existem vários processos clássicos a arco elétrico que podem ser utilizados para aplicação de revestimento, como: gas tungsten arc welding (GTAW), plasma transferred arc (PTA), gas metal arc welding (GMAW) e submerged arc welding (SAW) (SANTOS, 2015; GOMES, 2016). De modo geral, as técnicas empregadas conservam algumas semelhanças, alterando-se algumas características como o uso ou não de fluxo, metal de adição na forma de pó ou arame ou se o eletrodo é consumível ou não. Para o caso do eletrodo não consumível, como é o caso do processo GTAW, o material de revestimento deve ser adicionado de forma independente na forma de vareta ou bobina (MARQUES, MODENESI e BRACARENSE, 2009), se for o caso. A Figura 1 ilustra a técnica de revestimento por soldagem a arco, mais especificamente utilizando o processo GMAW.

Com relação as vantagens dos revestimentos por soldagem a arco elétrico, destacam-se: possibilidade de uma ligação metalúrgica entre o substrato e o revestimento em um volume maior de material, investimento em equipamento relativamente baixo, altas taxas de deposição, baixa porosidade e boa resistência mecânica, dependendo dos parâmetros e do processo utilizados (SANTOS, 2015; GOMES, 2016).

Figura 1 - Ilustração de deposição por soldagem utilizando o processo GMAW



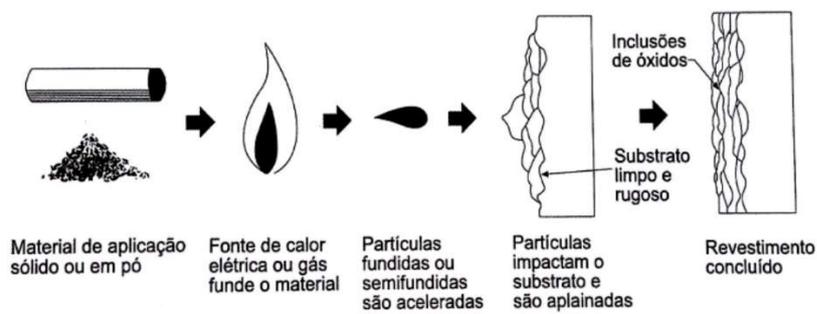
Fonte: O Autor (2021).

No tocante às desvantagens, podem ser citadas: alta taxa de diluição (dependendo da geometria da peça e dos parâmetros), alto aporte de calor na peça

(pode causar distorção, vindo a necessitar de procedimentos adicionais como os tratamentos térmicos pré ou pós-soldagem), alta tensão residual, evaporação de elementos de liga voláteis e/ou endurecimento superficial de alguns materiais.

A aspersão térmica é o grupo de processos nos quais materiais metálicos e não-metálicos são depositados sobre um substrato em uma condição fundida ou semifundida (Figura 2). Neste processo, o revestimento é formado pela deposição de camadas de partículas sucessivas que se achatam e solidificam, resultando numa estrutura lamelar ou lenticular (HERMANEK, 2001; GOMES, 2016; DA SILVA, 2017).

Figura 2 - Ilustração de deposição por aspersão térmica



Fonte: Lima; Trevisan (2002).

Os materiais de adição, que podem estar na forma de pó ou arame, são aquecidos, eventualmente fundem totalmente ou parcialmente, e acelerados por um gás com altas temperaturas e velocidades (FAUCHAIS, HEBERLEIN e BOULOS, 2014). As quatro formas de fontes de calor mais comuns neste tipo de processo são aspersão por chama, ao arco elétrico, high velocity oxyfuel (HVOF) e plasma (LIMA e TREVISAN, 2002; FAUCHAIS, HEBERLEIN e BOULOS, 2014; GOMES, 2016; DA SILVA, 2017). O processo possui como característica a elevada tendência de formação de porosidade, bem como, a contaminação com oxigênio e nitrogênio e, como consequência, formação de nitretos e óxidos (HAMAN, LUCAS e CRAWMER, 1995; WANG *et al.*, 2011; CABRAL-MIRAMONTES *et al.*, 2014), bem como a possibilidade de obtenção de revestimentos com baixa resistência ao impacto (AHMED e HADFIELD, 2002; ROLINK *et al.*, 2014).

Por tais características já citadas, o processo possui baixo aporte de calor (ausência de zona termicamente afetada), permite que seja utilizado com uma vasta variedade de materiais (metais, cerâmicos e até plásticos), baixa taxa de diluição e é

relativamente simples e barato de se implementar (DA SILVA, 2017). Todavia, pela ligação entre revestimento e o substrato ser principalmente mecânica e não metalúrgica, pode levar a uma baixa resistência mecânica a carregamentos externos em função e à uma maior porosidade nos revestimentos produzidos por essa técnica em comparação as demais citadas (SANTOS, 2015), além de baixos valores de tensão residual (CLYNE e GILL, 1996; MATEJICEK e SAMPATH, 2001), comparativamente a processo a arco elétrico (KONG e KOVACEVIC, 2010; NIKAM e JAIN, 2019).

## 2.2 REVESTIMENTO À LASER

O laser é um oscilador ótico, no qual a oscilação da radiação é amplificada pelo processo de emissão estimulada (LAWRENCE e POU, 2010), cujos feixes estão colimados, em fase, com mesma amplitude e de modo monocromático (DUTTA MAJUMDAR e MANNA, 2003; STEEN e MAZUMDER, 2010), podendo está na forma contínua ou pulsada. Esse feixe em contato com a superfície de um material opaco gera a absorção da radiação pelos elétrons das primeiras camadas eletrônicas, possibilitando o aumento da temperatura e posterior fusão localizadas (MAZUMDER *et al.*, 1996; DOS SANTOS, 2018). O laser possui uma alta gama de possibilidades para aplicação na indústria, podendo ser utilizado para vários fins, como corte, soldagem, revestimento, ablação, por exemplo.

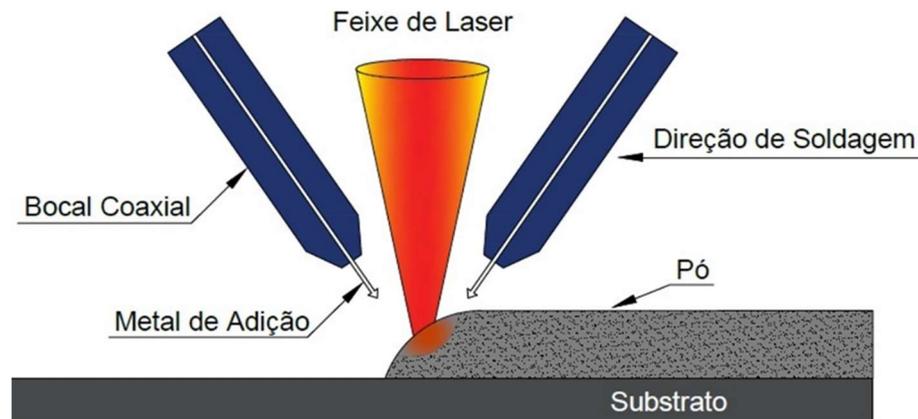
Comparado a outras técnicas de deposição, como o revestimento a arco elétrico e aspersão térmica, o processo de deposição a laser (*Laser Cladding*) oferece vantagens que favorece sua aplicação como: baixa porosidade, mínima diluição, baixa distorção do metal de base, pequena zona termicamente afetada pelo calor e melhora da qualidade dos revestimentos (TOYSERKANI, KHAJEPOUR e CORBIN, 2005; LAWRENCE e POU, 2010; STEEN e MAZUMDER, 2010). Essas características se devem, principalmente, a alta densidade de energia do feixe do laser (MAZUMDER *et al.*, 1996; CONTIN, 2014). A Figura 3 mostra um esquema do processo.

Apesar das vantagens descritas acima, a aplicação da tecnologia laser cladding possui como principais limitações o alto custo de equipamento (em relação aos demais processos), associada a uma baixa taxa de deposição (LAWRENCE e POU, 2010; STEEN e MAZUMDER, 2010), podendo seu custo chegar a algumas

centenas de milhares de euros (KNELL, 2019). Vale destacar que este custo é mitigado para um volume de produção alto, como seria o caso da indústria automobilística (PARK *et al.*, 2002; RIBOLLA, DAMOULIS e BATALHA, 2005) em aplicações de soldagem e corte. Ressalta-se que quando se fala em aplicação de laser para corte, por exemplo, a tecnologia tem um menor grau de complexidade, impactando em um menor custo.

O equipamento que é utilizado no processo pode ser dividido em três partes: o sistema de geração do feixe do laser, o sistema de alimentação do metal de adição (seja ele para o material em pó ou arame, por exemplo) e o sistema de posicionamento (robô ou mesa CNC, por exemplo). Adicionado a estas partes estão o sistema de resfriamento e o sistema de controle (TOYSERKANI, KHAJEPOUR e CORBIN, 2005).

Figura 3: Imagem ilustrativa do processo *cladding* a laser.



Fonte: O Autor (2021).

### 2.2.1 Variáveis do processo

O material de adição pode estar na forma de pó, arame, pasta ou folha (MAZUMDER *et al.*, 1996; VILAR, 1999; TOYSERKANI, KHAJEPOUR e CORBIN, 2005; LAWRENCE e POU, 2010), sendo pó e arame as mais utilizadas. Borges *et al.* (2010) compararam deposições realizadas com o material na forma de pó e de arame e concluíram que a taxa de deposição é mais alta para as deposições que utilizaram metal na forma de pó. Isso se deve ao fato da menor quantidade de energia do laser utilizada para fusão por unidade volume do metal de adição em forma de pó, em comparação ao metal de adição na forma de arame, provavelmente

relacionado a maior energia superficial e a menor condutividade térmica com o material, este na forma de pó.

Ainda segundo Borges *et al.* (2010), as deposições produzidas como metal de adição na forma de pó apresentaram formas mais regulares em comparação as deposições que utilizaram metal adicionado na forma de arame, por este último ser mais sensíveis a variações na taxa de alimentação e no posicionamento em relação ao feixe de laser e do substrato do que quando é utilizado o metal na forma de pó.

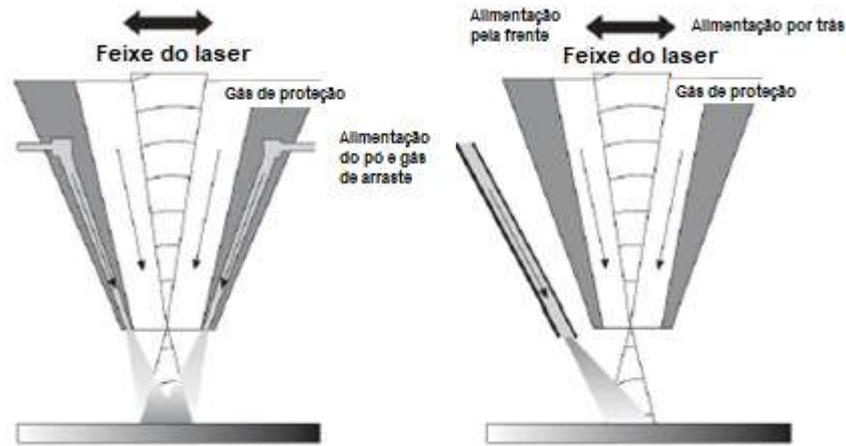
Em compensação, os revestimentos produzidos com o pó como metal de adição demonstraram maior porosidade do que aqueles produzidos com arame devido à absorção de gás na superfície que se decompõe a altas temperaturas, o que também pode-se associar a maior energia superficial que favorece a uma maior interação química com a atmosfera circundante. Além disso, o arame metálico apresenta o menor custo e o menor desperdício no processo laser *cladding*, quando comparado ao mesmo material na forma de pó (TOYSERKANI, KHAJEPOUR e CORBIN, 2005).

Além dos fatores citados acima, a forma na qual o material de revestimento deve estar também depende do tipo de técnica de deposição que será utilizada. Segundo Toyserkani, Khajepour e Corbin (2005) e Villar (1999), o processo *Laser Cladding* possui duas técnicas: a) Um passo e b) Dois passos.

Na técnica de dois passos, o metal de adição é pré-depositado sobre o material de substrato e apenas posteriormente ocorre a varredura superfície com o feixe do laser. Já na técnica de um passo o material de adição é alimentado simultaneamente ao processo de varredura do feixe do laser (TOYSERKANI, KHAJEPOUR e CORBIN, 2005). Na técnica de um passo, o material pode ser adicionado de forma coaxial ao feixe ou não coaxial, conforme a Figura 4. Todavia, independente da técnica utilizada, a proteção gasosa da poça de fusão é garantida por um gás que é injetado de forma axial ao feixe do laser durante processo.

A adição do material de revestimento em pó de forma coaxial apresenta vantagens com relação a alimentação não coaxial. Pois, como afirmado por Vetter, Engel e Fontaine (1994) e Schneider (1998), no processo de revestimento a laser com alimentação do pó de forma lateral, as partículas não são uniformemente aquecidas, o que pode favorecer a fusão incompleta do material em forma de pó.

Figura 4: Ilustração das técnicas de alimentação coaxial (à esquerda), alimentação não axial (à direita), ambos por injeção do pó.



Fonte: Adaptado de Lawrence *et al.* (2010).

### 2.2.2 Parâmetros do processo

No âmbito da tecnologia de revestimento a laser, é possível observar muitas variáveis associadas ao processo. Dentre estas podem-se destacar: potência e velocidade de escaneamento do feixe de laser, distância focal, diâmetro do feixe, densidade de potência, vazão do gás proteção e gás de arraste, fluxo de metal de adição, comprimento de onda, TEM (Modo Transversal Eletromagnético) e ângulo de incidência (VILAR, 1999).

Goodarzi, Perkkarinen e Salminen (2015) mostram, em seu estudo, no qual foi utilizado um design de experimento (DOE), que a potência, velocidade de escaneamento do laser e o fluxo de metal de adição apresentam maior facilidade de serem modificadas e gerarem, assim, maior influência nas características dos depósitos finais.

A Potência, que é energia gerada pelo laser por unidade de tempo, é um parâmetro que exerce influência direta na densidade de energia por área (Fluência). A Fluência, que é influenciada pela velocidade de escaneamento de varredura do laser (Equação 1), pode ser definida como a densidade de energia transferida pelo feixe do laser no ponto focal, expressa um dos aspectos mais singulares do processamento a laser: a alta densidade de energia do feixe, responsável por várias das vantagens associadas aos processos que utilizam o laser como fonte de calor (TOYSERKANI, KHAJEPOUR e CORBIN, 2005; JOHN, 2012). Logo, a Potência é a

principal responsável, juntamente com a velocidade de escaneamento e distância focal, pela regulação para fusão do substrato e metal de adição (SANTOS, 2015). Neste contexto, a otimização dos parâmetros citados acima garante a homogeneidade do cordão e a baixa diluição, com observado nos trabalhos realizados por Desale *et al.* (2009) e El-Batahgy e Abdel-Monem (1997).

$$E_a = \frac{P}{v \times D} \quad (J/mm^2) \quad (1)$$

- $E_a$ : Fluência;
- P: Potência;
- v: Velocidade de escaneamento do laser;
- D: Diâmetro do feixe no ponto focal.

A quantidade de energia absorvida pela superfície de um material causará aumento de temperatura nesta região, mas a magnitude e a extensão desse crescimento dependerão fortemente das propriedades térmicas do substrato e das características da distribuição de energia do feixe do laser e do tempo de interação metal/fonte de calor (WAYNANT *et al.*, 1965; LEVINE, READY e BERNAL G., 1967; DULEY, 1976). Suder e Williams (2012) definem o tempo de interação como o tempo, em que um determinado ponto na peça é exposta ao feixe de laser, enquanto o feixe está se movendo a uma velocidade constante. No trabalho realizado por Mathew *et al.* (1999) é possível observar que o tempo de interação é influenciado pelo: modo de transferência de energia do laser (contínuo ou pulsado), características da onda pulsada (caso seja utilizada) e pela velocidade de escaneamento do laser.

A velocidade de escaneamento dos processos que utilizam o laser como fonte calor é na maioria das aplicações superior, em comparação a outros processos como a arco elétrico, por exemplo. Sendo que, com a utilização do laser com onda contínua, o tempo de interação pode ser calculado através da Equação 2 (SILVEIRA, 2012; SANTOS, 2015). Esta variável juntamente com a densidade de potência do laser possuem grande influência na fusão e, possível, vaporização dos materiais utilizados, ou seja influenciam na quantidade de energia transferida para o substrato e na geometria do revestimento final (STEEN e MAZUMDER, 2010).

$$\tau = \frac{D}{v} \quad (s) \quad (2)$$

- $\tau$ : Tempo de interação;
- D: Diâmetro do feixe no ponto focal;
- v: Velocidade de escaneamento do laser.

Em relação ao fluxo de pó do metal de adição, o aumento desta variável acarreta o acréscimo da energia total utilizada para a fusão do material de adição e, conseqüentemente, diminui-se a parcela utilizada para fundir o metal de base, com os demais parâmetros mantidos constantes. Deste modo, há o aumento da área de reforço e diminuição da diluição. No entanto, para certos valores de fluxo de metal de adição, mantendo-se os demais parâmetros constantes, não há quantidade de energia suficiente para fundir a quantidade de material adicionado, nem muito menos garantir a ligação metalúrgica entre o revestimento e o metal base (VILAR, 1999).

### 2.3 OS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Os aços inoxidáveis são aços de alta liga baseadas nos sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni, sendo necessário possuir, pelo menos, 10,5% em peso de cromo (Cr) para serem considerados inoxidáveis. No entanto, geralmente este aço contém em sua composição química cerca de 12 a 27% de cromo, 1 a 2% de manganês (Mn) e uma certa quantidade de níquel (Ni), que varia de acordo com o tipo de aço inoxidável (LIPPOLD e KOTECKI, 2005). Por causa da sua boa resistência à corrosão e à oxidação, os aços inoxidáveis são amplamente utilizados na indústria.

A quantidade mínima necessária de Cr se deve ao fato de, a partir dessa quantidade de cromo, essas ligas serem capazes de formar uma camada passiva de óxido que as protege do ambiente (LO, SHEK e LAI, 2009; SILVA e MEI, 2010), de modo que a passividade dos aços inoxidáveis depende: da composição química, das condições de oxidação do ambiente, da sensibilidade aos tipos de corrosão existentes, entre outros fatores.

Os aços inoxidáveis podem ser classificados basicamente como: Ferríticos, Martensíticos, Austeníticos, Duplex e endurecíveis por precipitação (PH).

Aços inoxidáveis austeníticos são os aços inoxidáveis mais amplamente utilizados na indústria, por isso são continuamente objetos de estudo. Essas ligas apresentam boa resistência à corrosão na maioria dos ambientes e em altas temperaturas, são paramagnéticos, são facilmente conformáveis e possuem alto grau de encruamento. Estes aços apresentam na sua composição química de 16 a 25% de Cr e 8 a 20% de Ni. A adição de níquel aumenta consideravelmente a resistência à corrosão e oxidação a altas temperaturas, de modo que, a restauração da camada passiva de um aço inoxidável ao Cr-Ni é muito mais rápida do que um aço somente ao cromo (KOLOTYRKIN, 1963; HORVATH e UHLIG, 1968).

Essas ligas possuem boas propriedades a baixas temperaturas, fato esse que explica sua aplicação em temperaturas criogênicas (MALLICK *et al.*, 2017; HAN *et al.*, 2018). Tais propriedades podem ser explicadas pela predominância da fase austenita, a qual apresenta estrutura cristalina FCC, possuindo como característica o comportamento dúctil, para uma grande faixa de temperatura, sob a ação de esforços mecânicos (DIETER, 1981; DAS e TARAFDER, 2009; LU *et al.*, 2021).

Por ter o níquel como um dos principais elementos em sua composição, apresenta custo mais elevado que os martensíticos e ferríticos. Apesar da grande variedade de aços inoxidáveis austeníticos existentes, a série 300 é a mais utilizada comercialmente. A maioria das ligas nessa série são baseadas no sistema 18Cr-8Ni (18% cromo e 8% de níquel), com a adição de outros elementos de liga ou modificações para fornecer propriedades únicas ou aprimoradas (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; CHIAVERINI, 2008; SILVA e MEI, 2010).

O aço 304, juntamente com o 304L, são os aços inoxidáveis austeníticos com o maior número de aplicações na indústria metalmeccânica. Já o 316, apesar de ser outra liga da série 18Cr-8Ni, se difere do 304 devido a adição de 2 a 3% de Mo que confere maior resistência à corrosão, principalmente por pites (TARASOV *et al.*, 2019; JAVIDI, HAGSHENAS e SHARIAT, 2020).

## 2.4 METALURGIA DE REVESTIMENTO COM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO

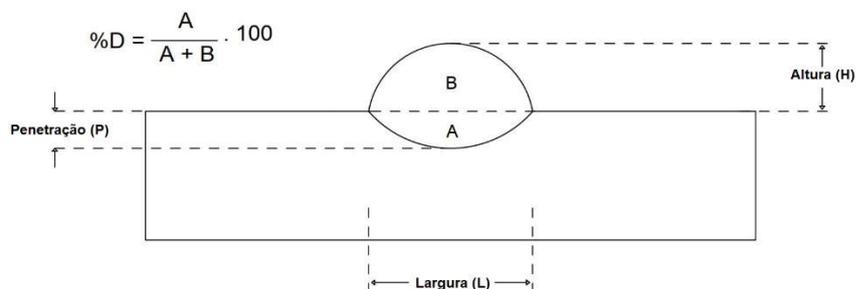
### 2.4.1 Características Macroestruturais

As variáveis do processo de deposição a laser influenciam diretamente nas características finais dos depósitos em termos de descontinuidades, aspecto macro e microestruturais, união metalúrgica, diluição e geometria (CHENG, LO e MAN, 2004).

Dentre os aspectos macroestruturais dos depósitos finais, pode ser destacado a diluição, que possui relação direta com a quantidade do material de base fundido. A fusão é essencial para favorecer uma boa união metalúrgica entre o substrato e o revestimento (GOODARZI, PEKKARINEN e SALMINEN, 2015). No entanto, a diluição deve ser controlada e mantida no valor mínimo possível de modo a garantir a união metalúrgica. Depósitos com altos valores de diluição podem degradar as propriedades mecânicas e/ou de corrosão do material de adição (LI e MA, 1997). Todavia, para revestimentos, estes valores mais altos de diluição podem ser mais adequados.

A taxa de diluição pode ser calculada a partir da análise da composição química ou através de medição da parcela diluída na seção transversal dos cordões, sendo esta última conhecida como diluição geométrica (MARQUES, MODENESI e BRACARENSE, 2009). A diluição geométrica, proposta por Estes e Turner (1964), é calculada pela razão entre a área da região diluída (A) e a área total do depósito (A+B). Este cálculo da diluição, apesar de simples, é amplamente empregado na literatura (OH *et al.*, 2000; FATHI *et al.*, 2006; BAUMGAERTNER FILHO e GONZALEZ, 2017; ALVAREZ *et al.*, 2018; FIGUEREDO, 2019; APOLINARIO *et al.*, 2019). A Figura 5 ilustra a o cálculo da diluição geométrica (%D), assim como a seção transversal de uma deposição.

Figura 5 - Ilustração da seção transversal do cordão e do cálculo da diluição geométrica



Fonte: Adaptado de Apolinario *et al.* (2019)

Em relação aos depósitos simples, Yoganandh et al (2013) afirmam que os depósitos devem ter valores de diluição variando entre 10% e 15% para garantir

união metalúrgica satisfatória entre o metal de adição e o substrato sem prejudicar as propriedades do revestimento. Enquanto Shahi e Pandey (2006) determinam um valor ótimo para a diluição em cordões simples de 20%. Por outro lado, nos trabalhos realizados por Oliveira, Ocelík e De Hosson (2005), Li e Ma (1997) e Cheng, Lo e Man (2004), os autores observam uma redução drástica na diluição de cordões na produção de revestimentos com sobreposições. Pajukoski *et al.* (2016) atesta que valores de diluição maiores (30% - 45%), aplicados a taxa de sobreposições entre 50 e 60%, acarretam em reduções da diluição de em torno de 10% para os cordões finais do revestimento. Por conseguinte, é possível afirmar que valores maiores de diluição para os cordões simples são mais adequados para a produção de revestimentos.

#### 2.4.2 Características Microestruturais

A microestrutura final dos aços inoxidáveis depende principalmente da taxa de resfriamento e da composição química do cordão. Essas ligas podem se solidificar tanto como austenita como fase primária, quanto ferrita como fase primária, mais especificamente: a solidificação A e AF estão associadas com a solidificação da austenita como fase primária; já a F e FA estão associadas com a solidificação da ferrita como fase primária (OLSON, 1985; LIPPOLD e KOTECKI, 2005; ABE e WATANABE, 2008; YU, ROMBOUTS e MAES, 2013).

A composição química citada está relacionada diretamente ao balanço entre os elementos formadores de austenita (elementos gamagêneos),  $Ni_{eq}$ , e os formadores de ferrita (elementos alfa-gêneos),  $Cr_{eq}$ . De acordo com a literatura, a fórmula para cálculo do  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  apresenta variações substanciais a depender do contexto na qual a soldagem ou o revestimento é aplicado (SCHAEFFLER, 1949; DELONG, 1956; SIEWERT, MCCOWAN e OLSON, 1988; KOTECKI e SIEWERT, 1992), com destaque para a fórmula proposta por Kotecki e Siewert (1992), referente ao diagrama WRC-1992, amplamente utilizada em processos com soldagem a arco convencional. Todavia, levando-se em conta o efeito da alta velocidades de resfriamentos dos processos a laser e da presença de quantidades consideráveis dos elementos silício (Si) e manganês (Mn), estes não incluídos na fórmula proposta por Kotecki e Siewert (1992), para o presente trabalho, foi adotada a fórmula

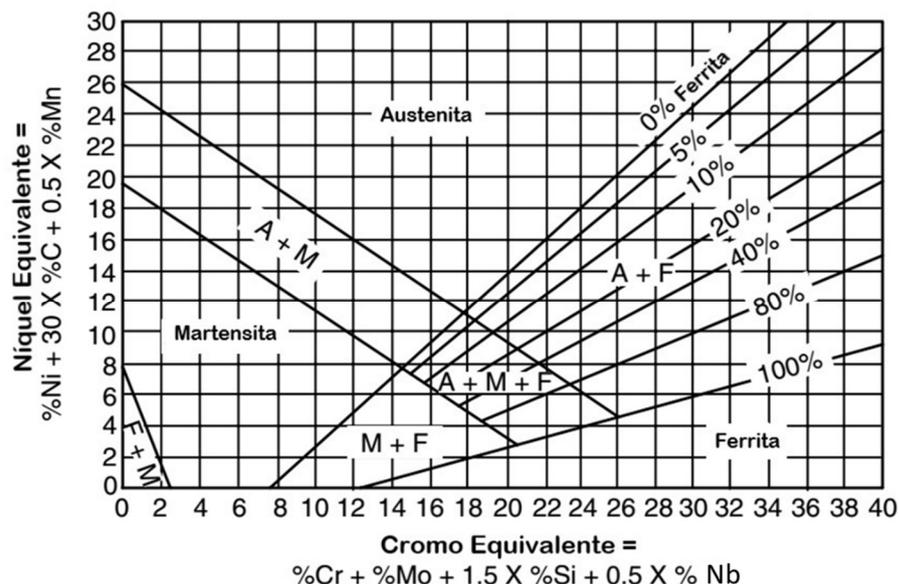
apresentada por Pacary, Molin e Lippold (1990) para o cálculo do  $Cr_{eq}$  (Equação 3) e  $Ni_{eq}$  (Equação 4).

$$Cr_{eq} = Cr + 1,37Mo + 1,5Si + 2Nb + 3Ti \quad \text{Equação 3}$$

$$Ni_{eq} = Ni + 0,81Mn + 22C + 14,2N + Cu \quad \text{Equação 4}$$

A previsão de fases, no equilíbrio, baseada no  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  é uma ferramenta útil proporcionada pelo diagrama de Schaeffler (Figura 6) permite prever os tipos de fases presentes nos aços inoxidáveis com base na composição química, ou seja, com base no  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  do material de adição e do material de base (SCHAEFFLER, 1949). Este diagrama não leva em consideração a taxa de resfriamento, nem é capaz de prever as fases primárias de solidificação, quando estas estruturas possuírem mais de uma fase, como é possível observar na região A + F da Figura 6. Ainda assim, este diagrama é de grande importância para o entendimento de fases formadas no equilíbrio e tem norteado trabalhos de solidificação de aços inoxidáveis por mais de 70 anos, além de servir de base para o desenvolvimento de diagramas mais complexos (GUIRALDENQ, HARDOUIN e DUPARC, 2017).

Figura 6 - Diagrama de Schaeffler.

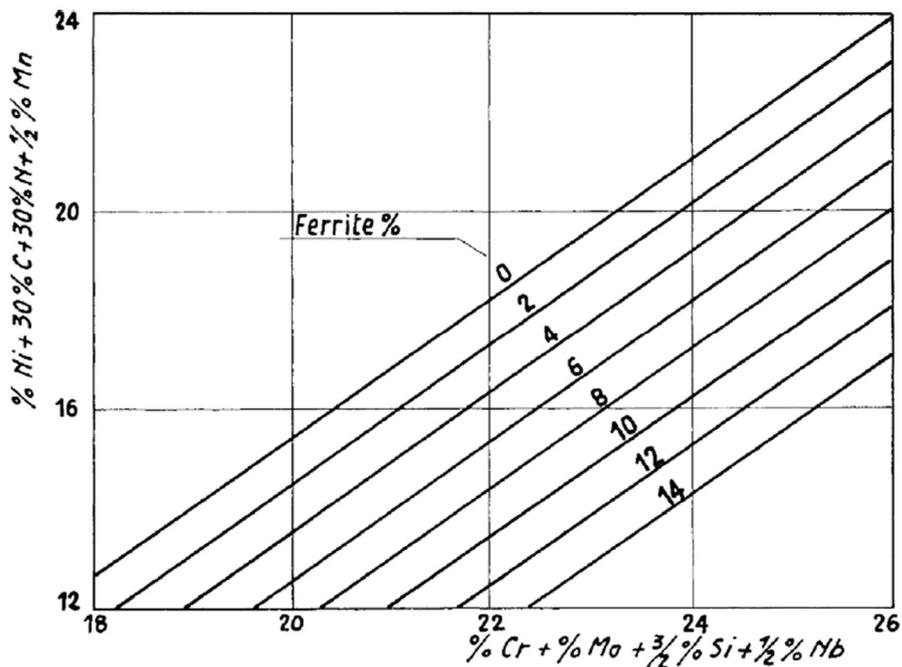


Fonte: Adaptado de Schaeffler (1949).

DeLong (1956) propôs um diagrama que tinha como foco a previsão das fases para aços inoxidáveis austeníticos da série 300 (Figura 7), mais

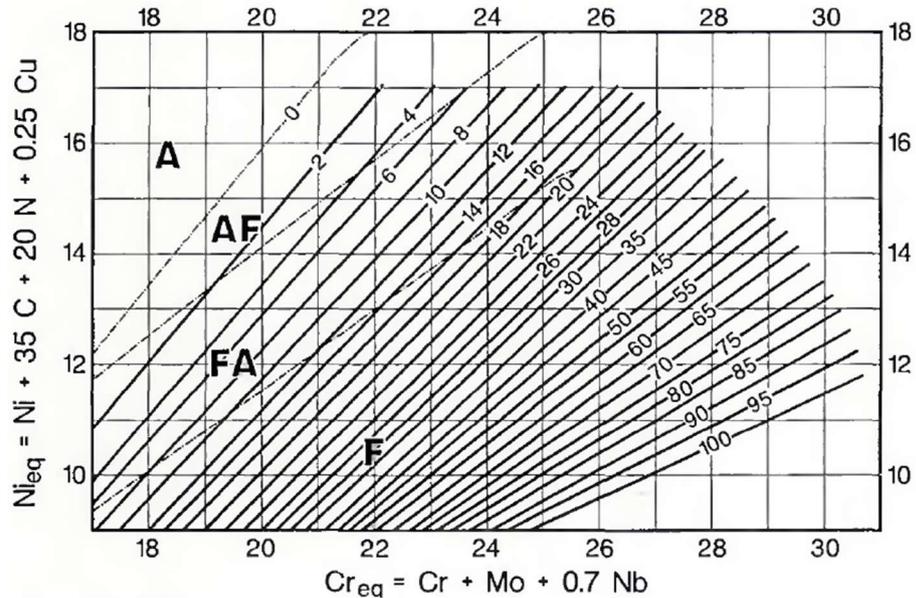
especificamente prever a quantidade de ferrita no campo bifásico (A + F). Já o diagrama WRC-1988, proposto por Siewert, McCowan e Olson (1988), e o WRC-1992 (Figura 8), apresentado por Kotecki e Siewert (1992), possibilitam não só prever a porcentagem de ferrita na região bifásica, como também prever o tipo de solidificação no campo bifásico: AF ou FA. Todavia, apesar da maior precisão na estimativa da quantidade de ferrita e tipo de solidificação nos aços inoxidáveis austenítico, estes diagramas mais recentes possuem faixa de  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  limitados a gama dos aços inoxidáveis da série 300. Logo, por ter sido utilizado materiais dissimilares no presente trabalho, o diagrama de Schaeffler (Figura 6) foi mais apropriado para descrever composições muito distantes entre si. Escolha essa também observada no trabalho desenvolvido por Martinez Hurtado, Francis e Stevens (2016), no qual os autores realizaram deposições de 316L sobre substrato de aço carbono pela técnica de deposição a laser.

Figura 7 - Diagrama de DeJong



Fonte: DeLong (1956)

Figura 8 - Diagrama WRC-1992

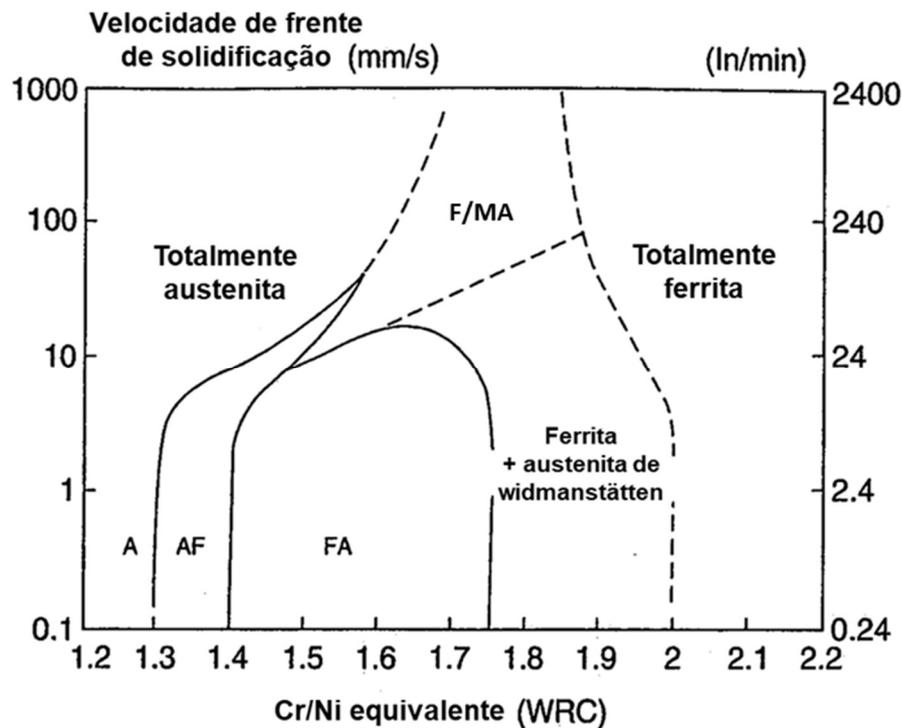


Fonte: Kotecki e Siewert (1992).

A estimativa da fase primária para os cordões de solda nos aços inoxidáveis austeníticos é de extrema importância, pois possibilita a prevenção de trincas a quentes, mais propensas a ocorrer em solidificações nas quais a austenita é a fase primária (LIPPOLD, 1994; LIPPOLD e KOTECKI, 2005; YU, ROMBOUTS e MAES, 2013).

David *et al.* (1987) descreveram a estreita dependência do tipo de solidificação presente nos aços inoxidáveis austeníticos, não só dependentes da composição química, mas também da taxa de solidificação. Os autores relatam que, para os aços inoxidáveis 304 e 316, o aumento na taxa de solidificação provoca uma diminuição da quantidade de ferrita na microestrutura, fato também observado por Elmer, Allen e Eagar (1989). Posteriormente, no estudo realizado por Lippold (1994), com a contribuição de outros trabalhos, foi desenvolvido o gráfico velocidade de frente de solidificação versus  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  (Figura 9), cujo propósito é prever o tipo de solidificação com base na velocidade da frente de solidificação e no  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  do material fundido, no qual as linhas tracejadas são estimativas, propostas pelo autor, de fronteiras de modos de solidificação. Com base no trabalho observado por Apolinario *et al.* (2019), é possível afirmar que o gráfico (Figura 9) possui considerável confiabilidade em relação ao previsto com observado na análise microestrutural.

Figura 9 - Gráfico Velocidade de frente de solidificação *versus*  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ , no qual é possível prever o tipo de solidificação nos aços inoxidáveis a partir do  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  e velocidade de frente de solidificação



Fonte: Adaptado de Lippold e Kotecki (2005).

## 2.5 REVESTIMENTOS DE COMPÓSITOS MATRIZ-METAL

A resistência ao desgaste, requerida em muitas aplicações, pode ser otimizado, através da aplicação de um revestimento composto, sem perda excessiva de tenacidade devido as propriedades do material de matriz e associado a elevada resistência à corrosão (DEUIS, YELLUP e SUBRAMANIAN, 1998; JIANG e KOVACEVIC, 2007). Para tanto, ligas a base de níquel (LI *et al.*, 2003; PÉREZ *et al.*, 2012), alumínio (ANANDKUMAR, ALMEIDA e VILAR, 2012; LI *et al.*, 2016) e ligas ferrosas (DUTTA MAJUMDAR *et al.*, 2008; CAO *et al.*, 2015) são comumente encontradas na literatura. Sendo as técnicas de aspensão térmica, *powder transfer arc* (PTA) e laser cladding comumente utilizadas para a fabricação desses revestimentos. De modo que, encontra-se principalmente alumínio reforçada com SiC (KOBASHI e CHOH, 1993; ROHATGI *et al.*, 1993), já para matrizes de níquel e ligas ferrosas é possível encontrar uma maior variedade de materiais de reforço utilizados: em especial óxidos e carbetos (BOLTON e GANT, 1997; XU *et al.*, 2014; REINERT *et al.*, 2015).

Um compósito é uma combinação do ponto de vista macroscópico, físico e/ou químico de dois materiais distintos com objetivo de associar suas propriedades. Estas propriedades dependem da proporção na qual os materiais são mesclados para formar um produto único: com características e propriedades intermediárias entre o material de matriz e de reforço. Normalmente a matriz possui característica de maior tenacidade que o material usado como reforço; já o reforço, geralmente, dispõe de uma maior rigidez (HULL e CLYNE, 1996; NURMINEN, NÄKKI e VUORISTO, 2009; HAGSHENAS, 2016).

Com relação a manufatura dos compósitos, são utilizadas as seguintes técnicas: *ex situ* e *in situ*. Essa classificação se deve a possibilidade de formação do material de reforço antes ou durante a manufatura do compósito. A técnica *ex situ* é a mais comumente aplicada, na qual a sinterização do material de reforço ocorre antes da manufatura do compósito. Já na técnica *in situ*, a sinterização dar-se-á durante a fabricação do compósito (CAO *et al.*, 2015; ONAL e GAVGALI, 2017).

É possível encontrar diferentes tipos de compósitos em variadas aplicações, podendo ser classificado de acordo com o tipo de material da matriz. Recentemente, foi observado um aumento no interesse pelos compósitos matriz-metal (CMM), sendo, em sua grande maioria, reforçado com materiais cerâmicos (HULL e CLYNE, 1996; NURMINEN, NÄKKI e VUORISTO, 2009). Do ponto de vista comercial, seu uso ainda é bastante restrito em comparação aos compósitos de matriz polimérica. No entanto, para a utilização em escala industrial, os compósito com matriz metálicas são os mais aplicados (MATTHEWS e RAWLINGS, 2014; HAGSHENAS, 2016).

Neste âmbito, vale salientar o aumento considerável no estudo dos aços inoxidáveis austeníticos como material de matriz na aplicação de revestimentos compósitos. Tal fato deve-se a boa resistência à corrosão aliada a baixa resistência ao desgaste abrasivo dessas ligas. Deste modo, é possível, pela adição de material de reforço cerâmico, com destaque especial para os carbetos, a combinação da boa resistência a corrosão do material matriz com boas propriedades de resistência ao desgaste do reforço (TASSIN *et al.*, 1996; DUTTA MAJUMDAR, KUMAR e LI, 2009; MAJUMDAR e LI, 2009; BETTS, MORDIKE e GRECH, 2010).

### 2.5.1 Revestimento de aço inoxidável reforçado com carbetos

Dentre os materiais de reforço utilizados, o carbetos é o material mais utilizado em uma ampla gama de materiais metálicos (MERTENS e LECOMTE-BECKERS, 2016). No entanto, sua aplicação como reforço numa matriz de aço inoxidável pode vir acompanhada pelo fenômeno da sensitização. O modelo de sensitização nos aços inoxidáveis, proposto inicialmente por Bain, Aborn e Rutherford (1933), é associado à precipitação de carboneto de cromo do tipo  $M_{23}C_6$  ao longo do contorno de grão, devido aos ciclos térmicos sofridos pelo material, subtraindo o metal protetivo, geralmente Cr da matriz, e diminuindo consideravelmente a resistência à corrosão (GENTIL, 2011). A sensitização é controlada pelo equilíbrio entre a termodinâmica de formação do carbetos e a cinética de difusão do cromo. De modo que a precipitação do carbetos é favorecida em temperaturas menores que 850 °C enquanto a difusão do cromo é favorecida para temperaturas maiores que 500 °C (BRUEMMER, CHARLOT e ATTERIDGE, 1988)

Este fenômeno pode ocorrer devido a dissolução parcial ou total do material de reforço (carbetos), fazendo com que haja o empobrecimento localizado da quantidade de cromo, devido à precipitação de  $Cr_{23}C_6$  da matriz comprometendo, assim, a resistência à corrosão da mesma e, conseqüentemente, do compósito. Isto pode ocorrer através da aplicação de revestimento pela técnica laser cladding de compósito de matriz de aço inoxidável reforçado com carboneto, como relatado na literatura (BETTS, MORDIKE e GRECH, 2010; MERTENS e LECOMTE-BECKERS, 2016).

Como discutido por alguns autores, como Dutta Majumdar, Kumar e Li (2009) e Ayers e Tucker (1980), a dissolução dos carbetos de reforço depende, tanto dos parâmetros do processo no qual estes estão submetidos, quanto das características físicas e químicas dos carbetos. Dutta Majumdar, Kumar e Li (2009), ao contrário do observado por trabalhos anteriores a este (CHENG, KWOK e MAN, 2001; MAJUMDAR e LI, 2009), verificaram que houve apenas uma dissolução parcial do reforço SiC na matriz de AISI 316L por deposição pela técnica laser cladding. Fato esse confirmado pelos autores através dos ensaios de desgaste, dureza e de difração de raios-X, que reportaram o aumento na resistência ao desgaste e na dureza, e a pequena quantidade observada de  $Cr_{23}C_6$  devido a parcial dissociação

dos SiC dispersos na matriz. A completa dissociação foi evitada, segundo os autores, pela diminuição do aporte térmico do processo de deposição a laser.

Por outro lado, Ayers e Tucker (1980) reportaram que o aumento da resistência ao desgaste está diretamente relacionado com a diminuição do tamanho das partículas de reforço (TiC). Este fato também pode favorecer uma parcial dissociação do TiC em relação a partículas maiores. Vale ressaltar que o TiC, ao contrário de outros carbetos, é caracterizado pela ótima estabilidade química na presença de ligas ferrosas fundidas (NURMINEN, NÄKKI e VUORISTO, 2009; MERTENS e LECOMTE-BECKERS, 2016).

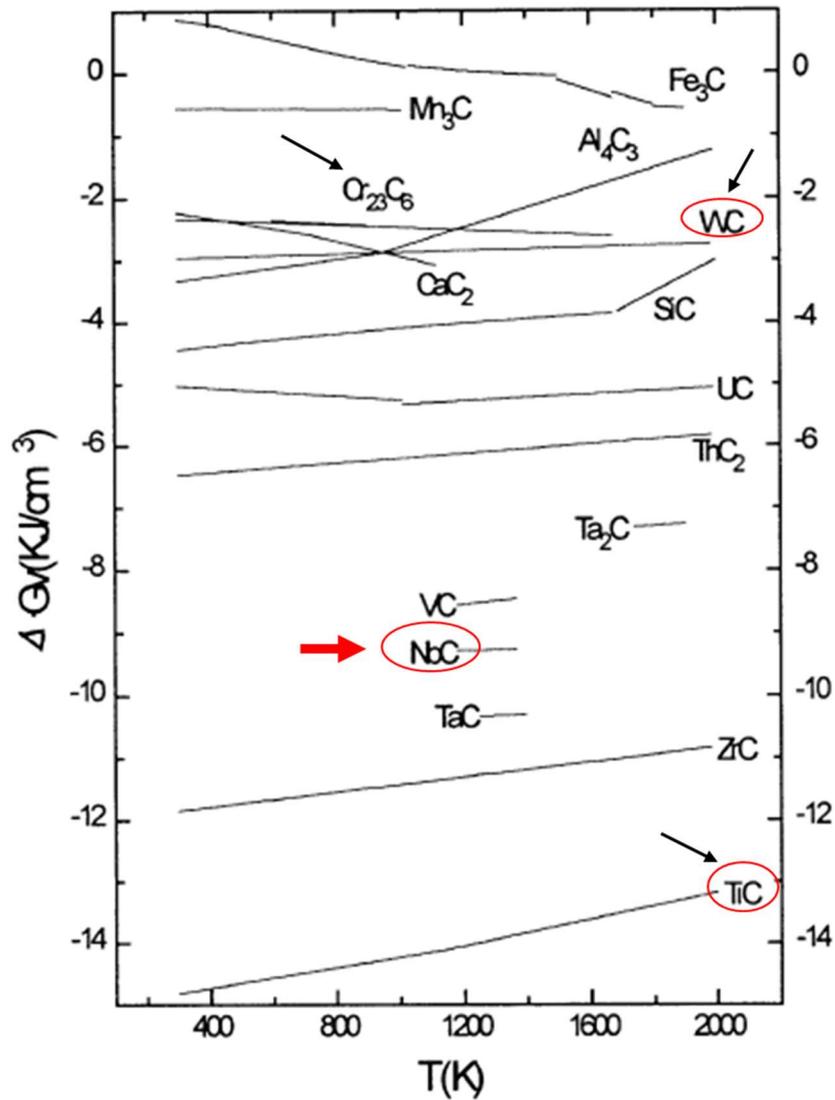
Apesar de ser, tradicionalmente, um dos materiais com melhor resistência ao desgaste (SHARMA e GUPTA, 2012), o carbeto de tungstênio (WC) apresenta característica similar ao SiC e oposta ao TiC, exibindo uma forte tendência a se dissociar em matriz ferrosa (CHENG, KWOK e MAN, 2001; NURMINEN, NÄKKI e VUORISTO, 2009; BETTS, MORDIKE e GRECH, 2010). Lo *et al* (2003), assim como Ayers e Tucker (1980), observaram que o tamanho da partícula tem forte influência na dissociação das partículas de reforço de carbeto de tungstênio. No entanto, pela maior tendência a dissociação do WC e pelo tamanho médio de partícula baixo (em torno de 1  $\mu\text{m}$ ), Lo *et al.* (2003) observaram a completa dissociação dos carbetos de tungstênio dispersos na matriz de AISI 316. Dissociação essa que favoreceu a precipitação de carbeto de cromo, presente inicialmente em solução na matriz, comprometendo a resistência à corrosão deste compósito, como já explicado anteriormente.

