

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

**RAFAEL MAGALHÃES TRIANI**

**Produção e caracterização de camadas MMC resistentes ao  
desgaste em ferros fundidos nodulares pela técnica TIG surface  
alloying *in-situ*.**

**São Carlos**

**2024**



**RAFAEL MAGALHÃES TRIANI**

**Produção e caracterização de camadas MMC resistentes ao desgaste em ferros fundidos nodulares pela técnica TIG surface alloying in-situ.**

Versão Corrigida

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti

**São Carlos**

**2024**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,  
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS  
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da  
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

M821p Magalhães Triani, Rafael  
Produção e caracterização de camadas MMC  
resistentes ao desgaste em ferros fundidos nodulares  
pela técnica TIG surface alloying in-situ / Rafael  
Magalhães Triani; orientador Luiz Carlos Casteletti.  
São Carlos, 2023.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais e Área de  
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e  
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São  
Carlos da Universidade de São Paulo, 2023.

1. Camadas compósitas de matriz metálica. 2.  
Carbonetos in-situ. 3. Buffer-layer. 4. Desgaste  
abrasivo. 5. Pré-aquecimento. 6. Tratamento térmico pós-  
soldagem. 7. Ferro fundido nodular. 8. TIG surface  
alloying. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

---

---

**FOLHA DE JULGAMENTO**

Candidato: Engenheiro **RAFAEL MAGALHÃES TRIANI**.

Título da tese: "Produção e caracterização de camadas MMC resistentes ao desgaste em ferros fundidos nodulares pela técnica TIG surface alloying in-situ".

Data da defesa: 22/01/2024.

**Comissão Julgadora**

**Resultado**

**Prof. Titular Luiz Carlos Casteletti**  
(Orientador)  
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC/USP)

APROVADO

**Prof. Dr. José Eduardo Spinelli**  
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

**Prof. Titular Reginaldo Teixeira Coelho**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC/USP)

APROVADO

**Prof. Dr. Francisco Gil Coury**  
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

**Profa. Titular Lauralice de Campos Franceschini Canale**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC/USP)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais:  
Prof. Assoc. **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:  
Prof. Titular **Carlos De Marqui Junior**

---



***À José Luiz, Maria Neide,  
Jaqueline, Diego e Meg  
por todo amor e carinho.***







## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais José Luiz e Maria Neide, meus irmãos Jaqueline e Diego, por sempre me apoiarem a tornar todas essas experiências possíveis.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti pela oportunidade da realização do doutorado no grupo, orientação e convivência desde o mestrado.

Aos meus colegas de grupo Galtiere Rêgo, Gustavo Takeya, José Benedito, Lucas Gomes, Pedro Bonella, Ricardo Aureliano, Douglas Silva e aos colegas de departamento Gualter, Douglas Bon, Samuel, Francisco, André e tantos outros, pelos anos de convivência discutindo sobre materiais e aos muitos momentos de confraternização.

Aos amigos e companheiros da república Nossa Rep-São Carlos, por me receberem em um período importante, pela convivência e momentos de confraternização.

À Baldan Implementos Agrícolas, em especial ao engenheiro M.Sc. José Benedito Tosoni Decarlis Rodrigues Neto, pelo fornecimento dos ferros fundidos nodulares.

Ao engenheiro Roberto Tiburcio Canito Frota Junior da empresa Villares Metals, pelo apoio com cálculos termodinâmicos, troca de informações e discussão sobre o uso de softwares termodinâmicos na metalurgia.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal de São Carlos pela disponibilidade de suas instalações e equipamentos. Tão importantes para a comunidade científica em nossa região.

Ao Programa de Ciência e Engenharia de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC-USP, pela oportunidade e por proporcionarem uma formação de qualidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pela concessão de bolsa de doutorado e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

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

Gratidão a todos!



“Alguns adormecidos despertarão. Serão centenas.  
E, além da neblina, começarão a distinguir um portal.  
No coração dos que estão conscientes,  
O Sol jamais se põe”

Livro: O Visitante



## Resumo

Triani, R.M. **Produção e caracterização de camadas MMC resistentes ao desgaste em ferros fundidos nodulares pela técnica TIG surface alloying in-situ**. 145p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2024.

Neste trabalho, foram produzidas camadas compósitas de matriz metálica *in-situ* em ferros fundidos nodulares de matrizes perlítica e ausferrítica por TIG *Surface Alloying*, visando o melhoramento das propriedades tribológicas dos mesmos. Utilizou-se estratégias como a produção *in-situ* de uma *buffer-layer* para otimização da ligação metalúrgica de uma camada final, bem como misturas em pó que favorecem reações de formação *in-situ* de carbonetos e compostos intermetálicos resistentes ao desgaste. O uso conjunto de abordagens como *buffer-layer*, pré-aquecimentos e tratamentos térmicos pós-soldagem, também foram aplicadas e auxiliaram no aumento da qualidade das camadas. Os resultados apontaram que o uso de tratamentos térmicos foram eficientes na obtenção de microconstituintes que melhoram a resistência ao desgaste das superfícies, assim como total controle das zonas modificadas pelos ciclos térmicos. As modificações das superfícies dos ferros fundidos nodulares, elevaram a microdureza das mesmas até  $\approx 1230$  HV e proporcionaram ganhos substanciais de até 207% na resistência ao desgaste abrasivo e reduções de até 48% nas taxas de desgaste. As caracterizações das etapas de formação *in-situ*, forneceram a compreensão científica das reações e etapas de formação, além das circunstâncias e condições ideais para produção de camadas com melhores propriedades tribológicas. Os resultados geraram vasto conjunto de dados que foram documentados e, desse modo, proporcionam total controle dos processos de produção, tão importantes em projetos de engenharia.

Palavras-chave: Camadas compósitas de matriz metálica; carbonetos *in-situ*; *buffer-layer*; desgaste abrasivo; pré-aquecimento; tratamento térmico pós-soldagem; ferro fundido nodular; *TIG surface alloying*



## Abstract

Triani, R.M. **Production and characterization of wear-resistant MMC layers on ductile cast iron using the in-situ TIG surface alloying technique.** 145p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2024.

In this work, layers of metallic matrix composite were produced in-situ on ductile cast irons with pearlitic and ausferritic matrices by TIG Surface Alloying, aiming to improve their tribological properties. Strategies such as the in-situ production of a buffer-layer were used to optimize the metallurgical bonding of a final layer, as well as powder mixtures that favor in-situ formation reactions of wear-resistant carbides and intermetallic compounds. The use of approaches such as buffer-layer, preheating and post-welding heat treatments were also applied to increase the quality of the layers. The results showed that the use of thermal treatments were efficient in obtaining microconstituents that improve the wear resistance of the surfaces, as well as total control of the areas modified by thermal cycles. Modifications to the surfaces of ductile cast irons increased their microhardness up to  $\approx 1230$  HV and provided substantial gains of up to 207% in resistance to abrasive wear and reductions of up to 48% in wear rates. The characterization of the in-situ formation stages provided a scientific understanding of the reactions and formation process, in addition to the ideal circumstances and conditions for producing layers with better tribological properties. The results generated a large set of data that was documented and, in this way, provides total control of production processes, which are so important in engineering projects.

Keywords: Metal matrix composite layers; in-situ carbides; buffer-layer; abrasive wear; preheating; post-welding heat treatment; ductile cast iron; TIG surface alloying





## LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 - a) esquema representando ZF e ZTA e b) ZTA na liga de alumínio.....	36
Figura 2 - Diagrama de fases ilustrando as regiões geradas durante a soldagem de um ferro fundido nodular. (ZF = zona de fusão, ZPF = zona parcialmente fundida e ZTA = zona termicamente afetada).....	37
Figura 3 - Amostras de ferros fundidos nodulares a) sem pré-aquecimento, b) com pré-aquecimento a 200 °C, c) com pré-aquecimento a 300 °C e d) com pré-aquecimento a 400 °C. (ampliação de 70x, conforme o autor).....	38
Figura 4 - Energia absorvida no impacto em função da temperatura de TTPS.....	40
Figura 5 - Amostras com passes de revenimento com a) 11%, b) 19%, c) 43%, d) 55%, e) 73% e f) 100% de sobreposição.....	41
Figura 6 - a) superfície preparada por uma retífica com menor energia e b) com maior energia de processo, c) deformação plástica em nódulos vazios.....	42
Figura 7 - Transição abrupta ( <i>sharp interface</i> ) entre substrato e camada produzida por <i>thermal spray</i> .....	45
Figura 8 - a) Monocamada e b) camada com transição gradual na interface de Stellite® 21 sobre um substrato de AISI 316L.....	46
Figura 9 - a) cobertura total dos nódulos de grafita e b) presença de nódulos atravessando a camada e c) nódulos de grafita expostos e com total interrupção da camada.....	47
Figura 10 - Formação de diferentes fases em uma camada de MMC. .	48
Figura 11: Imagens de MEV da seção transversal do revestimento TiC-TiB <sub>2</sub> de proporção 3Ti/2B <sub>4</sub> C e correntes de processamento de (a) 50 A, (b) 60 A, (c) 70 A, (d) 80 A, (e) 90 A e (f) 100 A.....	50
Figura 12 - Imagens de BSE mostrando as fissuras superficiais (a) 900 W, 3000 mm/min, (b) 600 W, 2000 mm/min e (c) 300 W, 1000 mm/min.....	51
Figura 13 - Revestimentos de FeCoCrNi/WC com diferentes frações de WC: (a) 0%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 40%.....	52

Figura 14 - Esquema para formação in-situ: (a) Fe, Nb e B <sub>4</sub> C, (b) metal líquido, (c) formação de NbC e Fe <sub>2</sub> B no metal líquido e pelo resfriamento e (d) matriz solidificada com os compostos formados.....	54
Figura 15 - Fluxograma contendo a descrição do primeiro estágio .....	57
Figura 16 - Fluxograma contendo a descrição do segundo estágio.....	58
Figura 17 - Direção e sequência de deposição dos cordões de solda.	60
Figura 18: Esquema apresentando as etapas da produção de uma buffer-layer.....	63
Figura 19 - Esquema apresentando as etapas na produção da camada final.....	64
Figura 20 - Fluxograma contendo a descrição sobre os estudos das formações in-situ dos compostos nas camadas.....	65
Figura 21: Esquema de equipamento da máquina de ensaio de desgaste do tipo <i>ball-cratering</i> .....	69
Figura 22: Ensaio de desgaste para avaliações tribológicas.....	71
Figura 23 - Ferro fundido nodular a) bruto de fusão e tratados termicamente, apresentando matriz b) perlítica e c) ausferrítica.....	72
Figura 24 - Verificação da influência do uso de pré-aquecimento, <i>buffer-layer</i> ou do pré-aquecimento + <i>buffer-layer</i> nas camadas.....	73
Figura 25 - a) Defeito de <i>balling</i> na primeira camada produzida e b) eliminação dos defeitos.....	75
Figura 26 - Camadas produzidas a partir das lamas a) [SiC + Fe-Ti], b) [SiC + Fe-Cr](substratos perlíticos), c) [SiC + Fe-Ti] e d) [SiC + Fe-Cr] (substratos ausferríticos).....	76
Figura 27 - Camada de MMC produzida a partir da lama [SiC + Fe-Cr] em um substrato perlítico, apresentando a distribuição do microconstituente a) ledeburita transformada e regiões contendo frações de b) perlita e martensita. (Perl.: Perlita; Mart.: Martensita; LT: Ledeburita Transformada).....	77
Figura 28 - Camadas produzidas e tratadas por TTPS (tratamento térmico pós-soldagem) a 300 e 600 °C.....	78
Figura 29 - Camada de MMC produzida a partir da lama [SiC + Fe-Cr] em um substrato perlítico, apresentando a) dendritas de fusão, b) regiões contendo frações de perlita e placas de ledeburita transformada e c) ledeburita	

eutética. (Perl.: Perlita; Mart.: Martensita; LT: Ledeburita Transformada; LE: Ledeburita Eutética).....	79
Figura 30 - Camadas de MMC a partir das lamelas [SiC + Fe-Ti] nos substratos a) perlítico e b) ausferrítico. (Perl.: Perlita; Mart.: Martensita; LT: Ledeburita Transformada; GS: Grafita Secundária).....	80
Figura 31 - Camadas de MMC produzidas a partir das lamelas a) [SiC + Fe-Ti] e b) [SiC + Fe-Cr] nos substratos perlítico e ausferrítico, respectivamente. (Perl.: Perlita; LT: Ledeburita Transformada; CD: Carbonetos Dispersos; GS: Grafita Secundária).....	81
Figura 32: Zona Parcialmente Fundida (ZPF) na interface camada/substrato produzida a partir da lamela [SiC + Fe-Cr].....	83
Figura 33 - ZPF das camadas produzidas a partir da lamela [SiC + Fe-Ti] nos substratos de (a,b,c) matriz perlítica e (d,e,f) ausferrítica. (Led.: Ledeburita, NG: Nódulo de Grafita).....	84
Figura 34 - ZTA no substrato perlítico a) sem TTPS e tratado por TTPS a b) 300 °C e c) 600 °C por 2 horas. (MR: Martensita Revenida; MA: Martensita-Austenita; CD: Carbonetos Dispersos; BF: Bainita-Ferrita; GS: Grafita Secundária).....	86
Figura 35 - ZTA no substrato ausferrítico a) sem TTPS e tratado por TTPS a b) 300 °C e c) 600 °C por 2 horas. (MR: Martensita Revenida; MP: Martensita Particionada; AF: Ausferrita; MAR: Martensita-Austenita Revenida; CD: Carbonetos Dispersos).....	88
Figura 36 - a) frações molares e b) energia de Gibbs das fases formadas no sistema 0,58Fe-0,24C-0,09Si-0,09Ti.....	90
Figura 37 - Fases formadas durante o resfriamento do sistema 0,58Fe-0,24C-0,09Si-0,09Ti de acordo com o modelo de Scheil-Gulliver.....	92
Figura 38 - Diagrama pseudo-binário Fe-C do sistema 0,58Fe-0,24C-0,09Si-0,09Ti.....	93
Figura 39 - Apresentam-se as a) frações molares das fases formadas e suas b) energia de Gibbs no sistema 0,33Fe-0,37C-0,15Si-0,15Cr.....	94
Figura 40 - Fases formadas a partir do resfriamento no sistema 0,33Fe-0,37C-0,15Si-0,15Cr aplicando o modelo de Scheil-Gulliver.....	96
Figura 41 - Diagrama pseudo-binário Fe-C do sistema 0,33Fe-0,37C-0,15Si-0,15Cr.....	97