Ellingham (1944) propôs em um diagrama que relacionava a energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), de óxidos e sulfetos, com a temperatura que posteriormente, devido a modificações propostas por Richardson e Jeffes (1948), ficou conhecido como diagrama de Ellingham-Richardson. Já Shatynski (1979) apresentou este diagrama para diferentes compostos, entre estes, vários carbetos. A partir do diagrama de Ellingham-Richardson, do ponto de vista termodinâmico, pode-se afirmar que compostos com menores energias livres possuem maior estabilidade que composto com maior energia livre.

Devido ao WC possuir maior energia livre de Gibbs que o TiC (Figura 10), deste modo este último apresenta tendência de maior estabilidade, do ponto de vista termodinâmico, que o carbeto de tungstênio, fato este observado na literatura (AYERS e TUCKER, 1980; LOU *et al.*, 2003) na aplicação de carbetos como

material de reforço. Diante disso, é razoável supor, baseado no diagrama da Figura 10, que o carbeto utilizado como material de reforço do presente trabalho (NbC) deve apresentar características de estabilidade mais próximas do TiC do que do WC, por exemplo.

Figura 10 - Diagrama de Ellingham-Richardson para carbetos

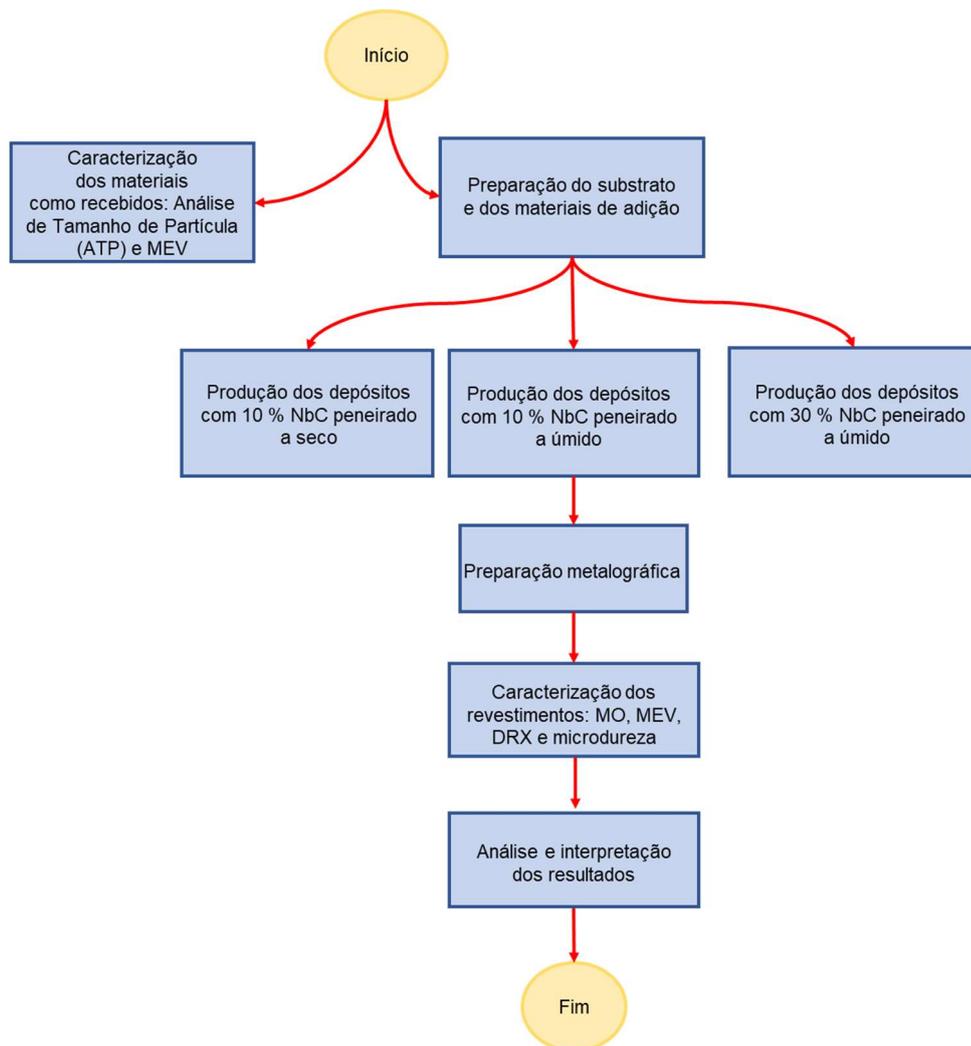


Fonte: Adaptado de He et al. (1997).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, foi apresentado o procedimento experimental adotado neste trabalho de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 11. Inicialmente, foi apresentada uma descrição dos consumíveis e dos equipamentos utilizados nas etapas de confecção dos corpos de prova soldados. A seguir, foram descritos os procedimentos utilizados para determinação dos parâmetros e execução dos revestimentos. Por último, foram descritos os métodos empregados para análise macro, microestrutural e mecânica.

Figura 11 - Fluxograma do procedimento experimental adotado no presente trabalho



Fonte: O Autor (2021).

### 3.1 MATERIAL DO SUBSTRATO

No aço carbono utilizado como material de substrato, recebido em forma de chapa, foi realizado análise da composição química pela técnica de Espectrometria por Emissão Óptica. O resultado da análise está descrito na Tabela 1. Esta composição química foi de extrema importância para o cálculo da previsão de solidificação para a matriz 316L.

Tabela 1 - Composição química do substrato

<b>Elemento</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>
<b>(%)</b>	0,19	0,01	0,73	0,027	0,01	0,02	0,037	Bal

Fonte: Adaptado de SIMISA (2020).

### 3.2 MATERIAIS DE ADIÇÃO

#### 3.2.1 Material da matriz

O aço inoxidável austenítico AISI 316L utilizado foi comprado da empresa Höganäs AB na forma de pó, com a composição química e distribuição granulométrica mostradas nas Tabela 2 e Tabela 3. De acordo com o certificado do material fornecido pela empresa, o pó foi produzido pela técnica de atomização a gás com argônio.

Tabela 2 - Composição química 316L

<b>Elemento</b>	<b>C</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>Mn</b>	<b>Cr</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>
<b>(%)</b>	0,014	2,5	12,6	1,5	16,9	0,7	Bal

Fonte: Adaptado de Höganäs (2019).

Tabela 3 - Distribuição granulométrica 316L

<b>Granulometria (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>-20</b>	<b>+20</b>	<b>+36</b>	<b>+45</b>	<b>+53</b>	<b>+63</b>	<b>+71</b>
<b>Volume (%)</b>	6,96	43,93	21,5	19,18	8,21	0,23	0

Fonte: Adaptado de Höganäs (2019).

### 3.2.2 Material do reforço

O carbeto de nióbio utilizado como material de reforço foi doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), com a composição química apresentada na Tabela 4, deste modo sendo constatada uma pureza teórica mínima de 84% de NbC. Em função da distribuição granulométrica larga dos pós foram realizados ensaios de distribuição e classificação de tamanho de partículas para ambos, agente de reforço e matriz.

Tabela 4 - Composição química NbC – LC 550

Elemento	C	O (máx)	Fe (máx)	Al (máx)	Si (máx)	Nb
(%)	11 – 11,4	2,0	1,0	1,0	1,0	Bal

Fonte: Adaptado de CBMM (2019).

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

Como discutido por Näkki, Tuominen e Vuoristo (2017), a distribuição granulométrica e morfologia das partículas, assim como a composição química e propriedades físicas, influenciam fortemente as características dos cordões depositados. Para a caracterização do ponto de vista de distribuição granulométrica, foi utilizada a técnica de Difração de Raios Laser (DL) no equipamento Mastersizer 2000 da MALVERN INSTRUMENTS U.K. (Figura 12) do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Pernambuco (DEMINAS-UFPE). Já a análise morfológica foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), com equipamento localizado no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Material (INTM), o qual será detalhado no tópico *Caracterização microestrutural*.

Figura 12 - Equipamento Mastersizer 2000 - MALVERN INSTRUMENTS U.K.



Fonte: Figueiredo (2019).

### 3.4 PROCESSO DE MISTURA DOS PÓS

Na literatura podem ser encontradas aplicações de revestimento compósitos em forma de pó pela técnica de revestimento a laser utilizando alimentadores simples (OLIVEIRA, DE, OCELÍK e DE HOSSON, 2005; ZHOU *et al.*, 2008), duplos ou múltiplos (CARVALHO *et al.*, 1995; KATHURIA, 2000; TSAI e FLORES, 2014). O alimentador de pó utilizado neste trabalho, presente no conjunto *laser + braço robótico + alimentador de pó*, é do tipo simples: com apenas um sistema de alimentação. Em razão disso, foi necessária a realização do processo de mistura (homogeneização) prévia dos materiais de reforço e da matriz para aplicação como revestimento no processo laser cladding.

Dentre os tipos de misturadores utilizados, o misturador em V possui vantagens em relação aos demais tipos por possibilitar a fabricação em grandes ou pequenas dimensões, facilidade na carga e descarga dos materiais, facilidade na limpeza e pela simples manutenção do mesmo (LABASTIE, 1995). Por isso o misturador em V é um dos tipos de misturadores mais utilizados na indústria e em escala laboratorial, ou seja, em pequena ou larga escala (BRONE, ALEXANDER e MUZZIO, 1998). Aliado ao fato de sua fácil manufatura em comparação a outros tipos de misturadores, o misturador do tipo em V foi escolhido para o processo de mistura dos pós de matriz e reforço. De forma paralela, foi realizado o processo de mistura através da moagem de alta energia; todavia, a mistura resultante, devido ao aumento de volume após o processo, apresentou baixas qualidades reológicas, mais

especificamente, não possibilitou o preenchimento contínuo do rasgo do disco do sistema de alimentação e, assim, o não suprimento ininterrupto do material de adição durante o processo. Por esse motivo, foi escolhido o processo de mistura a baixas velocidades para a homogeneização dos materiais de adição utilizando um misturador em V.

Para o presente trabalho foi fabricado um misturador do tipo em V com seções de tubos de PVC cortados e colados formando um ângulo de aproximadamente 90 graus entre si. Para a execução da homogeneização, o misturador em V foi acoplado a um torno mecânico (Figuras 13 e 14).

Da literatura é possível constatar que existe uma série de propriedades, que podem afetar a qualidade do processo de mistura em sistema binário, entre eles: razão de densidade, razão de tamanho de partículas e razão de concentração; estas entre os dois materiais da mistura (FAN *et al.*, 1975; HALIDAN *et al.*, 2014; NG *et al.*, 2018). Através do trabalho realizado por Halidan *et al.* (2014) verifica-se um comportamento geral com relação as propriedades que aumentam a probabilidades de obter-se uma mistura com maior grau de homogeneização. Os autores concluem que razões de tamanho de partícula 0,6 e 0,9 são mais desejáveis; já razões de concentrações mais próximas de 0,5 (50% – 50%) entre os materiais possibilitam uma maior probabilidade de obter-se uma mistura com elevado grau de homogeneidade. Assim como, observa-se uma baixa influencia com a variação da razão de densidade dos materiais (HALIDAN *et al.*, 2014). Entretanto, como relatado por Alonso *et al.* (1991) e Metcalfe e Shattuck (1996), nem sempre obtém-se misturas homogêneas com essa razões, o que torna difícil a previsibilidade do nível de homogeneização da mistura, sendo necessário, de modo geral, estudos para cada caso particular.

Segundo Labastie (1995), os parâmetros essenciais para o tipo de misturador em V são: a taxa de enchimento com material em relação ao volume total do misturador, velocidade e tempo de mistura. Com base no descrito por Chowhan e Linn (1979), Labastie (1995), Chiaverini (1992) e concluído pelo estudo realizado por Brone, Alexander e Muzzio (1998), a taxa de enchimento do misturador em V deve ser aproximadamente de 60%, sendo tal valor mantido para este trabalho.

Com relação a velocidade e tempos ideais a serem utilizados, Chiaverini (1992) relata que estes dependem do tipo de misturador, da taxa de enchimento e do volume total a ser misturado. A velocidade de mistura foi escolhida com base

nos estudos já citados anteriormente e nas velocidades disponíveis (30 e 50 rpm) para o torno mecânico: 50 rpm. Com relação ao tempo de mistura foram testando os tempos: 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos; sendo o tempo otimizado através de análise visual para o presente trabalho foi de 30 minutos.

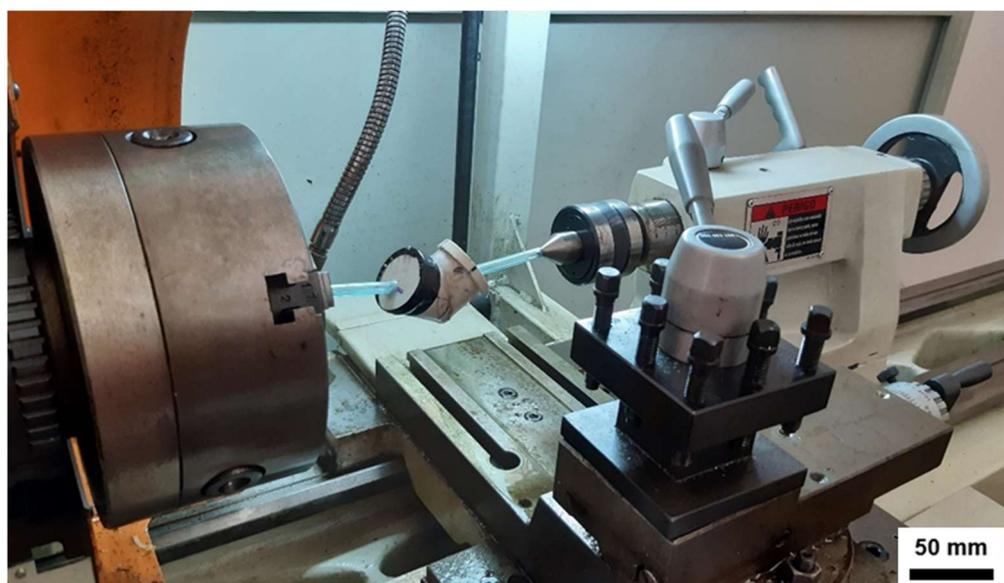
Importante ressaltar que antes do processo de mistura os pós foram secados numa estufa a 100°C durante 24h para eliminação de qualquer resíduo que possam a vir contaminar o cordão, em especial o álcool isopropílico do NbC peneirado a úmido.

Figura 13 - Misturador em V acoplado a um torno mecânico



Fonte: O Autor (2021).

Figura 14 - Detalhe do misturador em V acoplado ao torno mecânico



Fonte - O Autor (2021).

### 3.5 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA A REALIZAÇÃO DAS DEPOSIÇÕES

Os lasers de disco usam um meio de excitação no estado sólido, sendo este um disco com espessura na ordem de micrometros ( $\mu\text{m}$ ) e com um sistema eficiente de refrigeração. Este tipo de laser tem dominado o mercado de lasers sólidos e possui, de modo geral, um feixe com qualidade elevada (LÖFFLER, 2013).

Na produção das deposições foi utilizado um laser à disco da marca TRUMPF (modelo TruDisk 600), com qualidade do feixe de 8 mm-rad, comprimento de onda de 1030 nm e diâmetro de fibra de 200  $\mu\text{m}$ . Laser este que possui uma potência mínima de 120 W e capacidade nominal máxima de 6000 W, embora esteja disponível 4000W, no momento, podendo ser utilizado tanto com onda em modo contínuo como pulsado, de acordo com fabricante. A Figura 15 ilustra o equipamento utilizado.

Figura 15 - Equipamento Laser TruDisk 6002

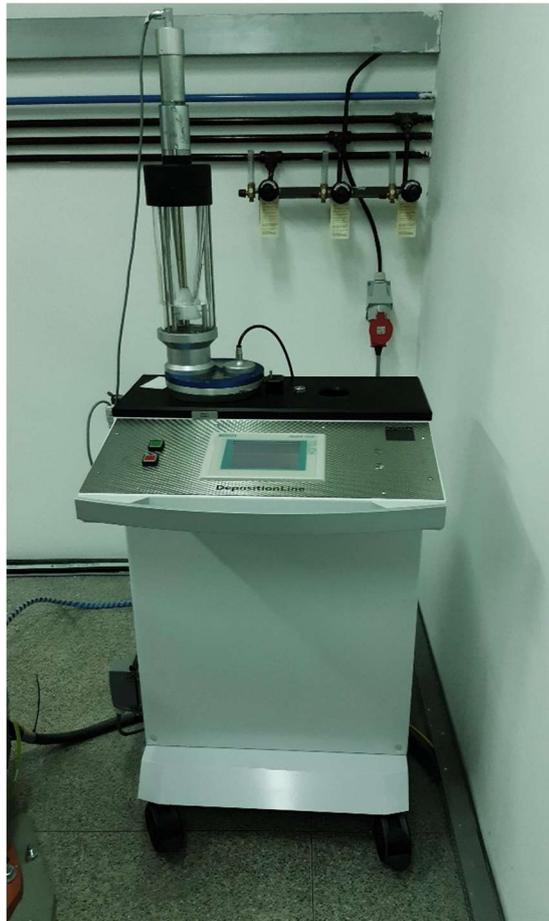


Fonte: O Autor (2021).

O sistema da alimentação do pó (*Powder Feeder*) tem como funções: armazenar e alimentar de forma contínua e controlada o metal de adição que deve estar na forma de pó. O alimentador de pó utilizado (modelo PF21, GTV) possui um

disco com ranhura de 5 mm de largura e 0,6 mm de profundidade, possibilitando que a vazão de pó esteja diretamente relacionada a velocidade de rotação do disco e da vazão do gás de arraste. A rotação do disco pode ser variada dentro do intervalo de 0 a 10 rpm (rotações por minuto) e a vazão do gás de arraste de 0 a 10 slpm (litros por minuto). Como gás de arraste foi utilizado o argônio. A ilustração do alimentador de pó utilizado pode ser visualizada na Figura 16.

Figura 16 - Sistema alimentador de pó (Powder Feeder)



Fonte: O Autor (2021).

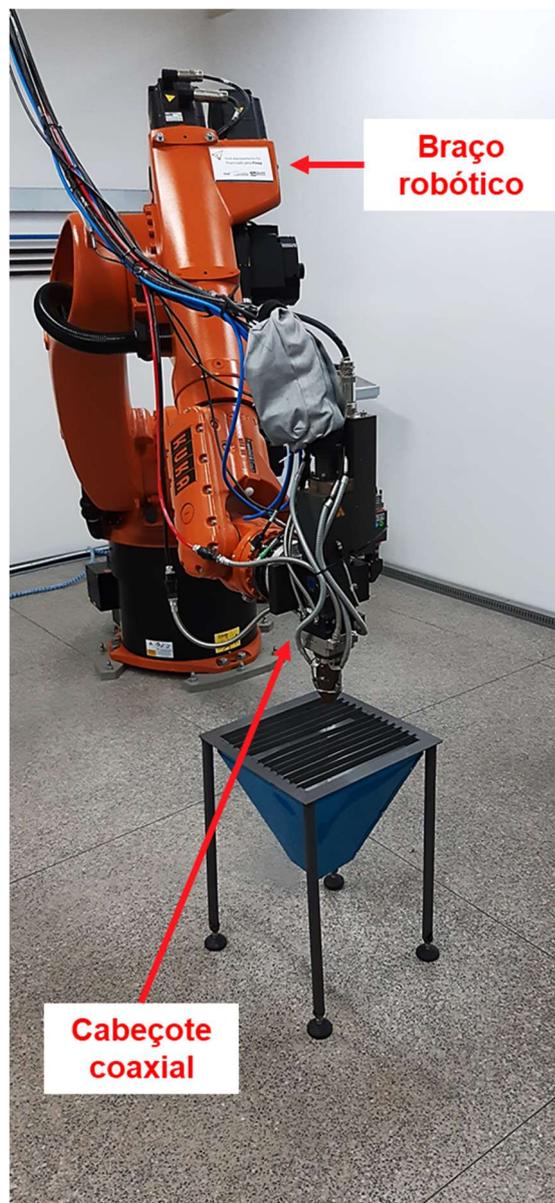
A utilização da alimentação de forma coaxial possibilita concentrar o pó no ponto focal, diminuindo assim a quantidade de pós não fundidos ou parcialmente fundidos. O cabeçote utilizado para a alimentação coaxial foi fabricado pelo Instituto Fraunhofer de Tecnologias LASER.

O braço robótico utilizado na movimentação foi o de alta precisão da fabricante KUKA (modelo KR 60 HA) proposto para aplicações diversas. Este é um robô de 6 eixos, com capacidade de suportar 60 Kg de *payload* e precisão de movimentos de  $\pm 0,05$  mm. O robô tem a função de efetuar a movimentação, de

modo a garantir a velocidade e distância focal constantes durante o processo de revestimento (Figura 17).

Para a execução dos movimentos, injeção do material de adição e ativação do feixe de laser foi utilizado um software que permite a comunicação do robô com os sistemas de alimentação de pó e do laser. O software permite o controle dos principais parâmetros do processo de revestimento a laser, como potência e velocidade de escaneamento.

Figura 17 - Cabeçote e sistema de movimentação



Fonte: O Autor (2021).

### 3.6 PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

Todas as deposições foram realizadas utilizando a técnica de um passo com alimentação do pó de forma coaxial no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Material (INTM), localizado na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Após o processo de mistura dos pós, cordões simples (apenas um passe) foram depositados sob o substrato de aço ASTM A-36 para ambas as proporções de materiais de adição utilizados: 10% e 30% (em peso) de NbC em matriz de 316L.

Os parâmetros utilizados para a realização das deposições foram baseados na literatura sobre revestimento a laser (GOODARZI, PEKKARINEN e SALMINEN, 2015; CHENG, LO e MAN, 2004; ALVAREZ *et al.*, 2018), e no trabalho realizado recentemente por Figueredo (2019) no mesmo equipamento, com material de matriz similar. Todavia, no processo de parametrização, fez-se necessária a deposição de cordões simples para testes visando a obtenção das melhores características, geométricas e metalúrgicas.

Inicialmente, foram depositados os cordões com a menor proporção de carbeto de nióbio (10%) com a utilização das duas técnicas de peneiramento para o carbeto: por via úmida e a seco. Para o peneiramento a úmido foi utilizado o álcool isopropílico como fluido lubrificante, tendo sido utilizado 2 litros desse líquido para o peneiramento de 500 gramas de NbC. Nestes depósitos foram variadas a potência do laser (P), velocidade de escaneamento (v) e as técnicas de peneiramento do NbC, mantendo constantes os demais parâmetros (Tabela 5). E, desse modo, foram definidas as faixas de parâmetros dessas duas variáveis (P e v) que gerassem, principalmente, fusão completa do pó injetado e diluição considerável para os depósitos. Na Tabela 6 podem ser visualizados os parâmetros de potência e velocidades utilizados para a concentração de 10% de NbC.

Tabela 5: Parâmetros do laser que permaneceram constantes.

Parâmetro	Valor
Distância focal (mm)	+ 25
Ângulo de incidência	0°

Tipo de gás de proteção	Argônio
TEM	TEM <sub>00</sub>
Foco (mm)	3,2
Vazão de gás de arraste (SLPM)	7
Rotação do disco (RPM)	10

Fonte: O Autor (2021).

Tabela 6: Parâmetros do laser para os depósitos com 10% de NbC.

<b>Deposição</b>	<b>Potência (kW)</b>	<b>Velocidade (mm/s)</b>
<b>1</b>	1,2	10
<b>2</b>	1,5	10
<b>3</b>	1,8	10
<b>4</b>	2	10
<b>5</b>	2,4	10
<b>6</b>		15
<b>7</b>		20
<b>8</b>		25
<b>9</b>	2,6	10
<b>10</b>		15
<b>11</b>		20
<b>12</b>		25
<b>13</b>	2,8	10
<b>14</b>		15
<b>15</b>		20
<b>16</b>		25

Fonte: O Autor (2021).

Em seguida, foi utilizado a proporção com maior concentração de carbeto de nióbio (30%), peneirado por via úmida. Para essas deposições foram empregados os parâmetros que obtiveram os melhores resultados de diluição para a proporção de 10% de NbC (Tabela 7). Desse modo, possibilitando o estudo das mudanças geométricas, metalúrgicas e mecânicas decorrentes do aumento da quantidade de NbC nos cordões compósitos.

Tabela 7: Parâmetros do laser para os depósitos com 30% de NbC.

<b>Deposição</b>	<b>Potência (kW)</b>	<b>Velocidade (mm/s)</b>
<b>1</b>	2,4	15
<b>2</b>		20
<b>3</b>		25
<b>4</b>	2,6	15
<b>5</b>		20
<b>6</b>		25
<b>7</b>	2,8	15
<b>8</b>		20
<b>9</b>		25

Fonte: O Autor (2021).

Levando-se em consideração a faixa de diluição recomendada por Pajukoski *et al.* (2016) e a otimização dos valores de microdureza atingidos, foi escolhido a condição número 9 com 30% de NbC (Tabela 7) para produção de um revestimento. Para tanto, foram realizado ao total 11 deposições com taxa de sobreposição de 50% entre estes, valor de sobreposição este também baseado no trabalho de Pajukoski *et al.* (2016).

### 3.7 PREPARAÇÃO METALOGRAFICA

Após a obtenção das deposições, foram extraídas amostras a partir de cortes transversais à velocidade de escaneamento do laser. Para tais cortes foi utilizado a cortadeira DiscoTom - 10 da fabricante STRUERS (Figura 18).

Figura 18 - Cortadeira semi-automática

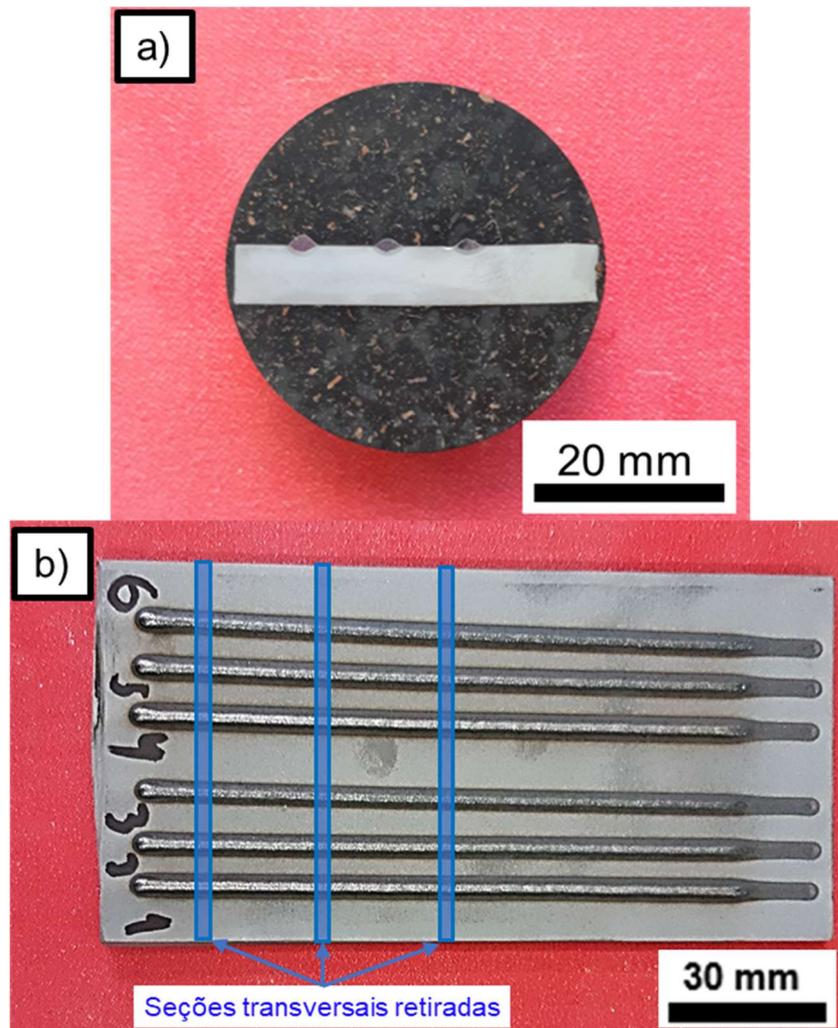


Fonte: O Autor (2021).

Em seguida, as amostras foram embutidas na embutidora Arotech PRE-30, com resina fenólica, com uma das regiões transversais não coberta, possibilitando assim, a preparação da superfície para ataque químico e posterior análise microestrutural. Nas Figuras 19a e 20a é possível observar a seções transversais representativas dos cordões depositados e do revestimento produzido após o processo de embutimento, respectivamente. De modo que, o revestimento e os cordões depositados apresentaram comprimento total em torno de 12 mm (Figura 19b e Figura 20b).

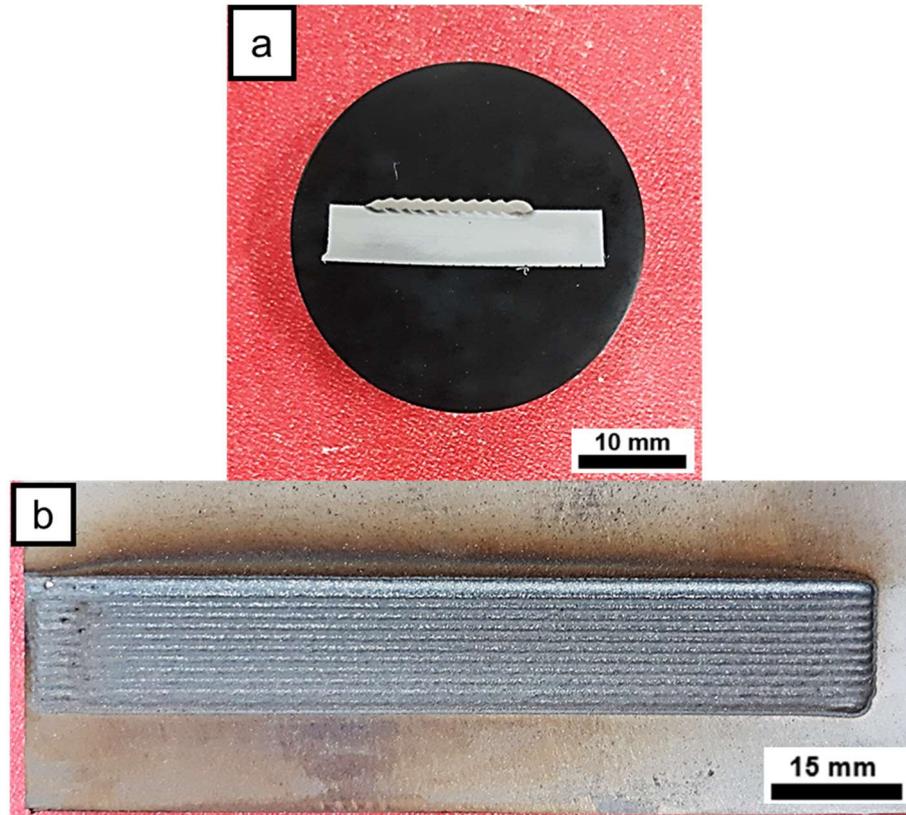


Figura 19 - a) Secção transversal da amostra de cordões simples embutida; b) Imagem representativa do comprimento dos cordões depositados



Fonte: O Autor (2021).

Figura 20 - a) Secção transversal da amostra de revestimento embutida; b) Imagem da vista superior do revestimento depositado com os parâmetros do depósito  $9u_{30}$



Fonte: O Autor (2021).

Para a preparação da superfície, as seções transversais foram lixadas utilizando lixas d'água com granulometria variando de 180, 220, 320, 400, 600, 1000, 1200 a 1500 mesh numa mesma lixadeira/politriz de modelo Aropol 2V da AROTEC (Figura 21), esse processo sendo realizado sob refrigeração/lubrificação a água. Tal etapa se faz necessária para a retirada dos riscos mais grosseiros advindos dos cortes transversais e obtenção de uma superfície plana.

Figura 21 - Lixadeira/modelo Aropol VV da AROTEC



Fonte: O Autor (2021).

Após a utilização da lixa d'água de menor granulometria (1500 mesh), as amostras foram polidas com pasta de diamante de 1 micron, no mesmo equipamento, para obter uma superfície espelhada (sem riscos) para posterior ataque químico. De modo que, nessa etapa utilizou-se um pano aderido no prato giratório da politriz sobre os quais foram depositadas pequenas quantidades de pasta diamantada, juntamente com um lubrificante a base de álcool para lubrificação do processo.

O ataque químico para análise geométrica (Macroestruturais) dos cordões foi utilizado a solução conhecida como Nital 5% ( $H_2O + HNO_3 - 95:5$ ). Já para as análises da microestrutura dos depósitos foram utilizadas duas soluções: uma solução conhecida como água régia ( $HNO_3 + HCL - 1:3$ ) pela técnica de imersão durante 12 segundos; uma solução ácida para posterior ataque eletroquímico composta de ácido oxálico + água destilada ( $C_2H_2O_4 + H_2O - 1:10$ ), com as amostras expostas ao ataque durante 25 segundos sob uma tensão de 3V.

### 3.8 CARACTERIZAÇÃO MACROESTRUTURAL

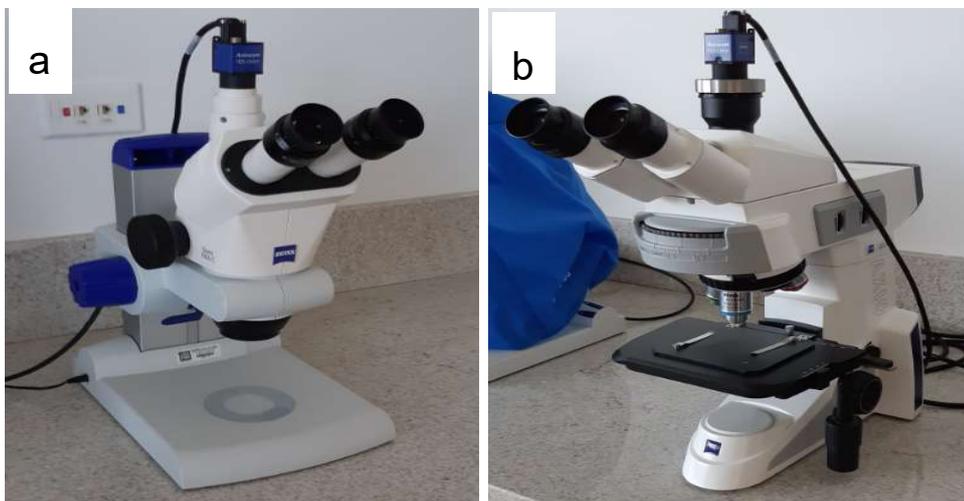
Primeiramente, os cordões simples foram analisados do ponto de vista macroestrutural com auxílio do estereoscópio Stemi 2000 com câmera acoplada

Axiocam 105 color da ZEISS (Figura 22a). Os cálculos da diluição e da porosidade nos cordões foram realizados por meio do programa de análise e tratamento de imagens *ImageJ*, dados esses importantíssimos para a determinação dos parâmetros ideais para aplicações de revestimentos completos. Para tanto, foram realizados 3 cortes transversais, para cada condição analisada, a fim de obter uma análise estatística da taxa de diluição e da porosidade. De maneira que a primeira secção (de cada condição) foi retirada com distância de 10 mm do início dos cordões e as duas secções restantes com distância de 20 mm entre si (Figura 20b).

### 3.9 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para a caracterização microestrutural dos depósitos foi utilizado o microscópio Axio Lab A1 com câmera acoplada Axiocam 105 color da ZEISS (Figura 22b) e o Microscópio Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de raios-X por Dispersão em Energia (MEV/EDS) da marca Tescan MIRA3, ilustrado na Figura 23. Todos os equipamentos supracitados se encontram no INTM. Deste modo, foi possível estudar a diluição com a variação da velocidade, da potência, a variação da técnica de peneiramento do NbC e da percentagem deste material nos cordões compósitos. Já na análise do material particulado, pelo Microscópio Eletrônico de Varredura citado, foi utilizado uma fita adesiva para fixação dos particulados durante a análise morfológica e por Dispersão em Energia (MEV/EDS).

Figura 22 - a) Estereoscópio e b) microscópio óptico utilizados



Fonte: O Autor (2021).

Figura 23 - Microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado



Fonte: O Autor (2021).

### 3.10 DIFRATÔMETRIA DE RAIOS-X

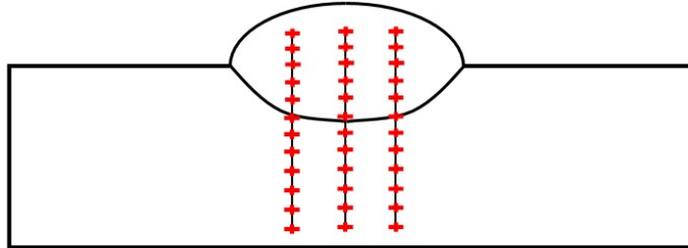
Para auxílio da identificação das fases formadas foi utilizado o difratômetro MAXima\_X XRD-7000. Foram empregados os seguintes parâmetros: ânodo de cobre com comprimento de onda  $\text{Cu-K}\alpha$  (1,5406 Å); faixas de medição de 30° a 105°; passo angular de 1°/minuto, voltagem de 40 KV, corrente de 10 mA. A fenda divergente (DS) e a fenda de espalhamento (SS) foram de 1°.

### 3.11 ENSAIO DE MICRODUREZA

Para a análise de microdureza foi empregado o microdurometro Durascan universal de bancada da EmcoTest automático com penetrador Vickers (piramidal de diamante). As medições foram realizadas na seção transversal do corpo de prova, com a média de três séries de indentações, separadas por uma distância lateral de 0,5 mm. O sentido das indentações foi do revestimento para o substrato, sendo ao todo 36 pontos por depósito, como mostrado na Figura 24. Para tanto, foi utilizada

uma carga de 500 g, tempo de carga de 15 s e distância entre indentações de 0,3 mm para três séries de indentações.

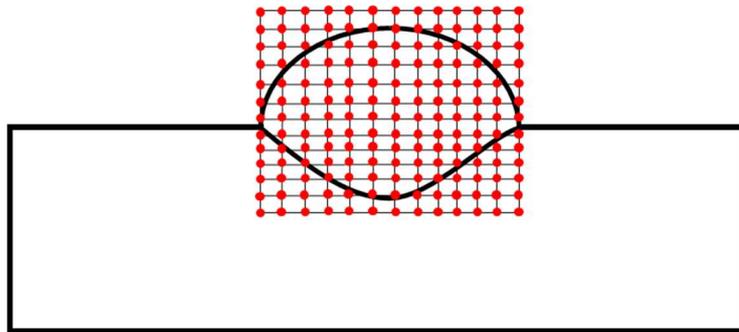
Figura 24 - Ilustração da posição das três séries de indentações, cujo distâncias entre as mesmas foram de 0,3 mm e distâncias lateral de 0,5 mm entre as séries.



Fonte: O Autor (2021).

De forma paralela, foi realizada medições para mapeamento de microdureza com a distância entre as indentações de 0,25 mm, carga de 200 g e tempo de 15 s, como ilustrado na Figura 25. De modo que, ao todo foram 143 indentações realizadas (Figura 25).

Figura 25 - Ilustração da posição do mapa de microdureza realizado, cujo distâncias entre as indentações foi de 0,25 mm



Fonte: O Autor (2021).

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

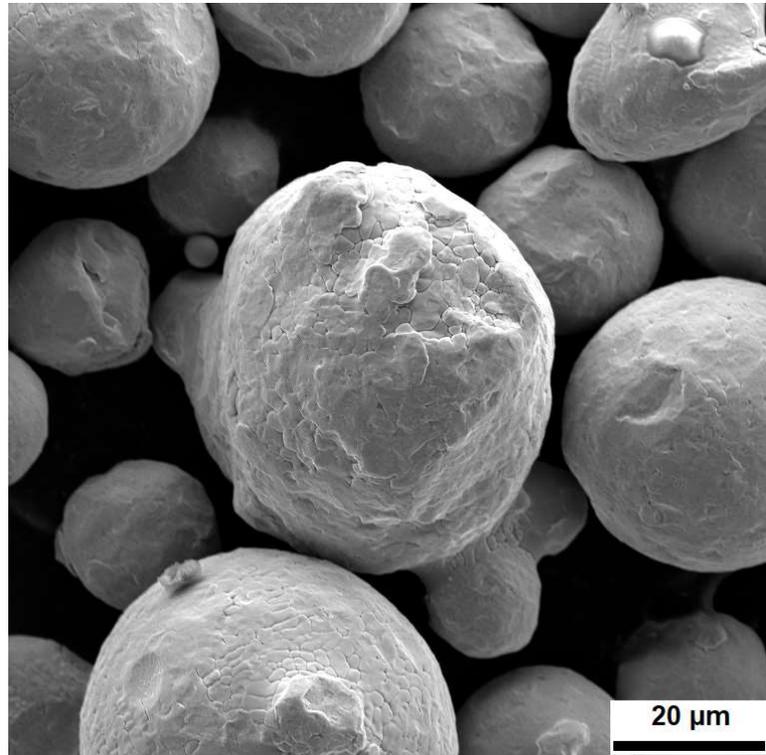
### **4.1 ANÁLISE DOS MATERIAIS COMO RECEBIDO**

#### **4.1.1 Aço inoxidável AISI 316L**

Para o aço inoxidável utilizado como material de matriz, foram caracterizados os seguintes aspectos: morfológico e distribuição granulométrica das partículas. Ambas características possuem influência direta nas características finais dos cordões, tanto geométricas quanto microestruturais (NÄKKI, TUOMINEN e VUORISTO, 2017).

Como pode ser observado na Figura 26, a morfologia do material é do tipo esférica, típico de pós obtidos pela técnica de atomização a gás, fato esse amplamente estudado pela literatura (JODOIN *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2010; AHSAN *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2016), conforme indicado pelo certificado do fabricante. Do mesmo modo, não foi observado evidência de deformação plástica sofrida pelo material particulado durante o processo de atomização a gás. No processo de atomização a gás, o material fundido é vazado em um tanque, de modo que este filme de metal líquido é quebrado por um jato de um fluido e, assim, ocorrendo a produção do material particulado (RIABOV e BENGTSSON, 2018).

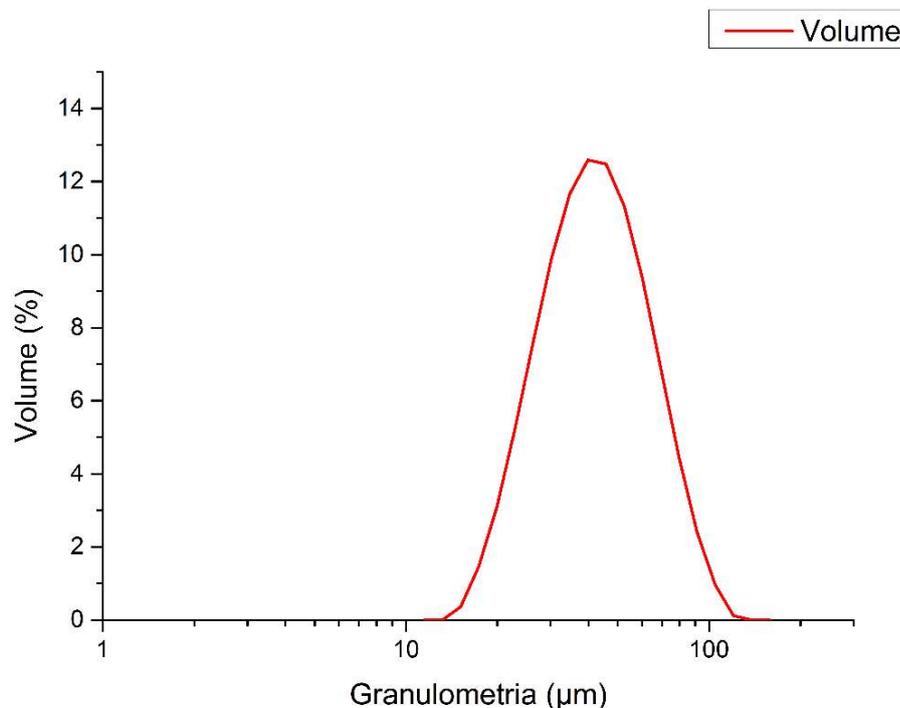
Figura 26 - Morfologia esférica do pó do aço AISI 316L utilizado como material de matriz. Imagem obtida por Microscopia eletrônica de varredura, modo elétrons secundários



Fonte: O Autor (2021).

Já com relação a distribuição granulométrica, o diâmetro médio das partículas mostra que 10% ( $d=0,1$ ) das partículas estavam abaixo de  $22,83 \mu\text{m}$ ; 50% ( $d=0,5$ ) abaixo de  $38,98 \mu\text{m}$ ; 90% ( $d=0,9$ ) abaixo de  $66,08 \mu\text{m}$ . A distribuição pode ser visualizada na Figura 27. Do mesmo modo, em torno 0,1% ( $d=0,01$ ) das partículas estavam com dimensões acima de  $106 \mu\text{m}$ , sendo que, valores acima deste não é recomendável pelo fabricante do sistema alimentação de pó utilizado.

Figura 27 - Distribuição normal granulométrica do aço inoxidável 316L



Fonte: O Autor (2021).

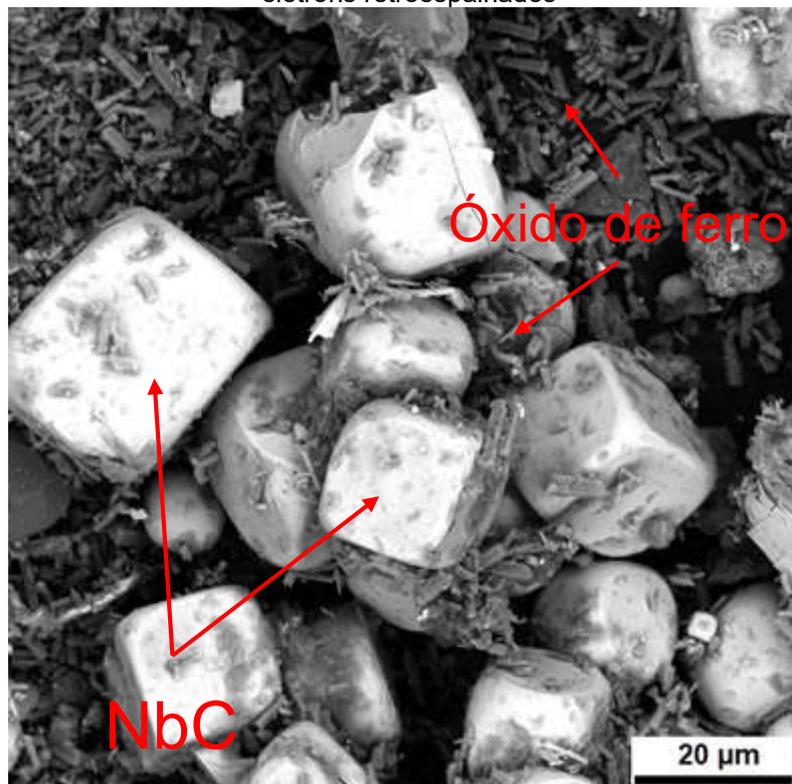
Com isso, pela quantidade de pó com granulometria superior a 106  $\mu\text{m}$  ter sido muito pequena (0,1%), o material foi aplicado como matriz do revestimento compósito sem a passagem pelo processo de peneiramento. Por precaução, teste iniciais foram realizados com a injeção do fluxo de pó, de modo que não foram observados problemas quanto a obstrução do cabeçote de *Laser Cladding*.

#### 4.1.2 Carbetto de nióbio

Assim como o material da matriz em pó de 316L, o carbetto de nióbio foi caracterizado do ponto de vista morfológico e da distribuição granulométrica. Com relação a morfologia pode ser observado uma predominância de formas prismáticas, mais especificamente cúbica (Figura 28). Tal morfologia pode ser associada ao NbC, similar ao observado por Furukava (2007) e por Oh, Jun e Kim (2000). Simultaneamente foi possível observar, juntamente com o NbC, a presença de um particulado mais fino com forma irregular (Figura 28), mais especificamente, forma

acicular. Esta estrutura irregular possuía peso atômico diferente, como pode ser constatado pela imagem obtida no microscópio eletrônico de varredura através da utilização do detector de elétrons retroespalhados, que indica o contraste químico da amostra, isto é, números atômicos maiores, espalham mais elasticamente e, portanto, vão fornecer um contraste claro e, números atômicos menores, espalham menos elasticamente e, por isso, possuem um contraste escuro (Figura 28).

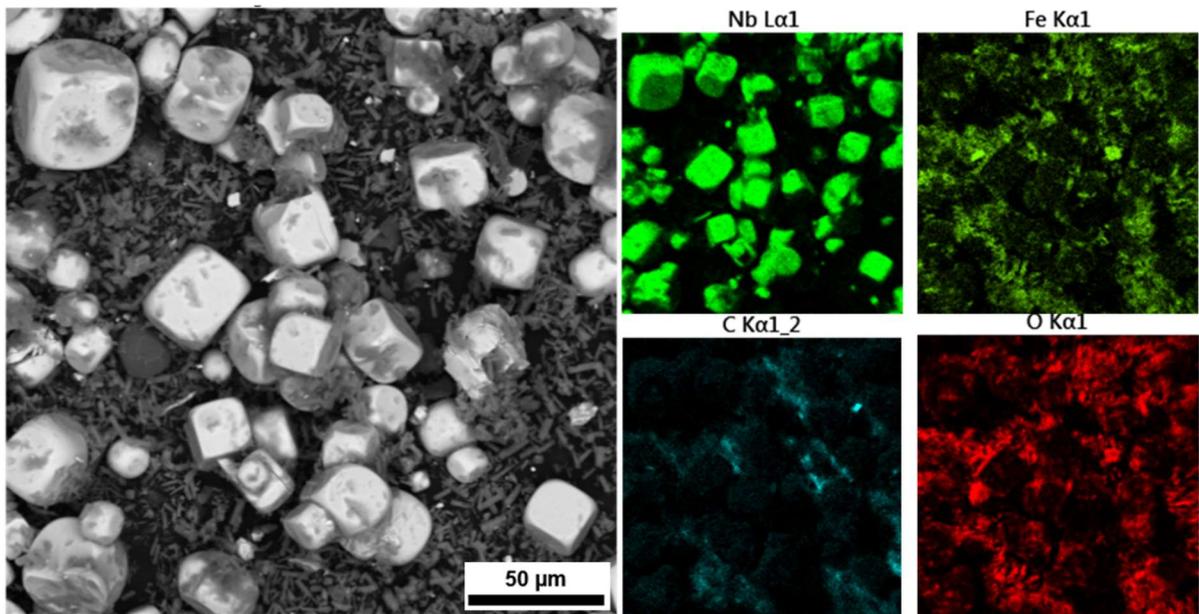
Figura 28 - Morfologia cuboidal do pó do NbC utilizado como material de reforço. Imagem (MEV), elétrons retroespalhados



Fonte: O Autor (2021).

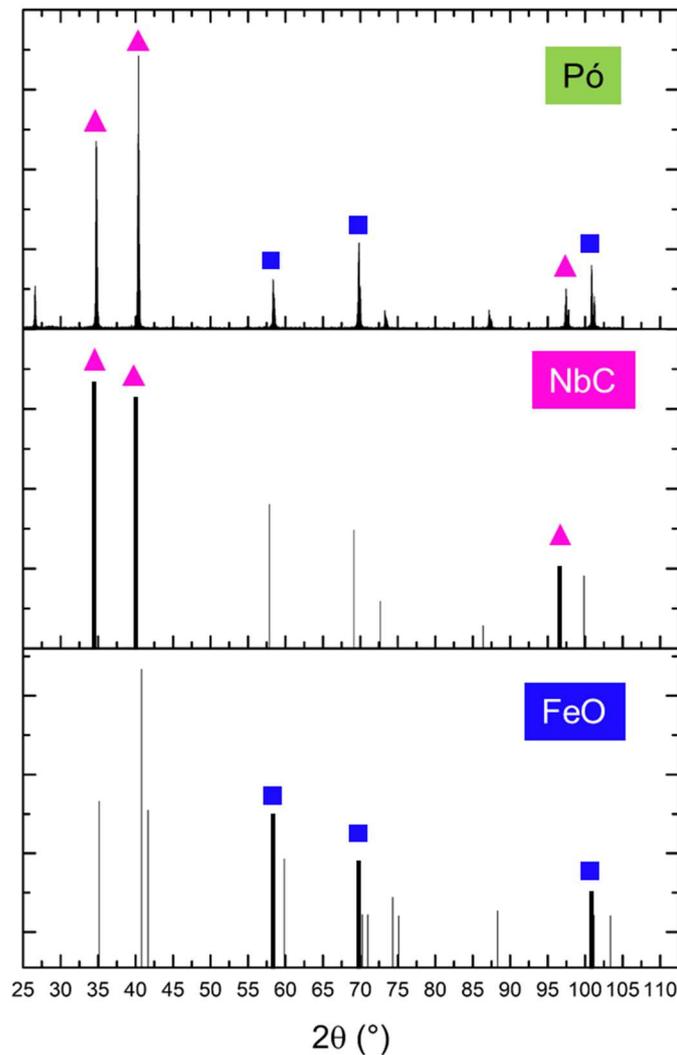
A partir da análise da Espectroscopia de raios-X por Dispersão em Energia (EDS), ilustrada na Figura 29, foi possível constatar que as partículas com formas cúbicas, de fato, tratava-se do NbC, como citado. No entanto, já com relação ao particulado mais fino, foi possível inferir que, pela alta quantidade dos elementos ferro (Fe) e oxigênio (O), tratava-se de óxido de ferro (Figura 29). Fato este confirmado pela análise de DRX apresentada na Figura 30, onde é possível observar que se trata do óxido de ferro do tipo II, ou seja, FeO (VIKESLAND e VALENTINE, 2002; HIDAKA, ANRAKU e OTSUKA, 2003).

Figura 29 - Análise de mapa de EDS do NbC em pó utilizado como material de reforço. Imagens (MEV), elétrons retroespalhados



Fonte: O Autor (2021)..

Figura 30 - Análise de DRX realizada no NbC em pó. Picos relacionados ao NbC (Magenta) e ao FeO (Azul) podem ser visualizados abaixo

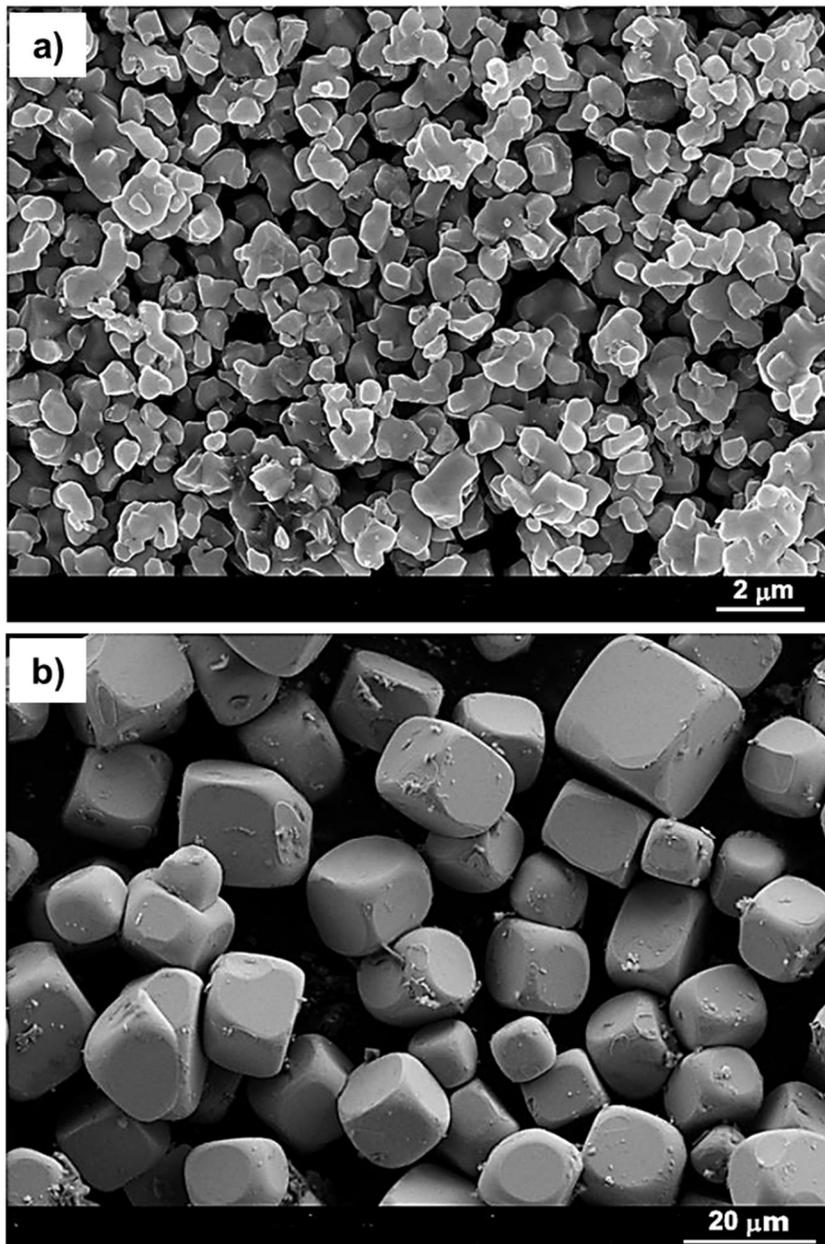


Fonte: O Autor (2021).

De forma paralelo ao processo convencional de produção do NbC, que consiste da termo redução a partir do óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) utilizando-se o carbono como agente redutor (Figura 31a), Woydt e Mohrbacher (2018) afirmam que a CBMM desenvolveu um processo alternativo de produção de NbC. Esse processo é baseado, segundo os autores, no processo convencional de produção do ferro nióbio (FeNb), o qual ocorre uma termo redução do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em conjunto, utilizando-se o alumínio como redutor (SOUZA PARAISO, DE e FUCCIO, DE, 1981); todavia, diferentemente do processo de produção Ferro-Nióbio (FeNb), há a adição

de grafite (C), este favorecendo a formação de NbC juntamente com um liga de ferro (em menor quantidade). Para obtenção do carbeta puro, a matriz ferrosa é posteriormente dissolvida, utilizando-se o ácido sulfúrico ou hidrocloreídrico, passando em seguida por um processo de lixiviação. Vale destacar que a morfologia do carbeto obtidos por esse processo (Figura 31b) muito se assemelha com a do NbC do presente trabalho (Figura 28). Neste contexto, uma possível dissolução incompleta da liga ferrosa por parte do ácido utilizado favoreceria, posteriormente, a oxidação do ferro remanescente deste composto (após o resfriamento deste), explicando assim a presença de óxido de ferro neste composto.

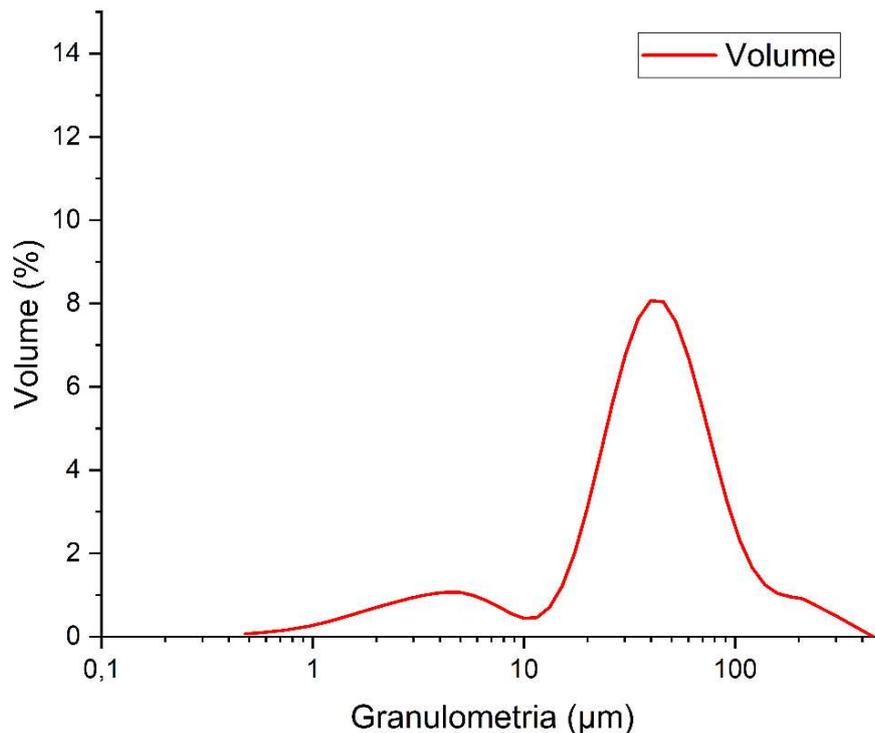
Figura 31 - a) NbC produzido pelo método convencional; b) Carbeta de nióbio produzido pelo processo de termo redução e posterior lixiviação



Fonte: Woydt e Mohrbacher (2018)

Em relação a distribuição granulométrica do carvão de nióbio, pela Figura 31 é possível observar que o material possuía distribuição granulométrica não normal ou modal, diferentemente à do 316L. Tal distribuição se assemelha a uma distribuição bimodal sem intersecção, conforme definida por Allen (2003). Fato esse também observado por análises de materiais dados como recebidos nos trabalhos realizados por Harabi e Harabi (2015), Khalil *et al.* (2015) e Belmonte, Moya e Miranzo (1995). Allen (2003) descreve o aparecimento de tal distribuição em misturas de dois materiais diferentes, onde a curva possui um ponto de inflexão, no qual às duas distribuições se sobrepõem. Características essas muito próximas as observadas na Figura 32.

Figura 32 - Análise de tamanho de partícula (ATP) do NbC como recebido



Fonte: O Autor (2021).

Foi possível constatar pela distribuição granulométrica que 10 % ( $d=0.1$ ) das partículas estavam abaixo de 5  $\mu\text{m}$ ; 50 % ( $d=0.5$ ) estavam abaixo de 37,52  $\mu\text{m}$  e 90 % estavam abaixo de 96,18  $\mu\text{m}$ . Do mesmo modo, foi observado pelo menos 8 % do particulado com granulometria acima de 106  $\mu\text{m}$ .

Assim sendo, foi possível destacar quantidades consideráveis de material com granulometria acima do recomendável (8 %) pelo sistema de alimentação

( $d < 106 \mu\text{m}$ ) e granulometrias muito finas ( $d < 5 \mu\text{m}$ ). Por esse motivo, foi realizado a classificação deste material utilizando o processo de peneiramento.

A classificação consiste em separar um material particulado em uma faixa de granulometria de acordo com a necessidade de operação ou para análise (DA COSTA, 2014; WILLS e FINCH, 2016). Diante disso, o material foi classificado com as peneiras de  $106 \mu\text{m}$  (120 mesh) e de  $38 \mu\text{m}$  (400 mesh).

A peneira com  $106 \mu\text{m}$  de granulometria foi escolhida pela limitação já relatada do sistema de alimentação do pó. Já a peneira de malha mais fina ( $38 \mu\text{m}$ ) foi realizado de modo evitar a utilização de particulado extremamente fino que tendem a formar aglomerados, devido a maior energia superficial, que acumulam podendo ocorrer durante a mistura dos pós ou em outras etapas do processo (VILLIERS, DE, 1997; GRZYBOWSKI e GRADOŃ, 2007).

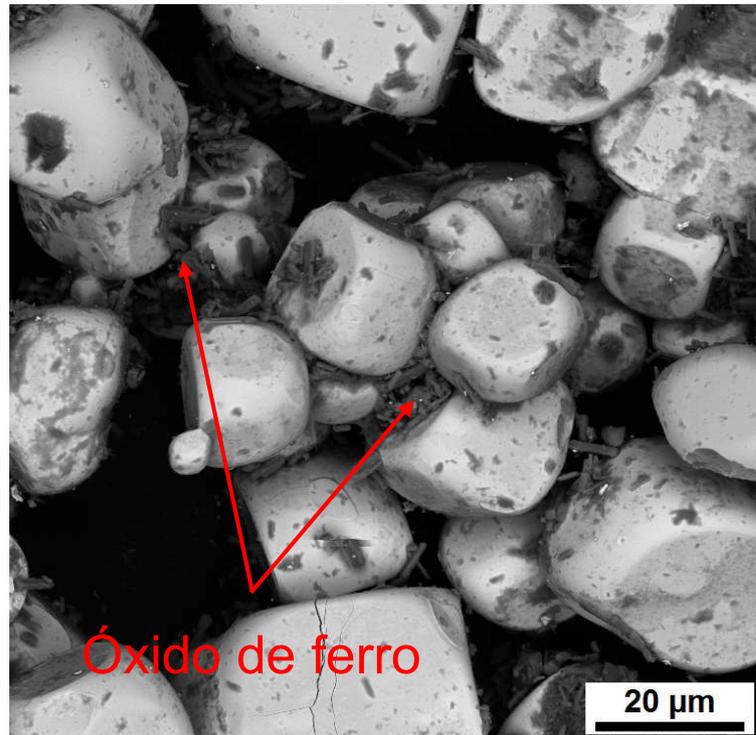
Estes pós aglomerados podem vir a obstruir o canal de alimentação do pó durante o processo de injeção dos mesmos no processo de revestimento. Do mesmo modo, com o auxílio das imagens obtidas por MEV (Figura 28), foi possível observar que grande parte do óxido de ferro encontrada na mistura possui granulometria muito fina se comparada a do NbC. Com isso, foi necessária a retirada desse material visando a obtenção de um carбето de nióbio com maior pureza possível.

## 4.2 ANÁLISE DO NBC APÓS O PENEIRAMENTO

### 4.2.1 Peneirado a seco

Na Figura 33 é possível observar o carбето de nióbio após passar pelo peneiramento por via a seco. Pode-se constatar que boa parte do particulado mais fino (óxido de ferro) não passou pela peneira mais fina ( $38 \mu\text{m}$ ), tendendo a permanecer aglomerado com as partículas maiores de carбето de nióbio.

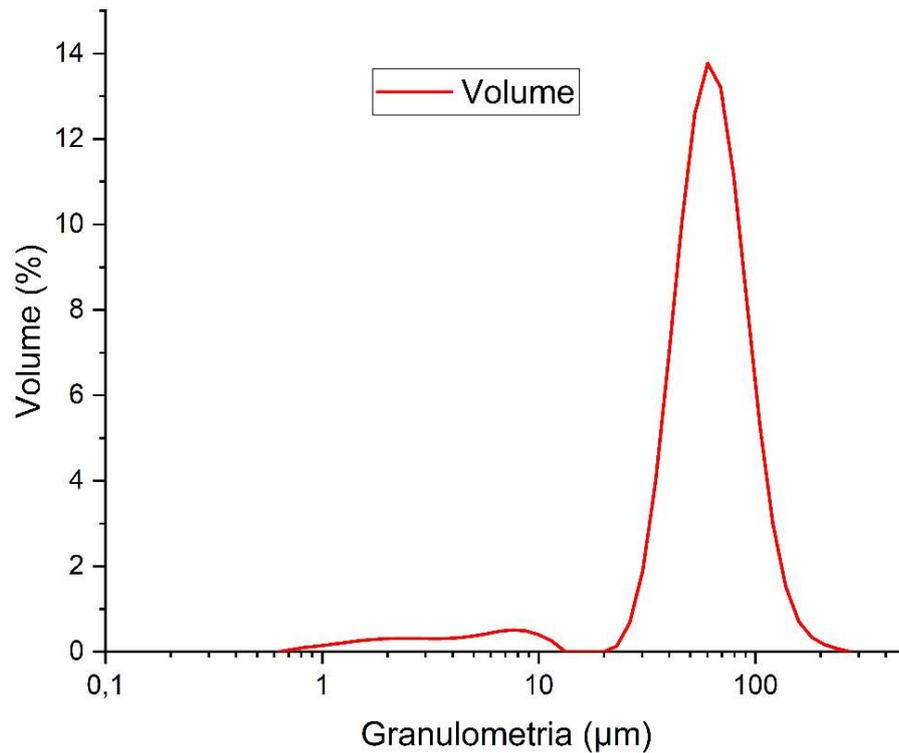
Figura 33 - Análise do NbC após o peneiramento a seco, onde é possível observar a presença de uma certa quantidade de particulado fino. Imagem (MEV). Elétrons Retroespalhados



Fonte: O Autor (2021).

O gráfico da Figura 34 ilustra a presença de uma pequena quantidade de particulado bem fino ( $1 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m}$ ) mesmo após o processo de classificação por via a seco. Neste intervalo, pela distribuição de tamanho de partícula foi observado a presença de picos de no máximo 0,5 % de volume, condizendo com o observado pela Figura 31. Além disso, 10% ( $d=0,1$ ) estavam abaixo de  $26 \mu\text{m}$ , 50 % ( $d=0,5$ ) estavam abaixo de  $60 \mu\text{m}$  e 90 % ( $d=0,9$ ) não apresentaram granulometria acima de  $90 \mu\text{m}$ .

Figura 34 - Análise do tamanho de partícula (ATP) do NbC após o peneirado a seco

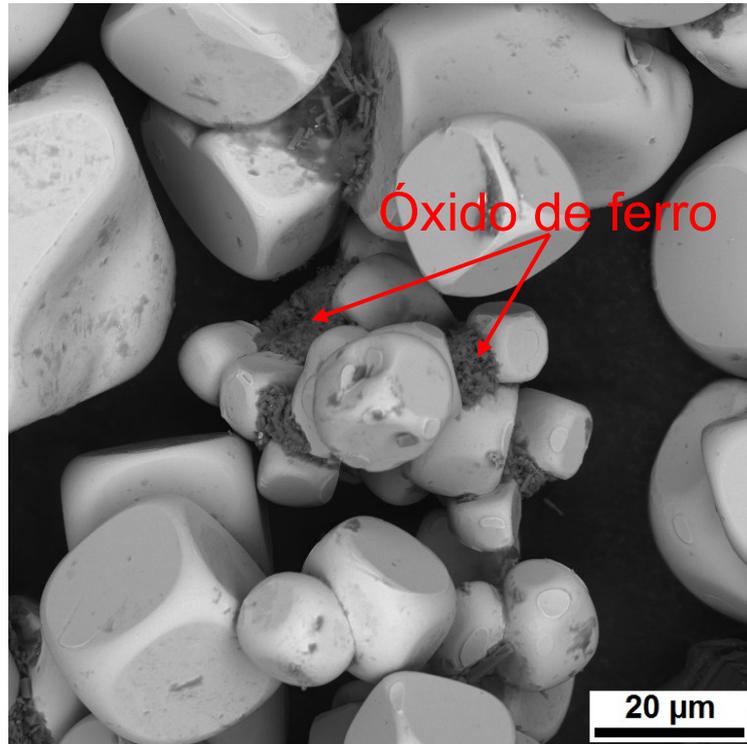


Fonte: O Autor (2021).

#### 4.2.2 Peneirado por via úmida

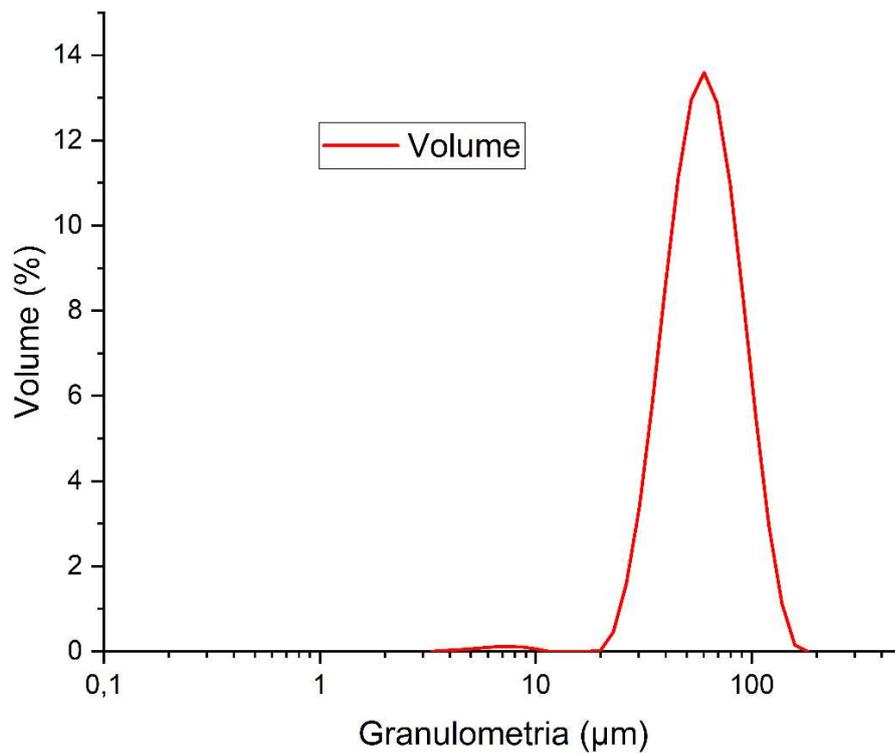
Observa-se na Figura 35 o mesmo carbeto de nióbio após processo de peneiramento por via úmida utilizando o álcool isopropílico como fluido lubrificante. Em comparação ao pó peneirado a seco, houve uma diminuição na quantidade de óxido de ferro, porém, não sendo retirada por completo. Fato esse confirmado pela análise de distribuição de tamanho de partícula média ilustrada na Figura 36.

Figura 35 - Análise do NbC após o peneiramento a úmido, onde é possível observar presença pequena quantidade de particulado fino. Imagem (MEV). Elétrons Retroespalhados



Fonte: O Autor (2021).

Figura 36 - Análise do tamanho de partícula (ATP) do NbC após o processo de classificação realizado pela técnica a úmida

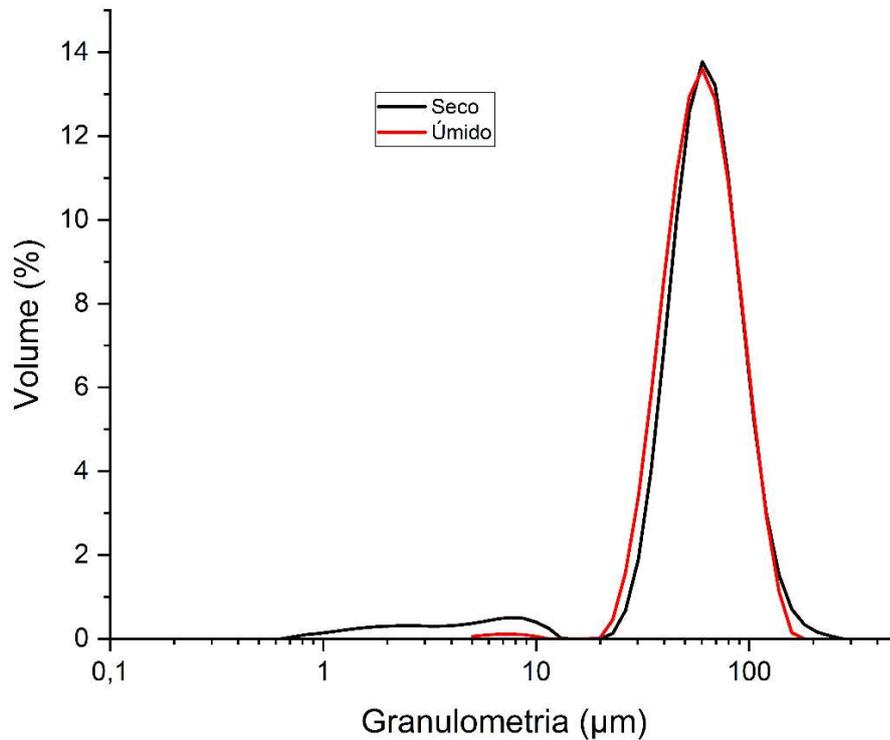


Fonte: O Autor (2021).

Embora a via úmida tenha demonstrado ser mais eficiente na remoção do óxido de ferro, não foi retirado por completo as partículas muito finas (Figura 37). É provável que tal fato esteja associado a alta energia superficial do óxido de ferro devido sua elevada área superficial por unidade de volume, como consequência da sua baixa granulometria (em sua maioria entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ ). A energia superficial se comporta inversamente proporcional à granulometria da partícula: quanto menor a granulometria do material, maior a energia superficial (FURUKAVA, 2007; DELFORGE *et al.*, 2007). Da mesma forma, baseado no provável processo de fabricação do presente material de reforço descrito no tópico 4.1.2 “Carbeto de Nióbio”, pode-se supor que devido a uma possível dissolução incompleta da liga ferrosa, o composto formado, rico em óxido de ferro, tenha apresentado ligação química com o NbC (Figura 28) e, assim, ocasionando uma forte característica de ligação deste composto com o NbC. Dessa maneira, contribuindo na retirada apenas incompleta deste material mesmo utilizando-se a técnica de peneiramento por via úmida (Figura 35).

A princípio, para granulometrias inferiores à da última peneira (38  $\mu\text{m}$ ) utilizada e pela alta tendência à formação de aglomerados, principalmente com as partículas de NbC (Figura 35), estas partículas foram retidas. De modo que, o carbeto peneirado por via a úmida possuía 10 % das partículas abaixo de 34  $\mu\text{m}$ , 50 % abaixo de 60  $\mu\text{m}$  e 90% abaixo de 100  $\mu\text{m}$ .

Figura 37 - Comparativo da Análise de tamanho de partícula (ATP) do NbC peneirado por via seca e úmida.



Fonte: O Autor (2021).

Deste modo, a razão distribuição granulométrica do 316L e do NbC a serem misturados (Figuras 27 e 37) foi, em torno, de 0,67. Baseado no trabalho de Halidan *et al.* (2014) esta razão mostra-se dentro do intervalo observado pelos autores (0,6 e 0,9) o qual possibilita maior grau de homogeneização da mistura.

### 4.3 ANÁLISE MACROESTRUTURAL DOS CORDÕES

#### 4.3.1 Análise de diluição dos cordões com 10% NbC

##### **NbC peneirado a seco**

Neste tópico os cordões depositados com 10% de NbC peneirados a seco foram analisados do ponto de vista de taxa de diluição, com a finalidade de obter os parâmetros de potência e velocidade que gerassem taxas de diluição mais adequadas para aplicação em revestimentos de acordo com a literatura.

Durante o processo de parametrização foi constatado que potências menores que 2,4 kW (Tabela 5) não favoreceram a fusão completa do metal de adição. Na Figura 37 é possível visualizar a falta de fusão nos cordões de números 1, 2, 3 e 4

(Tabela 4), referente às potências menores do que 2,4 kW com velocidade de varredura de 10 mm/s. Isto é, não houve energia suficiente para a fusão de todo o metal de adição que foi injetado durante o processo, sendo perceptível a aderência do pó não fundido na superfície desse cordão, assim como a não observância de uma zona diluída.

El-Batahgy (1997) e Goodarzi, Pekkarinen e Salminen (2015) reportaram a importância da utilização adequada dos parâmetros, com destaque para a potência, para viabilizar a fusão completa do material de adição, em pó, e garantir uma ligação metalúrgica satisfatória com o substrato. Goodarzi, Pekkarinen e Salminen (2015), mais especificamente, através da realização de um Design de Experimento (DOE) conclui que a densidade potência, alterada pelos autores variando-se apenas a potência do laser, possui, com grande margem de diferença, maior significância na fusão do material de base e, assim, maior efeito na geometria dos cordões depositados, comparativamente a vazão do material de adição e a velocidade de escaneamento, apesar deste dois ainda serem relevantes.

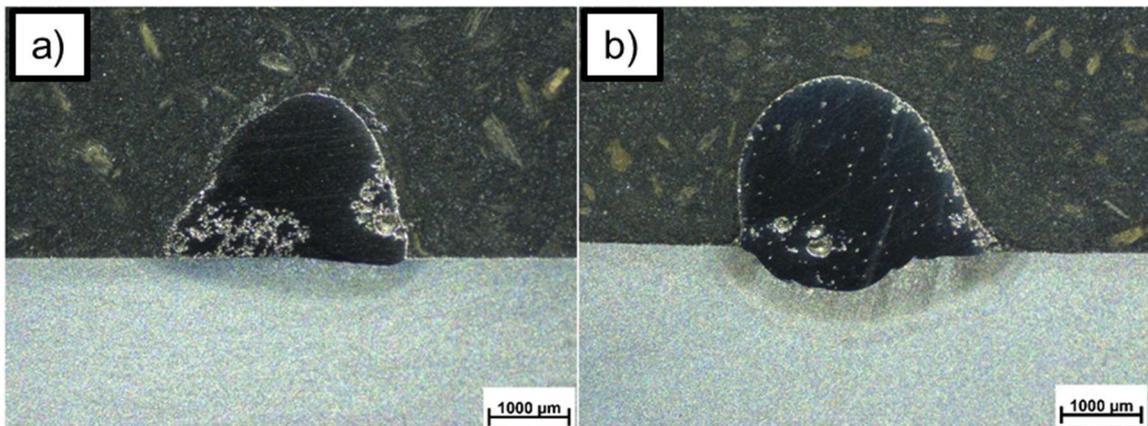
Do mesmo modo, foi constatado que para velocidades de escaneamento menores que 15 mm/s, com potência variando entre 2,4 e 2,6 kW, houve excesso de altura do reforço, ilustrado na Figura 39 pelas deposições 5 e 9. Nos trabalhos realizados por Oliveira, Ocelík e De Hosson (2005) e El Cheikh *et al.* (2012), os autores chegaram à conclusão de que para velocidades de escaneamentos baixa, a depender do fluxo de metal de adição, pode ser observado um excesso de altura do reforço, mais especificamente, baixa molhabilidade (DUTA *et al.*, 2015; FLORIAN *et al.*, 2018; PRAKASH *et al.*, 2020). Os cordões descritos pelos autores muito se assemelham aos cordões 5 e 9 (Figura 39) do presente trabalho.

Figura 38 - Imagem dos cordões com falta de fusão e excesso de reforço; concentração de 10% NbC



Fonte: O Autor (2021).

Figura 39 - Seção transversal dos cordões com potências de a) 2,4 e b) 2,6 kW, ambos com velocidade de escaneamento de 10 mm/s; Concentração de 10% NbC peneirado a seco. Ataque Nital 5 %. Imagem MO

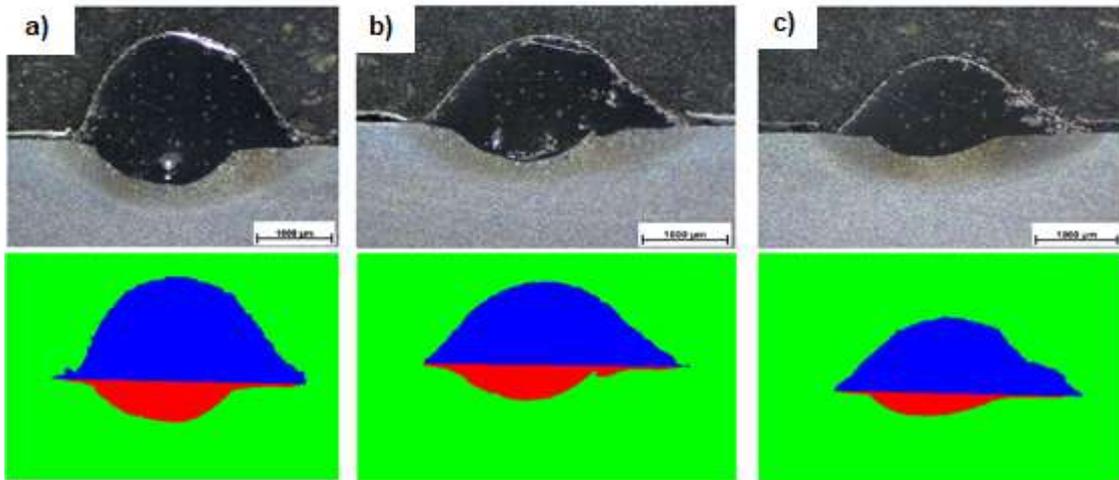


Fonte: O Autor (2021).

A Figura 40 ilustra as macrografias dos cordões com potência de 2,8 kW e velocidades de escaneamento de 15, 20 e 25 mm/s, exemplificando como foram realizadas as medidas de diluição com auxílio do software *ImageJ*®. Na Tabela 8 é apresentada os valores de diluição das deposições para diferentes potência e velocidade de escaneamento, o que permitiu atingir valores de diluição distintos. É possível comparar os valores de diluição média e seu respectivo desvio padrão dos

depósitos que apresentaram características visuais satisfatórias, para as faixas de potência e velocidade selecionadas. Com o aumento da potência e os demais parâmetros mantidos constantes, foi observado um aumento na taxa de diluição nos depósitos (Figura 41).

Figura 40 - Depósitos 14s (a), 15s (b) e 16s (c) com potência de 2,8 kW e velocidades de 15, 20 e 25 mm/s, respectivamente. Ataque Nital 5 %. Imagem MO



Fonte: O Autor (2021).

Tabela 8 - Valores de potências e velocidades com seu respectivo valor de diluição para 10% NbC peneirado a seco

Dep.	Potência (kW)	Velocidade (mm/s)	Diluição (%)
6s <sub>10</sub>	<b>2,4</b>	15	10,9 ± 1,1
7s <sub>10</sub>		20	14,5 ± 3,8
8s <sub>10</sub>		25	7,2 ± 0,6
10s <sub>10</sub>	<b>2,6</b>	15	17,1 ± 1,8
11s <sub>10</sub>		20	16,0 ± 2,7
12s <sub>10</sub>		25	10,6 ± 2,8
14s <sub>10</sub>	<b>2,8</b>	15	20,7 ± 1,0
15s <sub>10</sub>		20	21,1 ± 1,8

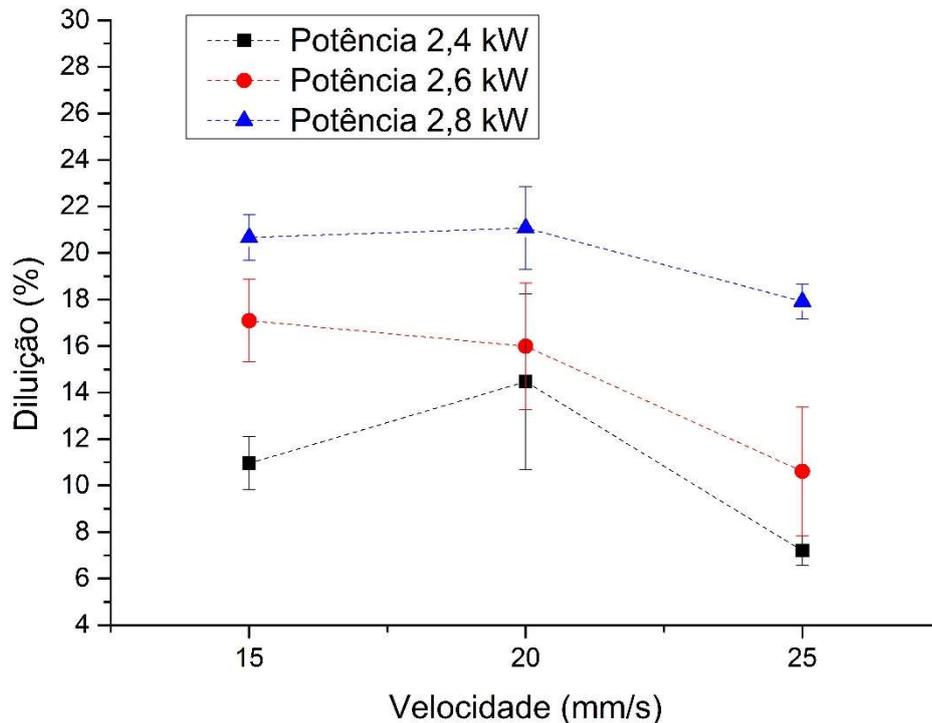
16s <sub>10</sub>		25	17,9 ± 0,8
-------------------	--	----	------------

Fonte: O Autor (2021).

Nota: A saber que, por exemplo, 6s<sub>10</sub> representa a deposição com os parâmetros de número 6, com 10% de NbC, este peneirado a seco.

O comportamento da diluição com a variação da potência é relatado por Alvarez et al (2018) e por Huang (2011), podendo ser relacionado ao aumento da densidade de energia transferida (Fluência) favorecendo uma maior quantidade de material de base fundido. Goodarzi, Pekkarinen e Salminen (2015) constataram, a partir do planejamento experimental (DOE) realizado pelos autores, que a potência, mais especificamente a densidade de potência, é o parâmetro que possui maior influência no valor de diluição final do cordão depositado a laser. Para o presente trabalho a distância focal foi mantida fixa. Logo, a potência do laser é a variável influenciadora da densidade de potência (Figura 41).

Figura 41 - Gráfico comparativo dos valores de diluição para as potências (2,4; 2,6 e 2,8 kW) e velocidades (15, 20 e 25 mm/s). Concentração de 10% NbC peneirado a seco



Fonte: O Autor (2021).

Com relação ao aumento da velocidade de escaneamento, com os demais parâmetros mantidos constantes, foi observado uma diminuição na taxa de diluição, com exceção do cordão com potência de 2,4 kW e velocidade de 20 mm/s (Figura 41). Esta última condição inclusive apresenta alta variabilidade com relação a suas

medidas. Provavelmente, com o aumento da velocidade de escaneamento, ocorreu a diminuição do tempo de interação (**Equação 2**) entre o laser e o metal de base e isto favoreceu a diminuição na energia de soldagem e, desta forma, uma redução nos valores de diluição dos cordões. Tal fenômeno também observado pelo Alvarez et al (2018) e Oliveira, Ocelík e De Hosson (2005)

### NbC peneirado a úmido

Os parâmetros otimizados dos cordões com 10% de NbC peneirados a seco foram replicados para obtenção dos cordões com NbC peneirado a úmido com a mesma concentração (Tabela 9). Assim como os cordões com NbC peneirados a seco, foi observado, nos cordões depósitos com NbC peneirados a úmido, que com aumento da potência houve o aumento na diluição dos cordões (Figura 42), conforme destacado previamente.

Tabela 9 - Valores de potências e velocidades com seu respectivo valor de diluição para 10% NbC peneirado a úmido

Dep.	Potência (kW)	Velocidade (mm/s)	Diluição (%)
6u <sub>10</sub>	<b>2,4</b>	15	5,8 ± 0,5
7u <sub>10</sub>		20	8,0 ± 0,7
8u <sub>10</sub>		25	10,2 ± 2,4
10u <sub>10</sub>	<b>2,6</b>	15	21,2 ± 1,6
11u <sub>10</sub>		20	20,8 ± 2,0
12u <sub>10</sub>		25	23,0 ± 2,7
14u <sub>10</sub>	<b>2,8</b>	15	23,5 ± 0,7
15u <sub>10</sub>		20	26,2 ± 1,6
16u <sub>10</sub>		25	27,3 ± 1,1

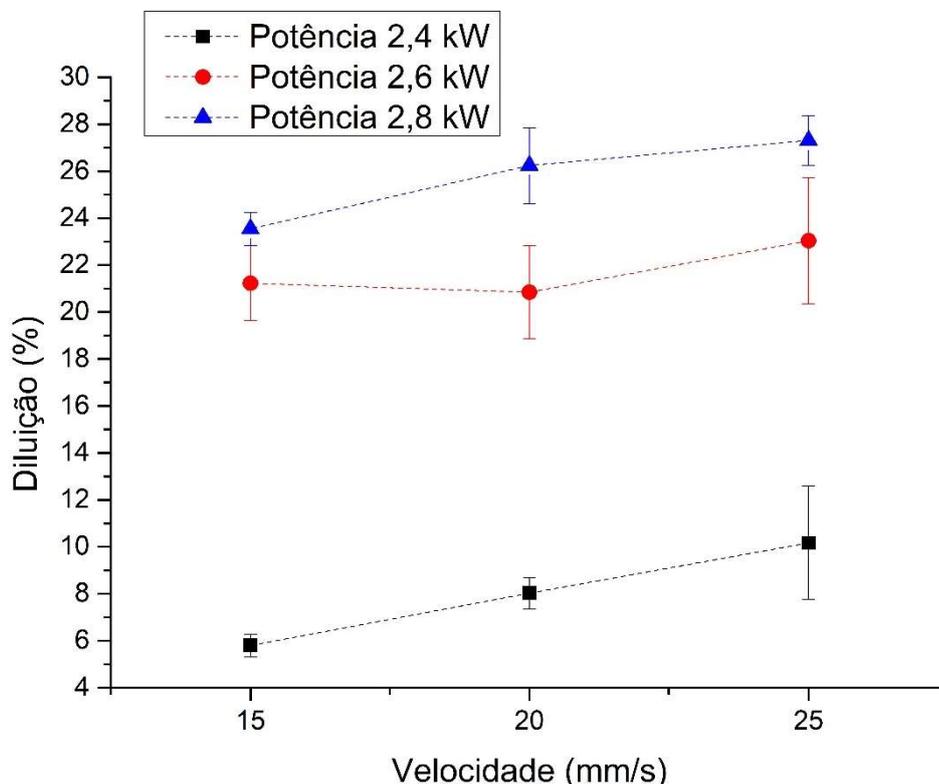
Fonte: O Autor (2021).

Nota: A saber que, por exemplo, 6u<sub>10</sub> representa a deposição com os parâmetros de número 6, com 10% de NbC, este peneirado a úmido.

Em relação a velocidade de escaneamento, ao contrário dos cordões com pó peneirado a seco, pode-se perceber que com aumento da velocidade houve o aumento na taxa de diluição (Figura 42) possivelmente devido ao aumento na excentricidade entre os pontos focais do laser e do pó, com o aumento da velocidade. Nos processos de revestimento por soldagem a arco elétrico é esperada uma diminuição na diluição dos cordões, devido a diminuição no tempo de interação, e, por isso, menor energia transferida. Como descrito por Santos (2015), este tempo está relacionado ao tempo efetivo de interação entre o feixe do laser e o metal base, fato que tem como produto maior quantidade de energia transferida para o substrato.

Nos cordões depositados pela técnica de deposição a laser com 10% de NbC, peneirados a úmido, foi observado o aumento na taxa de diluição com o aumento da velocidade de escaneamento do laser (Figura 42). Fato esse que poderia ser explicado devido a diminuição do efeito *plasma shielding* com o aumento da velocidade de escaneamento (AGUILERA, ARAGÓN e PEÑALBA, 1998; VADILLO *et al.*, 1999; CHUNG, RHEE e LEE, 1999; CHAE *et al.*, 2008).

Figura 42 - Gráfico comparativo dos valores de diluição para as potências (2,4; 2,6 e 2,8 kW) e velocidades (15, 20 e 25 mm/s). Concentração de 10% NbC peneirado a úmido



Fonte: O Autor (2021).

O *plasma shielding* consiste no plasma formado por parte do metal vaporizado durante o processamento a laser que pode agir como uma barreira entre o laser e metal de base, absorvendo parte da energia do laser que seria transmitida para o substrato (XU *et al.*, 2019). De modo que, o aumento da velocidade de escaneamento do laser poderia favorecer a diminuição a quantidade de energia absorvida por esse plasma e, assim, possibilitar o aumento na taxa de diluição dos cordões. Na hipótese do efeito plasma shielding ser o responsável pelo aumento da diluição anteriormente descrita, o óxido ferro provavelmente favoreceria uma potencialização do efeito, pois este óxido tem uma granulometria mais fina e, assim, sua vaporização seria facilitada, comparativamente ao demais compostos utilizados. Todavia, como elucidado por Katayama *et al* (2007), Kawahito *et al* (2008) e Katayama, Kawahito e Mizutani (2010), o efeito de absorção realizado por esse plasma é mais relevante com a utilização de laser de CO<sub>2</sub> e menos proeminente para laser disco ou fibra. Isto se deve, como descrito por Mora (1982) e Yermachenko *et al* (2011), aos menores valores de comprimento de onda destes últimos em comparação aos de CO<sub>2</sub> que favorecem menores níveis absorção da radiação por parte do plasma advindo do metal vaporizado. Logo, para o presente trabalho, no qual foi utilizado um laser de disco, não é razoável relacionar o aumento da diluição com a diminuição do efeito *plasma shielding*.