Figura 42 - Difração de raios-X das camadas produzidas.....	103
Figura 43: (a-b) camada produzida a partir da lama [SiC + Fe-Ti] e a b) caracterização da composição química da mesma.....	108
Figura 44 - (a-b) camada produzida a partir da lama [SiC + Fe-Cr] e a c) caracterização da composição química da mesma.....	109
Figura 45 - (a-b) camada produzida a partir da lama [SiC + Fe + Ti] e a b) caracterização da composição química da mesma.....	110
Figura 46 - (a-b) camada produzida a partir da lama [SiC + Fe-Cr] e a b) caracterização da composição química da mesma.....	111
Figura 47 - a) camada produzida a partir das lamas [SiC + Fe-Ti], b) [SiC + Fe-Cr] e a (c-d) caracterização da composição química das mesmas. ....	112
Figura 48 - Microdureza Vickers média das camadas, ZPF, ZTA nas matrizes a) perlítica e b) ausferrítica. (Tratamento Térmico Pós-Soldagem – TTPS).....	113
Figura 49: Taxas desgaste das camadas e dos substratos de referência em ensaios sem uso de lama abrasiva.....	114
Figura 50: Transformação dos microconstituintes presentes nas camadas.....	115
Figura 51: Taxas desgaste das amostras tratadas por TTPS a 300 °C com aplicação de lama abrasiva.....	116
Figura 52: Região de desgaste nas calotas dos substratos perlíticos a) sem aplicação de lama abrasiva, b) com lama abrasiva, (c-d) ampliação das regiões de desgaste.....	118
Figura 53 - Padrão de desgaste cauda de cometa, sendo a) superfície testada e b) um esquema sobre a configuração desse desgaste.....	119
Figura 54: Análise de um aglomerado de óxido apresentado, sendo a) o aglomerado, b) ampliação e c) EDS pontual do mesmo.....	121
Figura 55: Região de desgaste nas calotas dos substratos ausferríticos, a) sem aplicação de lama abrasiva, b) com lama abrasiva, (c-d) ampliação da região de desgaste.....	122
Figura 56: Região de desgaste nas calotas de camadas produzidas a partir da lama [SiC + Fe-Ti] em substratos de matriz perlítica, sendo a) sem	

aplicação de lama abrasiva, b) com aplicação de lama abrasiva e (c-d) ampliação das regiões de desgaste.....124

Figura 57: Região de desgaste nas calotas de camadas produzidas a partir da lama [SiC + Fe-Cr] em substratos de matriz perlítica, sendo a) sem aplicação de lama abrasiva, b) com aplicação de lama abrasiva e (c-d) ampliação das regiões de desgaste.....125

Figura 58: Região de a) desgaste na calota da camada produzida a partir da lama [SiC + Fe-Cr] para avaliação por b) EDS de uma partícula livre. ....126

Figura 59: Ampliação da região de desgaste na calota da camada produzida a partir da lama [SiC + Fe-Cr] para avaliação por EDS de uma partícula livre de abrasivo.....128

Figura 60: Região de desgaste em uma calota formada na camada produzida a partir da lama [SiC + Fe-Cr], sendo avaliada uma partícula abrasiva por EDS pontual.....129

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Formulações das lamelas.....	61
Tabela 2: Frações molares dos elementos em cada sistema.....	66
Tabela 3: Composição química do ferro fundido nodular (Grade 80-55-06).....	72
Tabela 4: Constituição das fases presentes no sistema 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti a 1423 K.....	90
Tabela 5: Constituição das fases presentes no sistema 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti a 2180 K.....	91
Tabela 6: Constituição das fases presentes no sistema 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr a 1423 K.....	95
Tabela 7: Constituição das fases presentes no sistema.....	95
Tabela 8: Atividade dos elementos no sistema 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti.....	98
Tabela 9: Atividade dos elementos no sistema 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr.....	98
Tabela 10: Resistência ao desgaste em relação ao substrato e redução nas taxas de desgaste das superfícies a partir das camadas produzidas.....	116





## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADI – Austempered Ductile Iron  
AF – Ausferrita  
ASM – American Society of Materials  
ASTM – American Society for Testing and Materials  
AWS – American Welding Society  
BF – Bainita-Ferrita  
CADI – Carbodic Austempered Ductile Iron  
CCC – Cúbica de Corpo Centrado  
CD – Carbonetos Dispersos  
CE – Carbono Equivalente  
CET – Coeficientes de Expansão Térmica  
CFC – Cúbica de Face Centrada  
COD – Crystallography Open Database  
CVD – Chemical Vapour Deposition  
DLC – Diamond-like Carbon  
DRX – Difração de Raios – X  
EBM – Electron Beam Melting  
EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva  
GS – Grafita Secundária  
GTAW – Gas Tungsten Arc Welding  
LE – Ledeburita Eutética  
LT – Ledeburita Transformada  
MA – Martensita-Austenita  
MAR – Martensita-Austenita Revenida  
Mart. – Martensita  
MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura  
MMC – Metal Matrix Composites  
MP – Martensita Particionada  
MR – Martensita Revenida  
NG – Nódulo de Grafita  
PECVD – Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition  
Perl. – Perlita

PVA – Polyvinyl alcohol

PVD – Physical Vapour Deposition

PWHT – Post Weld Heat Treatments

Q & P – Quenching and Partitioning

SHS – Self-propagating High Temperature Synthesis

TBW – Temper Bead Welding

TIG – Tungsten Inert Gas

TTPS – Tratamento Térmico Pós-soldagem

ZF – Zona Fundida

ZPF – Zona Parcialmente Fundida

ZTA – Zona Termicamente Afetada



# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>30</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>34</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>34</b>
3.1 Modificação de superfícies metálicas.....	34
3.1.1 Modificação de superfícies por TIG surface alloying.....	34
3.1.2 Modificação das superfícies dos ferros fundidos nodulares.....	36
3.1.3 Tratamentos térmicos de pré-aquecimento.....	38
3.1.4 Tratamentos térmicos pós-soldagem.....	39
3.1.5 Técnica de passes de soldagem para revenimento.....	40
3.2 Desgaste abrasivo em ferros fundidos nodulares.....	41
3.3 Produção de camadas em ferros fundidos nodulares.....	43
3.4 Causas comuns de falhas em revestimentos.....	44
3.4.1 A ligação metalúrgica e a transição abrupta na interface camada e substrato.....	44
3.4.2 A influência dos nódulos de grafita nas camadas.....	46
3.5 Camadas compósitas de matriz metálica.....	47
3.6 Condições que influenciam a qualidade de MMCs.....	49
3.7 A produção in-situ de MMCs sobre substratos metálicos.....	52
3.8 Método Calphad para determinação de propriedades termodinâmicas...54	
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>55</b>
4.1 Metas.....	55
4.2 Fluxograma das etapas para a produção das camadas.....	56
4.2.1 Tratamentos térmicos iniciais.....	58
4.2.2 Determinação da temperatura de pré-aquecimento dos corpos de prova.....	59
4.2.3 Configuração do equipamento de produção.....	59

4.2.4 Direção e sequência dos cordões na formação das camadas.....	60
4.2.5 Produção das lamas e suas deposições.....	60
4.2.6 Verificação da influência do pré-aquecimento e uma buffer-layer na prevenção de defeitos e otimização da ligação da camada final.....	62
4.2.7 Produção da camada final aplicando pré-aquecimento e usando uma buffer-layer.....	62
4.3 Estudo das etapas de formação in-situ dos compostos nas camadas....	64
4.3.1 Sistemas estudados.....	66
4.3.2 Etapas de formação das fases e dos compostos.....	67
4.3.2.1 Cálculos realizados a partir da temperatura de fusão do ferro fundido nodular.....	67
4.3.2.2 Após o resfriamento.....	67
4.4 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	68
4.5 Ensaio de microdureza Vickers.....	68
4.6 Ensaio de desgaste para avaliação tribológica.....	68
4.6.1 Ensaio de resistência ao desgaste sem lama abrasiva.....	71
4.6.2 Ensaio de resistência ao desgaste com lama abrasiva.....	71
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>72</b>
5.1 Análises químicas e micrográficas das amostras tratadas termicamente.....	72
5.2 Avaliação da influência do pré-aquecimento e aplicação de uma buffer-layer.....	73
5.3 Eliminação de defeitos superficiais de balling.....	74
5.4 Caracterização metalográfica das camadas.....	76
5.4.1 Camadas finais produzidas sobre as buffer-layer.....	76
5.4.2 Efeitos dos tratamentos de TTPS nas camadas.....	80
5.4.3 Efeitos dos tratamentos térmicos pós-soldagem (TTPS) na zona parcialmente fundida (ZPF).....	82

5.4.4 Efeitos dos tratamentos térmicos pós-soldagem (TTPS) na zona termicamente afetada (ZTA).....	85
5.5 Caracterização das etapas de formação in-situ das fases e dos compostos nas camadas a partir dos sistemas 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti e 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr.....	89
5.5.1 Formações a partir da temperatura de fusão do ferro fundido nodular. ....	89
5.5.1.1 Sistema 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti.....	89
5.5.1.2 Sistema 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr.....	94
5.5.1.3 Energia livre de Gibbs de formação dos compostos a partir da temperatura do metal líquido.....	98
5.6 Formações a partir da aplicação do resfriamento rápido.....	102
5.6.1 Indexação por difração de raios – X dos compostos formados nas camadas a partir do resfriamento rápido.....	102
5.7 Caracterização por EDS das amostras tratadas por (TTPS).....	110
5.7.1 Amostras tratadas por TTPS a 300 °C.....	110
5.7.2 Amostras tratadas por TTPS a 600 °C.....	112
5.8 Verificação da microdureza Vickers das camadas, zona parcialmente fundida (ZPF), zona termicamente afetada (ZTA) e os substratos.....	112
5.9 Avaliação tribológica.....	114
5.9.1 Determinação da resistência ao desgaste.....	114
5.9.2 Avaliação dos mecanismos de desgaste.....	117
5.9.2.1 Mecanismos de desgaste nos substratos de matriz perlítica e ausferrítica.....	117
5.9.2.2 Mecanismos de desgaste nas camadas.....	123
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>130</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>131</b>







## 1. INTRODUÇÃO

Ocorre uma demanda industrial crescente pelos ferros fundidos nodulares, devido às suas características especiais, tais como: boa fundibilidade, baixa contração na solidificação, menores custos de produção e por permitirem a obtenção de peças na sua forma final (*near-net shape*), tendo substituído os aços forjados em várias aplicações [1]. A aplicação de ferros fundidos nodulares incluem peças para sistemas automotivos, por exemplo, anéis, cilindros e pinos de pistões, virabrequins, eixos de comandos e coletores de escape, produção de componentes agrícolas, movimentadores de terra, válvulas hidráulicas, rodas dentadas, ponteiros de perfuradores de solo, ponteira de facas, hastes de arados subsoladores, entre outros produtos.

A norma ISO 1083/JS, classifica os ferros fundidos nodulares de acordo com o microconstituente predominante, sendo os mesmos a ferrita (ISO 1083/JS/350-22, 400-18 e 450-10), ferrita-perlita (ISO 1083/JS/500-7 e 550-6), perlita-ferrita (ISO 1083/JS/600-3), perlita (ISO 1083/JS/700-2) e ausferrita (ISO 1083/JS/900-2) [2]. A ausferrita é obtida por tratamentos térmicos de austêmpera, que resultam nos *Austempered Ductile Iron* (ADI), apresentando otimização das suas propriedades mecânicas e tribológicas. O uso dos ADIs pode resultar em cerca de até 20% de economia em relação aos aços para fundição e valor semelhante no caso de peças forjadas, considerando resistências ao escoamento semelhante [3].

Os ferros fundidos nodulares apresentam normalmente boa resistência ao desgaste, devido ao efeito autolubrificante da grafita presente nos nódulos [4]. Mas, conforme Abedi et al.[5], para longas distâncias de deslizamento e maiores pressões de contato, o efeito autolubrificante da grafita perde eficiência, devido ao aumento da temperatura resultante do atrito no contato [5]. Adicionalmente, os ferros fundidos nodulares apresentam limitada resistência ao desgaste do tipo abrasivo [6–8], ocasionado pela formação de descontinuidades decorrentes do consumo dos nódulos da grafita ao longo do processo de desgaste [5, 8]. Assim, para superar tais limitações, camadas resistentes ao desgaste podem ser produzidas sobre os ferros fundidos nodulares, protegendo a superfície dos mesmos e aumentando a vida útil em serviço dos componentes [9]. Neste caso, a melhora na resistência ao desgaste depende do recobrimento total dos nódulos de grafita, uma vez que sua exposição pode comprometer tal propriedade, decorrente da formação de descontinuidades nas camadas [10]. Zhang et al. [9] produziram camadas de boretos nos ferros fundidos nodulares visando o aumento

na resistência ao desgaste e constataram a formação de microtrincas na região mais externa das camadas, ocasionado pelas descontinuidades, favorecendo o aumento nas taxas de desgaste. Giacomelli et al. [10] produziram camadas de *Diamond-like Carbon* (DLC) usando a técnica *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD) sobre ferros fundidos nodulares previamente nitretados, para revestir totalmente a grafita e evitar descontinuidades nas camadas, tendo atingido esse intento. Os coeficientes de atrito dessas camadas foram semelhantes ou inferiores aos dos substratos.