Pekkarinen (2015) relata em seu trabalho com revestimento a laser, a partir da utilização do metal de adição na forma de pó, que durante o processo de fusão e deposição é observada a presença de uma nuvem de material de adição particulado sobre a poça de fusão. Esta nuvem de pó absorve parte da radiação que seria transmitida para o substrato, alterando assim, a taxa de diluição dos cordões em comparação a processos que utilizam menores fluxos de metal de adição ou que de alguma outra forma diminuem esse, assim chamado por Tabernerero *et al* (2012), *shadow effect* causado pelo pó adicionado.

Haja vista a diferença entre as velocidades do feixe do laser (velocidade da luz) e do fluxo de pó (VETTER, ENGEL e FONTAINE, 1994; TAN *et al.*, 2012; SERGACHEV *et al.*, 2014), é aceitável afirmar que com a ação da velocidade de escaneamento os pontos focais do pó e do feixe do laser não apresentam perfeita concentricidade.

Vale destacar também que o fato do pó possuir massa e sofrer a força de atrito, ao contrário do feixe do laser, também deve influenciar nesse fato. Desta

maneira, pode ser associado um grau de excentricidade entre os pontos focais durante o processamento. Neste âmbito, pode-se supor que o aumento da velocidade de varredura do laser proporciona o aumento no grau de excentricidade citado e, desta forma, favorecendo uma diminuição do efeito sombra da cortina de pó. Hipótese essa similar a relatada por Figueredo *et al* (2021), no qual também foi observado o fenômeno do aumento da diluição dos cordões com o aumento da velocidade de escaneamento do laser. No presente trabalho, este efeito foi predominante em relação ao tempo de interação do laser e o metal de base para o caso do NbC a 10% peneirado a úmido, resultando no aumento da taxa de diluição nos cordões.

Taberneró *et al* (2012) comprovam em seu trabalho que, dentre outros fatores, quanto maior for o fluxo do metal de adição em pó, maior será o efeito sombra observado. Deste modo, é razoável supor que, para as velocidades utilizadas no presente trabalho, com 10% de NbC peneirado a seco (Figura 39) não ocorreu uma variação significativa do efeito sombra devido ao maior fluxo de pó (maior quantidade de particulado fino), ou seja, o tempo de interação entre o laser e metal de base foi predominante para essa condição, como já suposto anteriormente.

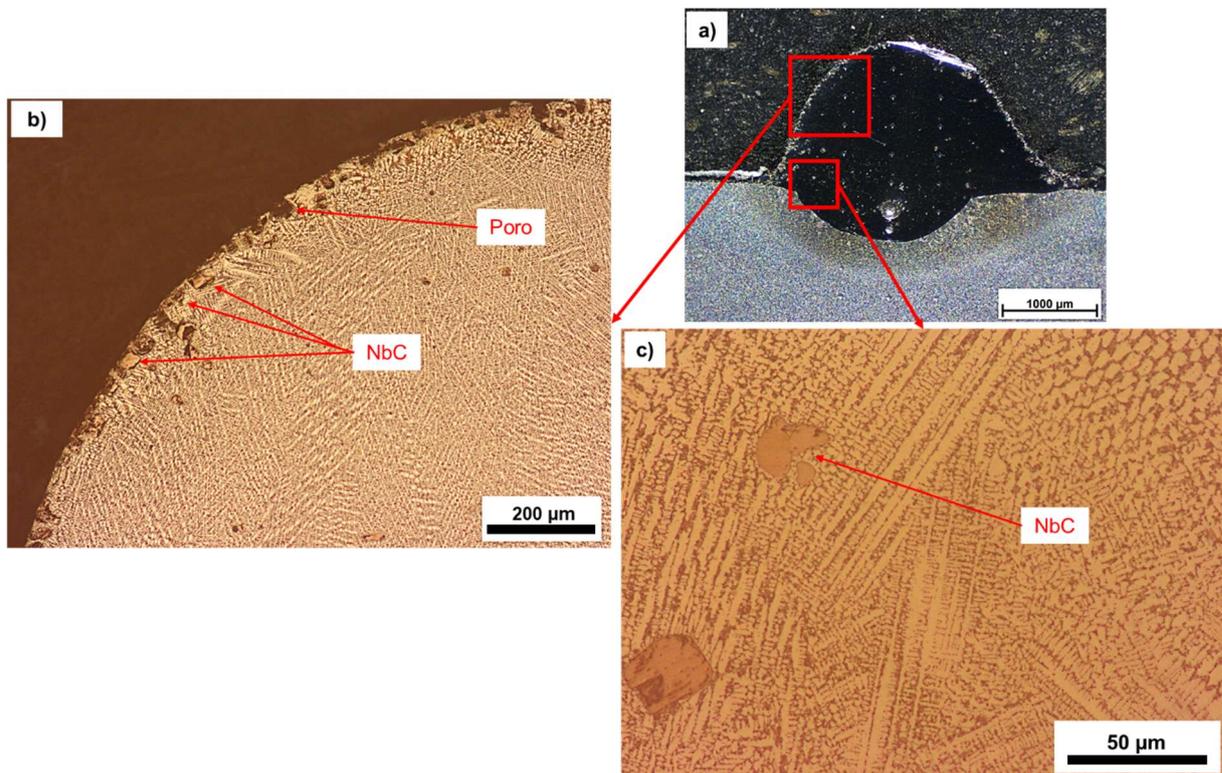
#### 4.3.2 Distribuição do material de reforço nos cordões com 10% NbC

Neste tópico, a presença de defeitos e a distribuição do material de reforço (NbC) sobre o material de matriz (316L) dos depósitos foram avaliados. A partir das análises macroestruturais dos cordões depositados com 10% de carbetos de nióbio, tanto peneirado a seco quanto a úmido, não foi observado mudança significativa com relação as características estudadas nesta seção.

A partir de análise das Figuras 43 e 44, pode-se verificar a presença de um particulado disperso na matriz de 316L, de modo que este particulado se encontra majoritariamente na superfície de topo dos cordões (Figura 43 e 44). Pelo tamanho e forma do particulado pode-se inferir que se trata de NbC não dissolvido durante o processo. Através da análise do mapa de EDS, ilustrado na Figura 45, foi possível confirmar tal fato, devido à alta concentração de Nb presente no particulado. Deste modo, o processo de deposição a laser, nas condições estabelecidas, resultou na dissolução parcial dos carbetos de reforço. Afirmação esta, corroborada pela imagem da Figura 43c, na qual ilustra-se que parte do NbC particulado presente na

matriz possui geometria irregular, diferentemente da morfologia cuboidal observada nos carbeto originais (Figura 33). Este fato, um forte indicador da ocorrência de uma dissociação parcial dos carbeto.

Figura 43 - a) Macrografia da deposição com Potência 2,8 kW e Velocidade de 15 mm/s peneiramento a seco; b) e c) detalhes das regiões destacadas na macrografia (a). Ataque Ácido oxálico 10%. Imagem MO



Fonte: O Autor (2021).

Nurminen, Näkki e Vuoristo (2009) estudaram em seu trabalho um comparativo de diferentes carbeto aplicados em uma matriz de liga ferrosa utilizando-se a técnica de revestimento a laser. De modo que, os autores concluíram, baseado em análises microestruturais, que o TiC apresentou menor dissolução que os carbeto de tungstênio (WC), de vanádio (VC) e de cromo, por exemplo. Neste contexto, pode-se afirmar que, em concordância com o previsto baseado no diagrama de Ellingham-Richardson (Figura 10), o NbC aplicado no presente trabalho não apresenta característica muitas próximas ao WC em matriz ferrosa, por exemplo. Isto é, não apresenta alta tendência a se dissociar em ligas ferrosa como é o caso do carbeto de tungstênio, principalmente para altas potências (CHENG, KWOK e MAN, 2001; BETTS, MORDIKE e GRECH, 2010), apresentando

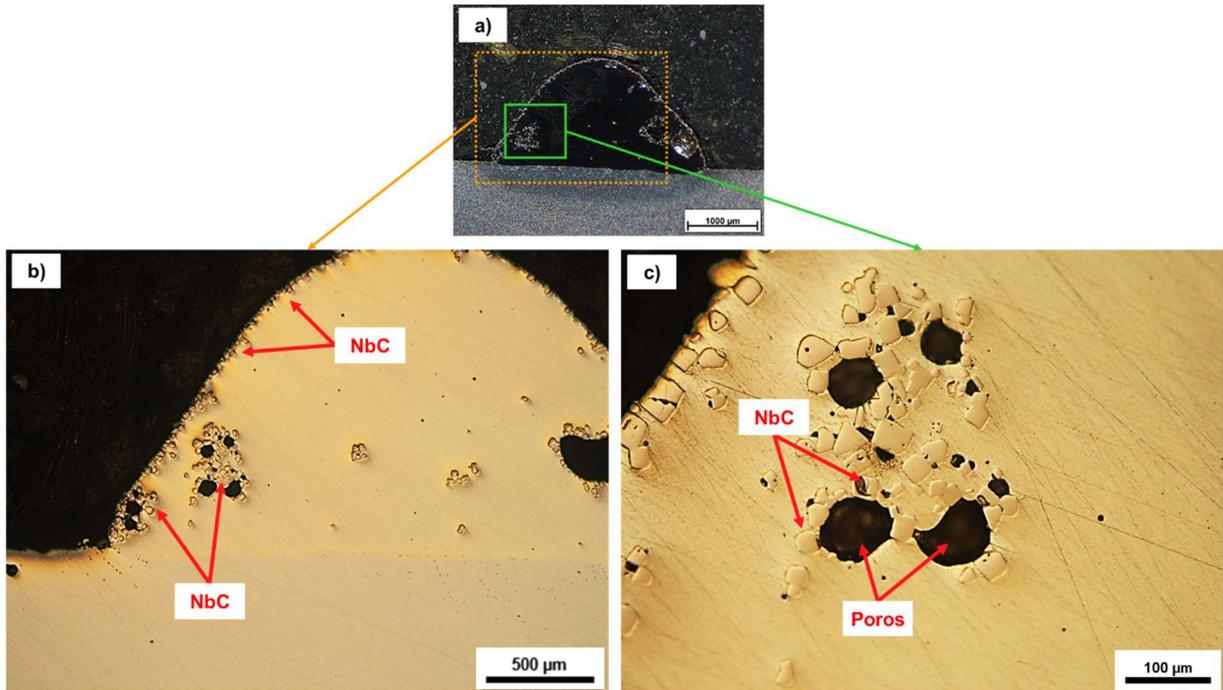
características mais próximas a do TiC, em matriz ferrosa (CHENG, KWOK e MAN, 2001).

Aliado a este fato, Ning *et al* (2005) revelam em seu trabalho, no qual foram realizados o reforço com carbetos variados em uma liga de níquel, que a molhabilidade de um carbeto está relacionado diretamente à entalpia de formação do intermetálico. De modo que, carbetos com maior estabilidade termodinâmica, como o TiC e NbC, pior será sua molhabilidade na presença da matriz no estado líquido para uma mesma matriz. Warren (1980) e Mortimer e Nicholas (1973) observaram comportamento similar da molhabilidade destes carbetos citados para matrizes de cobalto e cobre, respectivamente. Ning *et al* (2005) ainda relataram que estes carbetos citados possuem maiores valores de entalpia de formação em comparação ao WC, logo, possuem pior molhabilidade na presença da matriz líquida. Nesta conjuntura, supõe-se que a menor molhabilidade do NbC e TiC na matriz também influenciou na sua menor dissociação. Deuis, Yellup e Subramanian (1998) afirmam que o fluxo de calor enquanto a matriz está no estado líquido se dá preferencialmente da matriz para o reforço. Logo, uma menor molhabilidade provavelmente também favoreceu uma menor transferência de calor da matriz para o material de reforço e, assim, há uma menor tendência a dissociação em grande quantidade destes carbetos.

Do mesmo modo, em praticamente todos os cordões foi possível visualizar a presença de poros. Os poros, no processo de revestimento a laser, muitas vezes são relacionados a captura de gases gerados durante o processo de fusão, os quais não tiveram tempo para escapar da poça de fusão (FIGUEREDO, 2019), devido à alta velocidade de frente de solidificação do processamento a laser (GREMAUD, CARRARD e KURZ, 1990). Além disso, constatou-se que grande parte dos poros são visualizados próximos aos aglomerados dos particulados (Figuras 43 e 44).

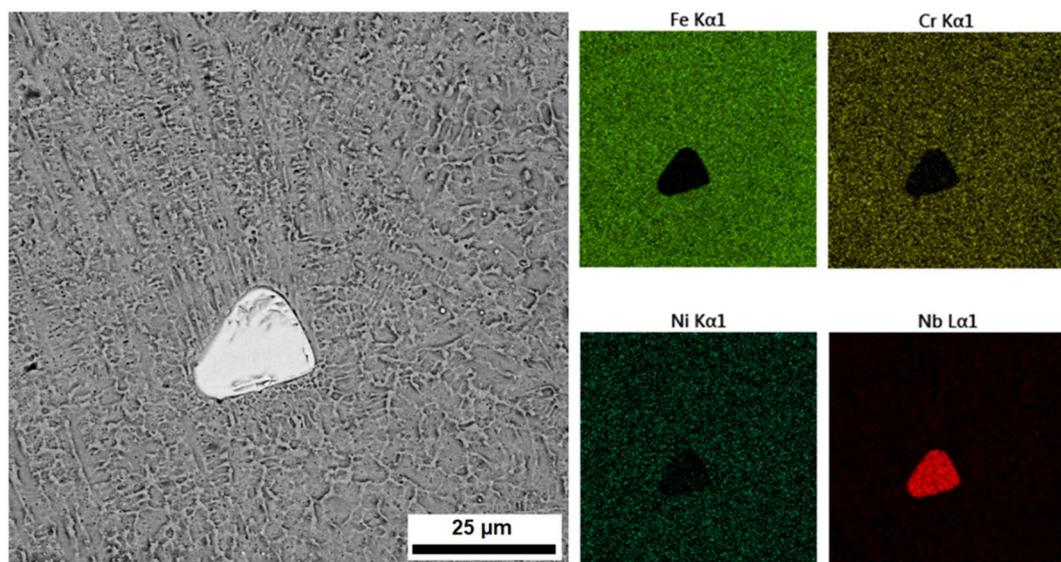


Figura 44 - a) Deposição produzida com potência de 2,4 KW e velocidade de 15 mm/s com 10% NbC peneirado a úmido; b) Imagem ilustrativa desta deposição, onde é possível observar a distribuição dos carbetos não dissolvidos completamente; c) Ilustração da porosidade do depósito (a) próxima a região de topo do cordão. Amostra polida. Imagem MO



Fonte: O Autor (2021).

Figura 45 - Análise de EDS de mapa, confirmando a presença de NbC não dissolvidos na matriz. Imagem (MEV), elétrons retroespalhados

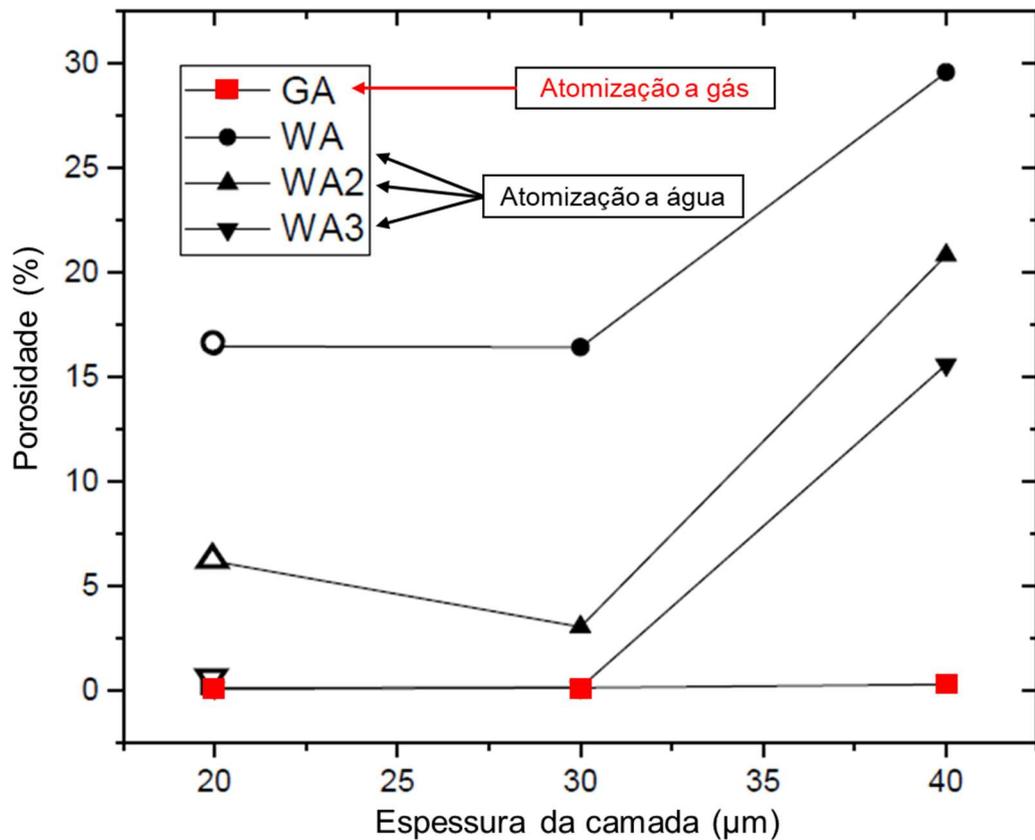


Fonte: O Autor (2021).

Segundo Ghomy e Campbell (1995), o aparecimento de porosidade no processamento dos compósitos de matriz metálica reforçado com cerâmica (MMC) estão, geralmente, associados a: i) contração de solidificação; ii) formação/entrada de gases na poça de fusão. Este último, segundo os autores, é o mais comum dentre os citados.

Riabov e Bengtsson (2018) demonstram que o tipo de técnica utilizada na produção do material em pó pode ter relação direta com a formação de porosidades nos cordões depositados, mais especificamente com relação ao tipo de fluido utilizado no processo de atomização. Em contraste a atomização a água, o processo de atomização a gás ocorre sob ação de um vácuo ou de uma atmosfera inerte, conseqüentemente os pós produzidos com esse fluido apresentam baixa contaminação por oxigênio (AL-MANGOUR, 2015). De modo que, Riabov e Bengtsson (2018) relataram valores de porosidades não significantes para os depósitos produzidos com o AISI 316L atomizado a gás: não superiores a 0,3% (Figura 46). Portanto, não é razoável relacionar a geração de gases e, posterior, formação de porosidades nos cordões depositados ao oxigênio residual presente no material de matriz (AISI 316L) devido ao processo de atomização empregado: atomização a gás.

Figura 46 - Gráfico da variação da porosidade com a espessura e fluido de atomização empregado



Fonte: Adaptado de Riabov e Bengtsson (2018).

De maneira semelhante, não é plausível relacionar a formação de porosidade a geração de gases devido a presença de resíduos de álcool isopropílico, utilizado para o peneiramento a úmido do NbC, por exemplo. Pois este material de reforço passou por um procedimento de secagem, anterior ao processo de mistura, em uma estufa por 24h, assim como descrito no tópico 3.4 “Processo de mistura dos pós”, tempo e temperatura suficientes para eliminação da quantidade remanescente deste fluido.

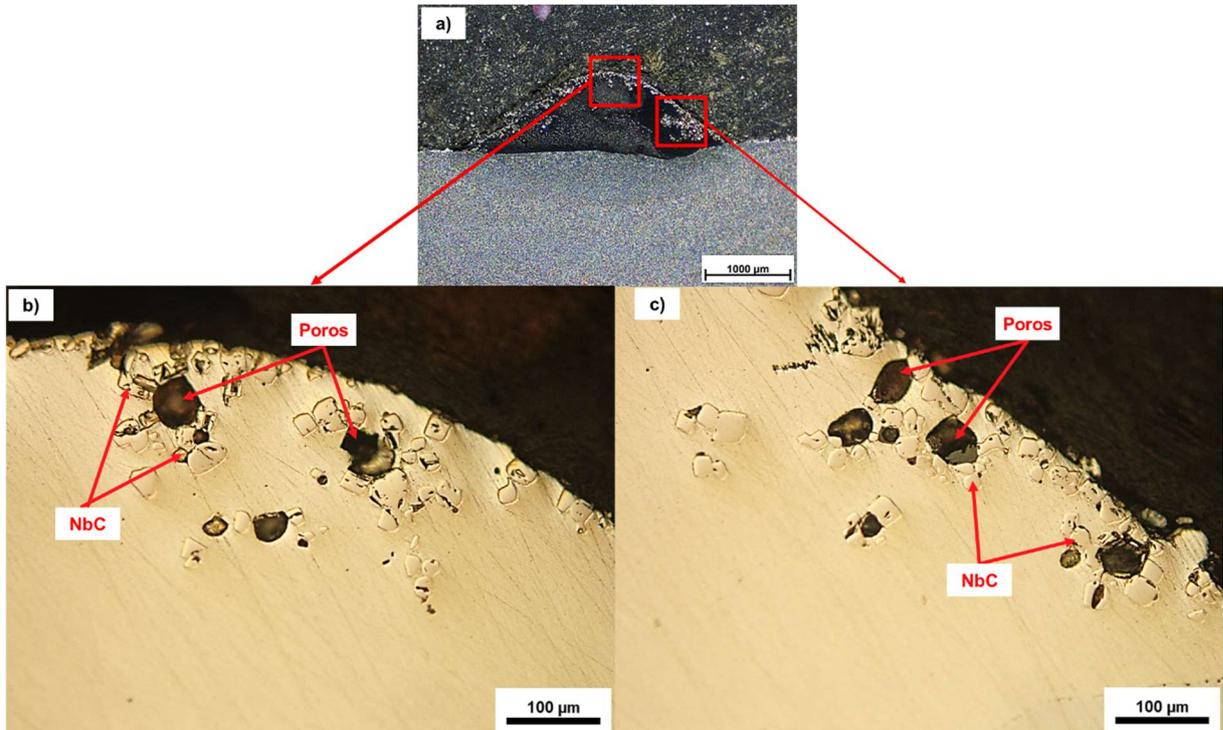
Wang *et al.* (2020) estudam em seu trabalho distintos mecanismos geradores de porosidade para diferentes tipos de processamentos a laser. Os autores relatam que os poros podem ser formados a partir de, entre outros fenômenos, da vaporização de pequena porção do material aquecido durante o processo, posteriormente aprisionado dentro da poça de fusão. De modo que, ainda segundo os autores, a quantidade e as dimensões das porosidades variam fortemente com o tipo de modo de transferência de calor laser-material aplicado: para o modo de transferência

preferencial por condução de calor (*Conductive mode*), por exemplo, os poros aparecem em limitada quantidade e em pequenas dimensões (não maiores que 10  $\mu\text{m}$ ). Dimensões estas, bem inferiores as observadas nas maiores dos depósitos: pelo menos 50  $\mu\text{m}$  (Figura 47). Vale ressaltar que o modo predominante de transferência de calor desejado e utilizado para a produção de cordões pela técnica deposição a laser é o modo de condução, em oposição ao modo de transferência por formação do *keyhole*, este aplicado na soldagem a laser (MA, WANG e ZENG, 2017; FU *et al.*, 2021). Nesta conjuntura, não foi possível apontar como fator mais relevante na formação das porosidades nos cordões do presente trabalho a vaporização e, posterior aprisionamento, de parte do material de adição.

Já no trabalho realizado por Deuis, Yellup e Subramanian (1998), os autores detalham a entrada de gases durante o processo de revestimento compósito em forma de pó, através da aplicação da técnica de arco elétrico por plasma transferido (PTA) com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e TiC como materiais de reforço numa matriz de liga de alumínio. Tal fenômeno foi relacionado com a baixa molhabilidade entre o material de reforço e a matriz no estado líquido que favorece, durante o processo de alimentação do pó, a entrada de gás arrastado pelo material cerâmico para dentro da poça de fusão (Figura 48).

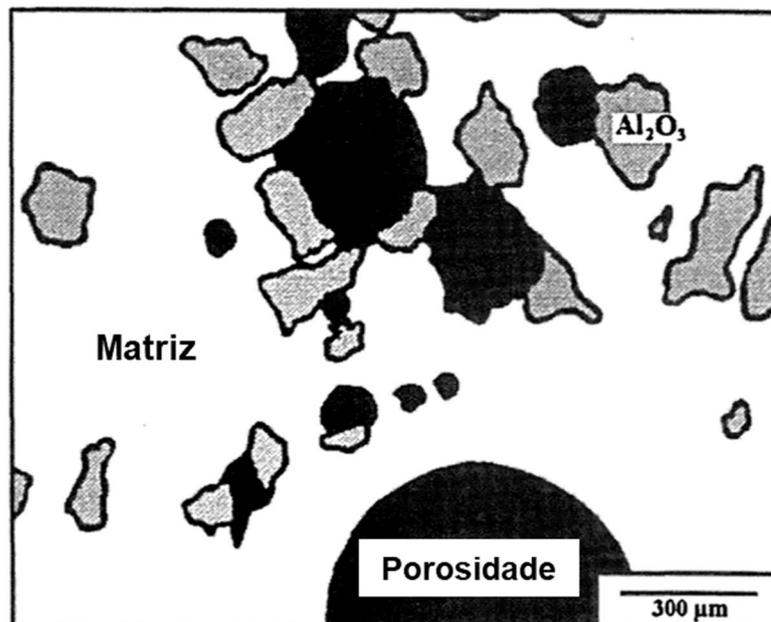
Os autores ainda afirmam que materiais particulados cerâmicos que apresentam baixo nível de molhabilidade na presença da matriz no estado líquido exibem maior tendência a favorecer o arraste gases para o interior da poça de fusão. Além disso, há a observação da baixa molhabilidade do NbC em vários meios citados pela literatura (ZAPATA, DA COSTA e TORRALBA, 1998; HUANG *et al.*, 2007, 2017) e da alta velocidade de frente de solidificação atrelada ao processamento a laser. Desta forma, constata-se que os gases arrastados para o interior da poça de fusão durante o processo de deposição da matriz metálica com reforço cerâmico provocaram a formação de poros, principalmente próximos aos aglomerados cerâmicos. Na Figura 48 é possível visualizar com mais detalhes o local preferencial onde as porosidades são encontradas, muito semelhante ao ilustrado na Figura 49 e descrito por Deuis, Yellup e Subramanian (1998).

Figura 47 - a) Deposição produzida com potência de 2,4 KW e velocidade de 25 mm/s com 10% NbC peneirado a úmido; b) e c) Imagens representativas de regiões desta deposição, onde é possível observar a distribuição dos carbetos não dissolvidos completamente, assim como, as porosidades localizadas nas regiões adjacentes a esses carbetos. Amostra na condição polida. Imagem MO



Fonte: O Autor (2021).

Figura 48 - Ilustração esquemática da formação de porosidade pelo arraste de gases pelo material de reforço cerâmico



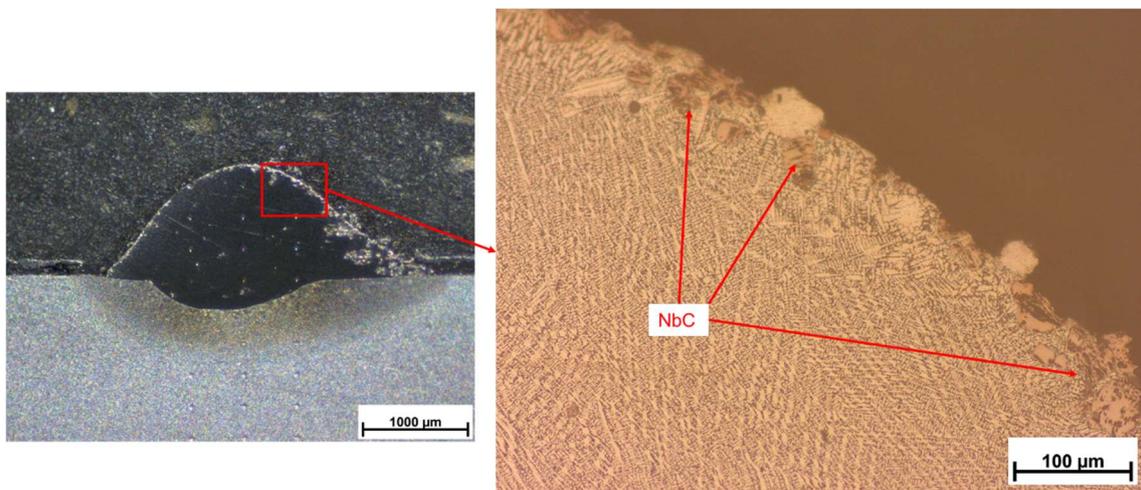
Fonte: Adaptado de Deus, Yellup e Subramanian (1998).

Como ilustrado na Figura 49 observa-se a presença de NbC na superfície dos depósitos, sendo que, tal característica é observada em todos os cordões produzidos. Com base nos dados da *Online Materials Information Resource*: [www.matweb.com](http://www.matweb.com), afirma-se que o NbC apresenta densidade menor em comparação ao aço inoxidável utilizado como matriz, fato que pode ter contribuído para tal afirmação.

Deuis, Yellub e Subramanian (1998) e Shu *et al.* (2017) relatam o aparecimento de grande parte do carbeto de tungstênio (WC) próximo à região de interface com o metal de base, na presença da matriz de liga de níquel e de alumínio, respectivamente, na aplicação de revestimento compósito. Como descrito pelos autores, a tendência de permanecer próximo a interface como metal de base está relacionada a maior densidade do particulado em relação ao material da matriz.

Sabendo que o NbC possui menor densidade que a matriz (316L), supõe-se que o particulado não dissolvido durante o processo tende a permanecer próximo a superfície do cordão devido a menor densidade deste em relação à matriz que sob a ação da força de empuxo na presença da matriz líquida, ocorre o deslocamento destes particulados para a região de topo. Fato este, também observado por Das, Bandyopadhyay e Das (2002) para o caso do TiC na presença de liga ferrosa. Importante ressaltar que a distribuição não homogênea do carbeto de reforço pode influenciar em uma, provável, não uniformidade das propriedades de resistência ao desgaste dos depósitos (ZHANG, PEI e WANG, 2008; BAO *et al.*, 2018).

Figura 49 - Observa-se a presença de particulado na superfície do depósito  $16u_{10}$  com 10% NbC. Ataque químico Ácido oxálico 10%. Imagem MO



Fonte: O Autor (2021).

O fato dos particulados de reforço não dissolvidos tenderem a permanecer na superfície dos cordões também pode ser explicado pelas forças convectivas Marangoni (MARANGONI, 1871), amplamente discutidas na literatura para cordões depositados (HEIPLE e ROPER, 1982; HEIPLE *et al.*, 1983; FUHRICH, BERGER e HÜGEL, 2001; ROMBOUTS *et al.*, 2006; HU e LARSON, 2006). Estas forças são resultado do gradiente de tensão superficial entre a região central e as regiões adjacentes dos cordões.

As forças de Marangoni propiciam um fluxo de metal líquido que podem favorecer um aumento na largura dos cordões ou aumento da penetração, a depender do sentido do fluxo: das regiões centrais do cordão no sentido das regiões adjacentes ou no sentido oposto. Fluxos advindos das regiões centrais no sentido das regiões adjacentes favorecem maiores larguras para os cordões. Já fluxos no sentido oposto favorecem maiores penetrações para os depósitos, assim como descrito por Fuhrich, Berger e Hugel (2001) e Rombouts *et al* (2006).

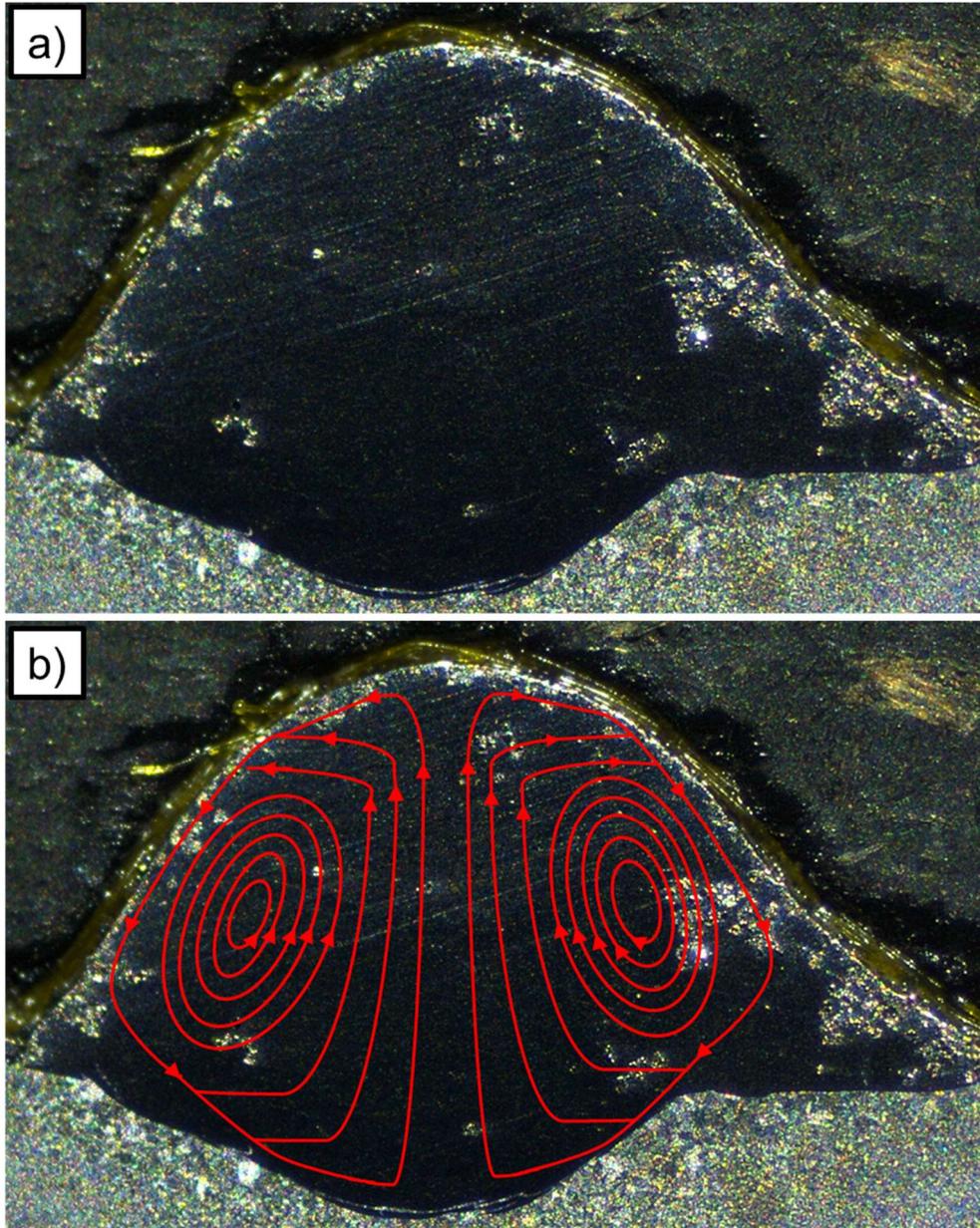
Heiple e Roper (1982) apresentam que o sentido do fluxo é influenciado por dois fatores principais: (i) gradiente de temperatura na superfície; (ii) gradiente de composição química na superfície, em especial de enxofre e oxigênio (HEIPLE *et al.*, 1983; FUHRICH, BERGER e HÜGEL, 2001). Isto se deve, como detalhado pelos autores, pelo fato de a tensão superficial ser fortemente dependente tanto da temperatura quanto da composição química.

Tomando como base a baixa quantidade dos elementos como oxigênio e enxofre na maioria dos materiais utilizados no presente estudo (Tabelas 1, 2 e 3) e, principalmente, levando em conta que os cordões produzidos durante este estudo apresentaram características de maior largura e pequena penetração, pode-se supor que o fluxo da poça de fusão, devido as forças de Marangoni, se deu das regiões centrais para as adjacentes (Figura 50a). Na Figura 50b é possível observar o provável sentido das linhas de fluxos na poça de fusão, configuração das linhas baseada no trabalho de Hu e Larson (2006). De modo que, esse fluxo de metal líquido, devido as forças de Marangoni, pode também ter favorecido o deslocamento do NbC não dissolvido para as regiões de topo.

Neste trabalho, embasado na discussão dos trabalhos previamente apresentados, supõem-se que a presença do NbC nas regiões superficiais dos cordões do presente estudo se deve a uma ação conjunta da menor densidade

deste particulado em relação a matriz líquida potencializada pelas forças de convecção de Marangoni.

Figura 50 - a) Macrografia da deposição 15s<sub>10</sub>; b) Ilustração do fluxo de metal líquido da poça de fusão para essa deposição devido as forças de Marangoni

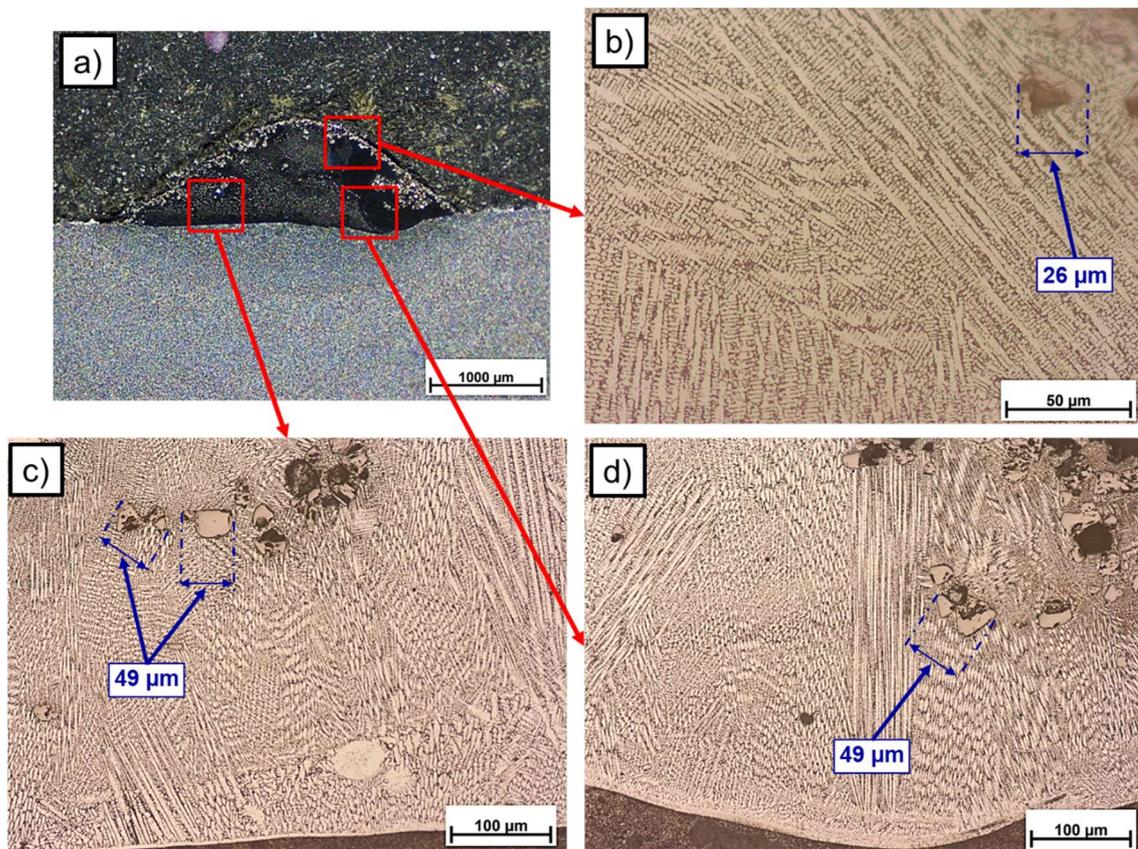


Fonte: O Autor (2021).

Os carbeto de nióbio próximos às porosidades (Figuras 44 e 45) não apresentaram tendência em permanecer na superfície dos depósitos como os demais (Figura 50). Isto pode ser entendido pelo fato dos carbeto próximos às porosidades estarem aglomerados, como detalhado anteriormente no presente tópico e observado na Figura 51, na qual constata-se que os carbeto aglomerado

possuem dimensões superiores, por volta de 49  $\mu\text{m}$ , do que a maioria dos carbeto que foram que foram deslocados para regiões de topo, por volta de 26  $\mu\text{m}$ . Tal fato tem como consequência que estes carbeto possuam maior massa em relação aos NbC individuais não aglomerados, dificultando o seu deslocamento para a superfície dos depósitos pelas forças de Marangoni.

Figura 51 - Constata-se diferenças, a) na deposição com potência de 2,8 kW e velocidade de 25 mm/s, das dimensões dos carbeto dissolvidos parcialmente b) na região de topo e na c) e d) regiões próximas a interface cordão/metal de base



Fonte: O Autor (2021).

#### 4.3.3 Análise de diluição dos cordões com 30% NbC

Os parâmetros otimizados para os cordões de 10% foram replicados para os depósitos com 30% de NbC peneirado a úmido (Tabela 10). O carbeto peneirado por via úmida foi escolhido pela menor quantidade de particulado fino em comparação ao peneirado a seco (Figura 37). Assim como os cordões com 10%, foi observado o aumento na taxa de diluição com o aumento da potência do laser, mantendo os demais parâmetros constantes (Figura 52). Este comportamento também foi

observado com aumento da velocidade. As justificativas para ambos os fenômenos já foram descritas em detalhes no tópico anterior.

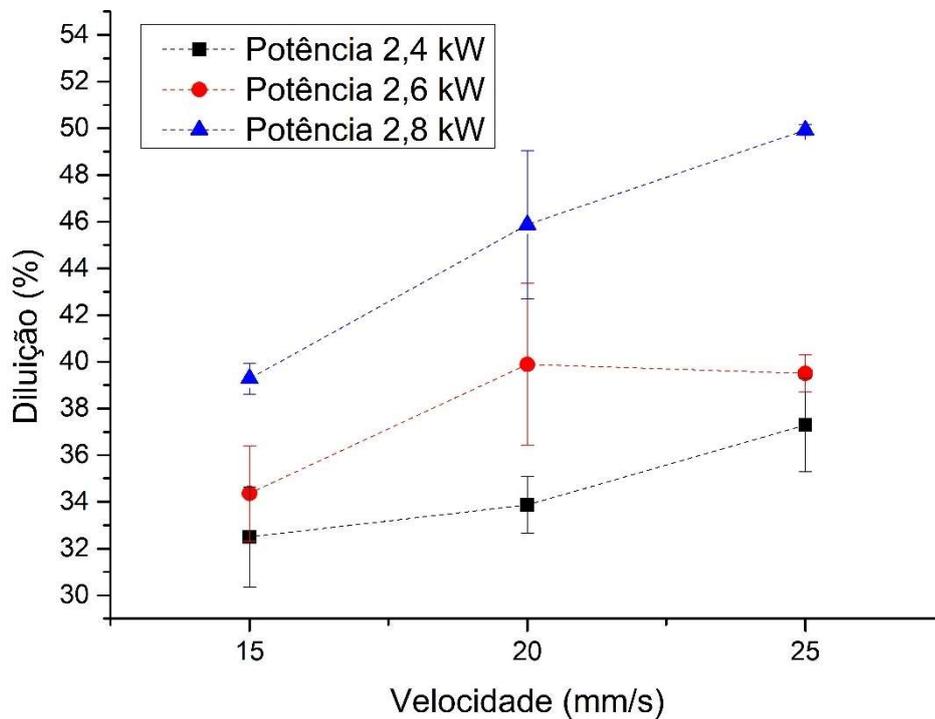
Tabela 10 - Valores de potências e velocidades com seus respectivos valores de diluição para 30% NbC peneirado a úmido

<b>Dep.</b>	<b>Potência (kW)</b>	<b>Velocidade (mm/s)</b>	<b>Diluição média (%)</b>
1u <sub>30</sub>	<b>2,4</b>	15	32,5 ± 2,1
2u <sub>30</sub>		20	33,9 ± 1,2
3u <sub>30</sub>		25	37,3 ± 2,0
4u <sub>30</sub>	<b>2,6</b>	15	34,4 ± 2,0
5u <sub>30</sub>		20	39,9 ± 3,5
6u <sub>30</sub>		25	39,5 ± 0,8
7u <sub>30</sub>	<b>2,8</b>	15	39,3 ± 0,7
8u <sub>30</sub>		20	45,9 ± 3,2
9u <sub>30</sub>		25	49,9 ± 0,2

Fonte: O Autor (2021).

Nota: A saber que, por exemplo, 1u<sub>30</sub> representa a deposição com os parâmetros de número 1, com 30% de NbC, este peneirado a úmido.

Figura 52 - Valores de diluição para as potências (2,4; 2,6 e 2,8 kW) e velocidades (15, 20 e 25 mm/s). Concentração de 30% NbC peneirado a úmido

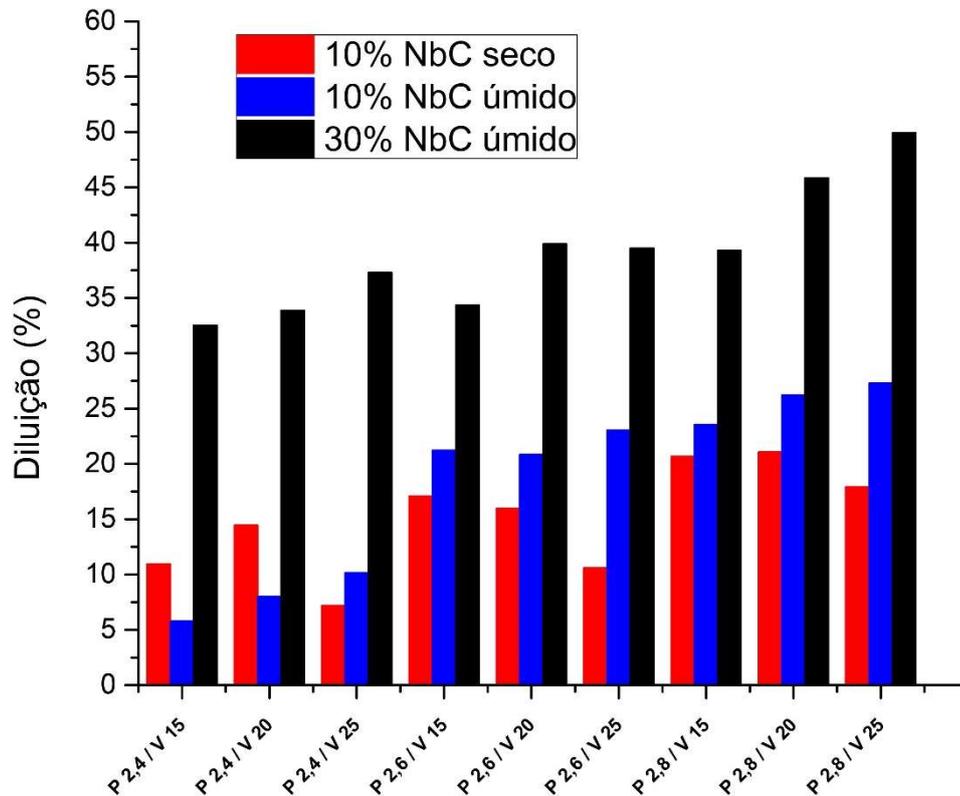


Fonte: O Autor (2021).

#### 4.3.4 Diluição dos cordões para diferentes concentrações de NbC, peneirados a seco e a úmido

O gráfico da Figura 53 ilustra os valores de diluição considerando-se tanto os valores de potência e velocidades empregados, quanto as diferentes condições e concentração do particulado de reforço. Verifica-se que os cordões com 10% NbC peneirados a úmido, de modo geral, possuem maiores valores de diluição que os depósitos com mesma concentração do reforço peneirado a seco. Ademais, constata-se que as deposições com 30% possuem maiores valores de diluição que os cordões com concentração de 10%.

Figura 53 - Gráfico de barras comparativo da diluição média para os diferentes tipos de processamento e concentração do NbC



Fonte: O Autor (2021).

Figueredo (2019) demonstrou em seu trabalho que a vazão do material em pó no processo laser cladding depende tanto dos parâmetros relacionados ao sistema de alimentação do pó quanto da morfologia e da distribuição granulométrica do material utilizado. A Tabela 11 ilustra o cálculo da vazão de material de adição para o presente trabalho durante o processo de deposição nas diferentes condições do material. É possível observar que, mesmo com os parâmetros do sistema de alimentação constantes, a vazão do material de adição não é constante para os diferentes tipos de processamentos e concentrações empregadas.

Vetter, Engel e Fontaine (1994) afirmam em seu trabalho que a velocidade da partícula possui relação inversa à granulometria da mesma: quanto menor a partícula, maior será sua velocidade, com os parâmetros mantidos inalterados. No presente trabalho, a vazão calculada para a condição com 10% NbC peneirado a seco é maior em comparação a peneirado a úmido (Tabela 11), com mesma concentração, devido ao material a seco possuir, como já discutido no tópico “4.2 Análise do NbC pós peneiramento” e por meio do gráfico comparativo da Figura 54,

uma maior quantidade de particulado de óxido de ferro fino. Este particulado atinge maiores velocidades e favorecem, assim, um fluxo de material de adição maior em comparação ao peneirado a úmido (Tabela 11). Logo, em sua aplicação como reforço em matriz de 316L, favorece maior fluxo da mistura (NbC + 316L) em comparação ao mesmo material peneirado a úmido.

Tabela 11 - Vazão de pó para cada condição do pó com os parâmetros do sistema de alimentação constantes

Condição	Vazão de pó (g/min)
10% NbC seco	31,5
10% NbC úmido	26,9
30% NbC úmido	23,9

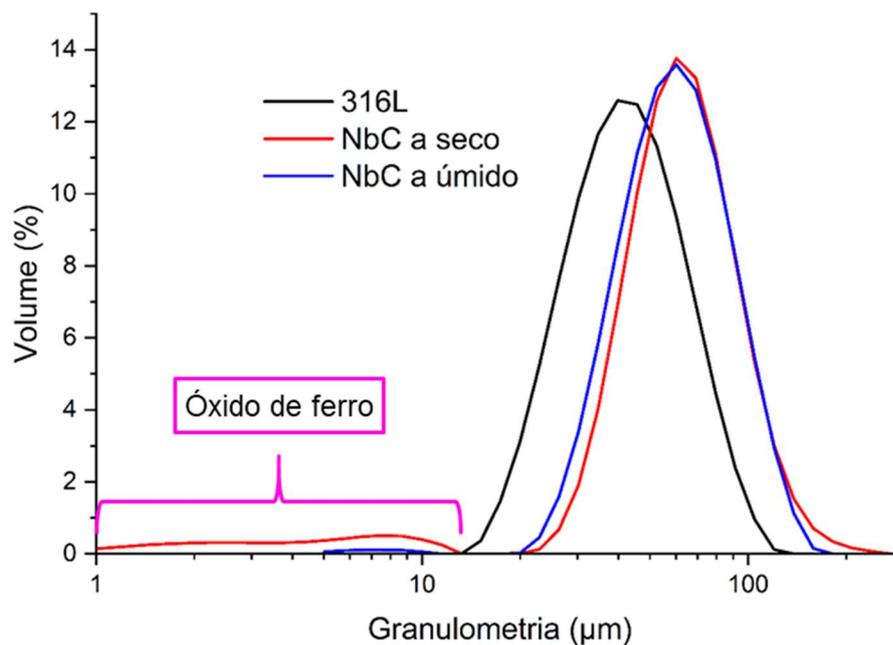
Fonte: O Autor (2021).

Na Tabela 11 também é possível observar que a vazão de pó com 10% é maior em comparação a condição de 30%, para ambos peneirados a úmido. Isto se deve, como ilustrado na Figura 54, pela maior quantidade de partículas maiores para o material em pó de NbC (úmido) comparativamente ao material de matriz (316L). Logo, para misturas (reforço + matriz) com concentrações maiores de NbC, há maiores quantidade de partículas com dimensões superiores, resultando em fluxos de misturas (reforço + matriz) menores. Fluxo menor, por sua vez, possibilita que os cordões com 30% NbC apresentem maiores valores de diluição, como ilustrado na Figura 53, pela diminuição do efeito sombra.

Como detalhado por Hofman *et al* (2011) e por De Oliveira *et al* (2005), a diluição dos cordões depende da área do material de substrato fundido, de modo a possuir relação direta com o aporte térmico transferido para a poça de fusão. Neste contexto, Hofman *et al* (2011) relatam que o material de adição em pó fundido que alcança a poça de fusão contribui com apenas 13% do calor transferido; já o calor gerado pela interação entre o feixe do laser e o metal líquido contribui majoritariamente com 87%. Logo, o calor transferido pelo feixe do laser possui, baseado em Hofman *et al* (2011), uma influência maior na fusão do material de base e, assim, na diluição dos cordões do que o calor transferido pelo material de adição em pó fundido que chega na poça de fusão.

Com uma menor quantidade de fluxo de pó (Tabela 11), com os demais parâmetros mantidos constantes, uma menor quantidade de energia será utilizada para fundir essa menor quantidade de material de adição e, assim, uma maior quantidade de energia será transmitida para o metal de base. Logo, com a redução no fluxo de pó, há uma tendência no aumento da taxa de diluição dos cordões devido a maior quantidade de energia transferida para o substrato (Figura 53), assim como observado no trabalhos realizados por Qian *et al.* (1997), Alvarez *et al.* (2018) e El Cheikh *et al.* (2012). Atrelado a isso, como descrito por Frenk *et al.* (1997), a diminuição no fluxo do material de adição também favorece uma diminuição no reforço dos cordões. Este fato também contribuiu para o aumento do valor de diluição nos depósitos com a diminuição da quantidade de material adicionado.

Figura 54 - Comparativo de distribuição granulométrica do 316 x NbC peneirado a seco x NbC peneirado a úmido



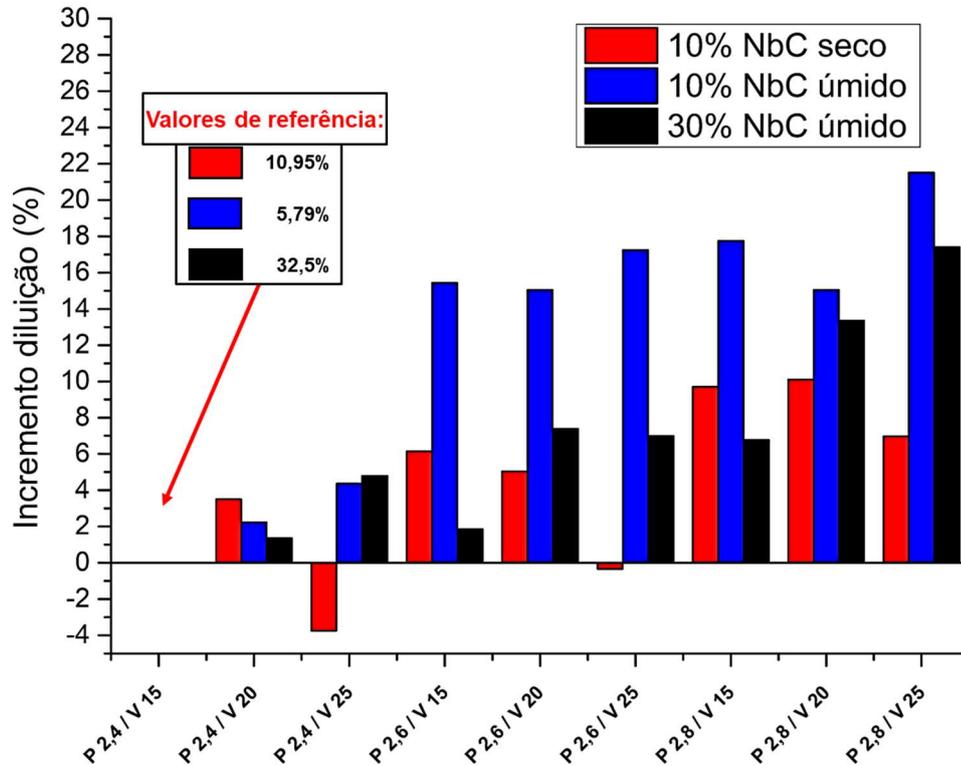
Fonte: O Autor (2021).

O gráfico de barras da Figura 55 mostra os valores de incremento ou decremento, em relação aos parâmetros de potência e velocidade de referência (2,4 kW e 15 mm/s), da taxa de diluição média dos cordões para as três condições analisadas no presente trabalho: 10,95%; 5,79% e 32,5%. Para a condição com 10% de NbC peneirado a seco, observa-se os menores valores de incremento, com até a ocorrência de decremento, comparativamente as demais condições (Figura

55). Isso se deve muito provavelmente a ação contrária que a potência e a velocidade têm sobre a diluição com o NbC peneirado a seco: favorecendo o aumento e a diminuição da taxa de diluição dos cordões, respectivamente; assim como descrito no tópico 4.3.1 “Análise de diluição dos cordões com 10% NbC”.

Para as condições com o NbC peneirado a úmido constata-se que a mistura com 10% gera maiores incrementos variando-se os parâmetros do laser, comparativamente a condição com 30% de carbetto de reforço, especialmente com o aumento da potência do laser (Figura 55), apesar dos maiores valores absolutos de diluição (Figura 53). Baseado no trabalho de Hofman *et al* (2011), apesar da menor contribuição da energia transferida pelo material de adição em pó fundido, comparativamente a energia transferida pela interação entre o laser e a poça de fusão, no aporte térmico transferido para a poça de fusão (13%), esta parcela não pode ser desconsiderada, de modo a contribuir efetivamente na diluição dos cordões. Taberero *et al* (2012) comprovam que com o aumento da potência do laser, observa-se um aumento na quantidade de energia absorvida pelo material de adição, esta também contribui para um maior aporte térmico transferido, juntamente com a energia transferida diretamente do laser para a poça de fusão. Deste modo, supõe-se que o maior fluxo de pó para 10% de NbC úmido, em comparação a 30% (Tabela 11), possibilitou maiores valores de incremento na diluição dos cordões para esta primeira condição (Figura 55).

Figura 55 - Gráfico de barras comparativo do incremento ou decréscimo dos valores de diluição em relação aos valores de base para as 3 condições analisadas no presente trabalho. Este valor de base sendo a taxa de diluição de cada condição com os parâmetros de 2,4 kW e velocidade de 25 mm/s



Fonte: O Autor (2021).

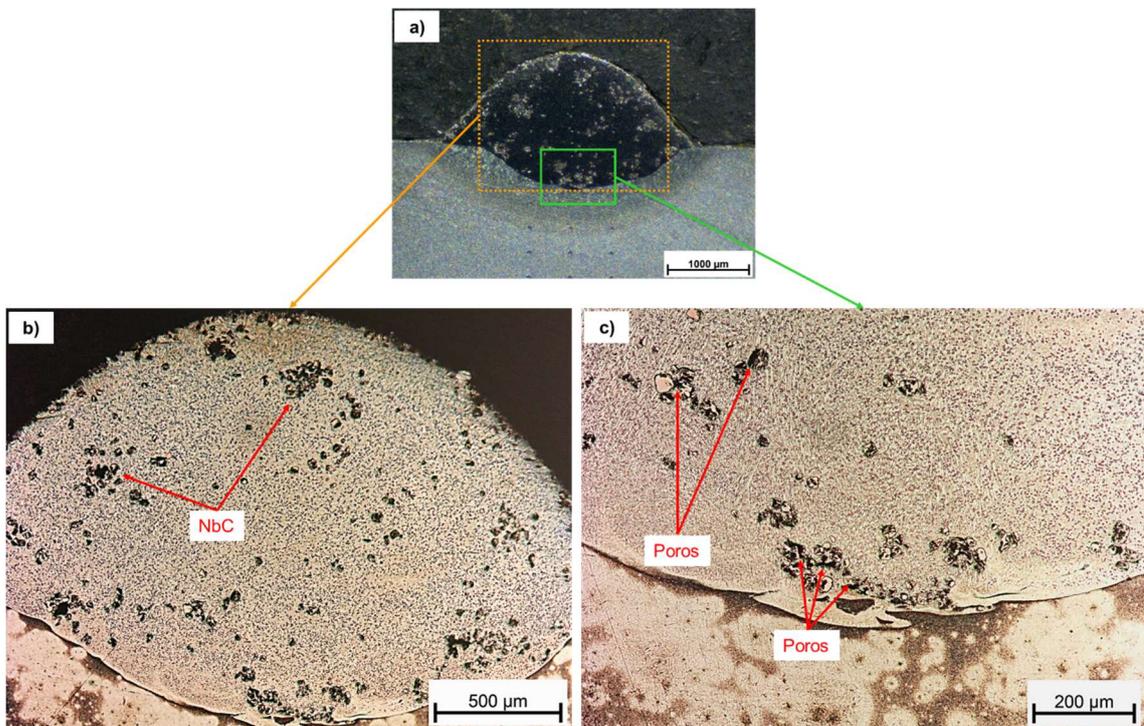
#### 4.3.5 Distribuição do material de reforço nos cordões com 30% NbC

A partir da análise macroestrutural com cordões compósitos com 30% de NbC (Figura 56a), como esperado, foi constatado a presença de uma maior quantidade particulados de reforço na matriz de 316L em comparação aos depósitos com 10% de NbC (Figura 50), em sua maioria observados como NbC aglomerados (Figura 56 b e c). Da mesma maneira, observa-se que os carbeto são distribuídos mais uniformemente na matriz (Figura 56b) comparativamente aos cordões aos cordões com 10% (Figura 50), desta forma são esperadas propriedades de desgastes mais uniformes nos cordões com 30%, comparativamente aos cordões com 10%. Supõe-se, no presente trabalho, que o menor nível de segregação dos carbeto de reforço observado nos cordões com 30% foi devido a maior quantidade de aglomerados de NbC adicionados (em comparação a 10%) que, possua vez, possuem menor probabilidade de serem arrastados para as regiões de topo do cordão em virtude da sua maior massa em face do fluxo do metal líquido antes da solidificação dos

cordões, este último fato discutido no tópico 4.3.2 “Distribuição do material de reforço nos cordões com 10% NbC”.

Da mesma maneira, em todos os cordões foi possível observar a presença de poros, principalmente próximo ao material de reforço não dissolvido (Figura 56c). No entanto, em comparação aos depósitos com 10% de reforço, os com 30% de particulado de reforço apresentaram, aparentemente um maior número de sítios de formação de poros (Figura 56 b e c).

Figura 56 - a) Deposição produzida com potência de 2,4 KW e velocidade de 15 mm/s com 30% NbC peneirado a úmido; b) Imagem ilustrativa desta deposição, onde é possível observar a distribuição dos carbetos não dissolvidos completamente; c) Ilustração da porosidade do depósito (a) na região de interface cordão/metal base. Ataque Ácido oxálico 10%. Imagem MO



Fonte: O Autor (2021).

Rohatgi *et al.* (1990) afirmaram que com o aumento na quantidade de  $Al_2O_3$  como particulado de reforço, houve o aumento na porosidade do revestimento composto, esta sempre atrelada à interface reforço/matriz, cuja quantidade foi ampliada devido a maior quantidade de material cerâmico.

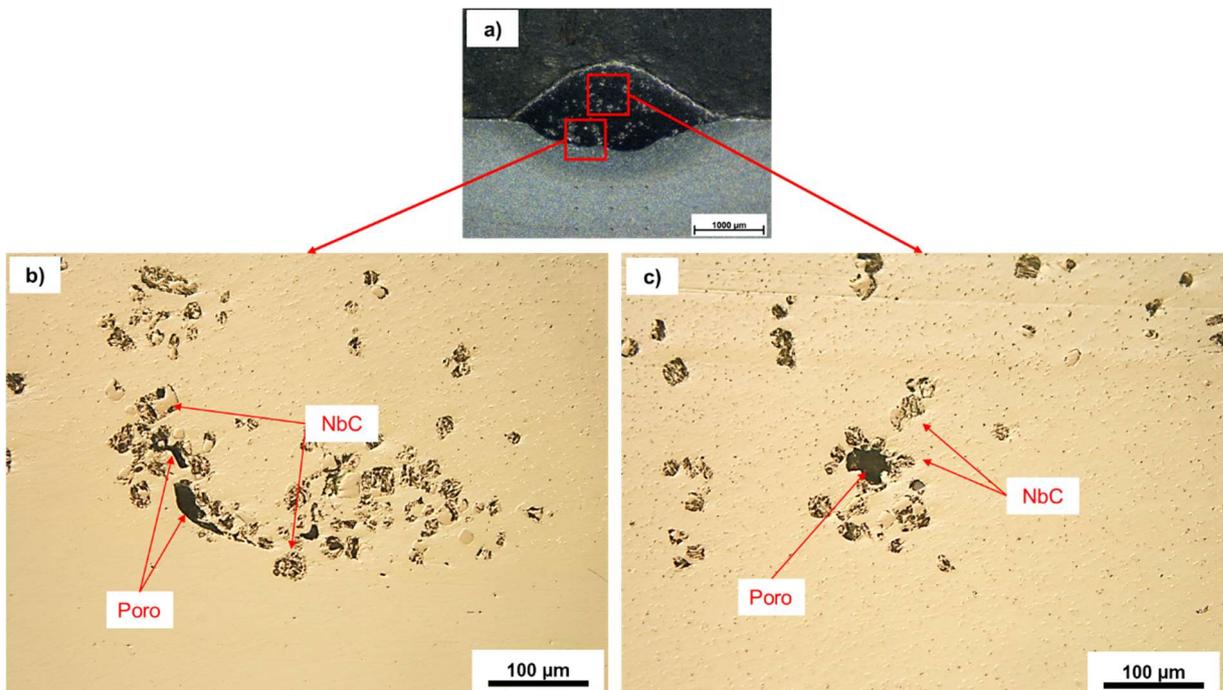
De maneira oposta, Deuis, Yellup e Subramanian (1998) relatam que com o aumento na quantidade de partículas de reforço foi observado uma diminuição na quantidade de poros. Isto é, segundo os autores, devido a maior agitação da poça

de fusão, proporcionado pela maior quantidade de material de reforço adicionado, possibilitou o escape de boa parte dos gases que foram arrastados para o interior do cordão.

É possível afirmar que para os cordões com 30% de carbeto de nióbio, em comparação com os de 10%, apresentaram uma maior quantidade de sítios de formação de poros devido ao maior número de interfaces reforço/matriz, como descrito por Rohatgi *et al.* (1990). Entretanto, foi verificado que, visualmente, os poros presentes nos depósitos com 30% exibem menor volume (Figura 57 b e c) em relação aos com 10% (Figura 58); vale ressaltar que as duas condições comparadas (Figuras 57 e 58) possuem mesmos parâmetros do laser, com a diferença no aumento da proporção do NbC. Tomando como base o estudo realizado por Deuis, Yellup e Subramanian (1998), isto se deve, provavelmente, a maior agitação gerada pela maior proporção de material de reforço utilizado, o que favoreceu o escape de parte dos gases que seriam aprisionados no interior da poça de fusão.

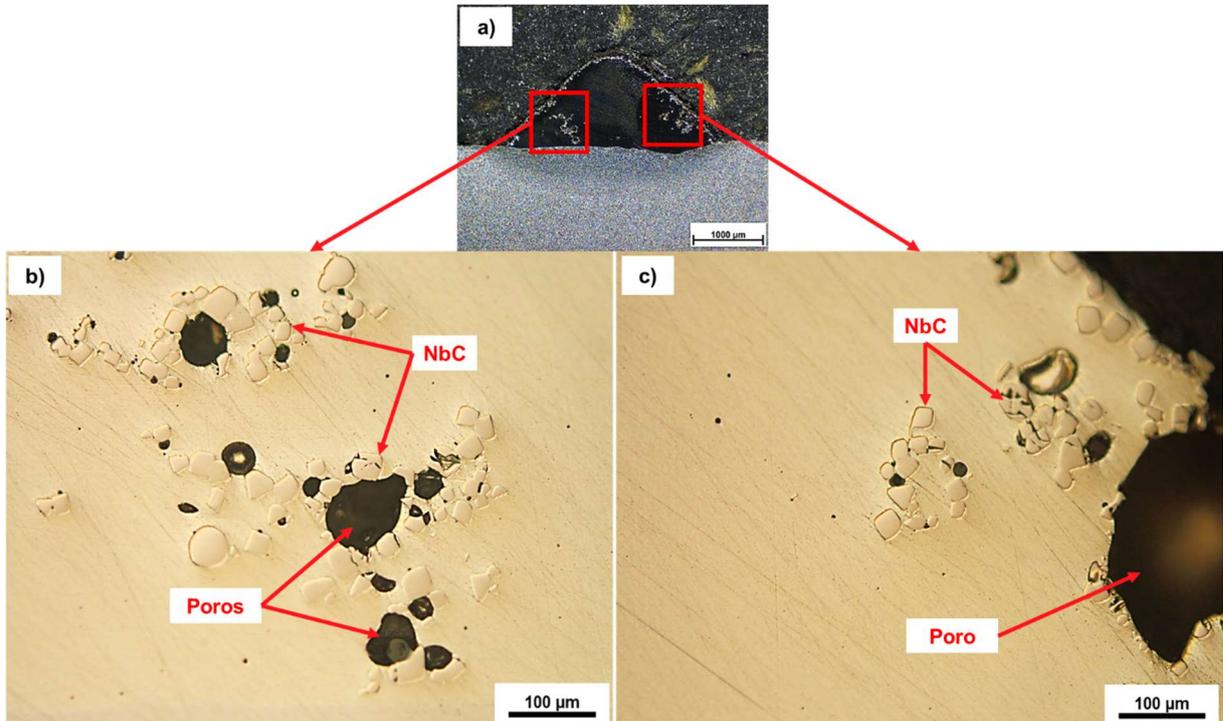
Figura 57 - a) Deposição produzida com potência de 2,4 KW e velocidade de 20 mm/s com 30% NbC peneirado a úmido; b) e c) Imagens representativas de regiões desta deposição, onde é possível observar as porosidades localizadas nas regiões adjacentes aos carbetos. Amostra na condição

polida. Imagem MO



Fonte: O Autor (2021).

Figura 58 - a) Deposição realizada com potência 2,4 kW e velocidade de 20 mm/s, com 10% de NbC peneirado a úmido; b) e c) Imagens representativas de regiões desta deposição, onde é possível observar as porosidades localizadas nas regiões adjacentes aos carbetos. Amostra na condição polida. Imagem MO



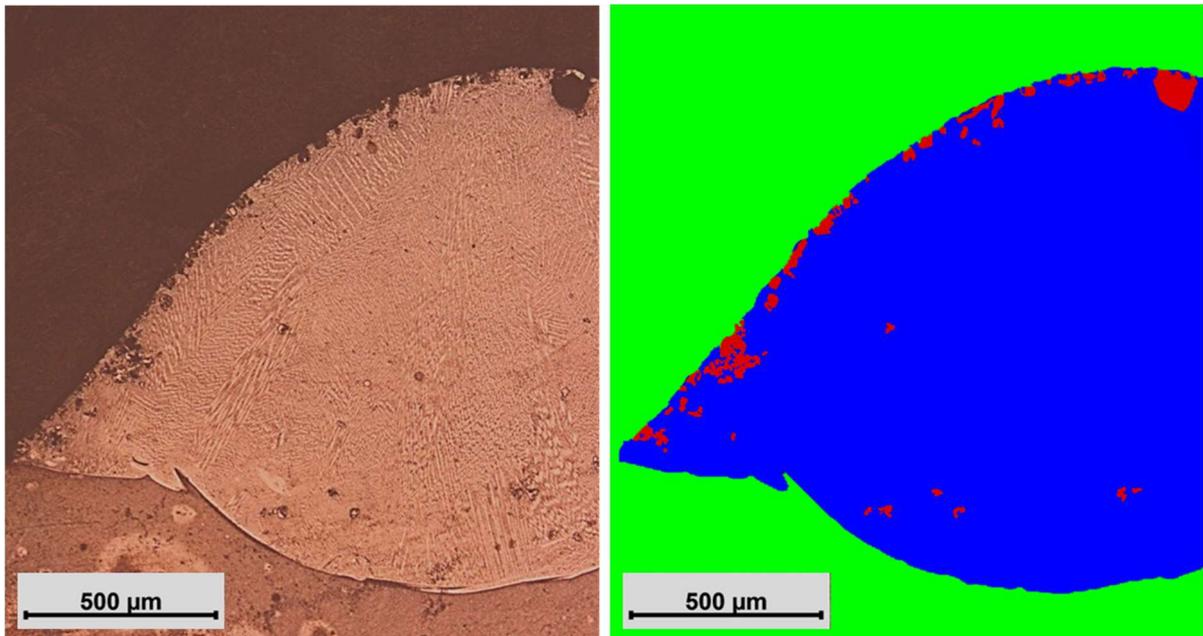
Fonte: O Autor (2021).

#### 4.3.6 Análise comparativa da porosidade dos cordões

Para o estudo da porosidade foram escolhidos, variando-se as técnicas de peneiramento e concentração de NbC utilizadas: potência de 2,8 kW e velocidade de escaneamento de 25 mm/s. Vale destacar que tais parâmetros foram escolhidos para a análise, pois estes propiciariam para a gama de valores de diluição calculados nos depósitos, baseado no trabalho de Pajukoski *et al.* (2016), maior probabilidade de obtenção de revestimentos com características desejadas de diluição e fusão completa dos cordões sobrepostos; mais especificamente, valores diluição para os cordões estudados próximo ao intervalo de 30% a 45% (PAJUKOSKI *et al.*, 2016). Inclusive, a condição com potência de 2,8 kW, velocidade de 25 mm/s e 30% de NbC foi a escolhida para produção do revestimento, como será discutido posteriormente no presente trabalho. Na Figura 59 é ilustrado tratamento de imagem realizado para o cálculo da porosidade dos depósitos. Já na Figura 60 observa-se os valores médios de porosidade e os respectivos desvio padrão das três seções transversais variando-se as técnicas de peneiramento e

concentrações do NbC utilizadas, cujos valores pouco se distinguem dos observados por Deus, Yellup e Subramanian (1998).

Figura 59 - Ilustração tratamento de imagem para cálculo de porosidade do depósito 16s10, cuja porosidade correspondente foi de 4,7%. Ataque ácido oxálico



Fonte: O Autor (2021).

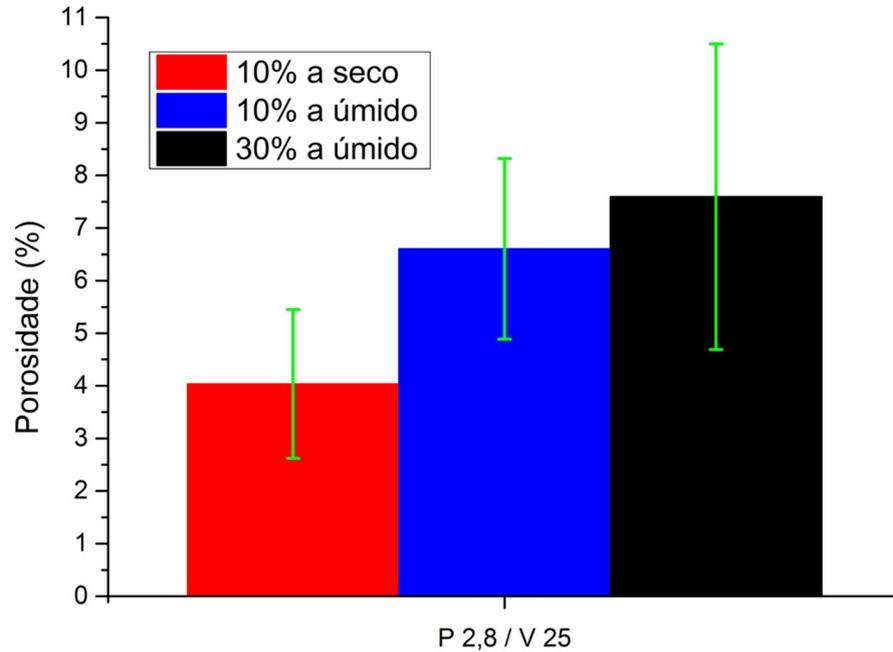
Para os cordões com 10% de NbC, a técnica de peneiramento por via a úmido proporcionou um aumento na porosidade dos cordões (Figura 60). Isto se deve possivelmente ao aumento da proporção de NbC adicionado durante a deposição, para o caso da via úmida, devido a diminuição da quantidade de óxido ferro em comparação ao NbC peneirado a seco. Com isso, houve uma maior quantidade de sítios para o aprisionamento dos gases arrastados, assim como afirmado por Rohatgi *et al.* (1990). Do mesmo modo, tal aumento na quantidade de NbC provavelmente não proporcionou aumento significativo na agitação da poça de fusão como esperado pelo trabalho de Deus, Yellup e Subramanian (1998).

Baseado nos dados experimentais fornecidos por Gilles e Clump (1970) e Nakamura *et al* (1981), a temperatura de decomposição, para as formas alotrópicas do óxido de ferro mais comumente encontradas na natureza, não é superior a 1600 °C, para qualquer que seja as condições de pressão e composição atmosférica estudadas pelos autores. Além disso, é importante ressaltar que o óxido de ferro possui aparente granulometria mais fina comparativamente ao NbC e ao material de matriz (Figuras 26 e 28), logo pode-se afirmar que tal composto atinge maiores

temperaturas que os demais, estes de maior granulometria (VETTER, ENGEL e FONTAINE, 1994; OLIVEIRA, DE, OCELÍK e DE HOSSON, 2005). Deste modo, muito provavelmente o óxido de ferro atingiu a temperatura de decomposição. Todavia, o arraste de gases para o interior da poça de fusão pelo NbC, provavelmente, é o principal responsável pela porosidade nos cordões do presente trabalho foi a baixa molhabilidade do NbC na presença da matriz líquida (Seção 4.3.), e não a decomposição do óxido de ferro presente e posterior formação de gases, como CO, por exemplo. Pois se a presença do óxido ferro fosse a principal causa da porosidade nos depósitos, a diminuição de sua quantidade devido ao peneiramento por via úmida, comparativamente a seca, favoreceria uma diminuição da porosidade e não o aumento, como foi constatado (Figura 60).

Já para os cordões que utilizaram técnica de peneiramento por via úmida, com o aumento da concentração de NbC, não houve mudança significativa da porosidade levando-se em conta os devidos padrões para cada condição (Figura 60). Tal fato se deve, apesar da maior quantidade de sítios de porosidades, a maior agitação da poça de fusão devido a essa maior quantidade de NbC adicionado (DEUIS, YELLUP e SUBRAMANIAN, 1998), corroborando com a teoria explicada na seção 4.3.5.

Figura 60 - Gráfico ilustrando a porosidade média e o respectivo desvio padrão dos depósitos com potência de 2,8 kW e velocidade de 25 mm/s, variando as condições de peneiramento e concentração do NbC



Fonte: O Autor (2021).

#### 4.4 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS CORDÕES

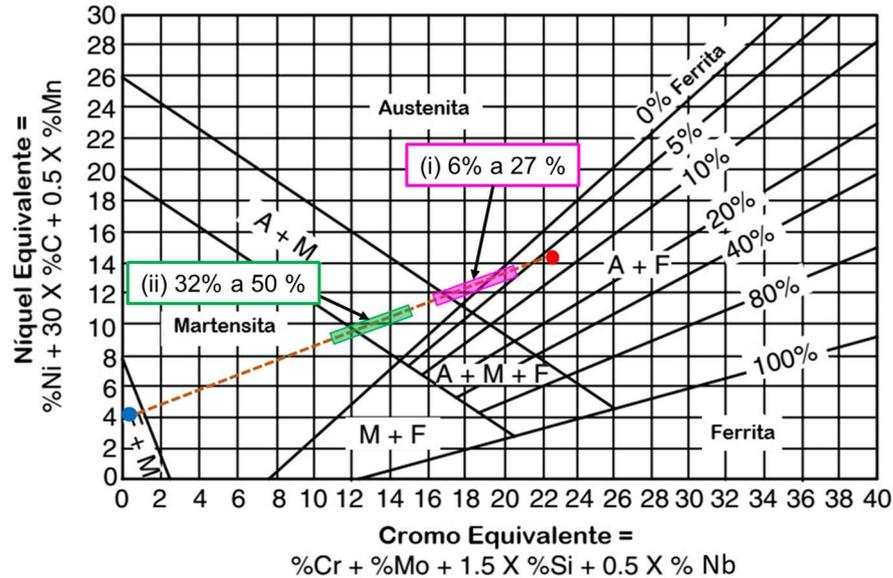
##### 4.4.1 Previsão do tipo solidificação para a matriz AISI 316L

O tópico atual tem como finalidade a previsão do tipo de solidificação predominante que seria esperado para deposições com apenas o AISI 316L como material de adição. Vale ressaltar que esta previsão é sabidamente hipotética e serve como base para posterior análise (nos tópicos seguintes) dos efeitos da presença do Nb e C em matriz 316L, estes elementos advindos da dissociação parcial dos carbeto de nióbio originais.

Com base nas equações para o  $Cr_{eq}$  (Equação 3) e  $Ni_{eq}$  (Equação 4) e resultados de composição química do substrato (Tabela 1) e do 316L (Tabela 2), foram calculados os valores de  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  para ambos os materiais. Para o substrato o  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  foram, respectivamente, 0,04 e 4,77. Já para o 316L o  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  foram, respectivamente, 22,52 e 14,12. Para efeito de extrapolação, foram utilizadas duas faixas de diluição: (i) entre 6% e 27%, referente a faixa de diluição calculada para cordões com 10% NbC (Tabelas 8 e 9); (ii) entre 32% e 50%, referente a faixa de diluição calculada para cordões com 30% NbC (Tabela 10). Na Figura 61 é possível

observar no diagrama de Schaeffler uma previsão hipotética das fases presentes para depósitos com apenas AISI 316L para ambas as faixas de diluições (i) e (ii).

Figura 61 - Diagrama de Schaeffler com o resultado da microestrutura do substrato (azul), o metal de adição (vermelho) e zonas misturas com faixas de diluição (i) entre 6% e 27% (magenta); (ii) entre 32% e 50% (verde)

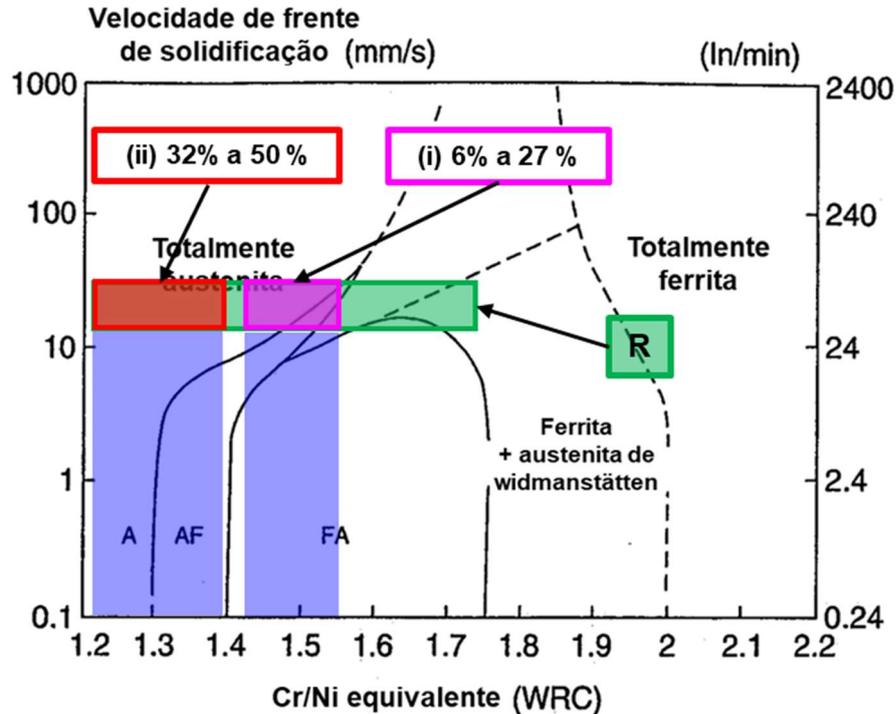


Fonte: Adaptado de Schaeffler (1949).

Com os dados calculados através do diagrama de Schaeffler pode-se prever as fases que estariam presentes nos cordões depositados com 316L, sendo prevista a presença das fases: Austenita + Martensita + Ferrita (i); Austenita + Martensita (ii). Como citado no tópico “2.4.2 Características Microestruturais”, o diagrama de Schaeffler prevê as fases encontradas levando em conta apenas a composição química do substrato e do metal de adição e em condições de equilíbrio termodinâmico. Pelo gráfico da Velocidade de frente de solidificação *versus*  $C_{req}/Ni_{eq}$  (Figura 60) seria previsto para o 316L a possibilidade de formação de certa quantidade ferrita para os cordões com diluições entre 6% e 27% (i); já para os cordões com diluições entre 32% e 50% (ii), seria possível prever a solidificação apenas da fase austenita. Para ambas as faixas de diluições as previsões se devem, em grande parte, à alta velocidade de frente de solidificação associada a aplicação do laser cladding. Esta, como descrito por Kurz e Trivedi (1994) e Frenk e Kurz (1992), é governada e limitada pela velocidade de escaneamento do laser, ou seja, a velocidade de frente de solidificação ( $R$ ) não ultrapassa o valor da velocidade de

escaneamento do processo. Para o presente trabalho foram utilizadas velocidades de frente de solidificação entre 15 e 25 mm/s (Figura 62).

Figura 62 - Gráfico Velocidade de frente de solidificação *versus*  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ . A previsão dos tipos de solidificação esperados (magenta e vermelho) para as faixas de  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  referentes às diluições (i) e (ii) (azul), e com a velocidade de frente de solidificação (verde)



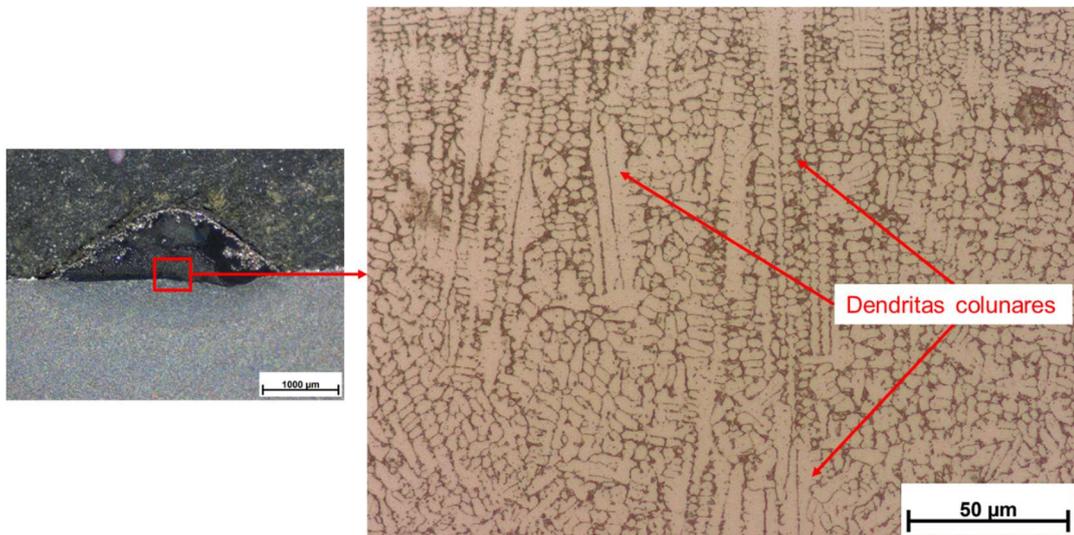
Fonte: Adaptado de Lippold e Kotecki (2005).

#### 4.4.2 Microestrutura dos cordões com 10% NbC

No tópico atual os cordões com 10% de NbC foram estudados do ponto de vista microestrutural, mais especificamente as subestruturas de solidificações encontradas, os tipos de solidificações, a caracterização dos particulados e as transformações de fases presentes nos depósitos.

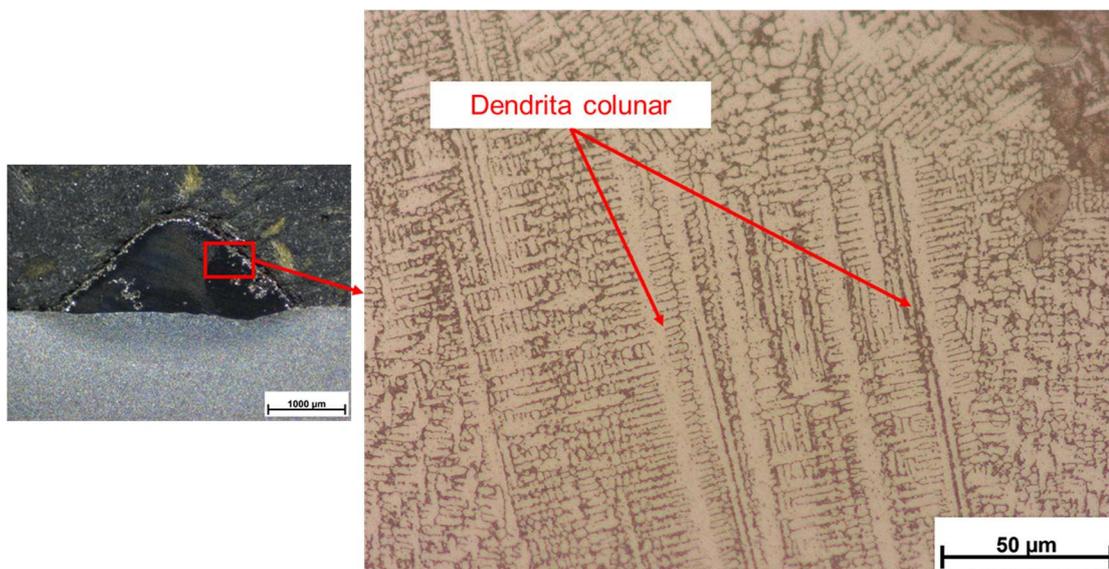
Tanto nas regiões próximas à interface com o metal de base (Figura 63) quanto nas regiões próximas à região de topo (Figuras 64 e 65) observou-se preferencialmente a presença da subestrutura do tipo dendrita colunar, muito similares às observadas por Kou e Le (1982). Logo, foi observado nos depósitos do presente trabalho, preferencialmente, uma estrutura de crescimento direcional ou, como é mais comumente referenciada, um crescimento colunar (WANG e BECKERMANN, 1993; GÄUMANN, TRIVEDI e KURZ, 1997).

Figura 63 - Deposição 3u<sub>10</sub>. Região próxima a interface cordão/metal base indicando a presença da subestrutura de solidificação dendrita colunar. Ataque ácido oxálico 10%. Imagem MO



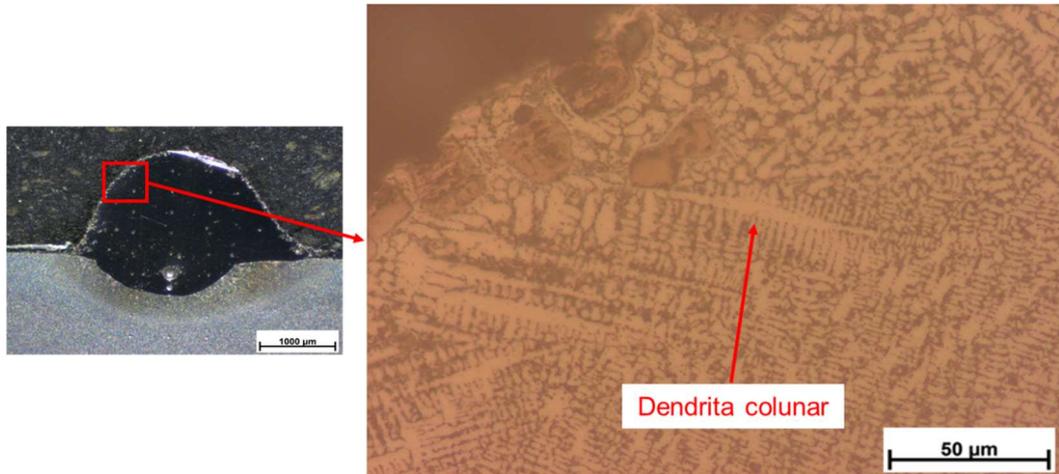
Fonte: O Autor (2021).

Figura 64 - Deposição 2u<sub>10</sub>; região próxima ao topo do depósito, indicando a presença da subestrutura de solidificação celular e dendrita colunar. Ataque ácido oxálico. Imagem MO



Fonte: O Autor (2021).

Figura 65 - Deposição 15S<sub>10</sub>; região próxima ao topo do depósito, indicando a presença da subestrutura de solidificação dendrita colunar. Ataque ácido oxálico. Imagem MO



Fonte: O Autor (2021).

David, Babu e Vitek (2003) afirmam que, durante o deslocamento da frente de solidificação, a interface sólido/líquido possui papel fundamental, de modo que, a estabilidade dessa interface é determinada, entre outros fatores, pelo super resfriamento constitucional. Segundo os autores, o grau do super resfriamento afeta diretamente no crescimento da interface, que pode ocorrer de forma planar, celular, celular dendrítica ou dendrítico colunar.

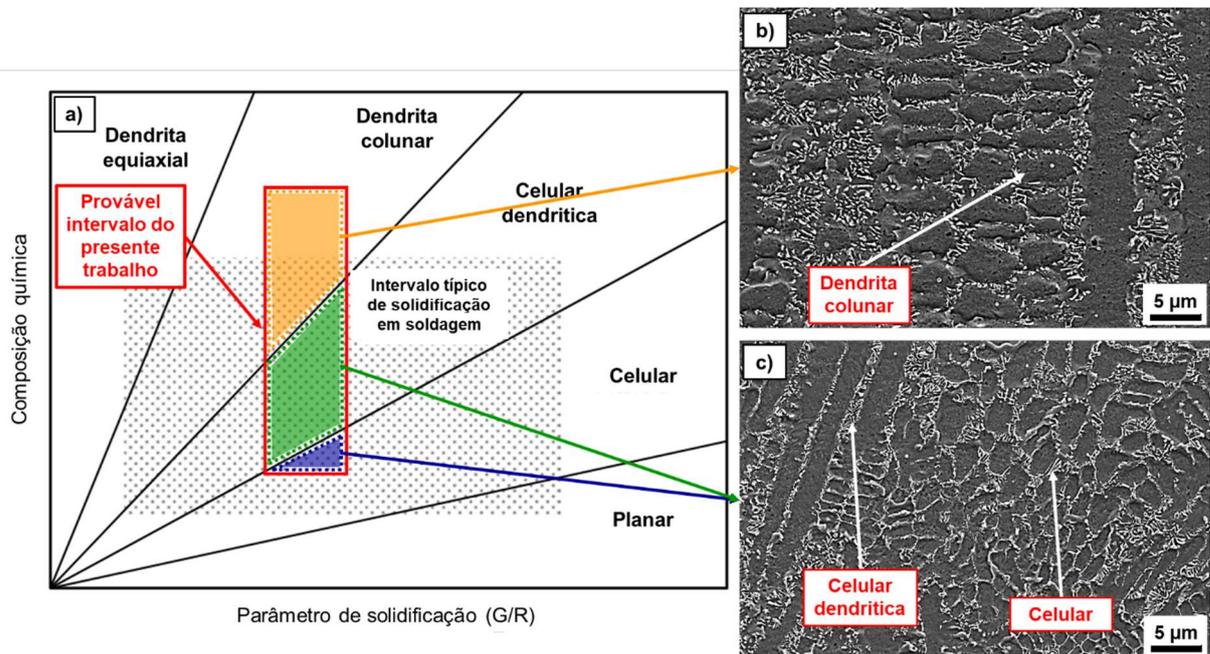
Por sua vez, Lippold (2015) descreve que o super resfriamento é governado pela relação  $G/R$ , onde  $G$  é o gradiente térmico e  $R$  é a velocidade da frente de solidificação. Além disso, o autor também descreve com detalhes que a composição química também tem grande influência sobre o super resfriamento, sendo este favorecido para baixos valores de  $G/R$  e alta quantidades de elementos de liga (Figura 66a). O autor ainda afirma que o aumento na quantidade de elementos na liga metálica diminui a probabilidade de ocorrência da subestrutura de solidificação do tipo celular e celular dendrítica e, assim, favorece a formação das dendritas colunares, por exemplo.