Outros fatores que podem influenciar no desempenho das camadas são as tensões residuais geradas na interface camada/substrato, ocasionado pelas diferenças nos Coeficientes de Expansão Térmica (CET), uma vez que tais diferenças favorecem a nucleação de trincas na interface [11–13]. Para superar esses efeitos indesejáveis, o uso de uma camada intermediária (*buffer-layer*) torna-se uma alternativa promissora, pois sua presença reduz as incompatibilidades entre os materiais, minimizando ou prevenindo a formação de defeitos [14–16].

As *buffer-layers* são tipicamente aplicadas em processos de Manufatura Aditiva do tipo *layer-by-layer* para otimização das ligações metalúrgicas entre as deposições subsequentes [17]. Adicionalmente, as *buffer-layers* são aplicadas em processos de *hardfacing* e *weld cladding* objetivando o aumento da resistência ao desgaste ou da corrosão da superfície, respectivamente [18, 19]. Esses processos podem ser realizados utilizando eletrodos já constituídos pelos materiais a serem depositados. As camadas podem ser apenas uma *buffer-layer* com alto teor de elementos autofundentes ou mais camadas produzidas sobre uma *buffer-layer* previamente depositada [20]. Chatterjee e Pal [20] estudaram a suscetibilidade a formação de trincas e a adesão de camadas depositadas por soldagem com eletrodos revestidos sobre ferros fundidos cinzentos, sendo usados seis diferentes eletrodos (compostos por ligas com altos teores de cromo e carbono) aplicados como camadas finais e três tipos de eletrodos (dois de alto níquel e um com baixo teor de hidrogênio) testados como *buffer-layers*. Várias condições de deposição foram testadas, sendo (i) com pré-aquecimento e sem pré-aquecimento dos corpos de prova, (ii) camadas únicas ou duplas e (iii) com ou sem *buffer-layer*. Os pré-aquecimentos diminuíram a suscetibilidade a formação de trincas nos corpos de prova. Os autores observaram que o uso de uma *buffer-layer* com alto teor de níquel apresentou melhor adesão da camada com o substrato. Essa melhora foi mais pronunciada em uma única camada final do que em uma dupla camada final. Deste modo, a adesão apresenta-

se como um problema a ser resolvido, uma vez que ligações metalúrgicas fracas promovem espalhamento e delaminação das camadas [20]. Ademais, defeitos como trincas e porosidade surgem pela união de materiais com propriedades distintas, que pode ser superado pela produção *in-situ* de camadas de *Metal Matrix Composites* (MMC) [21].

A produção de camadas de MMC *in-situ* consiste numa ótima estratégia, pois as mesmas podem ser sintetizadas diretamente no substrato por meio de reações químicas exotérmicas entre a matriz e os pós adicionados. [22]. Este tipo de produção minimiza a incompatibilidade de propriedades químicas e físicas que ocorrem na produção *ex-situ* [22]. Assim, esses aspectos devem ser considerados para a escolha das matérias-primas que irão compor as camadas de MMC com o substrato.

A seleção das matérias-primas depende das propriedades desejadas nas camadas. Nesse contexto, os pós de carbonetos surgem como uma alternativa quando são solicitadas propriedades tribológicas superiores. No entanto, os carbonetos possuem pontos de fusão elevados e suas combinações com os substratos tornam-se difíceis. Para solucionar esse desafio, pós autofundentes de Fe, Co, Ni, Mo e outros metais de transição, são usados na produção de uma *buffer-layer*, uma vez que esses elementos melhoram a molhabilidade entre os carbonetos e a poça de fusão. Além disso, o Cr e o Ti são excelentes elementos formadores de carbonetos e o silício com os metais de transição, podem formar silicetos [23–25]. Tang et al.[26] e Li et al.[27], verificaram que a presença do Fe promove a dissolução química do SiC em temperaturas inferiores tal como 800 °C, favorecendo a formação *in-situ* na poça de fusão.

A síntese *in-situ* pode ser realizada por *surface alloying*, definida como a adição de elementos ou compostos ao material de base, visando a otimização de propriedades químicas, físicas e mecânicas [28]. As técnicas a laser e por TIG podem ser aplicadas como fontes concentradoras de calor que modificarão a superfície do substrato a ser protegido, permitindo reações químicas entre o material depositado e a matriz [29]. Embora o processo a laser seja avançado, ele ainda apresenta algumas desvantagens, como uma configuração complexa, muitas paradas para manutenção, componentes muito caros, tornando-o inacessível em vários casos. Em contraste, TIG apresenta uma configuração simples, maior facilidade de manutenção e operação, sendo muito mais disponível e barato [30]. Sohi et al.[31] avaliaram cordões de solda em ferros fundidos nodulares por TIG *surface alloying*, produzidos a partir de pós de ferrocromo. Constatou-

se a formação de carbonetos de ferro e de cromo nos cordões, proporcionando ganhos na dureza da região. Amirsadeghi e Sohi [32] compararam a influência de molibdênio e cromo na microestrutura, dureza e na resistência ao desgaste dos cordões produzidos sobre ADI por TIG *surface alloying*, tendo verificado a formação de  $(Fe, Cr)_7C_3$  e  $(Fe, Mo)_3C$  com durezas de 1080 HV e 1065 HV, respectivamente. A adição de Cr e Mo nas composições das camadas, reduziu a taxa de desgaste em até 66% em relação ao substrato. Kiliñç et al.[33] utilizaram TIG *surface alloying* para formação de camadas duras a partir da adição de uma mistura em pó de Fe-V-B em um aço SAE 1020, tendo ocorrido um aumento significativo na resistência ao desgaste. Tais estudos iniciais, evidenciam a possibilidade da formação in-situ de camadas resistentes ao desgaste em ferros fundidos nodulares por TIG *surface alloying*, bem como um estudo termoquímico sobre a formação in-situ dos materiais, dos quais decorrem as propriedades necessárias em cada projeto de engenharia.

Adicionalmente, *Post Weld Heat Treatments* (TTPS) ou Tratamento Térmico Pós-soldagem (TTPS)(como foi usado neste trabalho) podem ser aplicados para otimizar propriedades. Os TTPS consistem em tratamentos térmicos usados em práticas de soldagem para reduzir quaisquer efeitos indesejáveis provenientes dos ciclos térmicos dos processos [34]. Tao Chen et al.[35] estudaram os efeitos de tratamentos de TTPS sobre camadas MMC reforçadas com a biocerâmica inerte TiC/TiB, sobre uma liga de titânio produzida por laser. Verificaram aumentos na tenacidade à fratura e na resistência ao desgaste após tratamentos de TTPS a 400, 600 e 800 °C por 3 h.

No presente trabalho, utilizou-se a técnica de TIG *surface alloying* para produzir camadas *in-situ* de MMCs, resistentes ao desgaste e livres de defeitos de fabricação, em substratos de ferros fundidos nodulares com matrizes perlítica e ausferrítica. Nos quais foram avaliados procedimentos provenientes das práticas de soldagem, tais como *buffer-layer*, pré-aquecimentos e tratamentos de TTPS. Desse modo, uma metodologia completa e com aspectos inovativos foi desenvolvida, sendo realizados estudos acerca das formações de carbonetos e compostos intermetálicos nas camadas de MMC, tendo como objetivo uma descrição completa sobre as etapas de formação *in-situ* pela presente metodologia, bem como observações sobre a influência dos tratamentos de TTPS nas camadas. Ademais, o comportamento tribológico das camadas de MMC produzidas também foram avaliadas.

## 2. OBJETIVO

Desenvolvimento de uma metodologia utilizando TIG *surface alloying* para a produção *in-situ* de camadas de MMC com desempenhos tribológicos superiores em ferros fundidos nodulares e o estudo das etapas de formação *in-situ* de carbonetos e compostos intermetálicos nas camadas.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Modificação de superfícies metálicas.

Modificações superficiais são realizadas em peças visando a obtenção de propriedades de interesse, ampliando assim, o uso das mesmas. Nesse contexto, diferentes técnicas são aplicadas, tal como a fusão localizada, decorrente de uma fonte de calor externa. Muitas nomenclaturas e termos são encontrados na literatura para denominar processos que utilizam essa metodologia. Algumas dessas nomenclaturas são propostas pela *American Society of Materials* (ASM) e apresentadas a seguir [36].

- a) **Surfacing**, define processos que utilizam tecnologias de soldagem para deposição de camadas a partir de um metal de adição, no qual o mesmo apresenta características específicas e de interesse. Essa técnica ainda pode ser classificada de acordo com o objetivo específico, sendo:
  - *Weld clad*, deposição de um material duro e resistente ao desgaste e/ou a corrosão;
  - *Buildup*, visa a restauração dimensional de algum componente.
  
- b) **Alloying**, refere-se a modificações químicas das superfícies pela adição de elementos ou compostos ao material base, alterando a região modificada ou o *bulk*.

#### 3.1.1 Modificação de superfícies por TIG *surface alloying*.

O método de soldagem TIG pode ser utilizado como uma técnica para a modificação de superfícies, sendo conhecido como TIG *surface alloying*, uma vez que a técnica de *alloying* é aplicada. Tal procedimento fornece condições para adição de outros

materiais em um substrato de interesse. Nesse processo, ciclos térmicos são gerados durante a passagem da fonte de calor, provocando mudanças e transformações metalúrgicas, tensões térmicas transientes e o transporte de massa no metal fundido [37].

Na fusão por arco elétrico, a energia transferida é definida como a taxa de energia que está sendo transportada por unidade de tempo, a partir da fonte de calor em direção a peça, sendo expressa em watts (W). A energia transferida por unidade de área no contato entre a fonte de calor e a peça, é expressa em  $W/m^2$ , no qual a energia gerada pela fonte de calor, conhecida como energia de entrada, é expressa de acordo com a equação 1 [37].

$$H = \frac{P}{V} \quad (1)$$

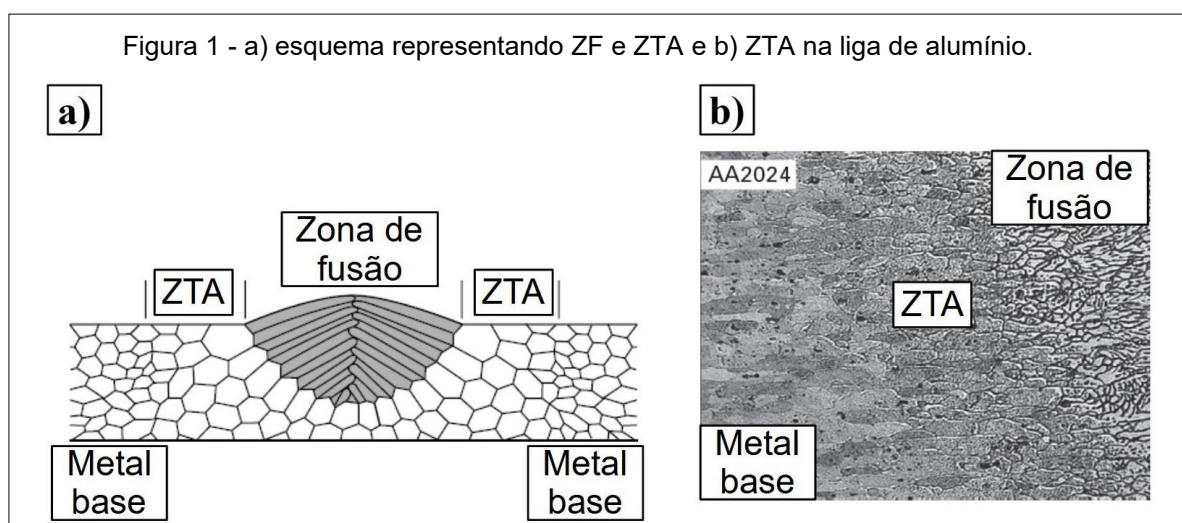
H é a energia de entrada em joules/mm, P é a energia total de entrada a partir da fonte de calor em watts e V é a velocidade da fonte de calor em mm/s. A equação 1 reformulada resulta na equação 2.

$$H = \frac{EI}{V} \quad (2)$$

E é a tensão elétrica em volts, I a corrente em amperes e V a velocidade da fonte de calor em mm/s.

O processo de solidificação do metal fundido, favorece a rápida formação de estruturas colunares ou celulares. Adicionalmente, estruturas do tipo ramos (*branches*) formam-se nas colunas, a partir dos baixos gradientes de temperatura, resultando em dendritas. A formação das dendritas é beneficiada quando as taxas de solidificação aumentam [38].

Um grão pode conter várias dendritas e suas direções de crescimento durante a solidificação são controladas por dois fatores: i) a direção do gradiente de máxima temperatura e a ii) direção preferencial de crescimento cristalográfico. Os grãos do material base sofrem alterações na zona termicamente afetada (ZTA), como observado na Figura 1(a) em um esquema representando zona fundida (ZF) e ZTA, bem como para uma micrografia de uma liga de alumínio na Figura 1(b) [38].