Já em Apolinario *et al.* (2019) e Figueredo (2019), que realizaram deposições pela técnica laser cladding utilizando o 316L como material de revestimento, foi observado preferencialmente a subestrutura do tipo celular e celular dendrita em seus estudos para parâmetros de potência e velocidades de escaneamento similares aos utilizados no presente trabalho.

Com base no descrito no gráfico da Figura 66, afirma-se que a presença do Nb e C, advindos da dissociação parcial do NbC, aumentou a quantidade de soluto na liga que possibilitou a elevação do grau do super resfriamento, em comparação ao seria previsto para depósitos com apenas 316L (FIGUEREDO, 2019; APOLINARIO *et al.*, 2019), que, por sua vez, favoreceu a subestrutura de solidificação do tipo dendrita colunar.

Figura 66 - a) Efeito da composição química e o parâmetro de solidificação (G/R) no típico de solidificação com a provável intervalo para as condições analisadas do presente trabalho (em vermelho); b) e c) microestruturas representativas das subestruturas nos cordões indicadas em a).

Ataque água régia. Elétrons secundários (SE)



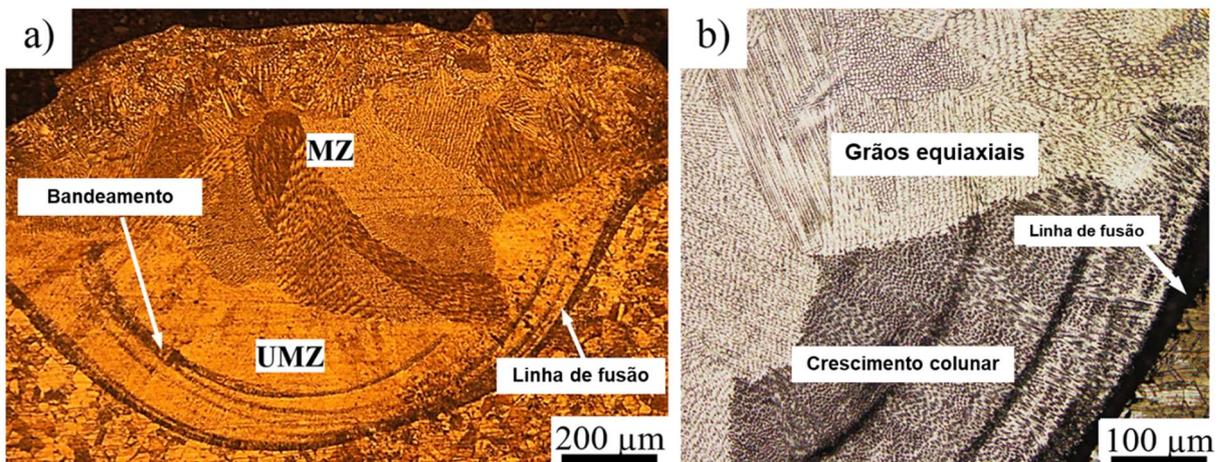
Fonte: Adaptado de Chalmers (1964).

Gäumann *et al* (1999) e Kurz, Bezençon e Gäumann (2001) detalham em seus trabalhos a influência, além dos parâmetros G e R, da, assim chamada pelos autores, densidade de núcleos heterogêneos ( $N_0$ ) nas subestruturas de solidificação predominantes, mais especificamente na ocorrência ou não da transição colunar-equiaxial (CET). Tais núcleos são sítios onde a extração de calor ocorre preferencialmente e, por isso, onde a solidificação se dá primeiramente, como, por exemplo, nas paredes de moldes ou na interface metal de base/zona fundida em cordões depositados. Os autores comprovam em seus trabalhos que o aumento na quantidade dos núcleos heterogêneos aumenta a probabilidade da ocorrência de transição da estrutura de solidificação colunar para equiaxial, ou seja, possibilita a

formação de subestruturas solidificação do tipo dendrita equiaxiais durante a solidificação da poça de fusão.

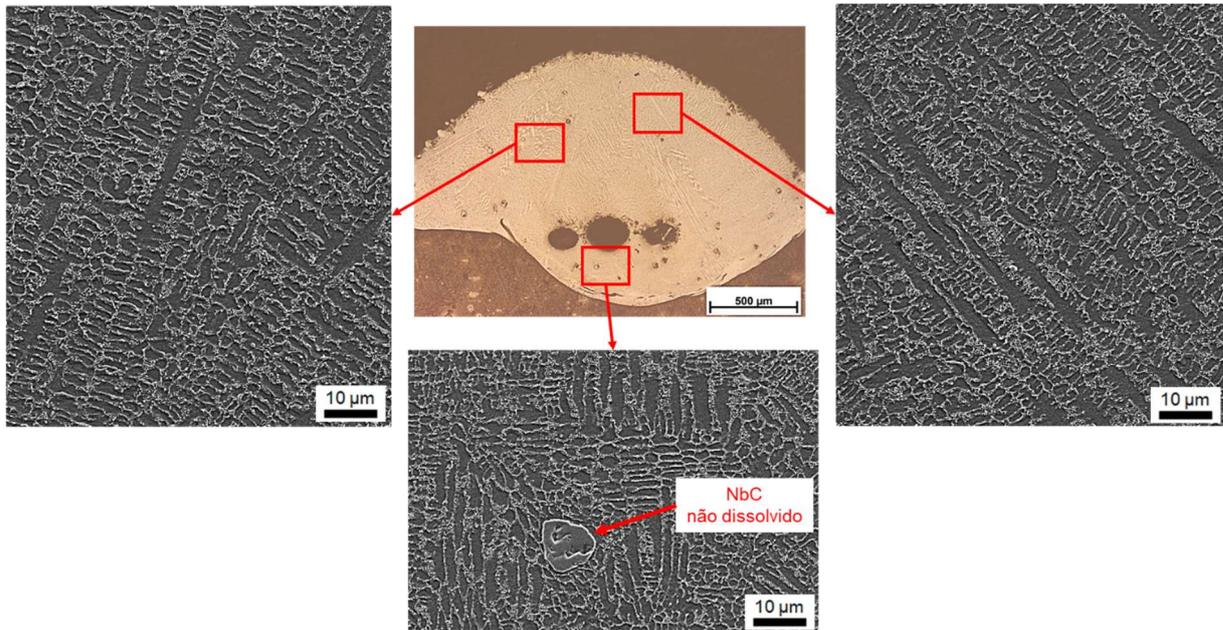
Os carbeto de nióbio dissolvidos parcialmente observados poderiam ser considerados como potenciais núcleos de extração de calor durante a solidificação dos cordões do presente estudo e, desta forma favorecer a transição colunar-equiaxial, como observado (Figura 67) por Apolinario *et al* (2019). No entanto, não foi constatado a presença de estruturas equiaxiais de solidificação nos cordões do presente trabalho (Figura 68), divergindo do esperado com base na teoria da influência da densidade de núcleo heterogêneos estudada por Gäumann *et al* (1999) e Kurz, Bezençon e Gäumann (2001). A mesma divergência pode ser observada nos trabalhos realizados por Majumdar *et al* (2008) e Majumdar e Li (2009).

Figura 67 - Deposição de cordões com material de adição AISI 316L depositados pela técnica laser cladding, a qual observa-se a transição colunar-equiaxial (CET)



Fonte: Adaptado de Apolinario *et al* (2019).

Figura 68 - Deposição 16u<sub>10</sub>, onde é possível observar diferentes regiões representativas deste cordão, de modo a não ser constatado a presença de estrutura de solidificação equiaxiais na matriz; Ataque água régia. Elétrons secundários (SE)



Fonte: O Autor (2021).

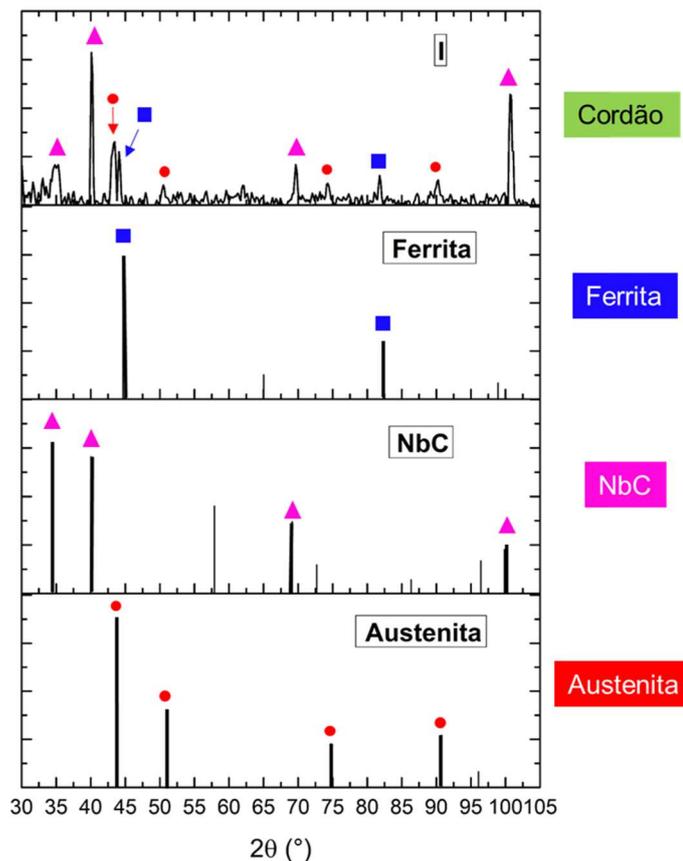
Como detalhado por David e Vitek (1989), David, Babu e Vitek (2003) e Lippold (2015), é requerido um alto valor de super resfriamento constitucional (baixos valores de  $G/R$ ) para a formação da subestrutura de solidificação do tipo dendrita equiaxial. Sabendo que o valor calor específico ( $c$ ) do NbC é maior que o do 316L, com base na plataforma de dados fornecidos pelo [www.matweb.com](http://www.matweb.com) e nos dados publicados por Iikubo, Ohtani e Hasebe (2010), os quais calcularam a variação do calor específico do NbC com a temperatura, pode-se supor que, em média, o NbC atingiu temperaturas menores em comparação ao material de matriz (316L). Deste modo, é razoável supor uma diferença de temperatura inicial entre a matriz e os carbeto não dissolvido (Figura 67). Atrelado a isso, os carbeto apresentaram dimensões pequenas comparativamente as dimensões dos cordões, favorecendo um gradiente térmico, ao menos, considerável. Além disso, baseado nos trabalhos de Ning *et al* (2005), Warren (1980) e Mortimer e Nicholas (1973), supõe-se que a possível baixa molhabilidade do NbC na matriz de AISI 316L favoreceu um menor fluxo de calor da matriz para o carbeto e, assim, menores velocidades de frente de solidificação nas regiões próximas ao reforço.

Logo, é possível presumir que tanto o gradiente térmico considerável, quanto a possível baixa molhabilidade do reforço na matriz líquida não favoreceram valores elevados de super resfriamento e, deste modo, não possibilitaram a solidificação da

subestrutura dendrita equiaxial nos cordões depositados, como previsto por Gäumann *et al* (1999) e Kurz, Bezençon e Gäumann (2001).

Nos resultados da análise de DRX nos cordões com 10% de NbC constatou-se picos relacionados a austenita, NbC e a ferrita (Figura 69). A não detecção de picos relacionados ao  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , por exemplo, no presente trabalho se deve ao fato, assim como mencionado por Lo, Shek e Lai (2009) e Kuzucu, Aksoy e Korkut (1998), da presença de um fortíssimo formador de carbeto, que é o caso do Nb (maior afinidade química), produto da dissolução parcial do NbC adicionado como material de reforço. Este elemento retarda a formação de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , de forma que, com a presença de Nb em solução de aço inoxidável austenítico, o NbC é favorecido em detrimento do  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (Figura 69).

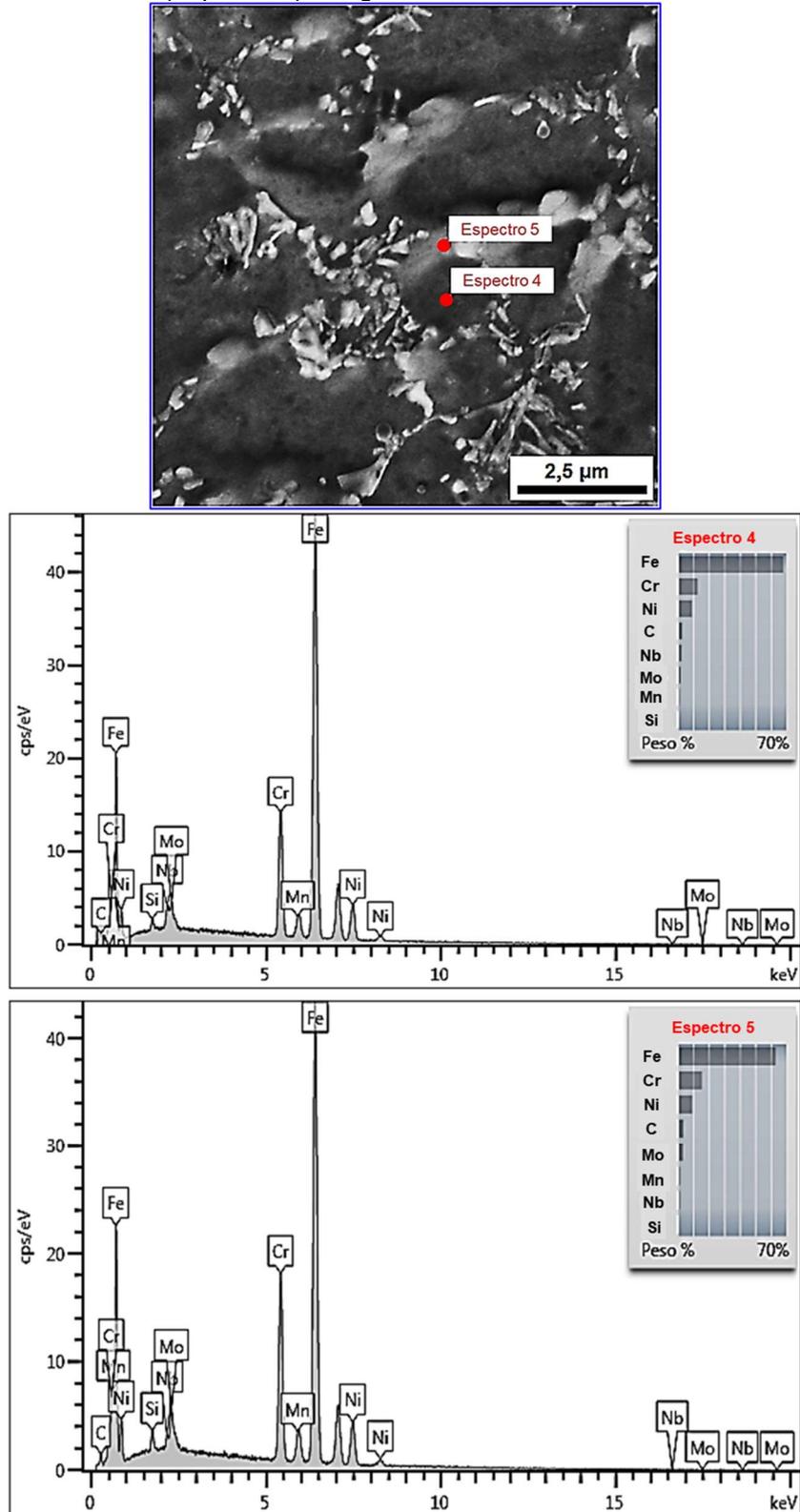
Figura 69 - Análise de DRX realizada na região de topo do depósito 16 com NbC peneirado a úmido ( $16\text{u}_{10}$ ). Picos relacionados a fase austenítica (vermelho), NbC (Magenta) e Ferrita (Azul) podem ser visualizados abaixo



Fonte: O Autor (2021).

Foram realizadas análises de EDS no interior (Espectro 4) e no contorno (espectro 5) da célula (Figura 69), cujo  $C_{req}$  e  $Ni_{eq}$  foram determinados pelas Equações 3 e 4. Tais valores foram calculados com intuito de comparar o teor de elementos que favorecem a formação de ferrita ( $C_{req}$ ) ou de austenita ( $Ni_{eq}$ ) no contorno e no interior da célula, cujos valores calculados de  $C_{req}/Ni_{eq}$  foram, respectivamente, 2,30 e 2,05. Vale ressaltar que o volume excitado do material pelo feixe eletrônico, utilizando-se a técnica de EDS/MEV (HENRIK, 1986; WALLSTROM e LINDBERG, 1999), foi superior ao tamanho da fase localizada no contorno da célula (Espectro 5), ilustrado na Figura 70. Todavia, verificou-se uma diferença consistente no teor dos elementos nas duas regiões majoritariamente excitadas: o interior e o contorno da célula (Espectro 4 e 5). Deste modo, qualitativamente pode-se dizer que há, de fato, diferenças nos teores dos elementos nas duas regiões comparadas (Figura 70), o que vai corroborar na análise do tipo de solidificação nos cordões estudados.

Figura 70 - Análises pontuais de EDS para uma região dentro da célula (Espectro 4) e no contorno da célula (Espectro 5). Imagem MEV, elétrons secundários



Fonte: O Autor (2021).

Em trabalhos desenvolvidos por Lippold e Savage (1980) e Elmer, Allen e Eagar (1989), os autores relatam que durante a solidificação da austenita, do tipo A e AF, ocorre a segregação, ou seja, rejeição de parte dos elementos que favorecem a formação da ferrita (elementos ferritizantes) para regiões adjacentes, ainda no estado líquido. Caso a quantidade de elementos ferritizantes sejam suficientes para a formação da ferrita, a fase líquida remanescente sofre transformação eutética, formando assim austenita e ferrita delta eutéticas, caracterizando a solidificação do tipo AF. No entanto, caso não sejam suficientes, não há a formação da ferrita e a estrutura apresenta apenas a fase austenita (solidificação A). Ademais, o tipo de subestrutura também influencia no tipo de solidificação nos aços inoxidáveis pois o aumento no grau de super resfriamento, para uma mesma composição química, favorece uma maior concentração de soluto entre as fases solidificadas previamente (CHALMERS, 1970; DAVID, BABU e VITEK, 2003; LIPPOLD, 2015).

Esses valores de  $C_{req}/Ni_{eq}$  indicaram que a região adjacente à austenita apresenta uma certa quantidade de ferrita ( $\delta$ ) para os cordões com 10% de NbC, indicada pela maior quantidade de elementos que favoreceram a formação de ferrita em comparação ao interior da mesma (Figura 70), em concordância com o resultado de DRX apresentado anteriormente (Figura 69). Não foi observado a presença da fase martensítica nos cordões depositados, como previsto pelo diagrama de Shaeffler (Figura 61). A solidificação da ferrita no contorno da austenita e a não formação de martensita, apesar da ferrita ter sido prevista no tópico “4.4.1 Previsão do tipo solidificação para a matriz AISI 316L” pelos gráficos das Figuras 60 e 61, foram contribuídas, provavelmente, pela presença de nióbio advindo da dissolução do NbC, cujo elemento é fortemente ferritizante (Equação 3). Este elemento, por ser ferritizante, favoreceu o deslocamento da região com faixa (hipotética) de diluição entre (i) 6% e 27% do depósito dos diagramas (Figura 61 e 62) para a direita, permitindo a formação da ferrita ( $\delta$ ) e a não formação de martensita.

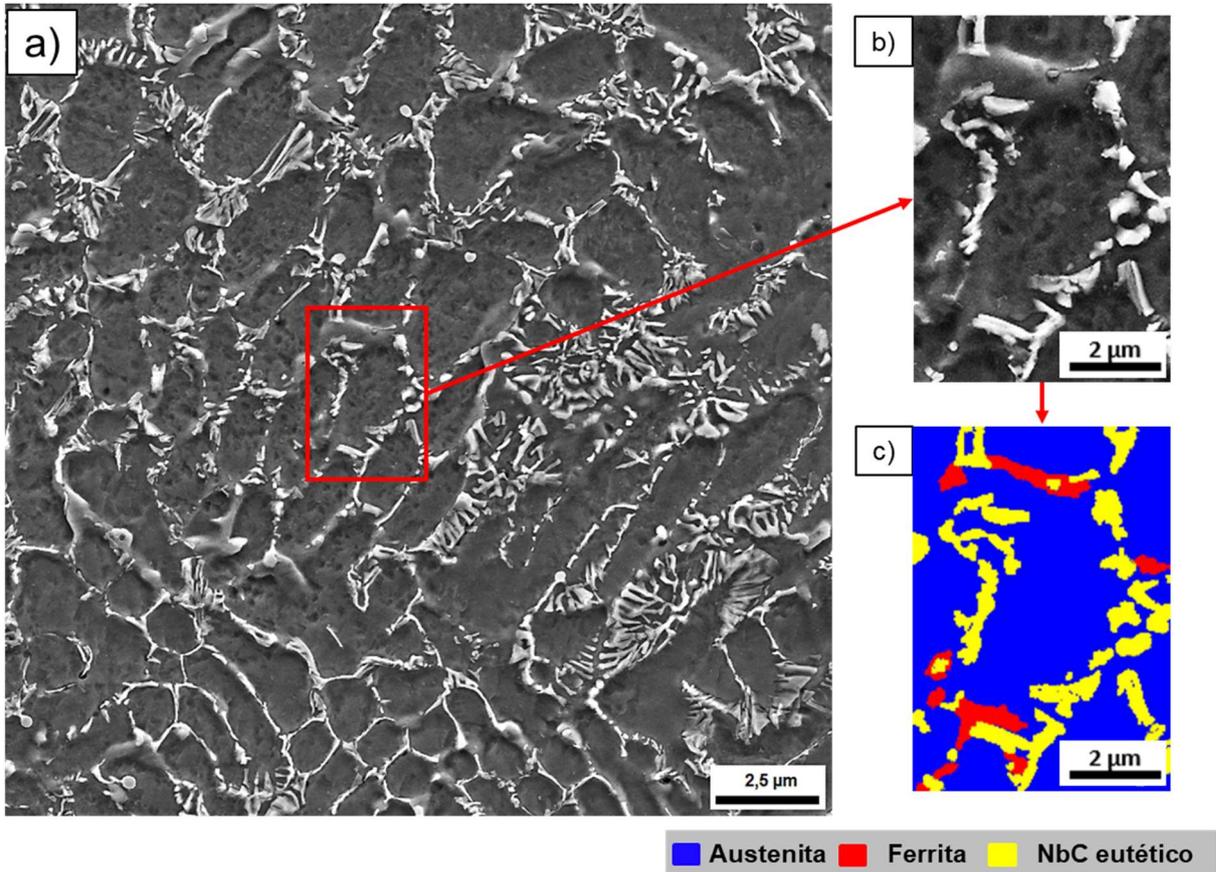
A quantidade de elementos ferritizantes nas regiões adjacentes à austenita também foi influenciada, possivelmente, pelo tipo de subestrutura predominante do tipo dendrita colunar. Pois esta possibilita uma maior concentração de soluto (principalmente elementos ferritizantes) entre os braços das dendritas devido ao maior grau de super resfriamento em comparação ao que seria esperado por regiões adjacentes à austenita em uma subestrutura celular ou celular dendrítica (CHALMERS, 1970), por exemplo.

Li e Messler (2002) constataram no seu trabalho que a partir de 1200 °C ocorreu um grande aumento na taxa de dissolução do NbC na presença de uma matriz de aço inoxidável austenítica de AISI 347. Segundo os autores, tal comportamento da curva *taxa de dissolução x temperatura* caracteriza uma curva cinética típica de dissolução controlada por difusão. Logo, pode se inferir que, a temperatura de dissolução foi atingida pelo pó compósito do presente estudo, visto que o conjunto atingiu, ao menos, a temperatura de fusão da matriz 316L. Esta temperatura de fusão é superior a 1200°C, com base nos dados obtidos da plataforma [www.matweb.com](http://www.matweb.com). Sendo assim, o NbC sofreu dissolução parcial na matriz 316L.

A partir da análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), pode ser constatado a presença de uma fase bem fina, mais clara, encontrado preferencialmente no contorno da austenita (Figura 71a). A Figura 71b apresenta, com mais detalhes, uma das subestruturas celulares, apesar de não predominantes, presentes no depósito 9u<sub>10</sub>. Já a Figura 71c ilustra a Figura 71b realçando as regiões onde estão presentes as fases austenita (azul), ferrita (vermelho) e o NbC advindo de uma transformação eutética (amarelo), destacadas para melhor visualização.

Figura 71 - a) Deposição 16u10 na região próxima a interface cordão/metal (MEV); b) Região específica da imagem da Figura 66a; c) Figura 66b destacando as fases Ferrita (Vermelho), Austenita (Azul) e o NbC advindo de uma transformação eutética (Amarelo). Ataque água régia.

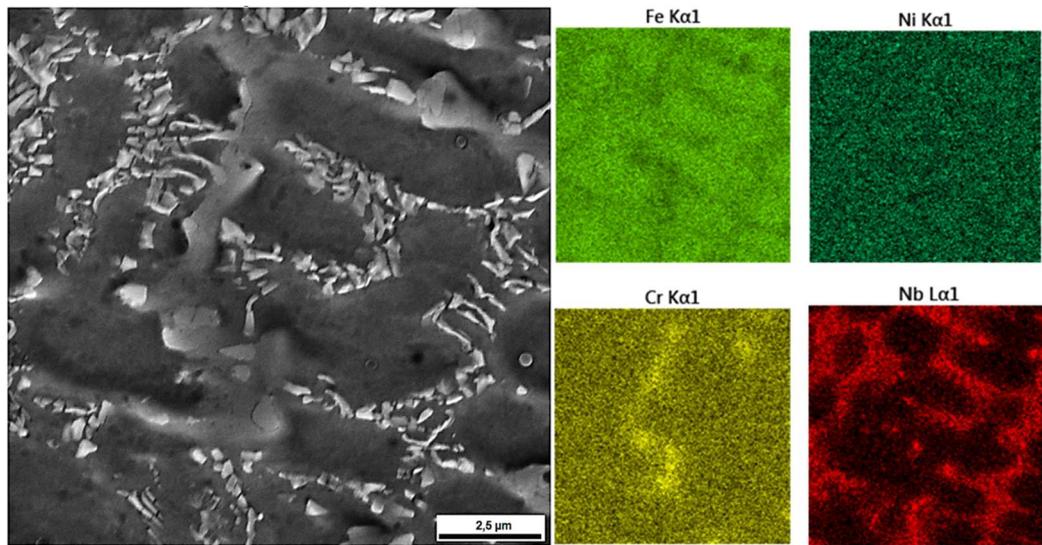
Imagem MEV, elétrons secundários



Fonte: O Autor (2021).

Através da análise de EDS de mapa (Figura 72) foi possível observar uma grande quantidade do elemento nióbio presente nesta fase. Logo, como suposto anteriormente, durante a análise macroestrutural dos cordões, o NbC adicionado durante o processo de deposição coaxial sofreu dissolução parcial na matriz de 316L. Fato esse, semelhante ao ocorrido com o SiC na matriz de mesmo material, em Majumdar e Li (2009).

Figura 72 - Deposição 10 com 10% NbC peneirado a úmido (10u<sub>10</sub>); Análise de EDS de mapa. Ataque água régia. Imagem MEV, elétrons espalhados



Fonte: O Autor (2021).

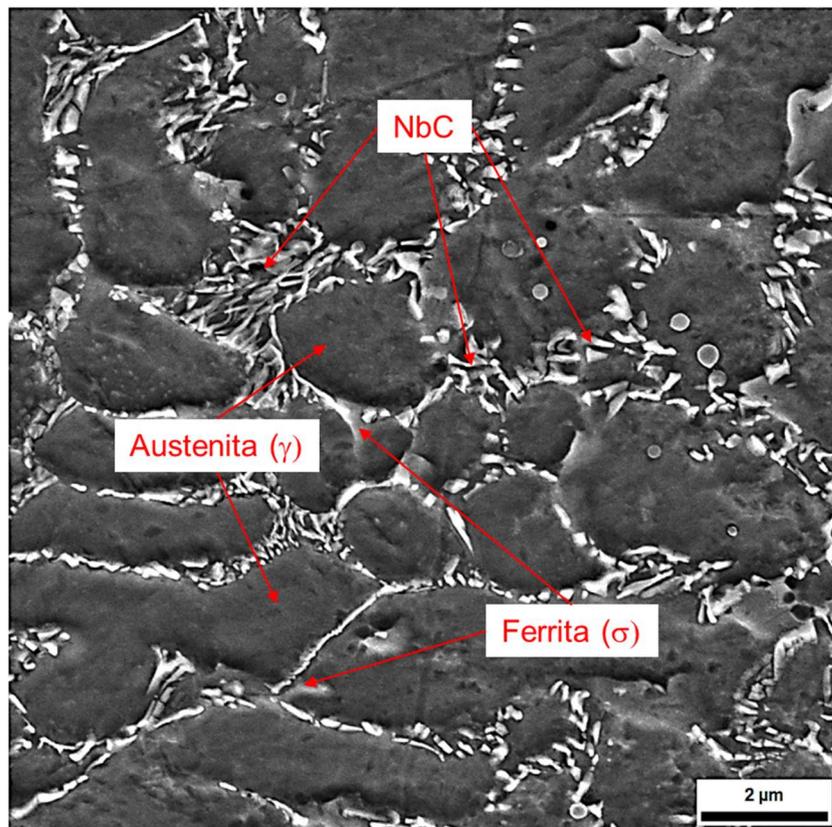
Em relação a fase região rica em nióbio, a literatura relata duas possibilidades quanto ao tipo de fase e seu mecanismo de formação em aços inoxidáveis austeníticos em condições fora do equilíbrio: (i) formação de Nb (C, N) juntamente com a austenita devido a uma reação eutética, a partir da fase líquida (OGAWA e TSUNETOMI, 1982; RITTER e SAVAGE, 1986); (ii) transformação em fase sólida (precipitação) de Nb (C, N), devido a supersaturação do Nb na ferrita eutética previamente formada (OZBAYSAL e INAL, 1990).

Para a hipótese (i), Ogawa e Tsunetomi (1982) reportaram a reação eutética em aços inoxidáveis com solidificação predominante do tipo A, cuja temperatura de transformação eutética NbC/austenita foi de 1315 °C. Como já discutido anteriormente, há a formação de uma certa quantidade ferrita nas regiões adjacentes à austenita, caracterizando a solidificação do tipo AF. Lippold e Kotecki (2005) relatam a temperatura *solidus* para a ferrita não abaixo de 1400 °C, o que indicaria que a ferrita se solidificou primeiro. Esses fatos fazem supor que, a princípio, a hipótese (ii) seria a mais provável dentre as citadas.

Todavia, quando analisada a morfologia desta fase, comparando-a com trabalhos da literatura, pouco se assemelha a um precipitado de NbC em liga ferrosa (POWELL, PILKINGTON e MILLER, 1988; YAN *et al.*, 2009). Suzuki *et al.* (2005) observaram uma transformação eutética em uma liga de magnésio, cuja morfologia

muito se assemelha a fase formada no contorno da austenita do presente trabalho (Figura 73). Neste contexto, pode-se supor que tal fase se trata do NbC advindo de uma transformação eutética, de acordo com a hipótese (i), a qual possibilitou a formação NbC e austenita a partir do filme líquido nas regiões adjacentes a austenita (Figura 72), de acordo com o observado por Ogawa e Tsunetomi (1982) e Ritter e Savage (1986).

Figura 73 - Deposição 10u<sub>10</sub>, indicando a presença das fases Ferrita ( $\delta$ ), Austenita ( $\gamma$ ) e do NbC formado por reação eutética. Imagem MEV, sinal elétrons secundários



Fonte: O Autor (2021).

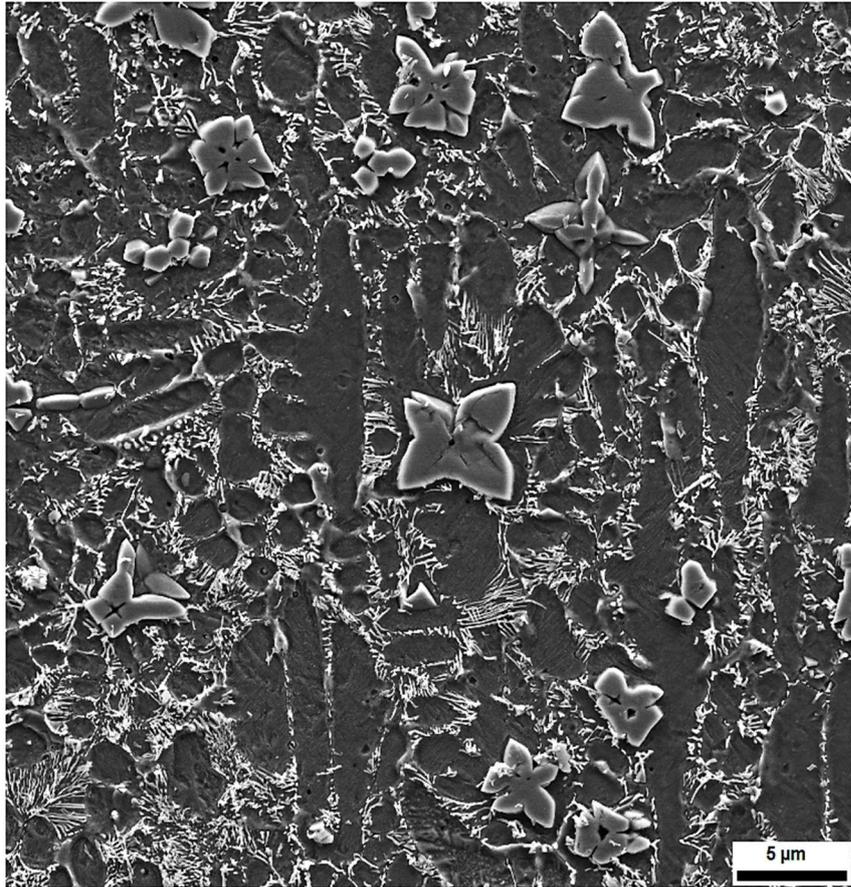
No trabalho de Kan *et al.* (2016) foram produzidas amostras de aço inoxidável martensítico reforçado com diferentes concentração de NbC, faixa de concentração essa muito similar a utilizada no presente trabalho. Os autores relataram a ocorrência, em temperaturas praticamente simultâneas, de uma dupla reação eutética: NbC +  $\gamma$  (austenita) e NbC +  $\delta$  (ferrita). Sabendo disso, é razoável supor que uma dupla reação como esta tenha acontecido durante a solidificação na região

adjacente a austenita (fase primária) no presente trabalho, explicando assim a presença da ferrita nestas regiões.

#### 4.4.3 Microestrutura dos cordões com 30% NbC

Como ilustrado na Figura 74, é possível observar uma fase destacável na matriz, que possui características distintas do carbeto de nióbio, cuja formação foi relacionada a transformação eutética, para os cordões com 30 % de NbC, sendo que esta apresentou subestrutura de solidificação muito semelhante a um grão equiaxial (WANG e BECKERMANN, 1996; KOU, 2003). A presença de tal estrutura nos cordões com proporção de 30 % de NbC, ao contrário dos depositos com 10%, pode ser relacionado à matriz ter alcançado o limite de saturação para o Nb, permitindo a formação dessa morfologia. Tal fase apresenta morfologia diferente do carbeto de nióbio original e dimensão em torno de 5  $\mu\text{m}$ . Desta forma, não se trata do NbC original advindo da adição do pó compósito, pois o carbeto peneirado por via a úmida não possui teoricamente partículas inferiores à 20  $\mu\text{m}$  e morfologia bem distinta, de modo que, em torno de pelo menos 98% das partículas possuem acima de desta granulometria.

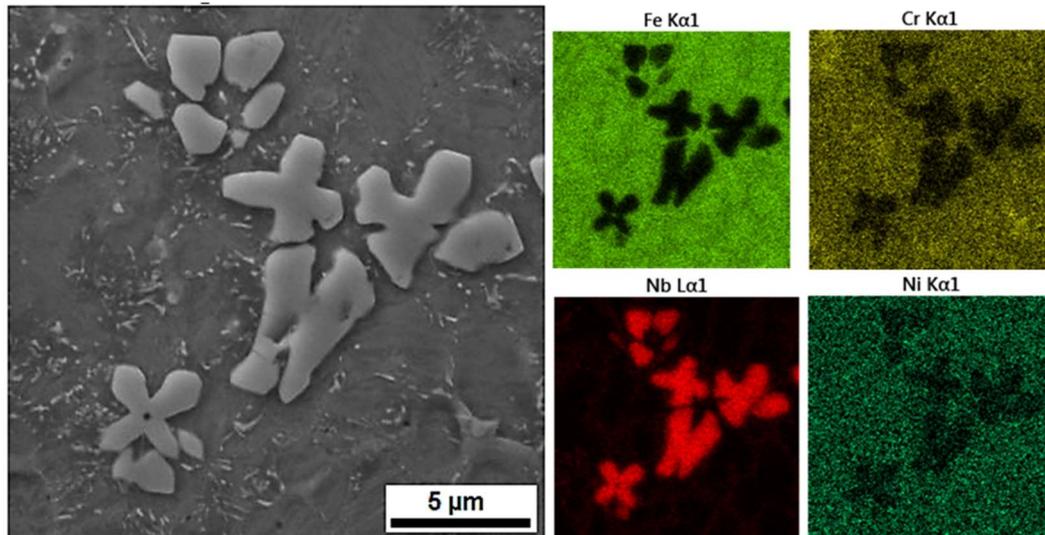
Figura 74 - Região central da deposição 4 com 30 % de NbC, ilustrando a presença uma fase destacada na matriz e o NbC supersaturado dispersos na matriz de 316L. Imagem MEV, sinal elétrons secundários



Fonte: O Autor (2021).

Através da análise de EDS de mapa (Figura 75) constatou-se uma grande quantidade do elemento Nb nestas estruturas destacadas, cuja quantidade é destacada em relação ao restante da matriz para este elemento. Chen *et al.* (2019) e Li, Lei & Fu (2014) mostraram em seus trabalhos estruturas muito similares, em matrizes a base de cobalto e ferrosas, encontradas para as proporções de NbC estudadas no presente tópico.

Figura 75 - Mapa de EDS na região central da deposição 9 com 30 % de NbC. Imagem MEV, sinal elétrons secundários



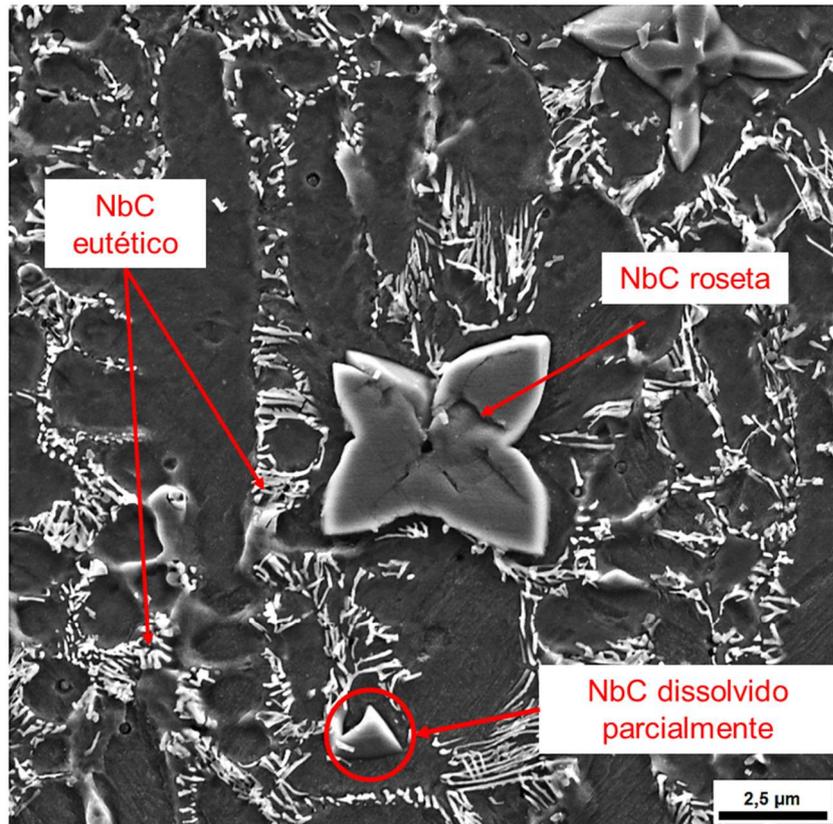
Fonte: O Autor (2021).

Chen *et al.* (2019) afirmam, também com base na análise de mapa de EDS, que tal estrutura corresponde a um NbC, a qual foi nomeada pelos autores de carbeto de nióbio poligonal, ilustrada com mais detalhes na Figura 76. No entanto, a estrutura poligonal é relatada na literatura sendo formada por tratamento térmicos prolongados (HSIUNG *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2015) e não em transformações fora do equilíbrio, como é o caso do presente trabalho. Logo, no presente estudo tal estrutura será apontada como NbC em forma de roseta, devido sua similaridade com tal estrutura.

Chen *et al* (2019) descreveram dois mecanismos prováveis relacionados a formação desse tipo de NbC poligonal: i) a dissolução do NbC original ocorrendo de forma incompleta e, devido à alta taxa de resfriamento, a presença de Nb e C resulta no crescimento do NbC, a partir dos carbetos de nióbio não dissolvidos completamente; ii) a dissolução do carbeto ocorrendo de forma completa e a formação do NbC de maneira isolada. Chen *et al.* (2019) deixam a entender que, para qualquer que seja a teoria levantadas pelos autores para a formação e crescimento destas estruturas, tal fase é formada durante a fase líquida da matriz. Cao *et at* (2016) descreve com detalhes o crescimento de estruturas de NbC destacas em uma matriz de liga ferrosa utilizando-se a técnica de reforço in-situ. Os autores afirmam que tais estruturas, chamadas pelos mesmos de NbC em forma de

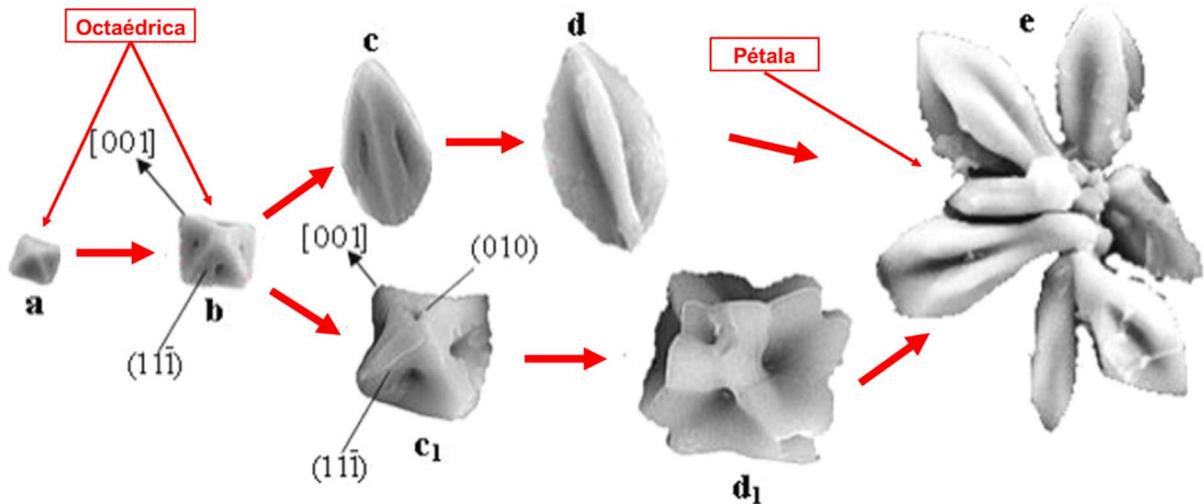
pétalas, são formadas a partir de estruturas octaédricas. De modo que, a depender da disponibilidade de Nb e C na matriz ferrosa e da taxa de resfriamento, ocorre a formação destas estruturas em forma de pétalas cujo crescimento de cada ramo (pétala) possui direção preferencial, como ilustrado na Figura 77.

Figura 76 - Detalhe do NbC eutético e do equiaxial da deposição 4 com 30 % NbC. Imagem MEV, sinal elétrons secundários



Fonte: O Autor (2021)..

Figura 77 - Possíveis vias de crescimento para o NbC destaco na matriz propostas por Cao et al (2016)



Fonte: Adaptado de Cao et al (2016)

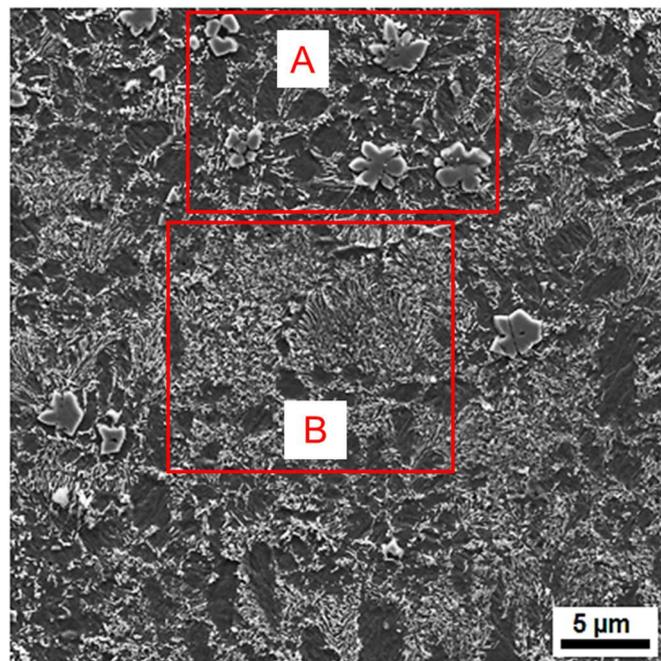
As dimensões dos NbC poligonais observados por Chen *et al.* (2019) são muito próximas as dimensões das estruturas destacadas do presente trabalho. Devido a considerável entalpia necessária para a dissociação do NbC (NING *et al.*, 2005) e a dificuldade de transferência de calor da matriz para o reforço em razão da possível baixa molhabilidade, é razoável supor que tais características dificultaram a completa dissolução do NbC original durante a fase líquida da matriz, sendo ainda menos favorecido para maiores quantidades de carбето (30%). Do mesmo modo, é razoável associar a estrutura destacada na Figura 76 a um carбето de nióbio original não dissolvido completamente, similar a estrutura octaédrica descrita por Cao et al (2016). Com base nas afirmações anteriores, a teoria (i), a dissolução do NbC original ocorrendo de forma incompleta e posterior crescimento do NbC a partir dos carbetos de nióbio não dissolvidos completamente (CHEN *et al.*, 2019) é a explicação mais provável para a formação do NbC em forma de rosetas no presente trabalho.

Cao *et al.* (2015) afirmam em seu trabalho, no qual uma liga ferrosa foi reforçada com NbC *in situ* pela técnica laser cladding, que a taxa de difusão do Nb e C, assim como qualquer elemento, são maiores durante a fase líquida quando comparada a fase sólida. Deste modo, os autores afirmam que o crescimento do NbC em forma de roseta é favorecido durante a fase líquida da matriz, apesar de ainda ser constatado durante a sólida. Ou seja, o crescimento dos carbetos

destacados da matriz (rosetas) é muito mais favorecido, segundo os autores, até a transformação eutética da matriz ferrosa.

Neste contexto, com base ao ilustrado na Figura 78 e a partir do constatado por Cao *et al.* (2015) e confirmado por um trabalho mais recente de mesmos autores (CAO *et al.*, 2019), é possível afirmar que o crescimento do carbeto de nióbio em forma de roseta e a formação do NbC eutético possuem características competitivas. Para tanto, na Figura 78 é possível observar regiões onde há maior presença de carbeto equiaxial, não se observa grande quantidade de NbC eutético (região A). De modo que, o oposto também é válido: regiões com menores quantidades de carbeto roseta, apresentam maiores quantidades NbC eutético (região B).

Figura 78 - Região A com maior presença de NbC equiaxial em comparação a região B; depósito 5 com 30% NbC. Ataque água régia. Imagem MEV, elétrons secundários

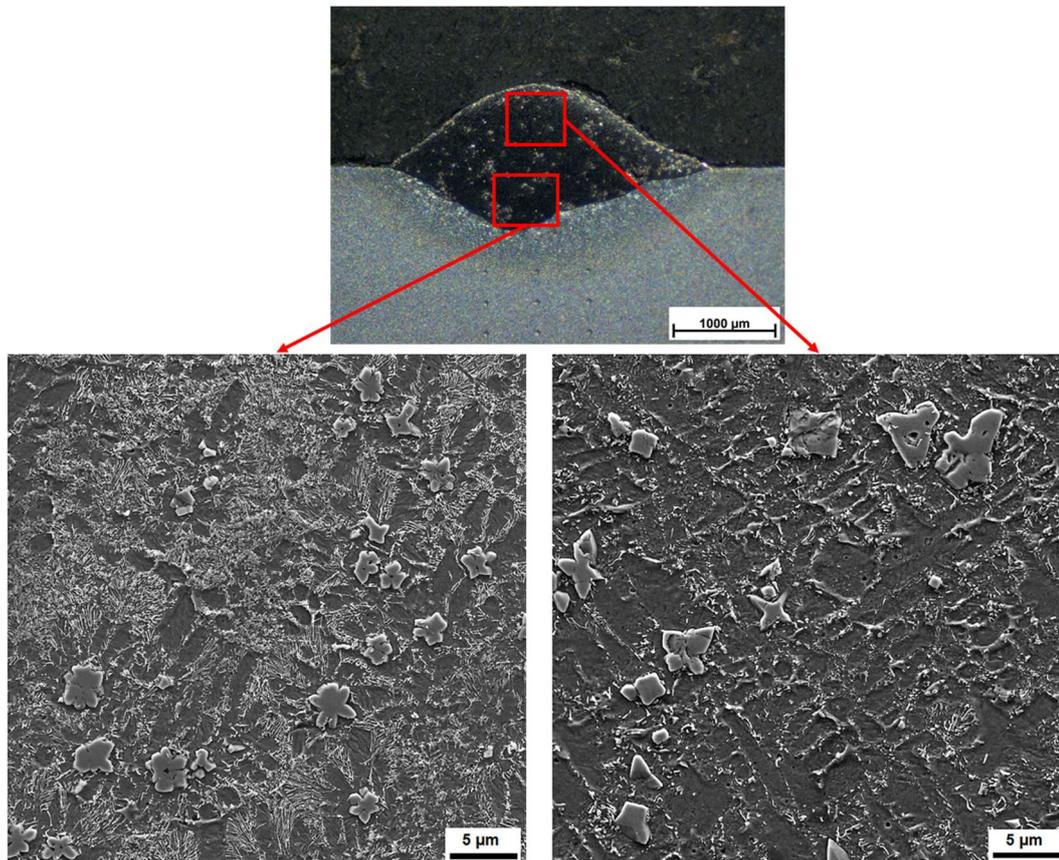


Fonte: O Autor (2021).

Ademais, no mesmo cordão é constatado presença de uma maior quantidade de carbeto de nióbio eutético na região de interface cordão/metal base, quando comparado com regiões mais próximas a interface superior (Figura 79). Como afirmado por Cao *et al.* (2019), pelo carbeto de nióbio destacado na matriz (NbC roseta) ter seu crescimento mais acentuado durante a fase líquida, em regiões nas quais a solidificação ocorre posteriormente (regiões de topo, por exemplo) o NbC roseta tem o seu crescimento favorecido em detrimento ao eutético. De maneira

oposta, em regiões nas quais a solidificação ocorre previamente as demais, há o favorecimento da formação do NbC eutético em detrimento a estrutura em forma de roseta (Figura 79).

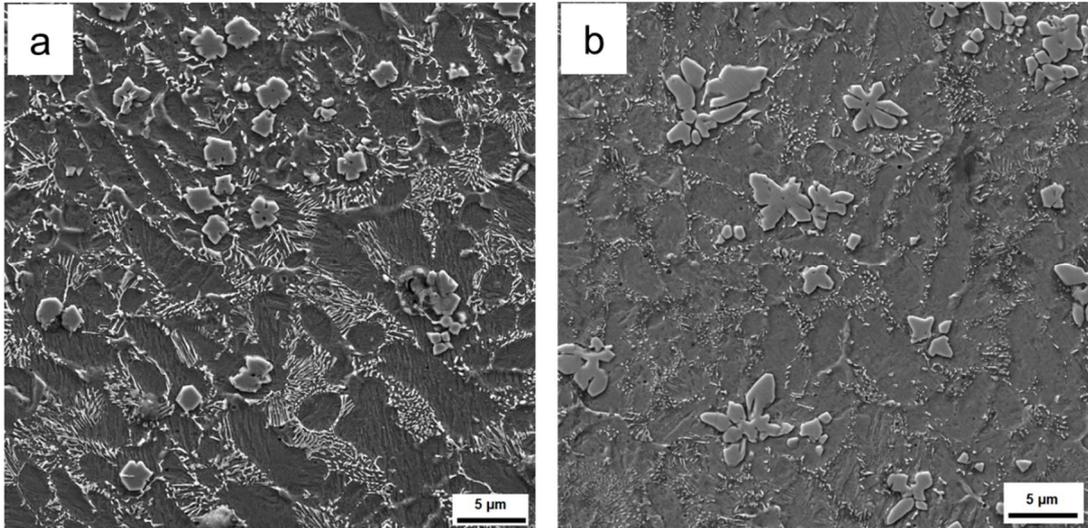
Figura 79 - Ilustração da variação do carbeto equiaxial e o eutético no mesmo cordão; depósito 5u<sub>30</sub>.  
Ataque água régia. Imagem MEV, sinal elétrons secundários



Fonte: O Autor (2021).

Através da Figura 80, observa-se que com o aumento da potência (2,6 a 2,8 kW), com os demais parâmetros mantidos constantes, há um aumento na quantidade e nas dimensões dos carbetos rosetas em detrimento, como esperado, do NbC eutético. Isto se deve ao fato de uma maior potência acarreta um maior tempo de resfriamento, devido a redução da taxa de resfriamento (FRENK e KURZ, 1992), logo possibilitando que o cordão passe mais tempo na fase líquida e, assim, favorecendo o crescimento do carbeto em forma de roseta.

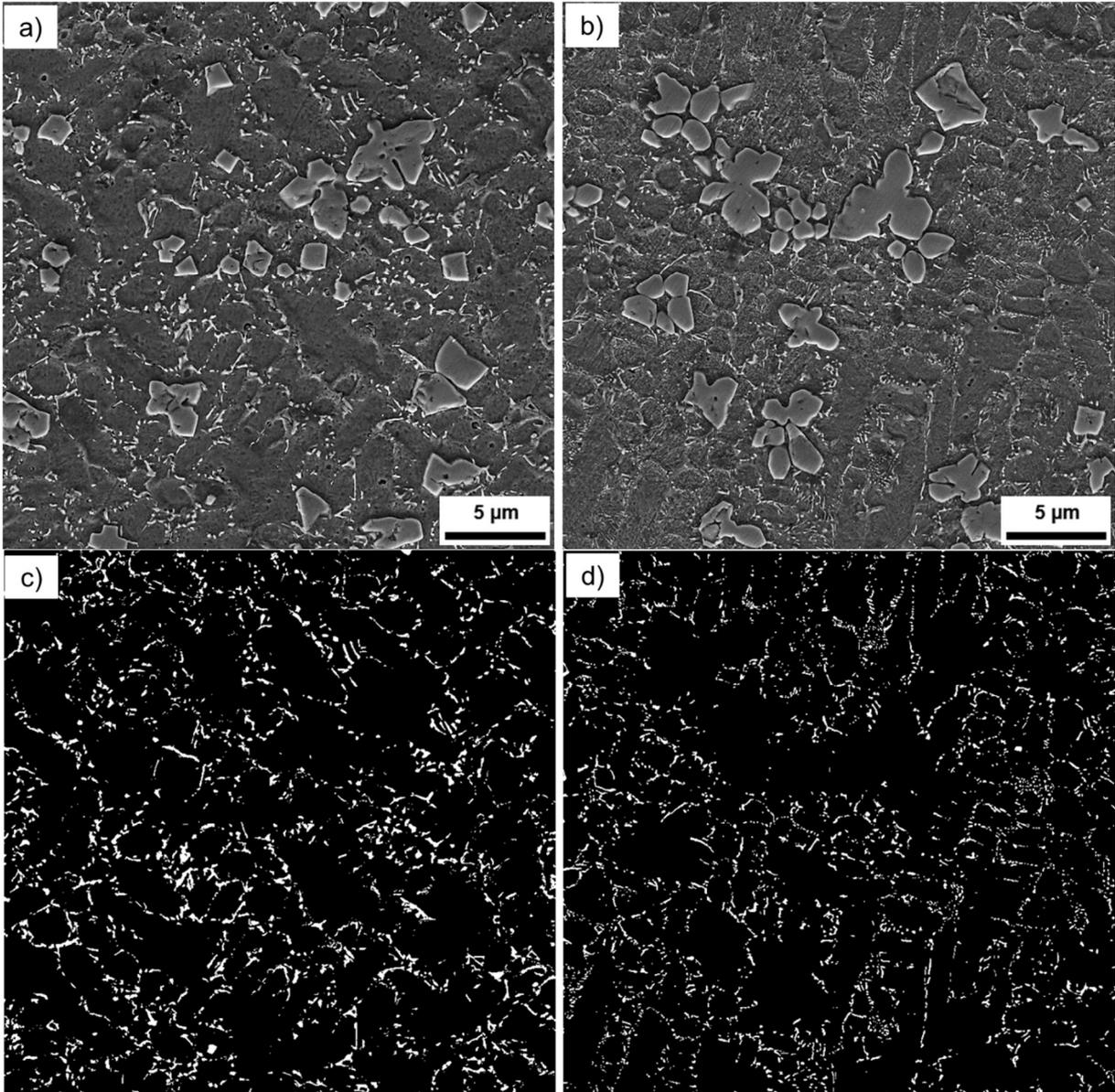
Figura 80 - Variação do carbeto equiaxial e o eutético para cordões com variação da potência de 2,6 (a) a 2,8 (b) kW com os demais parâmetros mantidos constantes; Deposição 4 (a) e 7 (b). Ataque água régia. Imagem MEV, elétrons secundários



Fonte: O Autor (2021).

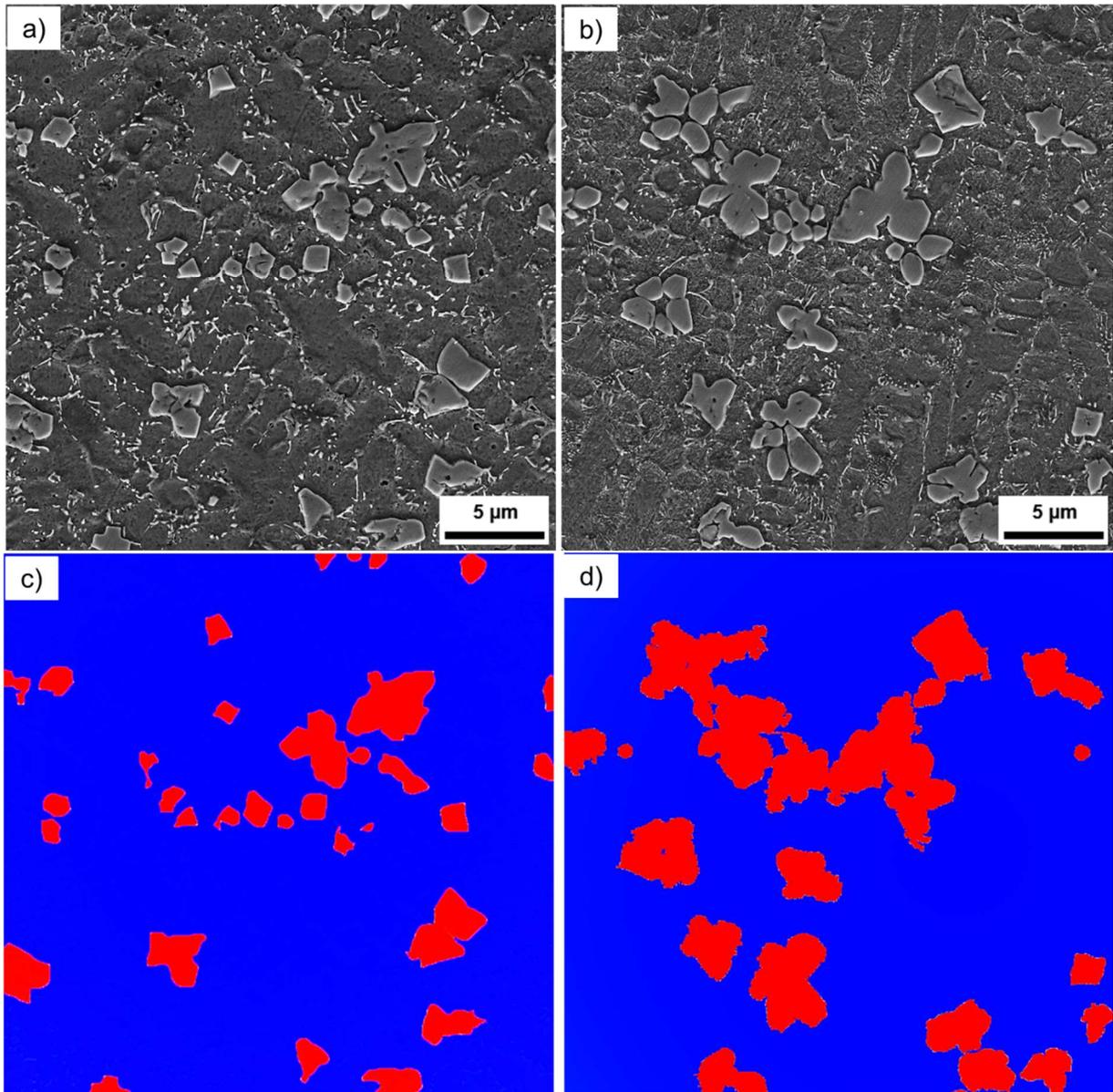
De forma equivalente, com o aumento da velocidade, com os demais parâmetros mantidos constantes, é possível observar uma pequena diminuição na quantidade de NbC eutético e, conseqüentemente, aumento na quantidade e na dimensão dos carbetos rosetas, como pode ser inferido a partir das imagens tratadas e ilustradas nas Figuras 81 (c e d) e 82 (c e d).

Figura 81 - Ilustra a variação do carbeto roseta e o eutético para com variação da velocidade de 15 (a) a 25 (b) mm/s com os demais parâmetros mantidos constantes cordões; deposição 7u<sub>30</sub> (a) e 9u<sub>30</sub> (b); c) e d) imagens tratadas para melhor comparativo dos carbetos eutéticos (fase clara) das regiões a) e b), respectivamente. Ataque água régia. Imagem MEV, sinal elétrons secundários



Fonte: O Autor (2021).

Figura 82 - Ilustra a variação do carbeto roseta e o eutético para com variação da velocidade de 15 (a) a 25 (b) mm/s com os demais parâmetros mantidos constantes cordões; Deposição 7u30 (a) e 9u30 (b); c) e d) imagens tratadas para melhor comparativo dos carbetos em forma de rosetas (em vermelho) das regiões a) e b), respectivamente. Ataque água régia. Imagem MEV, sinal elétrons secundários



Fonte: O Autor (2021).

Frenk & Kurz (1992) demonstram que maiores valores de velocidades de escaneamento, para processamentos a laser, geram maiores valores de velocidades de frente de solidificação, que por sua vez, acarretam maiores valores de taxa de resfriamento ( $G \times R$  maiores). Em uma análise inicial, tomando como base o raciocínio adotado para a variação da potência, o aumento na velocidade de frente de solidificação favoreceria uma maior formação do NbC eutético pelo maior valor de

taxa de resfriamento ( $G \times R$ ), pois dificultaria o crescimento do NbC roseta.

Todavia, como descrito por Elmer *et al.* (1989) e demonstrando pelo gráfico velocidade de frente de solidificação *versus*  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  de Lippold (1994), para altas velocidades de frente de solidificação a tendência da formação de menores quantidades de fases eutéticas. Isto se deve a diminuição dos espaçamento interdendríticos/intercelulares, causado pelo aumento na taxa de resfriamento ( $G \times R$ ) que, por sua vez, foi causada pelo aumento na velocidade de frente de solidificação ( $R$ ), como descrito por Frenk e Kurz (1992). A diminuição dos espaçamentos interdendríticos/intercelulares possibilitam uma menor segregação de elementos ferritizantes, como o Nb e C, para essas regiões menores, diminuindo ou até não permitindo a formação de fases eutéticas. Katayama e Matsunawa (1984) relatam a obtenção de uma estrutura quase 100% austenita apenas com a alteração da velocidade de frente de solidificação, ou seja, não houve praticamente transformação eutética.

Com base no analisado na Figura 81, no descrito por Elmer *et al.* (1989) e Lippold (1994) e no relatado por Frenk e Kurz (1992) e Katayama e Matsunawa (1984) pode-se inferir que o aumento na velocidade de escaneamento do laser, com os demais parâmetros mantidos constantes, dificultou a transformação eutética que, por sua vez, não favoreceu a formação do NbC mais fino (eutético). Dessa forma, supõem-se que apesar da menor taxa de difusão destes elementos já durante a fase sólida, como descrito por Cao *et al.* (2019), o carbeto roseta tende a crescer já com a matriz na fase sólida devido à presença de Nb e C à disposição, pela menor formação do NbC fino.

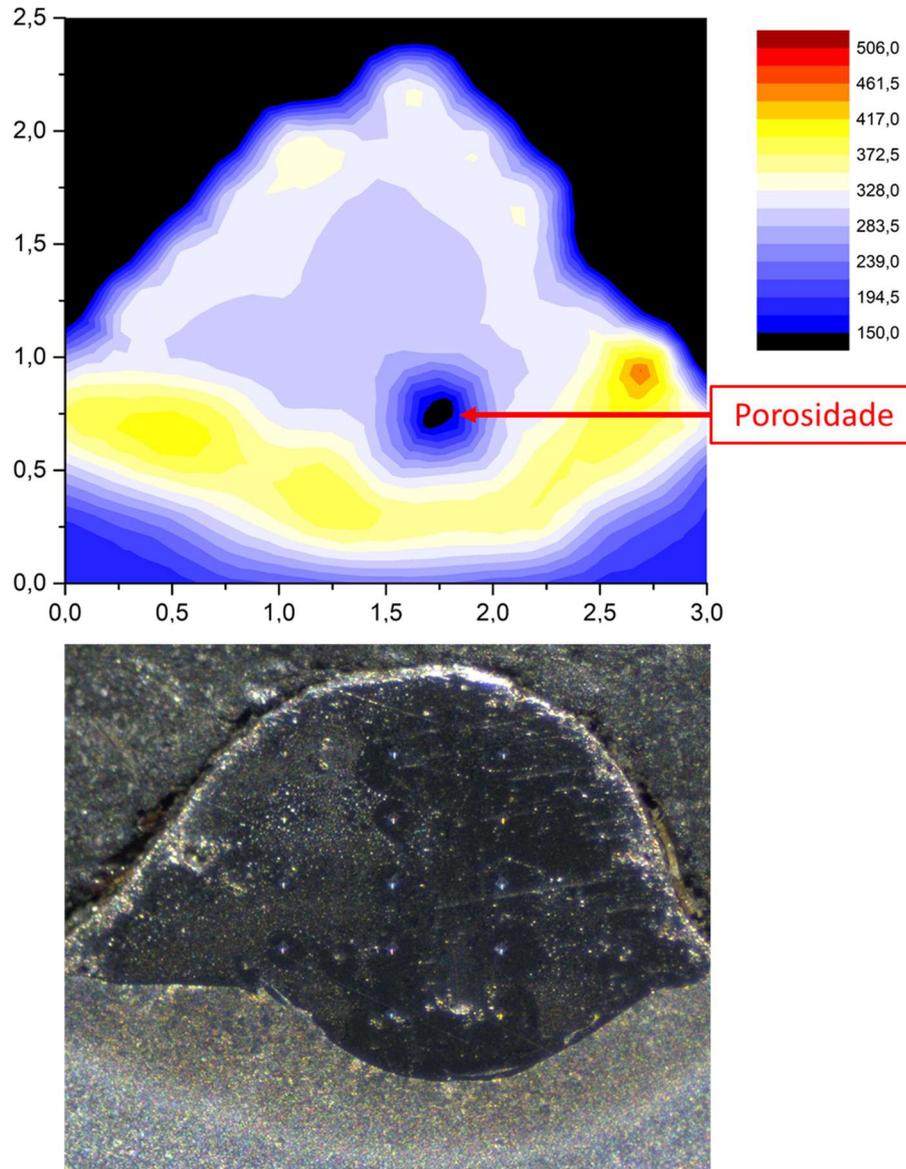
Neste âmbito, constata-se que o depósito de número 9, com potência de 2,8 kW e velocidade de 25 mm/s, apresenta maiores quantidades e dimensões para os carbetos de nióbio equiaxiais (Figura 81b e d).

#### 4.5 ANÁLISE DE MICRODUREZA

No tocante aos perfis de microdureza dos depósitos com 10% de NbC, não foi constatado uma mudança significativa nos perfis e valores de microdureza com a mudança do carbeto peneirado a seco ou a úmido. A Figura 83 ilustra o perfil mapa de microdureza encontrado para os cordões com concentração de 10%, o qual

apresenta microdureza média dos cordões, dentro da zona fundida (ZF), de  $300 \pm 10$  HV<sub>0,2/15</sub>.

Figura 83 - Mapa de microdureza da deposição 10 com 10% NbC peneirado a úmido (10u<sub>10</sub>)



Fonte: O Autor (2021).

Estes valores não diferem muito dos valores de microdureza encontrados nos trabalhos realizados por Abe & Watanabe (2008) e Figueredo (2019), nos quais os autores realizaram depósitos de 316L pela técnica de deposição a laser. Além disso, quando comparado com os cordões compósitos depositados por Gualtieri & Bandyopadhyay (2017), os quais depositaram cordões compósitos de matriz de AISI

304 reforçado com NbC em proporção de 90/10%, também não é possível verificar relevante mudança nos valores de microdureza.

No presente trabalho o NbC eutético não proporcionou considerável aumento de microdureza no interior dos cordões depositados (Figura 83). Tal fato pode ser relacionado pela baixa proporção de NbC adicionado (10%) em relação a matriz que, por sua vez, não favoreceu a formação de uma quantidade significativa de NbC.

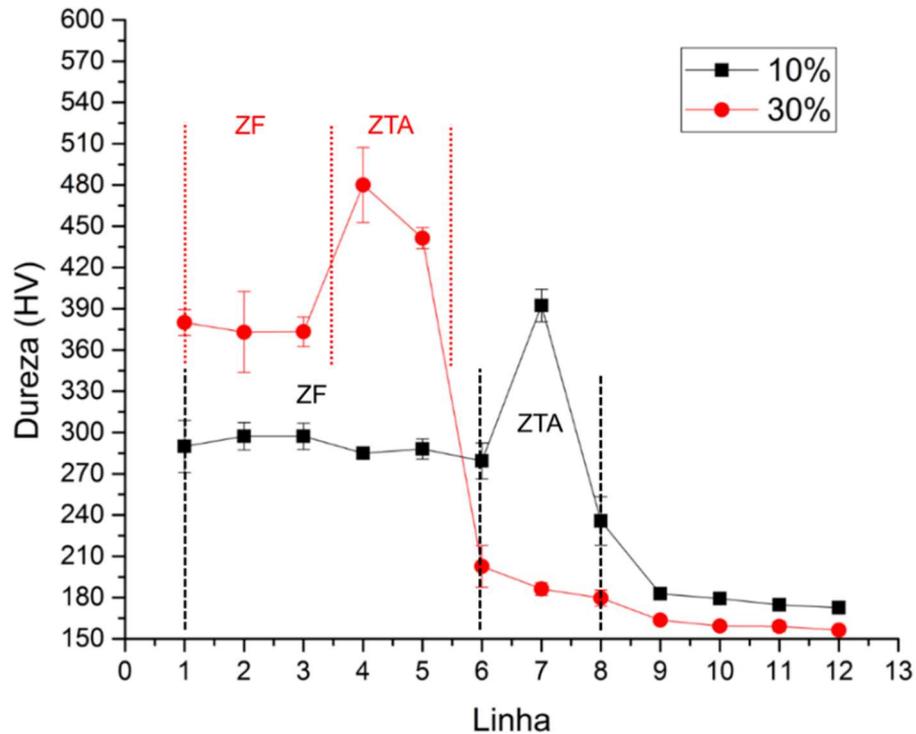
A maior dureza observada na zona termicamente afetada (ZTA) em relação ao substrato, como ilustrado na Figura 83, deve-se provavelmente ao refino da microestrutura devido à alta taxa de resfriamento atrelada ao processamento a laser (KIM e PENG, 2000; MCDANIELS *et al.*, 2008; BRANDL *et al.*, 2011).

A Figura 84 mostra o gráfico comparativo dos perfis de microdureza dos depósitos com 10 e 30 % ambos peneirados por via úmida, com os parâmetros mantidos constantes. É possível observar um aumento nos valores de microdureza na zona fundida do cordão com 30 % em relação ao cordão com 10 % NbC. Tal fato foi constatado em todos os depósitos com 30 % em comparação aos depósitos correspondentes com 10%. Através da análise realizada no tópico “4.4 Análise microestrutural dos cordões” pode-se relacionar o aumento nos valores de microdureza no interior do cordão à presença do NbC roseta observado nos cordões com 30 %, fase esta não observada na microestrutura dos cordões com 10% NbC.

Constatou-se uma menor quantidade de microindentações no interior da zona fundida (ZF) para os depósitos com 30 % comparativamente aos depósitos com 10% do material de reforço, como exemplificado para as condições da Figura 84, visto que os cordões com 30 % possuíam dimensões menores que os de 10 % e, assim, uma menor quantidade de indentações foram registradas no interior dos depósitos. Isto se deve, como relatado por Alvarez *et al.* (2018) e El Cheikh (2012), ao menor fluxo de metal adição para os cordões que utilizaram 30 % NbC. Este fato já foi anteriormente discutido no tópico “4.3.4 Diluição dos cordões para diferentes concentrações peneirados a seco e úmido”.



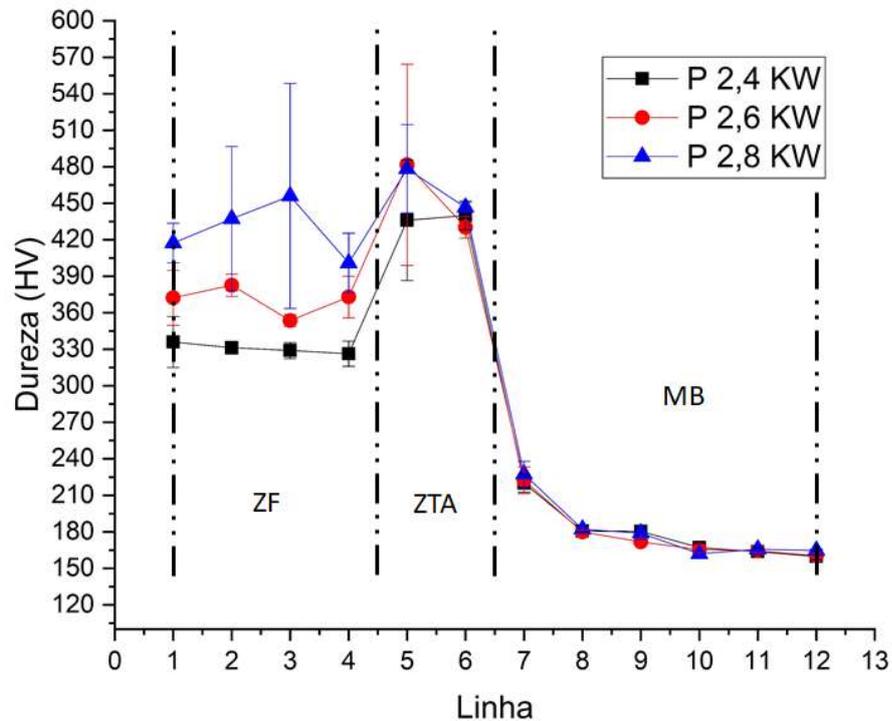
Figura 84 - Perfis de dureza para depósitos para os cordões com 10 e 30 % de material de reforço e parâmetros idênticos; Potência 2400 W e Velocidade de 20 mm/s



Fonte: O Autor (2021).

Para os depósitos com 30 % de NbC, com aumento da potência e os demais parâmetros mantidos constantes, observa-se um aumento na microdureza média no interior dos cordões (Figura 85). Tal fato pode ser relacionado ao crescimento favorecido dos NbC em forma de roseta, descrito no tópico “4.4.3 Microestrutura dos cordões com 30% NbC” (Figura 80), nos cordões com maiores valores de potência em detrimento à quantidade do NbC eutético. Logo, pode-se concluir que uma maior quantidade de carbeto roseta favorece mais o aumento da microdureza dos depósitos, do que uma maior quantidade de NbC eutético.

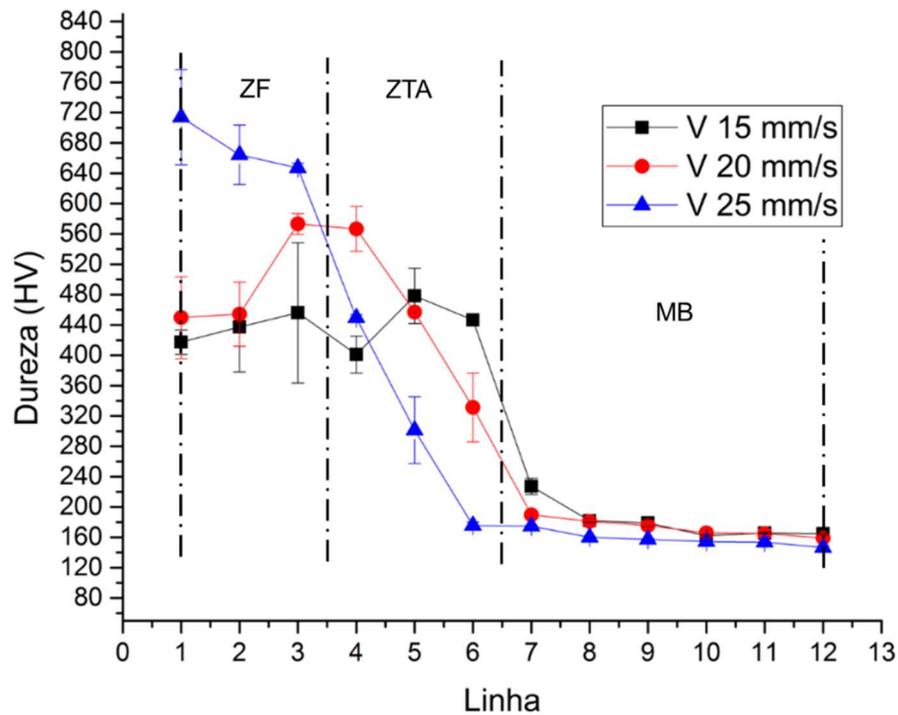
Figura 85 - Comparativo do perfil de dureza com variação da potência com velocidade fixa em 15 mm/s; Deposições 1, 4 e 7



Fonte: O Autor (2021).

Da mesma maneira, para os depósitos com 30% de NbC, com o aumento da velocidade de escaneamento e os demais parâmetros mantidos constantes, há um aumento na microdureza média dos cordões (Figura 86). Também como discutido no tópico “4.4.3 Microestrutura dos cordões com 30% NbC”, com aumento da velocidade foi constatado um favorecimento do crescimento do carbeto roseta em detrimento ao eutético. E como concluído anteriormente, maiores quantidades e dimensões para o NbC roseta favorecem maiores valores de microdureza que uma maior quantidade de carbeto eutético (Figura 85).

Figura 86 - Comparativo perfil de dureza com variação da velocidade de escaneamento; Deposições 7, 8 e 9 com 30% NbC



Fonte: O Autor (2021).

O depósito 9 com 30 % NbC, com os maiores valores de potência e velocidade de escaneamento, apresentou os maiores valores de microdureza no interior do cordão entre todas as condições estudadas no presente trabalho (Figura 86). Isto é devido ao favorecimento do crescimento do carbeto de nióbio roseta em relação aos demais depósitos.

#### 4.6 REVESTIMENTO COM CONDIÇÕES OTIMIZADAS

Na Figura 86 observa-se a macroscopia do revestimento produzido com os parâmetros otimizados do depósito 9<sub>U30</sub>. Foi utilizado taxa de sobre posição de 50%, sendo possível constatar visualmente boa taxa de diluição nos cordões depositados sobrepostos, subsequentes ao primeiro, este tendo apresentado maior valor de diluição (Figura 87b).

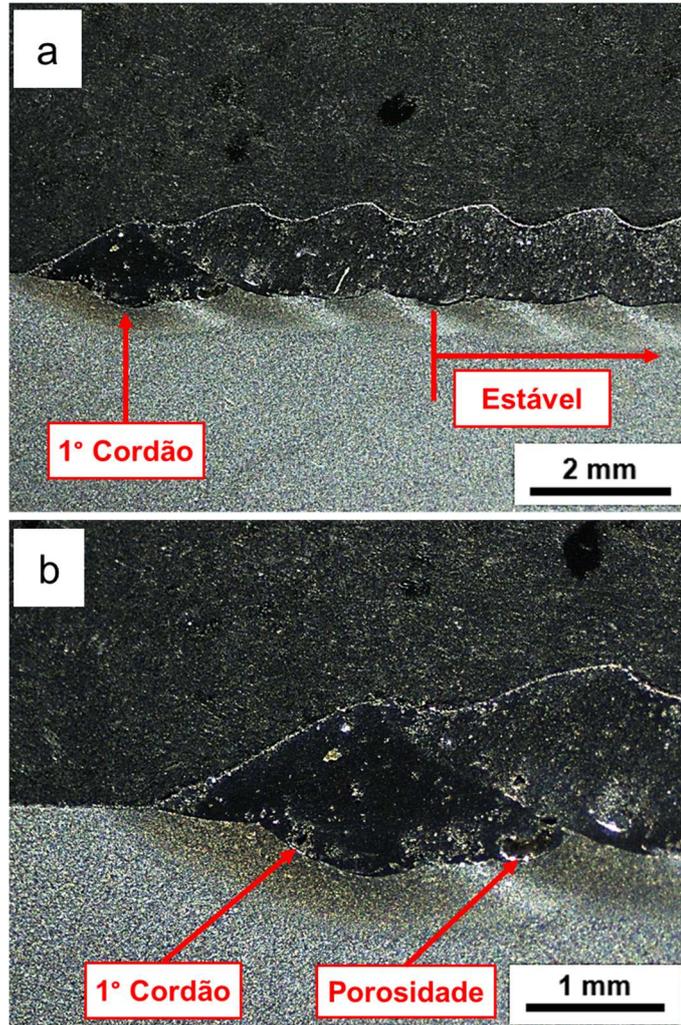
Pajukoski *et al.* (2016) detalham que a diluição dos cordões sobrepostos diminui de forma significativa enquanto o processo de deposição dos novos depósitos progride, de maneira que os demais cordões depositados podem atingir valores de diluição desejáveis: em torno de 10%. Os valores de taxa de diluição dos

depósitos subsequentes dependem fortemente da taxa de sobreposição selecionada. Os autores também relatam que taxas de sobreposição inferiores a 50% acarretaram diluições elevadas para os cordões posteriores sobrepostos; já para sobreposições superiores a 60%, os autores descrevem o aparecimento de porosidade entre os cordões.

Após um certo número de depósitos sobrepostos, os cordões atingem uma esperada estabilidade geométrica. No presente revestimento, visualmente, foi observado a partir da quarta deposição esta estabilidade geométrica (Figura 87a). Comportamento muito similar ao relatado por Martinez Hurtado, Francis e Stevens (2016) e Ramiro *et al.* (2020), os quais observaram esta estabilidade a partir do quarto e quinto cordão, respectivamente.

Na Figura 87a constata-se, visualmente, uma rugosidade superficial significativa para o revestimento produzido. Em Li e Ma (1997) e Ocelík *et al.* (2014), os autores descrevem que rugosidade superficial possui comportamento inverso com a taxa de sobreposição dos cordões: a rugosidade diminui com o aumento da sobreposição. Li e Ma (1997) sugerem que as sobreposições não devem atingir valores muito elevados (< 70%), com o risco de surgimento de porosidade entre os depósitos, em acordo com Pajukoski *et al.* (2016). Com exceção do primeiro cordão (Figura 87b) não foram observadas porosidades visíveis a nível macroestrutural no revestimento produzido.

Figura 87 - Macroestrutura de corte transversal do revestimento com aumento de a) 10x e b) 20x



Fonte: O Autor (2021).

## 5 CONCLUSÕES

Em relação à otimização do processo de deposição a laser, destaca-se:

- a) A granulometria do pó para aplicação de revestimento tem um papel importante no resultado, sendo que baixas granulometrias, tipicamente  $< 38$   $\mu\text{m}$ , e altas granulometrias, tipicamente  $> 106$   $\mu\text{m}$ , prejudica a qualidade dos revestimentos. Ainda se percebe que para aplicação de NbC que contém a presença de óxido de ferro, a diminuição do óxido para aplicação de 10% NbC, o efeito sombra – pós suspensos que causa parcial absorção da energia – é minimizada.

Em relação às características geométricas e macroestruturais do processo de deposição a laser, pode ser elucidado:

- a) A diluição foi maior para 30% NbC do que 10% NbC, o que pode ser explicado pela menor vazão de pó do 30% NbC, a qual foi relacionado a: i) maior dificuldade de arraste do NbC que possui distribuição granulométrica com maior quantidade de pós de maiores dimensões, ii) menor efeito sombra por haver uma menor quantidade de pó interagindo com o feixe de laser;
- b) Para depósitos com 10% NbC peneirado a seco, o aumento da velocidade de escaneamento do laser levou a menores diluições, fato este relacionado a diminuição do tempo de interação do laser com o metal de base. Por outro lado, nas condições 10% e 30% NbC peneirados a úmido, esse comportamento não foi observado, tendo a diluição aumentado.

Em relação à microestrutura e os modos de solidificação após a deposição a laser, conclui-se:

- a) O NbC apresentou-se em três morfologias, NbC dissolvido parcialmente com formato poligonal, NbC dissolvido e recombinação formando morfologia similar à uma rosa (roseta) e NbC eutético. O primeiro, dissolvido parcialmente, se alojou à superfície da poça de fusão devido a combinação da densidade e do efeito Maragani. Os demais apareceram distribuídos no cordão de solda.
- b) Para concentrações de 10% NbC, observou-se somente os NbC dissolvido parcialmente e o eutético. Por outro lado, para as proporções de 30% NbC, foi observado também o NbC em forma de roseta. A maior quantidade de NbC

- pode induzir uma saturação de Nb na matriz, permitindo a formação o NbC roseta.
- c) O diagrama de Schaeffler, bem como o diagrama de velocidade de frente de solidificação  $\times C_{req}/Ni_{eq}$ , indicariam, no caso de solidificação do aço puramente 316L, nas faixas de diluições de 6% a 27%, presente em 10%NbC, e 32% a 50%, presente em 30% NbC, as fases de solidificação A+M+F e A+M, respectivamente. Todavia, a presença do NbC proporcionou a formação de A + F em ambos. A supressão da martensita (M) foi devido ao deslocamento para a direita devido ao aumento do  $C_{req}/Ni_{eq}$ .
- d) Há uma competição na formação da solução sólida eutética rica Nb e C e no crescimento NbC roseta, onde houve maior quantidade de NbC equiaxial, o eutético foi inibido. Para maiores potências, a poça de fusão permitiu a fase líquida por mais tempo possibilitando a formação e o crescimento do NbC roseta. Para velocidades maiores, apesar de menor aporte térmico, que levaria a formação de uma maior quantidade de NbC eutético, a diminuição dos espaçamentos interdendriticos/intercelulares favoreceu a menor formação do NbC eutético.
- e) O aumento de dureza não foi relevante para a condição 10% NbC, enquanto que para 30% NbC, houve um aumento considerável de microdureza nos cordões em que o carbeto de nióbio em forma de roseta se formou e, principalmente, nos depósitos onde seu crescimento foi mais favorecido em relação ao eutético.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Realizar estudo para avaliar o efeito da variação da distância focal, assim como, o da mudança da posição focal (acima e abaixo da peça) sobre a geometria e microestrutura dos cordões depositados a partir do pó composto: 316L + NbC;
- b) Propor uma abordagem para previsão da quantidade de NbC dissolvido durante o ciclo térmico do processo com intuito de analisar quantitativamente o efeito dos elementos Nb e C em matriz de 316L a solidificação da mesma. De modo a indicar, dentro os parâmetros variados, qual apresenta maior influência na dissolução do NbC adicionado;
- c) Realizar ensaios pela técnica de difração de elétrons retro-espalhados (EBSD) e/ou microscopia eletrônica de transmissão (MET) com a finalidade de se obter um melhor entendimento da formação do NbC eutético e do crescimento do NbC em forma de roseta;
- d) Analisar o revestimento produzido com 30% de NbC do ponto de vista microestrutural e microdureza, bem como produzir outros revestimentos com 10% de NbC. Deste modo possibilitar o estudo da mudança microestruturais devido ao diferente ciclo térmico sofrido pelo material para ambas as concentrações de NbC;
- e) Realizar ensaios de corrosão e de desgaste nos revestimentos produzidos, a fim de se estudar o efeito da presença (e diferentes concentrações) do NbC nas propriedades de resistência a corrosão e tribológicas;

## REFERÊNCIAS

- ABE, H.; WATANABE, Y. Low-Temperature Aging Characteristics of Type 316L Stainless Steel Welds: Dependence on Solidification Mode. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39, n. 6, p. 1392–1398, jun. 2008.
- AGUILERA, J. A.; ARAGÓN, C.; PEÑALBA, F. Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis. **Applied Surface Science**, v. 127–129, p. 309–314, mai. 1998.
- AHMED, R.; HADFIELD, M. Mechanisms of Fatigue Failure in Thermal Spray Coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 11, n. 3, p. 333–349, 1 set. 2002.
- AHSAN, M. N.; PINKERTON, A. J.; MOAT, R. J.; SHACKLETON, J. A comparative study of laser direct metal deposition characteristics using gas and plasma-atomized Ti–6Al–4V powders. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 25–26, p. 7648–7657, set. 2011.
- ALLEN, T. (ED.). **Powder sampling and particle size determination**. 1. ed. Amsterdam; Boston: Elsevier, 2003.
- AL-MANGOUR, B. (ED.). Powder metallurgy of stainless steel: state-of-the art, challenges, and development. *In*: **Stainless Steel**: microstructure, mechanical properties and methods of application: Nova Science Publishers, Mechanical engineering theory and applications. p. 37–80, 2015.
- ALONSO, M.; SATOH, M.; MIYANAMI, K. Optimum combination of size ratio, density ratio and concentration to minimize free surface segregation. **Powder Technology**, v. 68, n. 2, p. 145–152, nov. 1991.
- ALVAREZ, P.; MONTEALEGRE, M.; PULIDO-JIMÉNEZ, J.; ARRIZUBIETA, J. Analysis of the Process Parameter Influence in Laser Cladding of 316L Stainless Steel. **Journal of Manufacturing and Materials Processing**, v. 2, n. 3, p. 55, 15 ago. 2018.
- ANANDKUMAR, R.; ALMEIDA, A.; VILAR, R. Microstructure and sliding wear resistance of an Al–12wt.% Si/TiC laser clad coating. **Wear**, v. 282–283, p. 31–39, abr. 2012.
- APOLINARIO, L. H. R.; WALLERSTEIN, D.; MONTEALEGRE, M. A.; URTIGA FILHO, S. L.; TORRES, E. A.; HERMENEGILDO, T. F. C.; SANTOS, T. F. A. Predominant Solidification Modes of 316 Austenitic Stainless Steel Coatings Deposited by Laser Cladding on 304 Stainless Steel Substrates. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 31 mai. 2019.
- AYERS, J. D.; TUCKER, T. R. Particulate-TiC-hardened steel surfaces by laser melt injection. **Thin Solid Films**, v. 73, n. 1, p. 201–207, nov. 1980.
- BAIN, E. C.; ABORN, R. H.; RUTHERFORD, J. J. B. The nature and prevention of intergranular corrosion in austenitic stainless steels. **Transactions of the American Society for Steel Treating**, v. 21, n. 1, p. 481–509, 1933.

BAO, Y.; HUANG, L.; AN, Q.; JIANG, S.; GENG, L.; MA, X. Wire-feed deposition TiB reinforced Ti composite coating: Formation mechanism and tribological properties. **Materials Letters**, v. 229, p. 221–224, out. 2018.

BAUMGAERTNER FILHO, A. J.; GONZALEZ, A. R. Estudo dos Parâmetros de Polaridade Negativa na Soldagem MIG/MAG Polaridade Variável para Revestimento. **Soldagem & Inspeção**, v. 22, n. 1, p. 46–58, mar. 2017.

BAX, B.; RAJPUT, R.; KELLET, R.; REISACHER, M. Systematic evaluation of process parameter maps for laser cladding and directed energy deposition. **Additive Manufacturing**, v. 21, p. 487–494, mai. 2018.

BELMONTE, M.; MOYA, J. S.; MIRANZO, P. Bimodal Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Platelet Ceramic Composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 6, p. 1661–1667, jun. 1995.

BETTS, J. C.; MORDIKE, B. L.; GRECH, M. Characterisation, wear and corrosion testing of laser-deposited AISI 316 reinforced with ceramic particles. **Surface Engineering**, v. 26, n. 1–2, p. 21–29, fev. 2010.

BOLTON, J. D.; GANT, A. J. Microstructural Development and Sintering Kinetics in Ceramic Reinforced High Speed Steel Metal Matrix Composites. **Powder Metallurgy**, v. 40, n. 2, p. 143–151, jan. 1997.

BORGES, B.; QUINTINO, L.; MIRANDA, R. M.; CARR, P. Imperfections in laser cladding with powder and wire fillers. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 50, n. 1–4, p. 175–183, set. 2010.

BRANDL, E.; MICHAILOV, V.; VIEHWEGER, B.; LEYENS, C. Deposition of Ti–6Al–4V using laser and wire, part II: Hardness and dimensions of single beads. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 6, p. 1130–1141, dez. 2011.

BRONE, D.; ALEXANDER, A.; MUZZIO, F. J. Quantitative characterization of mixing of dry powders in V-blenders. **AIChE Journal**, v. 44, n. 2, p. 271–278, fev. 1998.

BRUEMMER, S. M.; CHARLOT, L. A.; ATTERIDGE, D. G. Sensitization Development in Austenitic Stainless Steel — Measurement and Prediction of Thermomechanical History Effects. **Corrosion**, v. 44, n. 7, p. 427–434, jul. 1988.

CABRAL-MIRAMONTES, J. A.; GAONA-TIBURCIO, C.; ALMERAYA-CALDERÓN, F.; ESTUPIÑAN-LOPEZ, F. H.; PEDRAZA-BASULTO, G. K.; POBLANO-SALAS, C. A. Parameter Studies on High-Velocity Oxy-Fuel Spraying of CoNiCrAlY Coatings Used in the Aeronautical Industry. **International Journal of Corrosion**, v. 2014, p. 1–8, 2014.

CAO, Y.; REN, H.; HU, C.; MENG, Q.; LIU, Q. In-situ formation behavior of NbC-reinforced Fe-based laser cladding coatings. **Materials Letters**, v. 147, p. 61–63, 2015.

CAO, Y.; ZHI, S.; GAO, Q.; TIAN, X.; GENG, T.; GUAN, X.; QIN, C. Formation behavior of in-situ NbC in Fe-based laser cladding coatings. **Materials Characterization**, v. 119, p. 159–165, set. 2016.