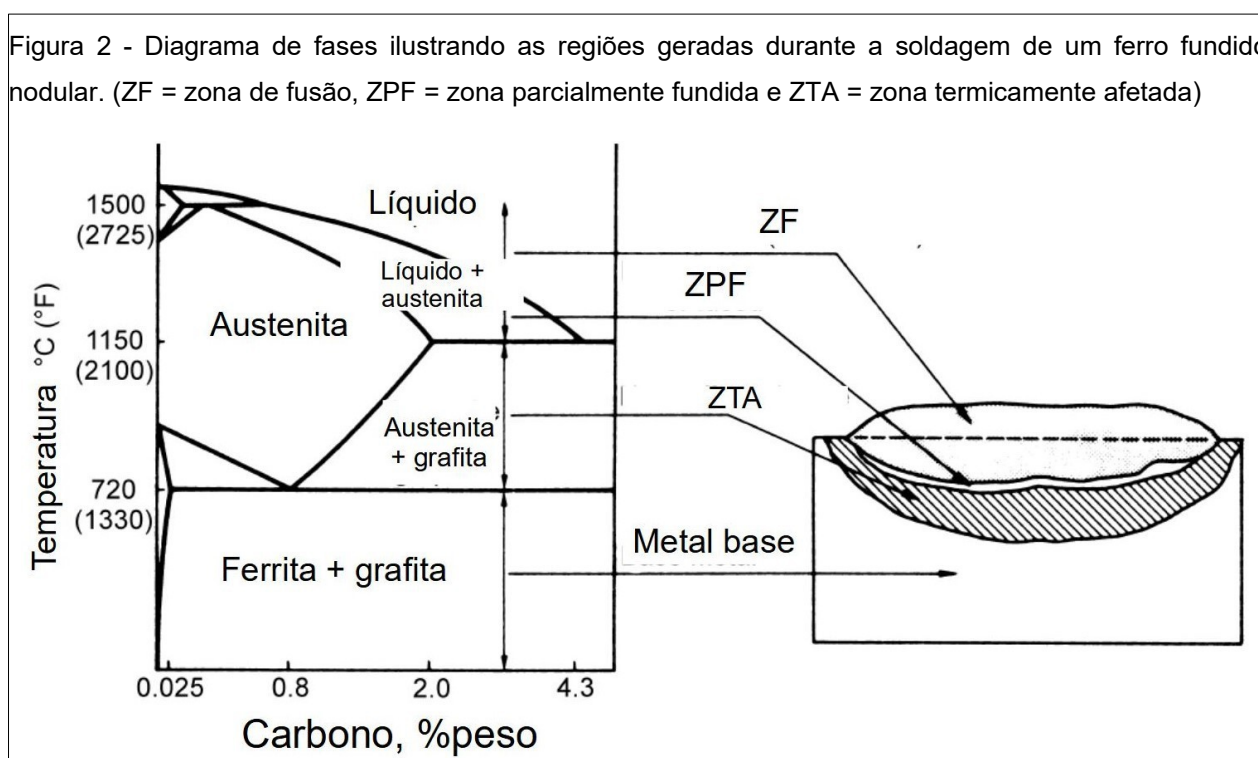
Fonte: [38]

A modificação de superfícies em ferros fundidos nodulares pode ser realizada, bem como a utilização de tratamentos térmicos, visando controlar a ZTA e reduzir seus efeitos, como apresentado nas próximas seções.

### 3.1.2 Modificação das superfícies dos ferros fundidos nodulares.

Ferros fundidos apresentam menor grau de soldabilidade devido ao alto teor de carbono, em comparação aos aços de baixo carbono, além de baixa condutividade térmica. Por isso, alguns requisitos devem ser atendidos nas práticas de modificação de superfícies, reparações e soldagem desses materiais. Tais requisitos são o uso do pré-aquecimento do componente, a seleção adequada do material para deposição e tratamentos térmicos pós-soldagem (TTPS) [39]. Essa necessidade existe porque o material soldado é aquecido a temperaturas que modificam sua superfície original, como ilustrado no diagrama de fases da Figura 2. Desse modo, três regiões distintas são geradas após o resfriamento, sendo a zona fundida (ZF), zona parcialmente fundida (ZPF) e zona termicamente afetada (ZTA) [39].

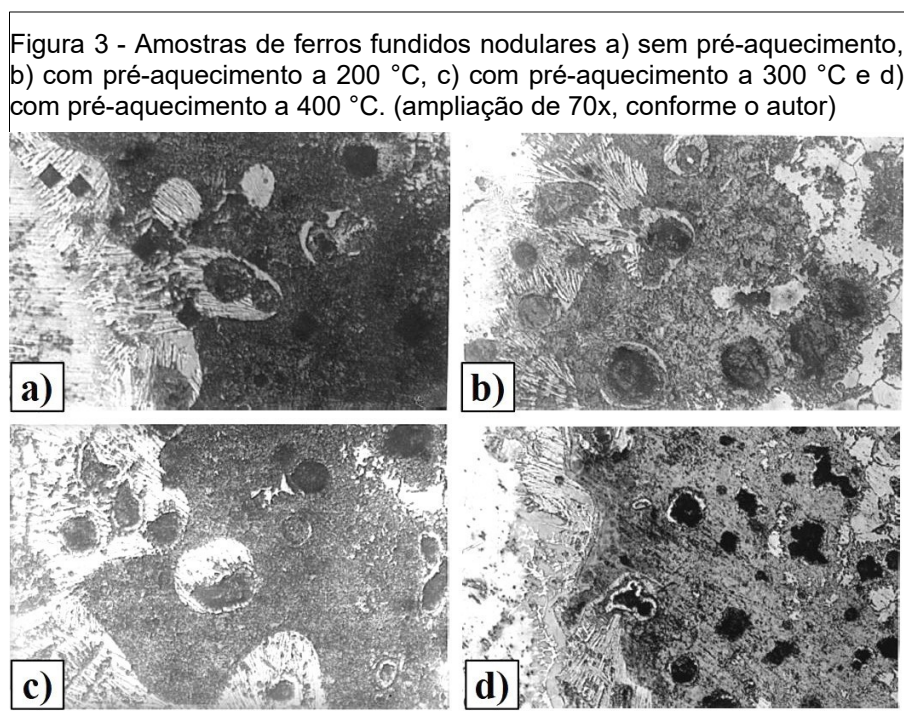
Figura 2 - Diagrama de fases ilustrando as regiões geradas durante a soldagem de um ferro fundido nodular. (ZF = zona de fusão, ZPF = zona parcialmente fundida e ZTA = zona termicamente afetada)



Fonte: [39]

Nesse processo, a ferrita se transforma em austenita acima da temperatura eutetóide e a grafita começa a se dissolver na austenita a partir de 800 °C, ao mesmo tempo a cementita começa a se precipitar nos contornos de grãos [39]. A fusão inicia-se nos contornos de grãos e nas interfaces nódulos de grafita/matriz. Com o resfriamento a partir da ZF, os nódulos de grafita ficam rodeados por finas colônias de carbonetos, como na Figura 3. Na ZTA, os carbonetos que foram completamente dissolvidos, formam a martensita nessa região. Assim, ao final do resfriamento, a cementita apresenta-se nos contornos dos grãos, as regiões com alta concentração de carbono na austenita se transformaram em martensita e as com pouco carbono se transformaram em perlita [40]. Adicionalmente, a ZF e a ZPF devem apresentar ledeburita, decorrente de uma maior taxa de resfriamento nessas regiões, conforme a Figura 3 [40, 41].





Fonte: [40]

Devido às transformações metalúrgicas, tratamentos térmicos de pré-aquecimento e de pós-soldagem, devem ser aplicados, objetivando a prevenção de trincas e transformação da martensita para sua forma revenida na ZTA, respectivamente.

### 3.1.3 Tratamentos térmicos de pré-aquecimento.

Os ferros fundidos nodulares apresentam melhores características para soldagem em comparação aos ferros fundidos cinzentos e os brancos; mesmo assim, torna-se necessário o pré-aquecimento dos componentes, devido ao alto teor de carbono. A partir da determinação do carbono equivalente (CE), podem ser correlacionadas temperaturas de pré-aquecimento das peças, de maneira a não apresentarem trincas após o processo. Tais correlações estão presentes no guia de soldagem AWS D11.2 da *American Welding Society* (AWS), sendo CE calculado conforme a equação 3 [42].

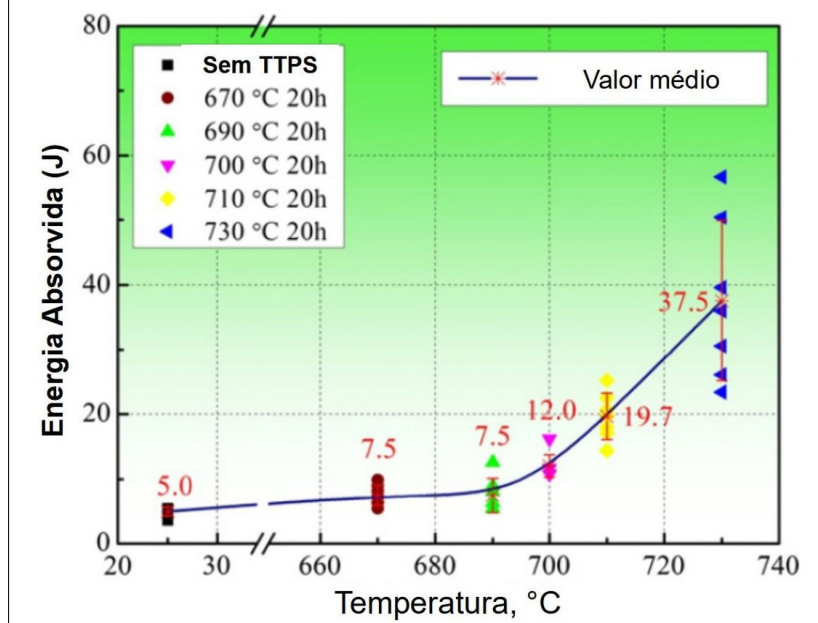
$$CE = \left[ \begin{array}{l} \%C + 0.31(\%Si) + 0.33(\%P) + 0.45(\%S) \\ + 0.028(\%Mn) + \%Mo + \%Cr - 0.02(\%Ni) \\ - 0.01(\%Cu) \end{array} \right] \quad (3)$$

El-Banna [40] estudou os efeitos do pré-aquecimento na soldagem de ferros fundidos nodulares em duas condições: bruto de fusão e o de matriz ferrítica, observando que o pré-aquecimento preveniu a nucleação de trincas, bem como reduziu a formação de martensita na ZTA, quando comparado a amostra sem pré-aquecimento. O tamanho da zona fundida dependerá do tempo de exposição dessa região; acima da temperatura de fusão. O pré-aquecimento influencia na dureza final da ZTA, além de minimizar o desenvolvimento de tensões residuais próximas a região soldada.

### **3.1.4 Tratamentos térmicos pós-soldagem**

Os tratamentos térmicos pós-soldagem (TTPS) podem ser aplicados objetivando redução de efeitos indesejáveis decorrentes da soldagem. Marques et al.[43] estudaram a influência de TTPS na melhora da resistência a tração de ferros fundidos nodulares, soldados por arco elétrico com eletrodo revestido, sendo utilizados eletrodos de níquel. Os pesquisadores aplicaram pré-aquecimento de 300 °C por 2 horas e variaram as temperaturas de TTPS entre 300 e 700 °C por 2 horas. Foi observado que a temperatura de 400 °C apresentou os melhores resultados na manutenção das propriedades mecânicas, mesmo após a soldagem. Tais tratamentos térmicos, favoreceram uma melhora na resistência a tração dos componentes. Gouveia et al.[44] soldaram juntas de ferro fundido nodular de alta resistência (Sibodur® 700-10) e avaliaram a influência de tratamentos térmicos pós-soldagem nas propriedades mecânicas do material base. Verificaram algumas áreas com formação de ledeburita, devido aos ciclos térmicos de soldagem. Nesse caso, o uso de TTPS a 700 °C por 2 horas, permitiu preservar 60% da resistência à tração e 51% de alongamento na junta soldada, em relação ao material base. Lu et al. [45] estudaram aços ao cromo, utilizados em condições em que altas temperaturas são recorrentes, tendo observado que com o uso de TTPS a 730 °C foi possível obter um valor na tenacidade ao impacto de 37,5 J, como apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Energia absorvida no impacto em função da temperatura de TTPS.

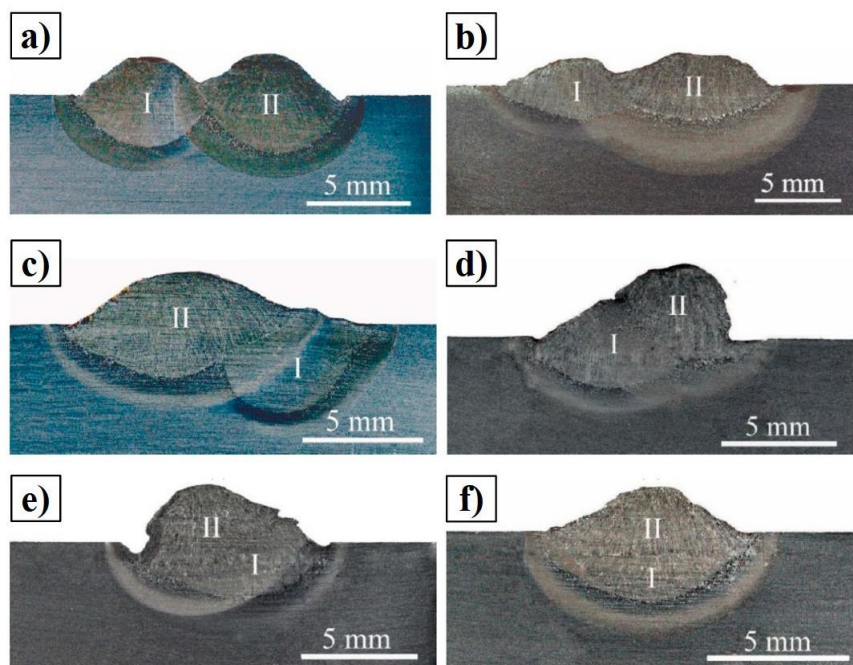


Fonte: [45]

### 3.1.5 Técnica de passes de soldagem para revenimento.

Os passes de soldagem podem ser usados também para o revenimento da martensita presente, devido ao calor gerado durante os sobrepasses cumulativos [46]. Dobrota [47] estudou a aplicação da técnica de passes de revenimento (*Temper Bead Welding*, TBW) em juntas soldadas de um aço S355 não-ligado, frequentemente usado em estruturas soldadas, que exigem resistência à fadiga, devido a elevados carregamentos, tais como em pontes e tanques de armazenamento. O autor utilizou sobrepasses em uma camada inicial de soldagem (*butter-bead ou buffer-layer*), o que produziu melhoramentos na resistência à fadiga das juntas, além de diminuir a dureza na ZTA. Tomków et al.[48] avaliaram a influência dos passes de revenimento na dureza da ZTA de um aço S460ML. Foram usados passes de soldagem que resultaram em sobreposições de 11, 19, 43, 55, 73 e 100%, como mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Amostras com passes de revenimento com a) 11%, b) 19%, c) 43%, d) 55%, e) 73% e f) 100% de sobreposição.



Fonte: [50]

A dureza na ZTA apresentou significativa redução a partir do uso da técnica de passes de revenimento. Por exemplo, observou-se dureza de 288 HV para 100% de sobreposição, sendo abaixo do valor crítico de 380 HV, de acordo a norma para aços de ambientes subaquáticos. Os autores constataram que sobrepases acima de 75% propiciaram melhores resultados na redução da dureza na ZTA, diminuição do tamanho dos grãos e prevenção de trincas.

Tais resultados indicam vantagens na utilização de passes cumulativos em processos para modificação de superfícies.

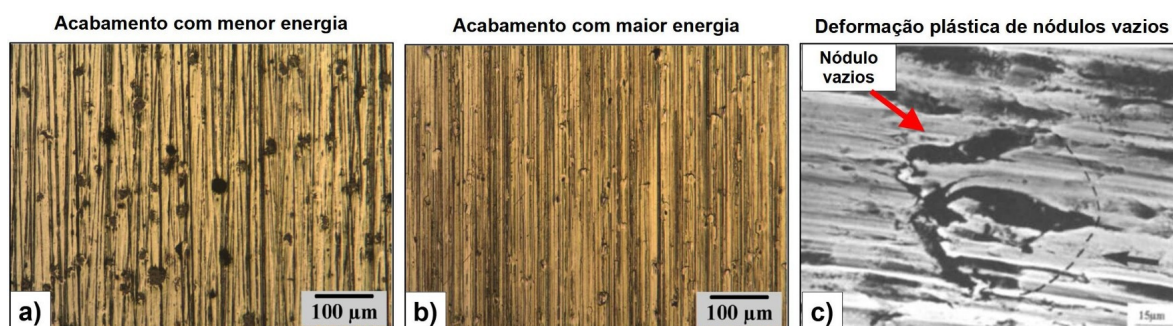
### **3.2 Desgaste abrasivo em ferros fundidos nodulares**

Os ferros fundidos nodulares apresentam boa resistência ao desgaste, sendo essa propriedade dependente da sua matriz e as características dos nódulos de grafita, bem como a quantidade dos mesmos [5]. Inicialmente, os nódulos de grafita tem efeitos positivos na resistência ao desgaste devido ao seu efeito autolubrificante. Tal efeito perde eficiência ao longo do desgaste relativo, especialmente quando aplicadas altas cargas no contato, pois a temperatura nessa região aumenta devido a pressão de contato e,

consequentemente, o efeito autolubrificante diminui. Adicionalmente, durante o desgaste ocorre uma exposição dos nódulos por causa do consumo da grafita, no qual os mesmos se apresentam como descontinuidades. A porosidade atua como concentrador de tensões, onde trincas são iniciadas e podem se espalhar levando à delaminação de material.

A baixa resistência mecânica da grafita pode ser confirmada nas Figuras 6(a-c). As superfícies das Figuras 6(a-b) foram preparadas por uma retífica utilizando menor energia (processamento manual) e outra com maior energia (processo automatizado) de trabalho, respectivamente. Na primeira condição observa-se nódulos de grafita e na segunda condição os nódulos de grafita foram parcialmente ou totalmente removidos devido a deformação plástica decorrente do desgaste abrasivo em um ADI. A superfície da Figura 6(c) ilustra a deformação plástica de regiões próximas as cavidades decorrentes do destacamento dos nódulos produzidos pelo desgaste abrasivo, gerado em um ensaio tribológico do tipo pino sobre disco em um ADI [49].

Figura 6 - a) superfície preparada por uma retífica com menor energia e b) com maior energia de processo, c) deformação plástica em nódulos vazios.



Fonte: [48,49]

Tratamentos superficiais e o desenvolvimento de revestimentos podem ser realizados com objetivo de minimizar os danos e consequentemente prolongar a vida em serviço do sistema como um todo. Kula et al.[50], produziram estruturas multicamadas compostas por  $\text{MoS}_2$  e  $\text{WS}_2$  ou em separado, sobre amostras de anéis de pistão fabricados a partir de ferros fundidos nodulares. Para isso, foi utilizado o método de *low-pressure nitriding process* (FineLPN) como alternativa para revestimentos galvânicos baseados em  $\text{Cr}^{6+}$ , uma vez que tal metodologia consiste em muitas etapas como: *slurry coating*, secagem, sinterização, nitretação em baixas pressões e sulfonitretação. As

camadas obtidas apresentaram propriedades tribológicas superiores, tais como um baixo coeficiente de atrito. Karamis e Yildizli [51], estudaram a modificação da superfície do ferro fundido nodular por TIG *melting* e *chilling* para remoção dos efeitos negativos provenientes da grafita na superfície, para que assim fossem realizados tratamentos posteriores de nitretação a plasma e boretação. Os autores observaram camadas contínuas e sem as lacunas causadas pelos efeitos dos nódulos de grafita, sendo apenas constatado quando aplicado a técnica de TIG *melting*.

Tratamentos de superfícies ou revestimentos, se não forem feitos corretamente, podem apresentar condições que afetam consideravelmente seus desempenhos em serviço e isso é discutido na próxima seção.

### **3.3 Produção de camadas em ferros fundidos nodulares.**

Camadas são produzidas em ferros fundidos nodulares visando propriedades tribológicas superiores. Nesse caso, recomenda-se que as camadas revistam os nódulos de grafita, para evitar descontinuidades superficiais, como a formação de vales (ou depressões) nas camadas causadas por coberturas incompletas dos nódulos de grafita, pois tais descontinuidades favorecem o aumento nas taxas de desgaste [10, 52].

As superfícies dos ferros fundidos nodulares podem ser modificadas por fusão com ou sem material depositado, visando a melhora das propriedades superficiais. Janicki et al.[53] modificaram a superfície de ferros fundidos nodulares por laser *surface melting*, tendo verificado a influência das condições de processamento na solidificação da poça de fusão, bem como nas microestruturas formadas na zona modificada. Observou-se na mesma a formação de ledeburita eutética e dendritas de austenita primária, sendo tais dendritas transformadas completa ou parcialmente em martensita. O aumento na taxa de resfriamento, favoreceu o refinamento da ledeburita eutética, proporcionando ganhos nas durezas médias das zonas modificadas, sendo maiores em relação aos substratos sem modificações. Mohammadi et al.[54] produziram camadas de  $Fe_3W_3C$  e  $Cr_7C_3$  sobre substratos de ferros fundidos nodulares usando a técnica de *hardfacing* por GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*)(ou TIG). Tais camadas foram produzidas visando a melhora nas resistências ao desgaste das superfícies em temperatura ambiente e a 400 °C. Inicialmente, foi depositada uma buffer-layer à base de Inconel 617 sobre o material base e posteriormente, uma outra camada da mistura Fe-WC foi depositada sobre a buffer-layer. Os revestimentos formados apresentaram durezas superficiais de 725 HV, muito

superiores às dos substratos (268 HV), bem como melhores resistências ao desgaste em ambas as condições de temperatura.

Técnicas de *laser cladding* podem ser usadas para produzir camadas em ferros fundidos nodulares. Nesse caso, o controle da diluição nas camadas deve ser controlado, uma vez que taxas de diluição elevadas ou muito baixas, favorecem a formação de camadas com propriedades tribológicas inferiores ou com ligações metalúrgicas comprometidas, respectivamente.

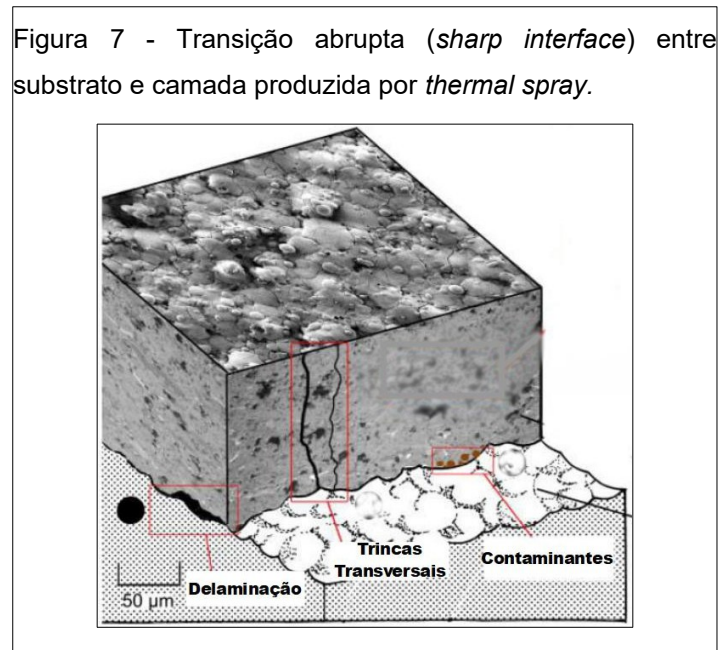
### **3.4 Causas comuns de falhas em revestimentos.**

#### **3.4.1 A ligação metalúrgica e a transição abrupta na interface camada e substrato.**

O comprometimento estrutural e posteriormente a falha de um componente tem origem geralmente na superfície dos materiais. Decorre disso a necessidade de proteção dessas superfícies de modo que continuem operando por longos períodos de tempo, mantendo as exigências de serviço da matriz. Porém, além das condições que esses materiais são expostos, outros fatores podem comprometer a proteção superficial dos substratos, tais como módulo de elasticidade, tensões residuais na interface revestimento/substrato e baixa estabilidade termodinâmica [11, 55, 56]. No caso das tensões residuais, as mesmas podem ter origem na união de materiais diferentes, pois depositar revestimentos sobre substratos com diferentes propriedades físicas e químicas em relação ao material revestido, pode resultar em perfis diferentes de tensões residuais na interface [51]. Ademais, fatores de processamento durante a deposição por tecnologias tais como *Chemical Vapour Deposition* (CVD), *cold spray*, *physical vapour deposition* (PVD) e *thermal spray*, podem criar tensões de tração e compressão na interface [11,55,56].

Os danos causados em revestimentos são agravados pela mudança abrupta na transição entre camada e substrato (*sharp interface*), o que deve ser evitado, visando a melhor combinação de propriedades mecânicas e tribológicas, tal condição favorece a delaminação entre camada e substrato e, conseqüentemente, aumentando a taxa de desgaste do material e conduz a falha posterior do mesmo [13, 57–59]. Em revestimentos produzidos por *thermal spray* essa situação é indicada na Figura 7, na qual não ocorre uma transição gradual entre o revestimento (material cerâmico) e o substrato (metal). Desse modo, perante solicitações mecânicas e tribológicas, a vida útil do material é

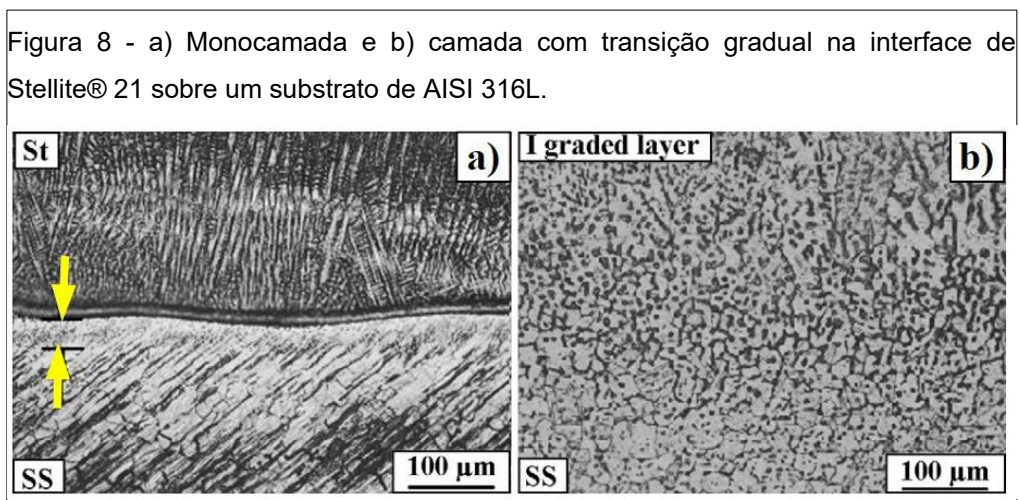
reduzida, com fraturas inesperadas devido as trincas transversais e das delaminações iniciadas a partir da interface substrato/ revestimento [57].



Fonte: 57

No caso dos revestimentos de MMCs, a incompatibilidade entre os materiais interfere na solubilidade e as diferenças no CET criam tensões residuais [13]. Ganesh et al. [60], depositaram *Stellite*® 21 sobre um substrato de AISI 316L por *laser cladding* a fim de estudar o comportamento mecânico desses MMCs em duas condições: i) monocamada e ii) camada com transição gradual na interface. Na Figura 8(a) é possível observar a formação de uma interface substrato/camada bem definida, caracterizada por uma transição abrupta entre MMC e substrato na Figura 8(b) uma transição gradual. Após ensaios de impacto, os autores identificaram diferenças nos modos de fratura e propagação de trincas nos materiais ensaiados, sendo que na monocamada ocorreu propagação de fissuras em modo frágil. A camada com transição gradual apresentou significativa deformação dúctil, evidenciando uma lenta propagação de trincas em relação ao MMC sem transição gradual.