CAO, Y.-B.; MA, Z.-M.; ZHU, H.; QI, H.-B.; ZHANG, Y.; YANG, S.-P. Evolution behavior regulation of carbide in Fe-based laser cladding coating. **Materials Research Express**, v. 6, n. 11, p. 116590, 25 out. 2019.

CARVALHO, P. A.; BRAZ, N.; PONTINHA, M. M.; FERREIRA, M. G. S.; STEEN, W. M.; VILAR, R.; WATKINS, K. G. Automated workstation for variable composition laser cladding — its use for rapid alloy scanning. **Surface and Coatings Technology**, v. 72, n. 1–2, p. 62–70, mai. 1995.

CHAE, H.-B.; KIM, C.-H.; KIM, J.-H.; RHEE, S. The effect of shielding gas composition in CO<sub>2</sub> laser—gas metal arc hybrid welding. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture**, v. 222, n. 11, p. 1315–1324, nov. 2008.

CHALMERS, B. **Principles of Solidification**. New York: Wiley, 1964.

CHALMERS, B. Principles of Solidification. *In*: LOW, W.; SCHIEBER, M. (Eds.). . **Applied Solid State Physics**. Boston, MA: Springer US, 1970. p. 161–170.

CHEN, Z.; YAN, H.; ZHANG, P.; YU, Z.; LU, Q.; GUO, J. Microstructural evolution and wear behaviors of laser-clad Stellite 6/NbC/h-BN self-lubricating coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 372, p. 218–228, ago. 2019.

CHENG, F. T.; KWOK, C. T.; MAN, H. C. Laser surfacing of S31603 stainless steel with engineering ceramics for cavitation erosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 139, n. 1, p. 14–24, maio 2001.

CHENG, F. T.; LO, K. H.; MAN, H. C. A preliminary study of laser cladding of AISI 316 stainless steel using preplaced NiTi wire. **Materials Science and Engineering: A**, v. 380, n. 1–2, p. 20–29, ago. 2004a.

CHENG, F. T.; LO, K. H.; MAN, H. C. A preliminary study of laser cladding of AISI 316 stainless steel using preplaced NiTi wire. **Materials Science and Engineering A**, v. 380, n. 1–2, p. 20–29, ago. 2004b.

CHIAVERINI, V. **Metalurgia do pó**. 3. ed. São Paulo: ABM, 1992.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**: características gerais, tratamentos térmicos, Principais tipos. Sao Paulo: ABM, 2008.

CHOWHAN, Z. T.; LINN, E. E. Mixing of pharmaceutical solids. I. Effect of particle size on mixing in cylindrical shear and V-shaped tumbling mixers. **Powder Technology**, v. 24, n. 2, p. 237–244, nov. 1979.

CHUNG, B. G.; RHEE, S.; LEE, C. H. The effect of shielding gas types on CO<sub>2</sub> laser tailored blank weldability of low carbon automotive galvanized steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 272, n. 2, p. 357–362, nov. 1999.

CLYNE, T. W.; GILL, S. C. Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and Their Effect on Interfacial Adhesion: A Review of Recent Work. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 5, n. 4, p. 401–418, dez. 1996.

CONTIN, A. **Deposição de diamante cvd sobre aço 304 com interface de sic obtida por laser cladding**. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2014.

COSTA, E. N. **Peneiramento de partículas finas e ultrafinas com adição de dispersantes**. CATALÃO: Universidade Federal de Goiás, 2014.

COWAN, G. R.; HOLTZMAN, A. H. Flow configurations in colliding plates: explosive bonding. **Journal of Applied Physics**, v. 34, n. 4, p. 928–939, abr. 1963.

DAS, A.; TARAFDER, S. Experimental investigation on martensitic transformation and fracture morphologies of austenitic stainless steel. **International Journal of Plasticity**, v. 25, n. 11, p. 2222–2247, nov. 2009.

DAS, K.; BANDYOPADHYAY, T. K.; DAS, S. A Review on the various synthesis routes of TiC reinforced ferrous based composites. **Journal of Materials Science**, p. 3881–3892, 2002.

DAVID, S. A.; BABU, S. S.; VITEK, J. M. Welding: Solidification and microstructure. **JOM**, v. 55, n. 6, p. 14–20, jun. 2003.

DAVID, S. A.; VITEK, J. M. Correlation between solidification parameters and weld microstructures. **International Materials Reviews**, v. 34, n. 1, p. 213–245, jan. 1989.

DAVID, S. A.; VITEK, J. M.; REED, R. W.; HEBBLE, T. L. **Effect of rapid solidification on stainless steel weld metal microstructures and its implications on the Schaeffler diagram**. Disponível em: <http://www.osti.gov/servlets/purl/5957599-qV53lw/>. Acesso em: 21 jan. 2020.

DELFORGE, D. Y. M.; FERREIRA, I.; SILVA, C. G. R. DA; PARIS, E. A. G.; MARCELO, A. L.; NOVAES, R. H. Sinterização de uma mistura de cavaco de aço inoxidável com pó do mesmo material: uma nova tecnologia para a reciclagem de metais? **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 1, p. 95–100, mar. 2007.

DELONG, W. T. DeLong, W. T., Ostrom, G. A., and Szumachowski, E. R. 1956. Measurement and calculation of ferrite in stainless-steel weld metal. **Welding Journal**, v. 21, n. 11, p. 521–528, 1956.

DESALE, G. R.; PAUL, C. P.; GANDHI, B. K.; JAIN, S. C. Erosion wear behavior of laser clad surfaces of low carbon austenitic steel. **Wear**, v. 266, n. 9–10, p. 975–987, abr. 2009.

DEUIS, R. L.; YELLUP, J. M.; SUBRAMANIAN, C. Metal-matrix composite coatings by PTA surfacing. **Composites Science and Technology**, v. 58, n. 2, p. 299–309, 1998.

DIETER, E. D. **Metalurgia Mecânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1981.

DUBOURG, L.; URSESCU, D.; HLAWKA, F.; CORNET, A. Laser cladding of MMC coatings on aluminium substrate: influence of composition and microstructure on mechanical properties. **Wear**, v. 258, n. 11–12, p. 1745–1754, jun. 2005.

DULEY, W. W. **CO<sub>2</sub> lasers: effects and applications**. New York: Academic Press, 1976.

DUTA, L.; POPESCU, A. C.; ZGURA, I.; PREDĂ, N.; MIHAILESCU, I. N. Wettability of Nanostructured Surfaces. *In*: ALIOFKHAZRAEI, M. (Ed.). **Wetting and Wettability**. [s.l.] InTech, 2015.

DUTTA MAJUMDAR, J.; KUMAR, A.; LI, L. Direct laser cladding of SiC dispersed AISI 316L stainless steel. **Tribology International**, v. 42, n. 5, p. 750–753, mai. 2009.

DUTTA MAJUMDAR, J.; MANNA, I. Laser processing of materials. **Sadhana**, v. 28, n. 3-4, p. 495–562, jun. 2003.

DUTTA MAJUMDAR, J.; RAMESH CHANDRA, B.; NATH, A. K.; MANNA, I. Studies on compositionally graded silicon carbide dispersed composite surface on mild steel developed by laser surface cladding. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 203, n. 1–3, p. 505–512, jul. 2008.

EL CHEIKH, H.; COURANT, B.; BRANCHU, S.; HASCOËT, J.-Y.; GUILLÉN, R. Analysis and prediction of single laser tracks geometrical characteristics in coaxial laser cladding process. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 50, n. 3, p. 413–422, mar. 2012.

EL-BATAHGY, A.-M. Effect of laser welding parameters on fusion zone shape and solidification structure of austenitic stainless steels. **Materials Letters**, v. 32, n. 2–3, p. 155–163, ago. 1997.

ELLINGHAM, H. J. T. Transactions and Communications. **Journal of the Society of Chemical Industry**, v. 63, n. 5, p. 125–160, maio 1944.

ELMER, J. W.; ALLEN, S. M.; EAGAR, T. W. Microstructural development during solidification of stainless steel alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 20, n. 10, p. 2117–2131, out. 1989.

ESTES, C. L.; TURNER, P. W. Dilution in multipass welding AISI 4130 to type 304 stainless steel. **Welding Journal**, v. 43, p. N.p., 1964.

FAN, L. T.; GELVES-ARROCHA, H. H.; WALAWENDER, W. P.; LAI, F. S. A mechanistic kinetic model of the rate of mixing segregating solid particles. **Powder Technology**, v. 12, n. 2, p. 139–156, set. 1975.

FATHI, A.; TOYSERKANI, E.; KHAJEPOUR, A.; DURALI, M. Prediction of melt pool depth and dilution in laser powder deposition. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 12, p. 2613–2623, 21 jun. 2006.

FAUCHAIS, P. L.; HEBERLEIN, J. V. R.; BOULOS, M. I. **Thermal Spray Fundamentals**. Boston, MA: Springer US, 2014.

FIGUEREDO, E. W. A. **Avaliação dos parâmetros de deposição por laser e caracterização microestrutural de revestimentos de aços inoxidáveis em substrato metálico**. Recife: UFPE, 2019.

FIGUEREDO, E. W. A.; APOLINARIO, L. H. R.; SANTOS, M. V.; SILVA, A. C. S.; AVILA, J. A.; LIMA, M. S. F.; SANTOS, T. F. A. Influence of Laser Beam Power and Scanning Speed on the Macrostructural Characteristics of AISI 316L and AISI 431 Stainless Steel Depositions Produced by Laser Cladding Process. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 5 abr. 2021.

FLORIAN, C.; SKOULAS, E.; PUERTO, D.; MIMIDIS, A.; STRATAKIS, E.; SOLIS, J.; SIEGEL, J. Controlling the Wettability of Steel Surfaces Processed with Femtosecond Laser Pulses. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 42, p. 36564–36571, 24 out. 2018.

FRENK, A.; KURZ, W. Microstructure Formation in Laser Processing. **Laser in Engineering**, v. 1, p. 193–212, 1992.

FRENK, A.; VANDYOUSSEFI, M.; WAGNIÈRE, J.-D.; KURZ, W.; ZRYD, A. Analysis of the laser-cladding process for stellite on steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28, n. 3, p. 501–508, jun. 1997.

- FU, Y.; GUO, N.; ZHOU, C.; WANG, G.; FENG, J. Investigation on in-situ laser cladding coating of the 304 stainless steel in water environment. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 289, p. 116949, mar. 2021.
- FUHRICH, T.; BERGER, P.; HÜGEL, H. Marangoni effect in laser deep penetration welding of steel. **Journal of Laser Applications**, v. 13, n. 5, p. 178–186, 27 set. 2001.
- FURUKAVA, M. **Sinterização de aço inoxidável reforçado com partículas nanométricas dispersas de carbeto de nióbio - NbC**. Natal: UFRN, 2007.
- GÄUMANN, M.; HENRY, S.; CLÉTON, F.; WAGNIÈRE, J.-D.; KURZ, W. Epitaxial laser metal forming: analysis of microstructure formation. **Materials Science and Engineering: A**, v. 271, n. 1–2, p. 232–241, nov. 1999.
- GÄUMANN, M.; TRIVEDI, R.; KURZ, W. Nucleation ahead of the advancing interface in directional solidification. **Materials Science and Engineering A**, v. 226–228, p. 763–769, jun. 1997.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- GHOMY, M. E.; CAMPBELL, J. Solidification shrinkage in metal matrix composites. **Cast Metals**, v. 8, n. 2, p. 115–122, jul. 1995.
- GILLES, H. L.; CLUMP, C. W. Reduction of Iron Ore with Hydrogen in a Direct Current Plasma Jet. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 9, n. 2, p. 194–207, abr. 1970.
- GOMES, B. F. **Estudo da soldagem de revestimento a laser em tubo de AISI 4130 empregando pó de inconel 625**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2016.
- 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**, v. 27, n. S2, p. S29201, 1 fev. 2015.
- GREMAUD, M.; CARRARD, M.; KURZ, W. The microstructure of rapidly solidified Al-Fe alloys subjected to laser surface treatment. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 38, n. 12, p. 2587–2599, dez. 1990.
- GRZYBOWSKI, K.; GRADÓN, L. Re-entrainment of particles from powder structures: experimental investigations. **Advanced Powder Technology**, v. 18, n. 4, p. 427–439, 2007.
- GUALTIERI, T.; BANDYOPADHYAY, A. Niobium carbide composite coatings on SS304 using laser engineered net shaping (LENS<sup>TM</sup>). **Materials Letters**, v. 189, p. 89–92, fev. 2017.
- GUIRALDENQ, P.; HARDOUIN DUPARC, O. The genesis of the Schaeffler diagram in the history of stainless steel. **Metallurgical Research & Technology**, v. 114, n. 6, p. 613, 2017.
- HAGHSHENAS, M. Metal–Matrix Composites. *In: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. [s.l.] Elsevier, 2016. p. B9780128035818040000.

HALIDAN, M.; CHANDRATILLEKE, G. R.; CHAN, S. L. I.; YU, A. B.; BRIDGWATER, J. Prediction of the mixing behaviour of binary mixtures of particles in a bladed mixer. **Chemical Engineering Science**, v. 120, p. 37–48, dez. 2014.

HAMAN, J. D.; LUCAS, L. C.; CRAWMER, D. Characterization of high velocity oxy-fuel combustion sprayed hydroxyapatite. **Biomaterials**, v. 16, n. 3, p. 229–237, jan. 1995.

HAN, W.; LIU, Y.; WAN, F.; LIU, P.; YI, X.; ZHAN, Q.; MORRALL, D.; OHNUKI, S. Deformation behavior of austenitic stainless steel at deep cryogenic temperatures. **Journal of Nuclear Materials**, v. 504, p. 29–32, jun. 2018.

HARABI, A.; HARABI, E. A modified milling system, using a bimodal distribution of highly resistant ceramics. Part 1. A natural hydroxyapatite study. **Materials Science and Engineering C**, v. 51, p. 206–215, jun. 2015.

HEIPLE, C.; ROPER, J. Mechanism for Minor Element Effect on GTA Fusion Zone Geometry. **Welding Journal**, v. 61, n. n.4, p. 97–102, 1982.

HEIPLE, R.; ROPER, JR.; STAGNER, RT.; ADEN, R. J. Surface Active Element Effects on the Shape of GTA, Laser, and Electron Beam Welds. **Weldin G Research Supplement**, v. 62, n. 3, p. 72s–77s, 1983.

HENRIK, L. **Electron microscopy and microanalysis of polymers and polymer blends: artifacts and applications**. [s.l.] Luleå Tekniska Universitet, 1986.

HERMANEK, F. J. (ED.). **Thermal spray terminology and company origins**. Materials Park, OH: ASM International, 2001.

HIDAKA, Y.; ANRAKU, T.; OTSUKA, N. Deformation of Iron Oxides upon Tensile Tests at 600–1250°C. **Oxidation of Metals**, v. 59, n. 1/2, p. 97–113, 2003.

HOFMAN, J. T.; LANGE, D. F. DE; PATHIRAJ, B.; MEIJER, J. FEM modeling and experimental verification for dilution control in laser cladding. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 211, n. 2, p. 187–196, fev. 2011.

HORVATH, J.; UHLIG, H. H. Critical Potentials for Pitting Corrosion of Ni, Cr-Ni, Cr-Fe, and Related Stainless Steels. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 115, n. 8, p. 791, 1968.

HSIUNG, L. L.; FLUSS, M. J.; TUMEY, S. J.; CHOI, B. W.; SERRUYS, Y.; WILLAIME, F.; KIMURA, A. Formation mechanism and the role of nanoparticles in Fe-Cr ODS steels developed for radiation tolerance. **Physical Review B**, v. 82, n. 18, p. 184103, 9 nov. 2010.

HU, H.; LARSON, R. G. Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 14, p. 7090–7094, abr. 2006.

HUANG, S. G.; LI, L.; VAN DER BIEST, O.; VLEUGELS, J. Influence of WC addition on the microstructure and mechanical properties of NbC-Co cermets. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 430, n. 1–2, p. 158–164, mar. 2007.

HUANG, S. G.; VLEUGELS, J.; MOHRBACHER, H.; WOYDT, M. Microstructure and tribological performance of NbC-Ni cermets modified by VC and Mo<sub>2</sub>C. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 66, p. 188–197, ago. 2017.

HUANG, Y. Characterization of dilution action in laser-induction hybrid cladding. **Optics & Laser Technology**, v. 43, n. 5, p. 965–973, jul. 2011.

HULL, D.; CLYNE, T. W. **An introduction to composite materials**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.

IHKUBO, S.; OHTANI, H.; HASEBE, M. First-Principles Calculations of the Specific Heats of Cubic Carbides and Nitrides. **Materials Transactions**, v. 51, n. 3, p. 574–577, 2010.

JAVIDI, M.; HAGHSHENAS, S. M. S.; SHARIAT, M. H. CO<sub>2</sub> corrosion behavior of sensitized 304 and 316 austenitic stainless steels in 3.5 wt.% NaCl solution and presence of H<sub>2</sub>S. **Corrosion Science**, v. 163, p. 108230, fev. 2020.

JEYAPRAKASH, N.; YANG, C.-H.; SIVASANKARAN, S. Laser cladding process of Cobalt and Nickel based hard-micron-layers on 316L-stainless-steel-substrate. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 35, n. 2, p. 142–151, 25 jan. 2020.

JIANG, W. H.; KOVACEVIC, R. Laser deposited TiC/H13 tool steel composite coatings and their erosion resistance. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 186, n. 1–3, p. 331–338, 2007.

JODOIN, B.; AJDELSZTAJN, L.; SANSOUCY, E.; ZÚÑIGA, A.; RICHER, P.; LAVERNIA, E. J. Effect of particle size, morphology, and hardness on cold gas dynamic sprayed aluminum alloy coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 3422–3429, dez. 2006.

JOHN, R. **Effects of high-power laser radiation**. [s.l.] Elsevier, 2012.

KAN, W. H.; YE, Z. J.; ZHU, Y.; BHATIA, V. K.; DOLMAN, K.; LUCEY, T.; TANG, X.; PROUST, G.; CAIRNEY, J. Fabrication and characterization of microstructure of stainless steel matrix composites containing up to 25vol% NbC. **Materials Characterization**, v. 119, p. 65–74, set. 2016.

KATAYAMA, S.; KAWAHITO, Y.; KINOSHITA, K.; MATSUMOTO, N.; MIZUTANI, M. Weld penetration and phenomena in 10 kW fiber laser welding. *In*: INTERNATIONAL CONGRESS ON APPLICATIONS OF LASERS & ELECTRO-OPTICS; INTERNATIONAL CONGRESS ON LASER MATERIALS PROCESSING, LASER MICROPROCESSING AND NANOMANUFACTURING, 26., 2007, Orlando. **Proceedings** [...]. Orlando, Florida, USA: ICALEO®; Laser Institute of America, 2007. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.2351/1.5061207>. Acesso em: 19 mar. 2020

KATAYAMA, S.; KAWAHITO, Y.; MIZUTANI, M. Elucidation of laser welding phenomena and factors affecting weld penetration and welding defects. **Physics Procedia**, v. 5, p. 9–17, 2010.

KATAYAMA, S.; MATSUNAWA, A. Solidification microstructure of laser welded stainless steels. *In*: INTERNATIONAL CONGRESS ON APPLICATIONS OF LASERS & ELECTRO-OPTICS; LASER MATERIALS PROCESSING SYMPOSIUM, 1984, Boston. **Proceedings** [...]. Boston, Massachusetts, USA: ICALEO®; Laser Institute of America, 1984. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.2351/1.5057623>. Acesso em: 4 fev. 2020

KATHURIA, Y. P. Some aspects of laser surface cladding in the turbine industry. **Surface and Coatings Technology**, v. 132, n. 2–3, p. 262–269, out. 2000.

KAWAHITO, Y.; KINOSHITA, K.; MATSUMOTO, N.; MIZUTANI, M.; KATAYAMA, S. Effect of weakly ionised plasma on penetration of stainless steel weld produced with ultra high power density fibre laser. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 13, n. 8, p. 749–753, nov. 2008.

KHALIL, N. Z.; VAJPAI, S. K.; OTA, M.; AMEYAMA, K. Effect of Particle Size Distribution on SiC Ceramic Sinterability. **Materials Transactions**, v. 56, n. 11, p. 1827–1833, 2015.

KIM, J.-D.; PENG, Y. Plunging method for Nd:YAG laser cladding with wire feeding. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 33, n. 4, p. 299–309, abr. 2000.

KNELL, T. **How does laser welding work? Costs, advantages & disadvantages.** <https://www.maschinenmarkt.international/>. Acesso em: 18 fev. 2021.

KOBASHI, M.; CHOH, T. The wettability and the reaction for SiC particle/Al alloy system. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 3, p. 684–690, 1993.

KOLOTYRKIN, JA. M. Pitting Corrosion of Metals. **Corrosion**, v. 19, n. 8, p. 261t–268t, ago. 1963.

KONG, F.; KOVACEVIC, R. 3D finite element modeling of the thermally induced residual stress in the hybrid laser/arc welding of lap joint. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, n. 6–7, p. 941–950, abr. 2010.

KOTECKI, D. J.; SIEWERT, T. A. Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metals: A Modification of the WRC-1988 Diagram. **Welding Research Supplement**, v. 71, p. 171s–178s, 1992.

KOU, S. **Welding metallurgy**. 2. ed. Hoboken, N.J: John Wiley and Sons Inc., 2003.

KOU, S.; LE, Y. The effect of quenching on the solidification structure and transformation behavior of stainless steel welds. **Metallurgical Transactions A**, v. 13, n. 7, p. 1141–1152, jul. 1982.

KURZ, W.; BEZENÇON, C.; GÄUMANN, M. Columnar to equiaxed transition in solidification processing. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 2, n. 1, p. 185–191, jan. 2001.

KURZ, W.; TRIVEDI, R. Rapid solidification processing and microstructure formation. **Materials Science and Engineering A**, v. 179–180, p. 46–51, maio 1994.

KUZUCU, V.; AKSOY, M.; KORKUT, M. H. The effect of strong carbide-forming elements such as Mo, Ti, V and Nb on the microstructure of ferritic stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 82, n. 1–3, p. 165–171, out. 1998.

LABASTIE, M. Considerações sobre misturas de pós farmacêuticos. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 76, n. 3, p. 82–88, 1995.

LAWRENCE, J.; POU, J. (EDS.). **Advances in laser materials processing: technology, research and applications**. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2010.

LEVINE, L. P.; READY, J. F.; BERNAL G., E. Gas Desorption Produced by a Giant Pulse Laser. **Journal of Applied Physics**, v. 38, n. 1, p. 331–336, jan. 1967.

- LI, F.; GAO, Z.; ZHANG, Y.; CHEN, Y. Alloying effect of titanium on WCp/Al composite fabricated by coincident wire-powder laser deposition. **Materials & Design**, v. 93, p. 370–378, mar. 2016.
- LI, L.; MESSLER, R. W. Dissolution kinetics of NbC particles in the heat-affected zone of type 347 austenitic stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n. 7, p. 2031–2042, jul. 2002.
- 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**, v. 239, p. 102–107, jan. 2014.
- LI, Q.; SONG, G. M.; ZHANG, Y. Z.; LEI, T. C.; CHEN, W. Z. Microstructure and dry sliding wear behavior of laser clad Ni-based alloy coating with the addition of SiC. **Wear**, v. 254, n. 3–4, p. 222–229, 2003.
- LI, R.; SHI, Y.; WANG, Z.; WANG, L.; LIU, J.; JIANG, W. Densification behavior of gas and water atomized 316L stainless steel powder during selective laser melting. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 13, p. 4350–4356, abr. 2010.
- LI, Y.; MA, J. Study on overlapping in the laser cladding process. **Surface and Coatings Technology**, v. 90, n. 1–2, p. 1–5, mar. 1997.
- LIMA, C. C.; TREVISAN, R. **Aspersão Térmica: fundamentos e aplicação**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2002.
- LIPPOLD, J. C. Solidification Behavior and Cracking Susceptibility of Pulsed-Laser Welds in Austenitic Stainless Steels. **Welding Research Supplement**, v. 73, n. 6, p. 129s–39s, 1994.
- LIPPOLD, J. C. **Welding metallurgy and weldability**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2015.
- LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. Hoboken, NJ: John Wiley and Sons Inc., 2005.
- LIPPOLD, J. C.; SAVAGE, W. F. Solidification of Austenitic Stainless Steel Weldments: Part 2—The Effect of Alloy Composition on Ferrite Morphology. **Welding Journal**, v. 59, n. 2, p. 48- S-58- S., 1980.
- LIU, H.; TAN, C. K. I.; WEI, Y.; LIM, S. H.; LEE, C. J. J. Laser-cladding and interface evolutions of inconel 625 alloy on low alloy steel substrate upon heat and chemical treatments. **Surface and Coatings Technology**, v. 404, p. 126607, dez. 2020.
- LIU, Y.; WANG, J.; FANG, Q.; LIU, B.; WU, Y.; CHEN, S. Preparation of superfine-grained high entropy alloy by spark plasma sintering gas atomized powder. **Intermetallics**, v. 68, p. 16–22, jan. 2016.
- LO, K. H.; CHENG, F. T.; KWOK, C. T.; MAN, H. C. Improvement of cavitation erosion resistance of AISI 316 stainless steel by laser surface alloying using fine WC powder. **Surface and Coatings Technology**, v. 165, n. 3, p. 258–267, fev. 2003.
- LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 65, n. 4–6, p. 39–104, 29 mai. 2009.

LÖFFLER, K. Developments in disk laser welding. *In: Handbook of Laser Welding Technologies*. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 73–102.

LOU, D.; HELLMAN, J.; LUHULIMA, D.; LIIMATAINEN, J.; LINDROOS, V. K. Interactions between tungsten carbide (WC) particulates and metal matrix in WC-reinforced composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 340, n. 1–2, p. 155–162, jan. 2003.

LU, Q.; ZHENG, J.; HUANG, G.; LI, K.; DING, H.; WANG, Z.; CHENG, S. Enhancing combined cryogenic mechanical properties of metastable austenitic stainless steel by warm forming. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 291, p. 117017, mai. 2021.

MA, M.; WANG, Z.; ZENG, X. A comparison on metallurgical behaviors of 316L stainless steel by selective laser melting and laser cladding deposition. **Materials Science and Engineering A**, v. 685, p. 265–273, fev. 2017.

MAJUMDAR, J. D.; LI, L. Studies on Direct Laser Cladding of SiC Dispersed AISI 316L Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 40, n. 12, p. 3001–3008, dez. 2009.

MALLICK, P.; TEWARY, N. K.; GHOSH, S. K.; CHATTOPADHYAY, P. P. Effect of cryogenic deformation on microstructure and mechanical properties of 304 austenitic stainless steel. **Materials Characterization**, v. 133, p. 77–86, nov. 2017.

MARANGONI, C. Study on surface tension of fluid. **Annual Physical Chemistry**, v. 143, p. 337–354, 1871.

MARQUES, P. V.; MODENESI, P. J.; BRACARENSE, A. Q. **Soldagem: fundamentos e tecnologia**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2009.

MARTINEZ HURTADO, A.; FRANCIS, J. A.; STEVENS, N. P. C. An assessment of residual stress mitigation strategies for laser clad deposits. **Materials Science and Technology**, v. 32, n. 14, p. 1484–1494, 21 set. 2016.

MATEJICEK, J.; SAMPATH, S. Intrinsic residual stresses in single splats produced by thermal spray processes. **Acta Materialia**, v. 49, n. 11, p. 1993–1999, jun. 2001.

MATHEW, J.; GOSWAMI, G. L.; RAMAKRISHNAN, N.; NAIK, N. K. Parametric studies on pulsed Nd:YAG laser cutting of carbon fibre reinforced plastic composites. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 89–90, p. 198–203, maio 1999.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite Materials: engineering and science**. Cambridge: Elsevier Science, 2014.

MAZUMDER, J.; CONDE, O.; VILLAR, R.; STEEN, W. **Laser Processing: surface treatment and film deposition**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996.

MCDANIELS, R. L.; WHITE, S. A.; LIAW, K.; CHEN, L.; MCCAY, M. H.; LIAW, P. K. Effects of a laser surface processing induced heat-affected zone on the fatigue behavior of AISI 4340 steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 485, n. 1–2, p. 500–507, jun. 2008.

MERTENS, A. I.; LECOMTE-BECKERS, J. On the Role of Interfacial Reactions, Dissolution and Secondary Precipitation During the Laser Additive Manufacturing of Metal Matrix Composites: A Review. **New Trends in 3D Printing**, 13 jul. 2016.

- METCALFE, G.; SHATTUCK, M. Pattern formation during mixing and segregation of flowing granular materials. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 233, n. 3–4, p. 709–717, dez. 1996.
- MORA, P. Theoretical model of absorption of laser light by a plasma. **The Physics of Fluids**, v. 25, n. 6, p. 1051–1056, 1 jun. 1982.
- MORTIMER, D. A.; NICHOLAS, M. The wetting of carbon and carbides by copper alloys. **Journal of Materials Science**, v. 8, n. 5, p. 640–648, mai. 1973.
- NAKAMURA, Y.; ITO, M.; ISHIKAWA, H. Reduction and dephosphorization of molten iron oxide with hydrogen-argon plasma. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 1, n. 2, p. 149–160, jun. 1981.
- NÄKKI, J.; TUOMINEN, J.; VUORISTO, P. Effect of minor elements on solidification cracking and dilution of alloy 625 powders in laser cladding. **Journal of Laser Applications**, v. 29, n. 1, p. 012014, fev. 2017.
- NG, T.-T.; ZHOU, W.; MA, G.; CHANG, X.-L. Macroscopic and microscopic behaviors of binary mixtures of different particle shapes and particle sizes. **International Journal of Solids and Structures**, v. 135, p. 74–84, mar. 2018.
- NIKAM, S. H.; JAIN, N. K. Modeling and Prediction of Residual Stresses in Additive Layer Manufacturing by Microplasma Transferred Arc Process Using Finite Element Simulation. **Journal of Manufacturing Science and Engineering**, v. 141, n. 6, p. 061003, 1 jun. 2019.
- NING, L.; MINGHAI, C.; YUDONG, X.; JIE, Z.; MIN, S. Effect of various carbides on the wettability in Ni/Ti((C, N) system. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 20, n. 3, p. 35–39, set. 2005.
- NURMINEN, J.; NÄKKI, J.; VUORISTO, P. Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 27, n. 2, p. 472–478, mar. 2009.
- OCELÍK, V.; NENADL, O.; PALAVRA, A.; DE HOSSON, J. TH. M. On the geometry of coating layers formed by overlap. **Surface and Coatings Technology**, v. 242, p. 54–61, mar. 2014.
- OGAWA, T.; TSUNETOMI, E. Hot Cracking Susceptibility of Austenitic Stainless Steels. **Welding Journal**, v. 3, p. 82s-93s., 1982.
- OH, K.-S.; JUN, J.-Y.; KIM, D.-Y.; HWANG, N. M. Shape Dependence of the Coarsening Behavior of Niobium Carbide Grains Dispersed in a Liquid Iron Matrix. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 12, p. 3117–3120, dez. 2000.
- OLIVEIRA, U. DE; OCELÍK, V.; DE HOSSON, J. TH. M. Analysis of coaxial laser cladding processing conditions. **Surface and Coatings Technology**, v. 197, n. 2–3, p. 127–136, jul. 2005.
- OLSON, D. L. Prediction of austenitic weld metal microstructure and properties. **Welding Research Supplement**, v. 64, n. 10, p. 181s–195s, 1985.
- ONAL, M.; GAVGALI, M. Production of Metal Matrix Composites by In situ Techniques. **Journal of Scientific and Engineering Research**, v. 4, n. 2, p. 78–82, 2017.

OZBAYSAL, K.; INAL, O. T. Thermodynamics and structure of solidification in the fusion zone of CO<sub>2</sub> laser welds of 15-5 PH stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 130, n. 2, p. 205–217, dez. 1990.

PACARY, G.; MOLINE, M.; LIPPOLD, J. C. A Diagram for Predicting the Weld Solidification Cracking Susceptibility of Pulsed Laser Welds in Austenitic Stainless Steels. **EWI Research Brief B9008**, 1990.

PADTURE, N. P.; GELL, M.; JORDAN, E. M. Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications. **Science**, v. 296, n. 5566, p. 280–284, 12 abr. 2002.

PAJUKOSKI, H.; NÄKKI, J.; THIEME, S.; TUOMINEN, J.; NOWOTNY, S.; VUORISTO, P. High performance corrosion resistant coatings by novel coaxial cold- and hot-wire laser cladding methods. **Journal of Laser Applications**, v. 28, n. 1, p. 012011, fev. 2016.

PARK, Y. W.; PARK, H.; RHEE, S.; KANG, M. Real time estimation of CO<sub>2</sub> laser weld quality for automotive industry. **Optics & Laser Technology**, v. 34, n. 2, p. 135–142, mar. 2002.

PEKKARINEN, J. Scanning Optics Enabled Possibilities and Challenges in Laser Cladding. **Physics Procedia**, v. 78, p. 285–295, 2015.

PÉREZ, A. T.; MONTEALEGRE, M. A.; ARIAS, J. L.; CASTRO, G.; REY, P.; GONZÁLEZ, M.; BOUZADA, F. Laser Cladding of Nickel Alloy with Ceramic Nanopowder on Steel as Coating in Corrosive Media. **Materials Science Forum**, v. 706–709, p. 2552–2558, jan. 2012.

POWELL, D. J.; PILKINGTON, R.; MILLER, D. A. The precipitation characteristics of 20% Cr/25% Ni–Nb stabilised stainless steel. **Acta Metallurgica**, v. 36, n. 3, p. 713–724, mar. 1988.

PRAKASH, F. P.; JEYAPRAKASH, N.; DURAISELVAM, M.; PRABU, G.; YANG, C.-H. Droplet spreading and wettability of laser textured C-263 based nickel superalloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 397, p. 126055, set. 2020.

QIAN, M.; LIM, L. C.; CHEN, Z. D.; CHEN, W. I. Parametric studies of laser cladding processes. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 63, n. 1–3, p. 590–593, jan. 1997.

RAMIRO, P.; ORTIZ, M.; ALBERDI, A.; LAMIKIZ, A. Geometrical model and strategy in single and multilayer structures deposited by powder-fed Directed Energy Deposition. **Procedia CIRP**, v. 94, p. 352–356, 2020.

REINERT, L.; ZEIGER, M.; SUÁREZ, S.; PRESSER, V.; MÜCKLICH, F. Dispersion analysis of carbon nanotubes, carbon onions, and nanodiamonds for their application as reinforcement phase in nickel metal matrix composites. **RSC Advances**, v. 5, n. 115, p. 95149–95159, 2015.

RIABOV, D.; BENGTSSON, S. Factors affecting printability of 316L powders using the DMLS process. China Powder Metallurgy Alliance. *In: FACTORS AFFECTING PRINTABILITY OF 316L POWDERS USING THE DMLS PROCESS. Proceedings [...].* Beijing, China: 2018.

- RIBOLLA, A.; DAMOULIS, G. L.; BATALHA, G. F. The use of Nd:YAG laser weld for large scale volume assembly of automotive body in white. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 164–165, p. 1120–1127, mai. 2005.
- RICHARDSON, F. D. The Thermodynamics of Substances of Interest in Iron and Steel Making from 0°C to 2400°C I-Oxides. **Journal Iron Steel Institute**, v. 160, p. 261–270, 1948.
- RITTER, A. M.; SAVAGE, W. F. Solidification and solidification cracking in nitrogen-strengthened austenitic stainless steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 17, n. 4, p. 727–737, abr. 1986.
- ROHATGI, P. K.; ASTHANA, R.; YADAV, R. N.; RAY, S. Energetics of particle transfer from gas to liquid during solidification processing of composites. **Metallurgical Transactions A**, v. 21, n. 7, p. 2073–2082, jul. 1990.
- ROHATGI, P. K.; RAY, S.; ASTHANA, R.; NARENDRANATH, C. S. Interfaces in cast metal-matrix composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 162, n. 1–2, p. 163–174, abr. 1993.
- ROLINK, G.; WEISHEIT, A.; BIERMANN, T.; BOBZIN, K.; ÖTE, M.; LINKE, T. F.; SCHULZ, C.; KELBASSA, I. Investigations of laser clad, thermal sprayed and laser remelted AISi20-coatings on magnesium alloy AZ31B under constant and cycling thermal load. **Surface and Coatings Technology**, v. 259, p. 751–758, nov. 2014.
- ROMBOUTS, M.; KRUTH, J. P.; FROYEN, L.; MERCELIS, P. Fundamentals of Selective Laser Melting of alloyed steel powders. **CIRP Annals**, v. 55, n. 1, p. 187–192, 2006.
- RUCKDESCHEL, W. Cladding welding method for corrosion-proof materials in the mechanical engineering industry. **Dechema Monogr**, v. 76, n. 1486/1504, p. 193–233, 1974.
- SANTOS, G. Y. M. DOS. **Avaliação da soldagem com laser empregando pó no revestimento de aço inoxidável superduplex com liga de cobalto stellite 6**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro - Escola Politécnica, 2015.
- SANTOS, T. B. M. R. **Implementação de um sistema laser de CO2 para aplicações em soldagem**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.
- SCHAEFFLER, A. L. Constitution diagram for Stainless Steel Weld Metal. **Metal Progress**, p. 680- 680B, 1949.
- SCHNEIDER, M. F. **Laser cladding with powder: effect of some machining parameters on clad properties**. S.l.: s.n.], 1998.
- SERGACHEV, D. V.; MIKHAL'CHENKO, A. A.; KOVALEV, O. B.; KUZ'MIN, V. I.; GRACHEV, G. N.; PINAEV, P. A. Laser-optic Measurements of Velocity of Particles in the Powder Stream at Coaxial Laser Cladding. **Physics Procedia**, v. 56, p. 193–203, 2014.
- SEXTON, L.; LAVIN, S.; BYRNE, G.; KENNEDY, A. Laser cladding of aerospace materials. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 122, n. 1, p. 63–68, mar. 2002.

- SHAHI, A. S.; PANDEY, S. Prediction of dilution in GMA and UGMA stainless steel single layer cladding using response surface methodology. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 11, n. 6, p. 634–640, nov. 2006.
- SHARMA, A. K.; GUPTA, D. On microstructure and flexural strength of metal–ceramic composite cladding developed through microwave heating. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 15, p. 5583–5592, maio 2012.
- SHATYNSKI, S. R. The thermochemistry of transition metal carbides. **Oxidation of Metals**, v. 13, n. 2, p. 105–118, abr. 1979.
- SHU, C. Y.; CHEN, H. Y.; ZHAO, X.; QI, Y. L.; DONG, L. H.; YIN, Y. S. Reciprocating Wear Resistance of PTAW Deposited WC/Ni-Based Composite Overlays. **Materials Science Forum**, v. 898, p. 879–889, jun. 2017.
- SIEWERT, T. A.; MCCOWAN, C. N.; OLSON, D. L. Ferrite Number prediction to 100 FN in stainless steel weld metal. **Welding Journal**, v. 67, n. 12, p. 289–298, 1988.
- SILVA, A. L. V. DA C. E.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. São Paulo: Edgard Blucher, 2010.
- SILVA, W. B. **Avaliação do desgaste e adesividade dos revestimentos de WC-CO e liga fusível aplicados por aspersão térmica em um substrato AISI 1020**. Recife: UFPE, 2017.
- SILVEIRA, G. V. **Efeito da alteração dos parâmetros do processo LASER sobre a geometria do cordão de solda**. Porto Alegre, RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- SOUZA PARAISO, O. DE; FUCCIO, R. DE. Mining, ore preparation and ferroniobium production at CBMM. In: **Niobium-Proceedings of the international symposium.**, 1981.
- STEEN, W. M.; MAZUMDER, J. **Laser Material Processing**. 4. ed. London: Springer, 2010.
- SUDER, W. J.; WILLIAMS, S. W. Investigation of the effects of basic laser material interaction parameters in laser welding. **Journal of Laser Applications**, v. 24, n. 3, p. 032009, ago. 2012.
- SUZUKI, A.; SADDOCK, N. D.; JONES, J. W.; POLLOCK, T. M. Solidification paths and eutectic intermetallic phases in Mg–Al–Ca ternary alloys. **Acta Materialia**, v. 53, n. 9, p. 2823–2834, maio 2005.
- TABERNERO, I.; LAMIKIZ, A.; MARTÍNEZ, S.; UKAR, E.; LÓPEZ DE LACALLE, L. N. Modelling of energy attenuation due to powder flow-laser beam interaction during laser cladding process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 212, n. 2, p. 516–522, fev. 2012.
- TAMANNA, N.; CROUCH, R.; NAHER, S. Progress in numerical simulation of the laser cladding process. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 122, p. 151–163, nov. 2019.
- TAN, H.; ZHANG, F.; WEN, R.; CHEN, J.; HUANG, W. Experiment study of powder flow feed behavior of laser solid forming. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 50, n. 3, p. 391–398, mar. 2012.

- TARASOV, S. Y.; FILIPPOV, A. V.; SHAMARIN, N. N.; FORTUNA, S. V.; MAIER, G. G.; KOLUBAEV, E. A. Microstructural evolution and chemical corrosion of electron beam wire-feed additively manufactured AISI 304 stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 803, p. 364–370, set. 2019.
- TASSIN, C.; LAROUDIE, F.; PONS, M.; LELAIT, L. Improvement of the wear resistance of 316L stainless steel by laser surface alloying. **Surface and Coatings Technology**, v. 80, n. 1–2, p. 207–210, mar. 1996.
- TOYSERKANI, E.; KHAJEPOUR, A.; CORBIN, S. F. **Laser cladding**. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2005a.
- TOYSERKANI, E.; KHAJEPOUR, A.; CORBIN, S. F. **Laser cladding**. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2005b.
- TSAI, P.; FLORES, K. M. A combinatorial strategy for metallic glass design via laser deposition. **Intermetallics**, v. 55, p. 162–166, dez. 2014.
- VADILLO, J. M.; FERNANDEZ ROMERO, J. M.; RODRÍGUEZ, C.; LASERNA, J. J. Effect of plasma shielding on laser ablation rate of pure metals at reduced pressure. **Surface and Interface Analysis**, v. 27, p. 1009–1015, 1999.
- VETTER, P. A.; ENGEL, T.; FONTAINE, J. Laser cladding: the relevant parameters for process control (E. Beyer, M. Cantello, A. V. La Rocca, L. D. Laude, F. O. Olsen, & G. Sepold, Eds.). *In*: EUROPTO HIGH POWER LASERS AND LASER APPLICATIONS V. Vienna, Austria: 7 set. 1994. **Proceedings** [...]. Disponível em: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.184751>>. Acesso em: 18 nov. 2019
- VIKESLAND, P. J.; VALENTINE, R. L. Iron Oxide Surface-Catalyzed Oxidation of Ferrous Iron by Monochloramine: Implications of Oxide Type and Carbonate on Reactivity. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 3, p. 512–519, fev. 2002.
- VILAR, R. Laser cladding. **Journal of Laser Applications**, v. 11, n. 2, p. 64–79, abr. 1999a.
- VILAR, R. Laser cladding. **Journal of Laser Applications**, v. 11, n. 2, p. 64–79, abr. 1999b.
- VILLIERS, M. M. DE. Description of the kinetics of the deagglomeration of drug particle agglomerates during powder mixing. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 151, n. 1, p. 1–6, maio 1997.
- WALLSTROM, L.; LINDBERG, K. A. H. Measurement of cell wall penetration in wood of water-based chemicals using SEM/EDS and STEM/EDS technique. **Wood Science and Technology**, v. 33, n. 2, p. 111–122, 19 abr. 1999.
- WANG, C. Y.; BECKERMANN, C. A unified solute diffusion model for columnar and equiaxed dendritic alloy solidification. **Materials Science and Engineering A**, v. 171, n. 1–2, p. 199–211, nov. 1993.
- WANG, C. Y.; BECKERMANN, C. Equiaxed dendritic solidification with convection: Part I. Multiscale/multiphase modeling. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27, n. 9, p. 2754–2764, set. 1996.

WANG, T.; DAI, S.; LIAO, H.; ZHU, H. Pores and the formation mechanisms of SLMed AISi10Mg. **Rapid Prototyping Journal**, v. 26, n. 9, p. 1657–1664, 31 ago. 2020.

WANG, Y.; ZHENG, Y. G.; KE, W.; SUN, W. H.; HOU, W. L.; CHANG, X. C.; WANG, J. Q. Slurry erosion–corrosion behaviour of high-velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed Fe-based amorphous metallic coatings for marine pump in sand-containing NaCl solutions. **Corrosion Science**, v. 53, n. 10, p. 3177–3185, out. 2011.

WARREN, R. Solid-liquid interfacial energies in binary and pseudo-binary systems. **Journal of Materials Science**, v. 15, n. 10, p. 2489–2496, out. 1980.

WAYNANT, R. W.; CULLOM, J. H.; BASIL, I. T.; BALDWIN, G. D. Beam Divergence Measurement for Q-Switched Ruby Lasers. **Applied Optics**, v. 4, n. 12, p. 1648, 1 dez. 1965.

WILLS, B. A.; FINCH, J. A. **Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery.** [s.l: s.n.].

WOYDT, M.; MOHRBACHER, H. **The tribological property profile of hard metals and metal matrix composites based on niobium carbide.** 2018.

XU, J.; LUO, Y.; ZHU, L.; HAN, J.; ZHANG, C.; CHEN, D. Effect of shielding gas on the plasma plume in pulsed laser welding. **Measurement**, v. 134, p. 25–32, fev. 2019.

XU, P.; LIN, C.; ZHOU, C.; YI, X. Wear and corrosion resistance of laser cladding AISI 304 stainless steel/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 238, p. 9–14, jan. 2014.

YAN, H.; BI, H.; LI, X.; XU, Z. Precipitation and mechanical properties of Nb-modified ferritic stainless steel during isothermal aging. **Materials Characterization**, v. 60, n. 3, p. 204–209, mar. 2009.

YERMACHENKO, V. M.; KUZNETSOV, A. P.; PETROVSKIY, V. N.; PROKOPOVA, N. M.; STREL'TSOV, A. P.; USPENSKIY, S. A. Specific features of the welding of metals by radiation of high-power fiber laser. **Laser Physics**, v. 21, n. 8, p. 1530–1537, ago. 2011.

YOGANANDH, J.; KANNAN, T.; KUMARESH BABU, S. P.; NATARAJAN, S. Optimization of GMAW Process Parameters in Austenitic Stainless Steel Cladding Using Genetic Algorithm Based Computational Models. **Experimental Techniques**, v. 37, n. 5, p. 48–58, set. 2013.

YU, J.; ROMBOUTS, M.; MAES, G. Cracking behavior and mechanical properties of austenitic stainless steel parts produced by laser metal deposition. **Materials & Design**, v. 45, p. 228–235, mar. 2013.

ZAPATA, W. C.; DA COSTA, C. E.; TORRALBA, J. M. Wear and thermal behaviour of M2 high-speed steel reinforced with NbC composite. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 12, p. 3219–3225, jun. 1998.

ZHANG, F.; QIU, Y.; HU, T.; CLARE, A. T.; LI, Y.; ZHANG, L.-C. Microstructures and mechanical behavior of beta-type Ti-25V-15Cr-0.2Si titanium alloy coating by laser cladding. **Materials Science and Engineering: A**, v. 796, p. 140063, out. 2020.

ZHANG, X.; PEI, X.; WANG, Q. Friction and wear properties of combined surface modified carbon fabric reinforced phenolic composites. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 8, p. 2551–2557, ago. 2008.

ZHAO, Q.; YU, L.; LIU, Y.; LI, H. Morphology and structure evolution of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in ODS steel powders during mechanical alloying and annealing. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 6, p. 1578–1582, nov. 2015.

ZHOU, S.; ZENG, X.; HU, Q.; HUANG, Y. Analysis of crack behavior for Ni-based WC composite coatings by laser cladding and crack-free realization. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p. 1646–1653, dez. 2008.

ZHU, G.; SHI, S.; FU, G.; SHI, J.; YANG, S.; MENG, W.; JIANG, F. The influence of the substrate-inclined angle on the section size of laser cladding layers based on robot with the inside-beam powder feeding. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 88, n. 5–8, p. 2163–2168, fev. 2017.