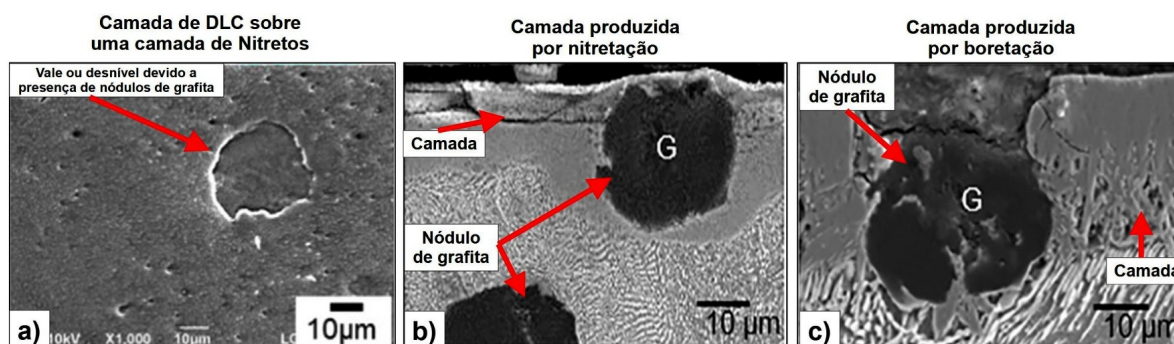
Fonte: 60

As diferenças nas propriedades dos revestimentos e os substratos, produzem um aumento na concentração das tensões e eventualmente a falha destes conjunto. Por exemplo, sobre o substrato dúctil estão depositados materiais de elevada dureza que por vezes podem possuir em sua estrutura algumas fases frágeis [61,62]. Assim, tensões residuais são geradas na interface revestimento/substrato, que podem ser reduzidas pela introdução de uma transição gradual da microestrutura em termos de tamanho de grão e volume do reforço [61,62].

### **3.4.2 A influência dos nódulos de grafita nas camadas.**

As discontinuidades em camadas podem ter origem nos nódulos de grafita dos ferros fundidos nodulares. Buchwalder e Zenker [63] produziram separadamente camadas de nitretos e boretos por nitretação e boretação, respectivamente. Na Figura 9(a-c) foram observadas discontinuidades nas camadas, decorrentes dos nódulos de grafita na superfície que, conseqüentemente, influenciaram a resistência ao desgaste da superfície.

Figura 9 - a) cobertura total dos nódulos de grafita e b) presença de nódulos atravessando a camada e c) nódulos de grafita expostos e com total interrupção da camada.



Fonte: [10,63]

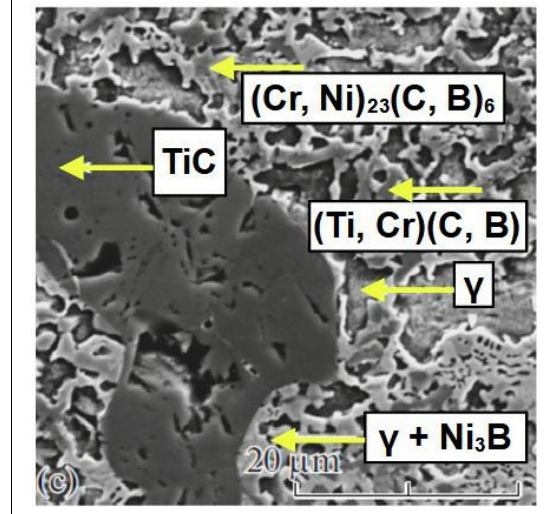
Uma outra abordagem é a produção de camadas de MMC sobre superfícies modificadas por fusão.

### 3.5 Camadas compósitas de matriz metálica.

Com o avanço da engenharia de superfícies em conjunto com a manufatura aditiva, novas possibilidades de proteção das superfícies de componentes de engenharia foram criados. Tais como os MMCs que tem atraído a atenção de pesquisadores quanto as propriedades que essa classe de materiais podem oferecer.

MMCs são de particular interesse nas indústrias automotiva, biomédica e aeroespacial, pois esse material consegue operar em severas condições, devido suas características superiores, isto é, alta resistência ao desgaste, inércia química e excelentes propriedades a elevadas temperaturas [64]. Além disso, esses materiais podem ser depositados por técnicas conhecidas, por exemplo, eletrodeposição, *cold spray*, arco elétrico, *laser cladding* e *thermal spray* [65]. Para aplicações que envolvam o uso de MMCs, podem ser usados reforços cerâmicos, pois os mesmos apresentam boa resistência ao desgaste [66]. Uma típica configuração de uma camada MMC é apresentada na Figura 10, no qual é possível observar o arranjo do reforço após deposição e fusão por *laser cladding* [67].

Figura 10 - Formação de diferentes fases em uma camada de MMC



Fonte: [67]

Kotarska [68] produziu carbonetos de titânio sobre um ferro fundido nodular por *laser alloying*, de modo que o calor gerado foi usado para fundir a superfície do substrato e os nódulos de grafita no metal líquido da zona de fusão. Assim, houve enriquecimento de carbono na poça de fusão, que em conjunto com os pós de Ti depositados durante a fusão, permitiram a formação de TiC para aplicações contra desgaste erosivo, sendo obtido excelentes resultados contra esse mecanismo de desgaste. Além de materiais cerâmicos, os reforços podem ser metálicos, Wei et al. [69] produziram revestimentos de MMC via *laser cladding* a partir da mistura em pó de *Stellite 6*,  $Cr_3C_2$  e  $WS_2$  depositados em um aço H13. Os resultados apresentaram aumento na dureza em 2,5 vezes e diminuição no coeficiente de atrito em 70% em relação ao material não revestido, principalmente devido a fase autolubrificante CrS formada.

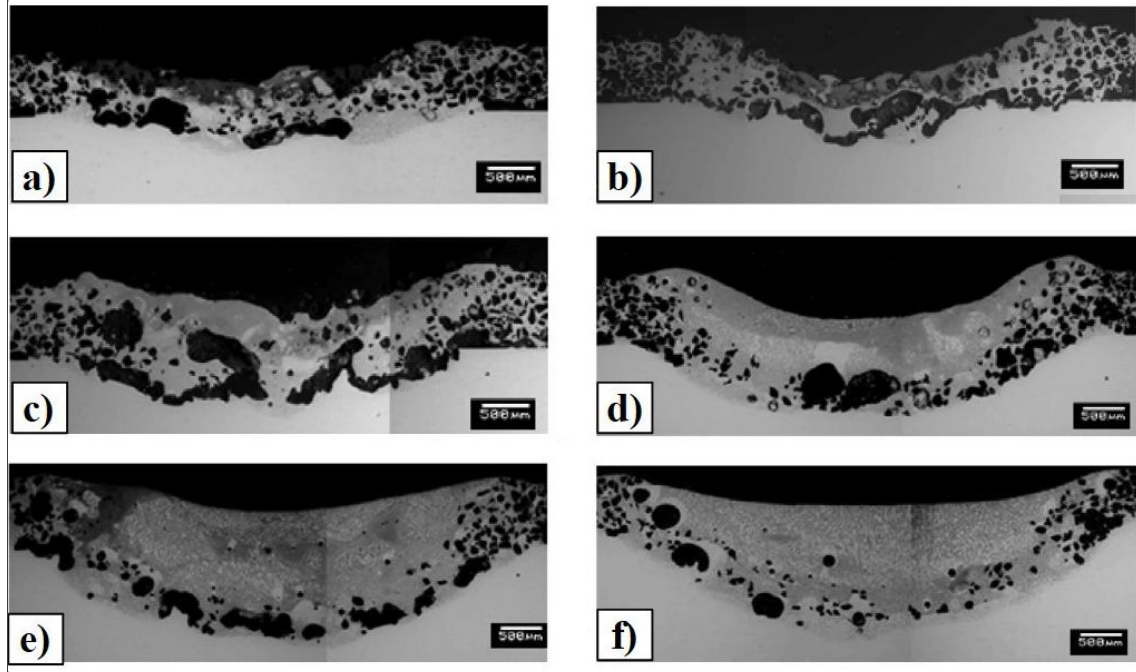
A qualidade do revestimento pode ser afetada pelas características do reforço, que geralmente são distintas do material base. Davoren [70] produziu MMC a partir de carboneto de tungstênio, Co e Ni (Monel) por uma técnica que utiliza feixe a laser como fonte de calor (LENS®). Os autores tentaram diminuir a porosidade criada pelo processo e para isso, aumentaram o diâmetro do feixe do laser, de modo a aumentar a fusão das partículas de reforço, devido a pobre fundibilidade do material. Os resultados apontaram diminuição na porosidade, mas observou-se a formação de microtrincas nas colônias de reforço no MMC. Tal estratégia apresenta problemas, pois além de ser custosa financeiramente, devido ao uso de elementos caros, a qualidade da camada é

comprometida. Portanto, mesmo aumentando a dureza superficial e, conseqüentemente, a resistência ao desgaste das camadas, a integridade de MMCs pode ser afetada. Algumas causas são apresentadas na próxima seção.

### **3.6 Condições que influenciam a qualidade de MMCs.**

Aumentar a fração em volume do reforço em um MMC visando melhora em propriedades como resistência ao desgaste, implica perda da qualidade do material, devido à necessidade do uso de maiores energias a partir da fonte de calor para a fusão de materiais distintos. O uso de mais energia aumenta a taxa de diluição durante o processo, fato que reduz os efeitos desejados de resistência ao desgaste da superfície, obtidos pelo uso do reforço na camada. Tijo e Masanta [71] produziram camadas de Ti e  $B_4C$  como reforço em um substrato da liga Ti-6Al-4V por TIG *cladding*, com o objetivo de estudar os efeitos da proporção Ti/ $B_4C$  nas propriedades da superfície. Os autores constataram que mesmo aumentando a corrente de energia de 50 para 80 A (amperes), as camadas com razão 5Ti/ $B_4C$  apresentaram alto grau de porosidade, de modo que se elevou conforme a proporção de cerâmica foi aumentada para 3Ti/2 $B_4C$ , mesmo para uma corrente máxima de 100 A. Além do aumento da porosidade, houve o aparecimento de regiões com fusão incompleta do reforço (*lack of fusion*) e falta de fusão na interface substrato/camada, comprometendo a camada e, conseqüentemente, a resistência ao desgaste dessa superfície, Figura 11.

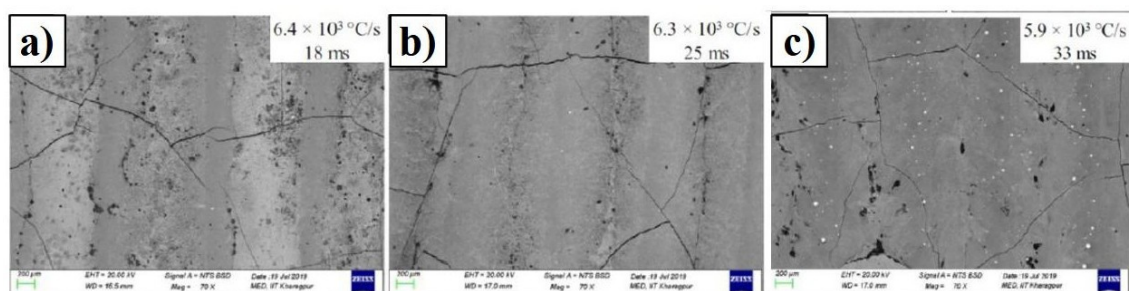
Figura 11: Imagens de MEV da seção transversal do revestimento TiC-TiB<sub>2</sub> de proporção 3Ti/2B<sub>4</sub>C e correntes de processamento de (a) 50 A, (b) 60 A, (c) 70 A, (d) 80 A, (e) 90 A e (f) 100 A.



Fonte: [71]

Alguns estudos já foram conduzidos para tentar diminuir defeitos gerados na fabricação de MMCs com reforço cerâmico. Neste caso, a produção de camadas de carbonetos *ex-situ* usando substratos que contém em sua composição elementos ligantes autofundentes ou pós contendo os mesmos. Choudhary et al. [72] produziram camadas de MMC constituídos pela adição da liga NiCrSiBC como ligante e de WC como reforço na superfície de um Inconel 718 por *laser cladding*. Tentou-se determinar as melhores condições de processamento, tais como calor de entrada, taxa de resfriamento, tempo de atividade da poça de fusão e os picos de temperatura, nos quais foram correlacionados com a qualidade do revestimento. Os resultados apontaram a presença de trincas em todas as situações independentemente dos parâmetros e taxas de resfriamento utilizados, Figura 12.

Figura 12 - Imagens de BSE mostrando as fissuras superficiais (a) 900 W, 3000 mm/min, (b) 600 W, 2000 mm/min e (c) 300 W, 1000 mm/min.



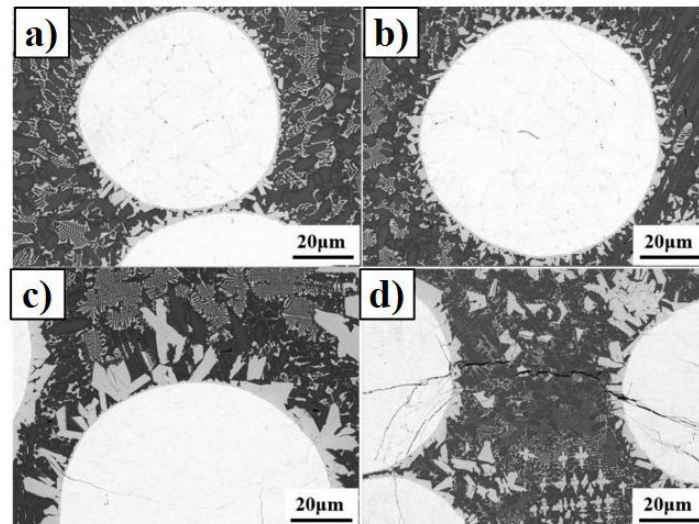
Fonte: [72]

As causas surgem devido à incompatibilidade física e química entre reforço e matriz, Uday et al. [12] citam os trabalhos de Park (2002) e de Wiese (2001), nos quais os autores afirmam que as diferenças no coeficiente de expansão térmica (CET) e das características na interface de ligação, são duas importantes condições causadoras de problemas na união de materiais distintos, como o metal e a cerâmica, pois tensões térmicas causadas pelas diferenças no CET surgem durante o resfriamento dos materiais que foram unidos, dando origem a trincas logo após o processamento [12].

As tensões residuais térmicas devido a união metal/cerâmica podem ser classificadas em três classes de acordo com o mecanismo de indução, sendo elas i) tensões térmicas causadas por mudanças volumétricas (expansão ou contração) associadas com transformações de fase, ii) tensões térmicas causadas pela incompatibilidade de CETs e iii) tensões térmicas causadas por gradientes de temperaturas que resultam em taxas térmicas diferenciais no material, conduzindo à rachaduras na estrutura. Condições como essas aceleram a degradação dos revestimentos, assim todas as situações apresentadas são os principais motivos de falhas em camadas de MMC, devido a delaminações em serviço ou fissuras catastróficas durante processo de fabricação [12]. Peng et al. [73] adicionaram WC nas proporções de 10, 20, 40, 60 e 70% como reforço em uma matriz de uma liga de alta entropia formada por FeCoCrNi como material de ligação na produção de camadas de MMC, os pesquisadores observaram a formação de colônias de WC na matriz de ligação e a medida que mais reforço foi adicionado (20 e 40%) novos precipitados com estrutura do tipo espinha de peixe (*fishbone*) eram formados envolta dessas colônias. O teor de WC foi aumentado para 70%, a camada apresentou também a formação de trincas entre as regiões de WC e a matriz compósita, resultado da diminuição significativa de ligante e as

diferenças no CET dos materiais, devido à incompatibilidade entre matriz e reforço Figura 13.

Figura 13 - Revestimentos de FeCoCrNi/WC com diferentes frações de WC: (a) 0%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 40%.



Fonte: [73]

O alto custo econômico de ligantes com características autofundentes, aplicados visando a diminuição na incompatibilidade física e química entre matriz/reforço, por vezes torna inviável o desenvolvimento em escala industrial de camadas protetivas para componentes de engenharia, considerando a relação custo/benefício. Assim, para superar esses problemas a formação *in-situ* surge como excelente alternativa para a produção de camadas protetoras de superfícies metálicas, essa estratégia é apresentada na próxima seção.

### **3.7 A produção *in-situ* de MMCs sobre substratos metálicos.**

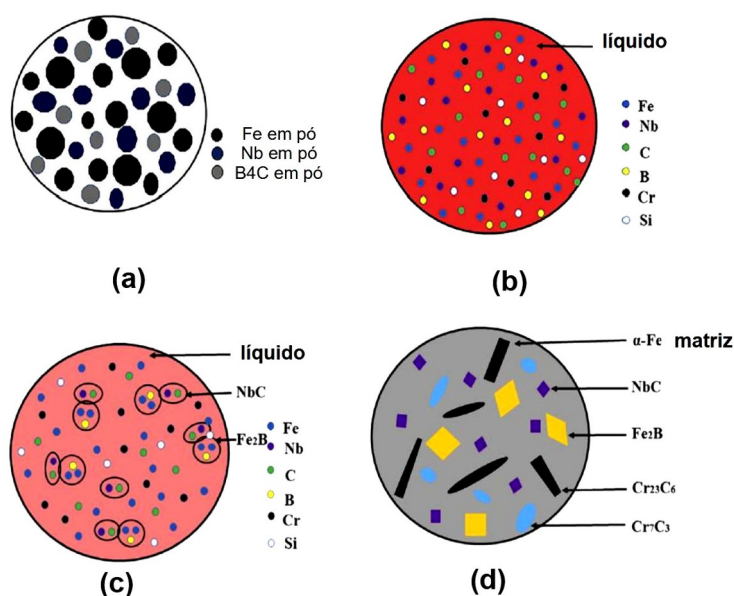
A produção *in-situ* apresenta vantagens em relação a produção *ex-situ*, tais como estabilidade termodinâmica, excelente ligação na interface partícula/matriz, bem como alta distribuição e refinamento das partículas na matriz. Essas vantagens decorrem do modo *in-situ* de formação, pois as camadas são sintetizadas diretamente na matriz metálica por reações químicas exotérmicas entre elementos ou entre elementos e

compostos [22]. As reações *in-situ* podem ser classificadas em sólido-sólido, sólido-líquido, líquido-líquido, sólido-gás e líquido-gás, existindo diferentes técnicas e suas variações para a fabricação de MMCs. Tais técnicas como *self-propagating high temperature synthesis* (SHS), *exothermic dispersion* e *combustion synthesis* podem não ser claras devido algumas similaridades com a metalurgia do pó que é uma rota *ex-situ*, sendo essa ambiguidade decorrente da utilização de reagentes na forma em pó. A diferença em relação a metalurgia do pó é que tais processos envolvem grandes volumes de fase líquida e ausência de controle isotérmico devido as reações de autopropagação/combustão. Algumas variações podem combinar o uso de SHS, *exothermic dispersion* ou *combustion synthesis* para obtenção *in-situ* de pós para posteriormente serem usados na metalurgia do pó [74].

As etapas de formação *in-situ* de camadas constituídas de carbonetos e boretos em uma matriz de aço são apresentadas na Figura 14. Wang et al.[75] utilizaram *laser cladding*, os resultados obtidos apresentaram aumento na dureza da superfície e melhora na resistência ao desgaste. Inicialmente, foi depositada uma lama de compostos reativos entre si na superfície do substrato. Após passagem da fonte de calor, compostos como carbonetos e boretos foram formados diretamente na superfície do substrato.



Figura 14 - Esquema para formação in-situ: (a) Fe, Nb e B<sub>4</sub>C, (b) metal líquido, (c) formação de NbC e Fe<sub>2</sub>B no metal líquido e pelo resfriamento e (d) matriz solidificada com os compostos formados.



Fonte: [75]

A energia de Gibbs ( $G$ ) desempenha papel fundamental nas reações químicas, uma vez que mostra se os processos químicos são termodinamicamente favoráveis [76]. Outro caso, envolve a energia livre de Gibbs de formação ( $\Delta G^\circ$ ), que indica se uma substância ou composto podem ser formados a partir dos seus reagentes puros. Neste caso, sendo calculado a partir da subtração entre as energias livre de Gibbs de formação dos produtos e dos reagentes [76, 77,78].

### 3.8 Método Calphad para determinação de propriedades termodinâmicas

O método CALPHAD (*Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*) é uma abordagem termodinâmica utilizada para modelar e prever o comportamento termodinâmico de sistemas de materiais multicomponentes [79,80]. Esse método integra dados experimentais, como diagramas de fases e propriedades termodinâmicas, com modelos matemáticos para descrever o equilíbrio de fases em diferentes condições de temperatura, pressão e composição. Tal método envolve a criação de modelos matemáticos que descrevem as energias livres de Gibbs das

diferentes fases presentes em um sistema, levando em consideração a composição química, a temperatura e a pressão. Neste método a tarefa é minimizar a energia livre global [79, 80].

Muitos softwares disponíveis trabalham dentro do método Calphad, sendo em sua maioria comerciais, tais como ThermoCalc®, JMatPro®, Pandat® e tantos outros. Adicionalmente, estão disponíveis softwares livres ou de código aberto como OpenCalphad e Pycalphad que podem ser utilizados em estudos de ligas multicomponentes.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Metas

- a) Produção de camadas livres de defeitos decorrentes de ciclos térmicos e a incompatibilidade física e química entre os materiais usados. Para tanto, foram adotados os seguintes procedimentos:
  - Uso de pré-aquecimento para impedir a formação de trincas a frio, devido aos processos de solidificação;
  - Aplicação de uma buffer-layer produzida in-situ para prevenir defeitos de rechupes e porosidade, devido à incompatibilidade entre o metal fundido e os pós adicionados, para formação das camadas de MMC;
  - Produção de uma camada final para remoção de defeitos de balling e para o aumento da resistência ao desgaste, decorrentes das primeiras modificações das superfícies dos substratos.
  
- b) Uso de tratamentos de TTPS após modificação das superfícies para o melhoramento das propriedades tribológicas das camadas, sendo adotados os seguintes procedimentos:
  - Prevenção de possíveis efeitos negativos decorrentes da zona termicamente afetada;
  - Verificação dos microconstituintes formados nas camadas, zona parcialmente fundida e zona termicamente afetada pelo uso de tratamentos de TTPS;

-Determinação da influência dos tratamentos de TTPS em propriedades como microdureza e resistência ao desgaste das camadas;

c) Estudo da formação in-situ de carbonetos e compostos intermetálicos nas camadas de MMC produzidos sobre os ferros fundidos nodulares. Foram adotados os seguintes procedimentos:

-Verificação dos tipos de carbonetos e compostos intermetálicos formados nas camadas de MMC pela metodologia utilizada;

-Avaliação das energias de formação dos carbonetos e compostos intermetálicos presentes nas camadas de MMC;

-Descrição e indicação das etapas nas quais os carbonetos e compostos intermetálicos foram formados com a presente metodologia;

d) Estudo tribológico das camadas de MMC produzidas. Adotou-se os seguintes procedimentos:

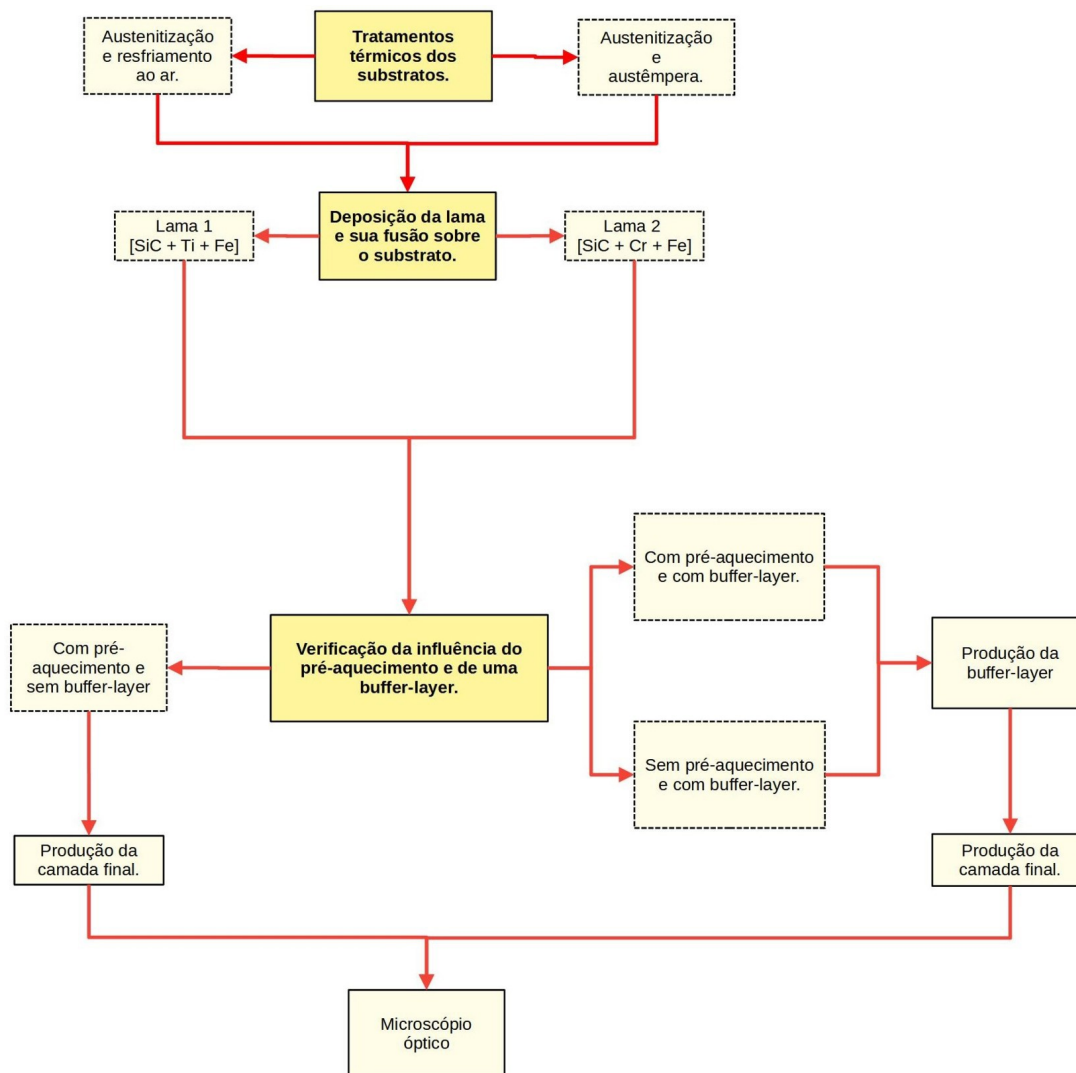
-Avaliação da resistência ao desgaste com e sem o uso de lama abrasiva;

-Caracterização dos mecanismos de desgaste, suas ocorrências e influências.

#### **4.2 Fluxograma das etapas para a produção das camadas**

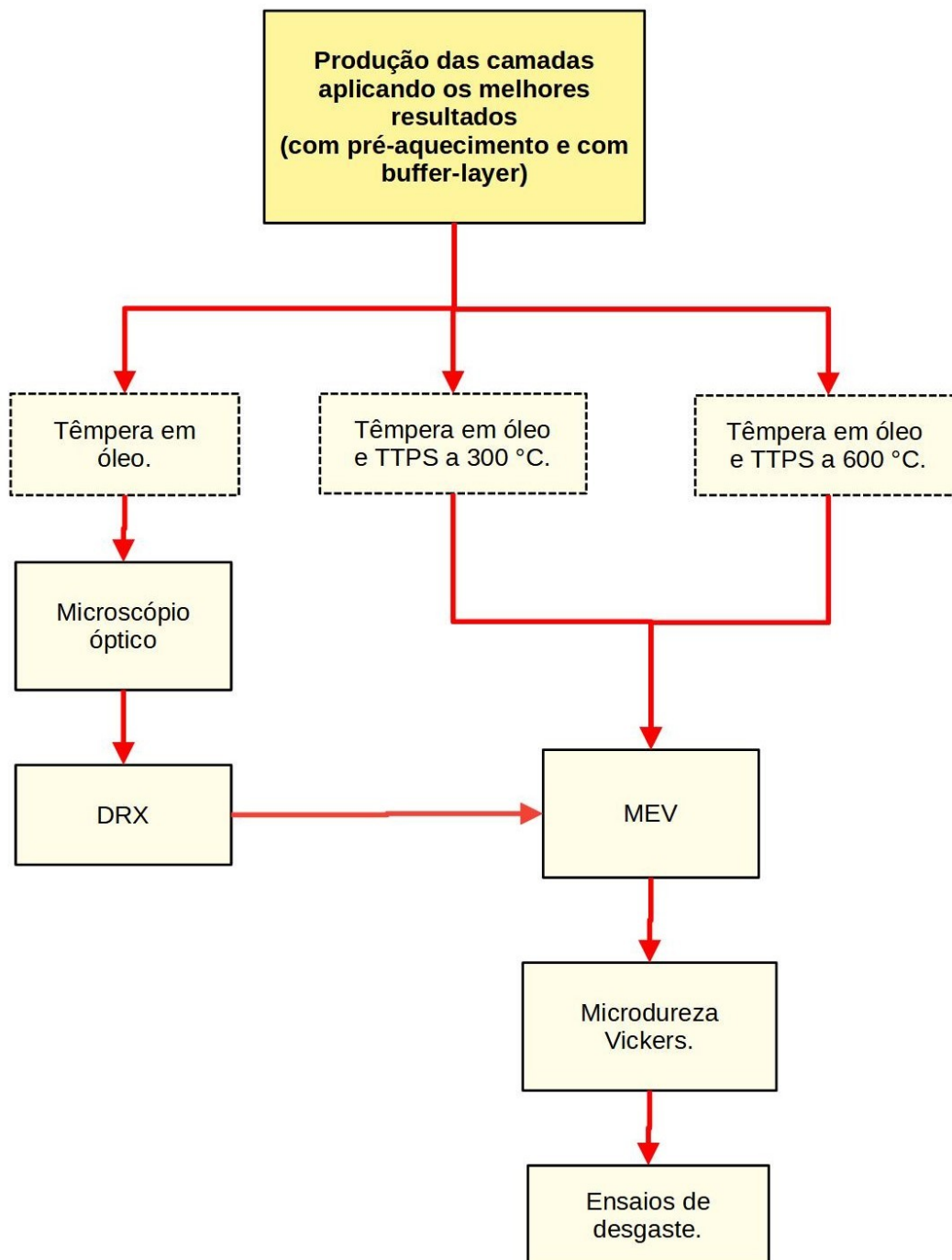
Os fluxogramas das Figuras 15 e 16 contêm as etapas realizadas neste trabalho para a produção das camadas e as avaliações nas quais os materiais foram submetidos. O termo “*buffer-layer*” será usado para referenciar uma camada inicial de ligação e o termo “camada final” para uma última camada produzida. A produção foi dividida em dois estágios: i) verificação da influência do pré-aquecimento e da *buffer-layer* produzida *in-situ* na prevenção de defeitos, bem como na formação da camada final e ii) produção das camadas finais aplicando os melhores resultados. Desse modo, os fluxogramas contendo a primeira e a segunda etapas, sendo apresentadas nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

Figura 15 - Fluxograma contendo a descrição do primeiro estágio .



Fonte: Próprio autor.

Figura 16 - Fluxograma contendo a descrição do segundo estágio.



Fonte: Próprio autor.

#### 4.2.1 Tratamentos térmicos iniciais

Foram utilizadas amostras de ferro fundido nodular [Grade 65-45-12, classificação ASTM A536-84(2019)e1] com dimensões de 30 x 20 x 5 mm (fornecido pela Balcan

Implementos Agrícolas, Matão, SP, Brasil). A composição química do material foi determinada por espectrometria de emissão óptica (*Spectro Analytical Instruments*, modelo *Spectrolab*). Tais amostras foram submetidas a dois tipos de tratamentos térmicos: austenitização à 900 °C por 2 h (os corpos de prova foram colocados em cadinhos metálicos contendo carvão vegetal) seguida de resfriamento ao ar, para a obtenção de uma matriz perlítica ou austenitização à 900 °C por 2 h (os corpos de prova foram colocados em cadinhos metálicos contendo carvão vegetal) seguida de austêmpera à 400 °C por 1 h em banho de sal fundido, visando a produção de uma matriz ausferrítica. Posteriormente, as amostras foram preparadas em lixas de SiC a partir de #80 até #1200 *grade* e lavadas em água destilada. Para a avaliação micrográfica, amostras foram submetidas a preparação metalográfica convencional e atacadas com o reagente Nital 2%, sendo utilizado o microscópio óptico (Carl Zeiss AxioTech 100HD) para a documentação metalográfica.

#### **4.2.2 Determinação da temperatura de pré-aquecimento dos corpos de prova**

Pré-aquecimentos dos corpos de prova foram realizados para prevenir a formação de trincas. Para isso, foi utilizada a equação 3 para o cálculo de CE, sendo obtido o valor 4,368 para o ferro fundido nodular usado neste trabalho. CE foi correlacionado com a temperatura de pré-aquecimento sugerida pelo guia ANSI/AWS D11.2-89 (R2006) [42], sendo tal temperatura mínima de 230 °C para prevenção de trincas. Adicionalmente, baseado em dados da literatura quanto a soldagem de ferros fundidos nodulares [43,44,45], determinou-se a temperatura de pré-aquecimento em 300 °C como padrão neste trabalho. Todos os pré-aquecimentos foram realizados por 1 hora e os corpos de prova foram colocados em cadinhos metálicos contendo carvão vegetal.

#### **4.2.3 Configuração do equipamento de produção**

Utilizou-se uma tocha TIG conectada a uma estação de solda multiprocessos (MMP 220 Vonder), varetas com diâmetro de 2,6 mm e argônio como gás de proteção ( $\approx 12$  l/min). O processo foi realizado manualmente com aplicação de correntes de 80, 100 e 120 A, bem como velocidade média de movimentação da tocha de até  $\approx 10$  mm/s. A escolha de 120 A baseou-se em dados da literatura e aos bons resultados observados na produção de cordões de solda neste trabalho, apresentando ótima penetração e largura

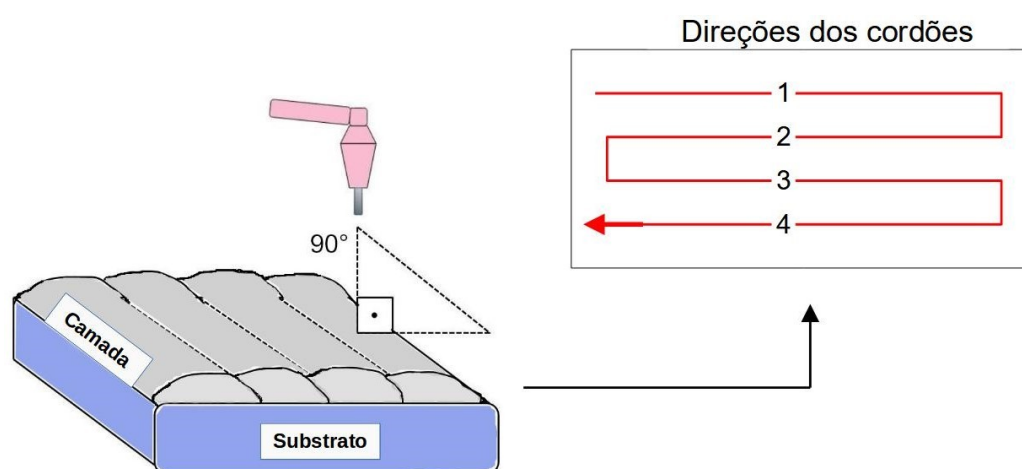
nos substratos, além de substancial fundibilidade dos mesmos, importantes na produção de camadas. Por tal motivo, toda a produção das camadas no presente trabalho, foram realizadas com o uso de 120 A de corrente.

#### 4.2.4 Direção e sequência dos cordões na formação das camadas

Para a formação das camadas, foram feitos 4 cordões de solda paralelos e com  $\approx 50\%$  de sobreposição entre eles, sendo padronizado para qualquer tipo de camada produzida neste trabalho. A vareta da tocha TIG foi mantida a 5 mm de distância em relação a superfície do substrato.

Na Figura 17 são apresentadas as direções e sequências de produção dos cordões e o posicionamento da tocha TIG em relação ao substrato.

Figura 17 - Direção e sequência de deposição dos cordões de solda.



Fonte: Próprio autor

#### 4.2.5 Produção das lamas e suas deposições.

Os pós usados na produção das lamas foram SiC em pó ( $104 \mu\text{m}$ )(fornecido pela Micro Service Indústria Química Ltda, Diadema, SP, Brasil) e os ferroligas 25%Ti-Fe ( $55 \mu\text{m}$ ) e 77%Cr-Fe ( $55 \mu\text{m}$ )(fornecidos pela Fundação Eldorado Ltda, Joinville, SC, Brasil).

Inicialmente, foram trabalhadas três variações nas composições das lamas (lamas 1, 2 e 3), sendo as mesmas apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Formulações das lamas

<b>Lama 1</b>					
<b>[SiC + Fe-Ti]</b>			<b>[SiC + Fe-Cr]</b>		
Mistura em pó	Buffer layer	Camada final	Mistura em pó	Buffer layer	Camada final
SiC	30%p	25%p	SiC	55%p	50%p
+	+	+	+	+	+
Fe-Ti	70%p	75%p	Fe-Cr	45%p	50%p
<b>Lama 2</b>					
<b>[SiC + Fe-Ti]</b>			<b>[SiC + Fe-Cr]</b>		
Mistura em pó	Buffer layer	Camada final	Mistura em pó	Buffer layer	Camada final
SiC	15%p	35%p	SiC	35%p	55%p
+	+	+	+	+	+
Fe-Ti	85%p	65%p	Fe-Cr	65%p	45%p
<b>Lama 3</b>					
<b>[SiC + Fe-Ti]</b>			<b>[SiC + Fe-Cr]</b>		
Mistura em pó	Buffer layer	Camada final	Mistura em pó	Buffer layer	Camada final
SiC	5%p	50%p	SiC	15%p	75%p
+	+	+	+	+	+
Fe-Ti	95%p	50%p	Fe-Cr	85%p	25%p

Fonte: Próprio autor.

As composições escolhidas foram da lama do tipo 3 (lama 3) para produção das *buffer-layers* e as camadas finais. Tais escolhas basearam-se em resultados preliminares obtidos a partir das propriedades de dureza e de resistência ao desgaste das camadas produzidas, bem como do OpenCalphad.

Cada uma das misturas em pó foram dispersas separadamente em soluções contendo 5% de álcool polivinílico (PVA)(Neon Comercial, Suzano, SP, Brasil) em água destilada. Antes da deposição da lama, todas as amostras foram preparadas em lixas de SiC a partir de #80 *grade* e lavadas em água destilada.



Em todos os casos, as amostras contendo lama depositada foram secas ao ar, depois protegidas por folhas de alumínio para proteção e colocadas em cadinhos metálicos contendo carvão vegetal para posteriores pré-aquecimentos.

#### **4.2.6 Verificação da influência do pré-aquecimento e uma *buffer-layer* na prevenção de defeitos e otimização da ligação da camada final.**

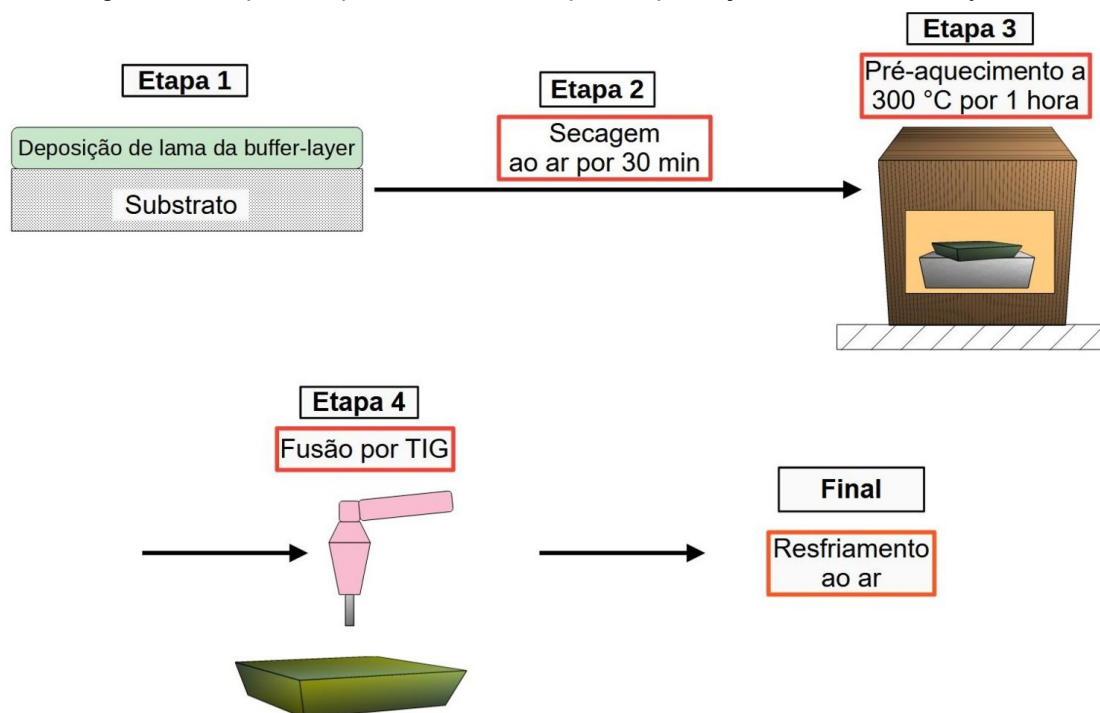
Verificou-se os efeitos do pré-aquecimento (e sua ausência) na prevenção de trincas nas camadas produzidas. Adicionalmente, verificou-se a influência de uma *buffer-layer* (e sua ausência) na otimização da ligação entre a camada final e o substrato, bem como defeitos de rechupe e porosidade.

Neste processo, após a formação das camadas finais, todas as amostras foram resfriadas em óleo e avaliadas com microscópio óptico.

#### **4.2.7 Produção da camada final aplicando pré-aquecimento e usando uma *buffer-layer***

Concluída a verificação da influência da aplicação do pré-aquecimento e o uso de uma *buffer-layer*, novos corpos de prova foram preparados. A partir desses corpos de prova, outras amostras contendo *buffer-layer* e a camada final foram produzidas.

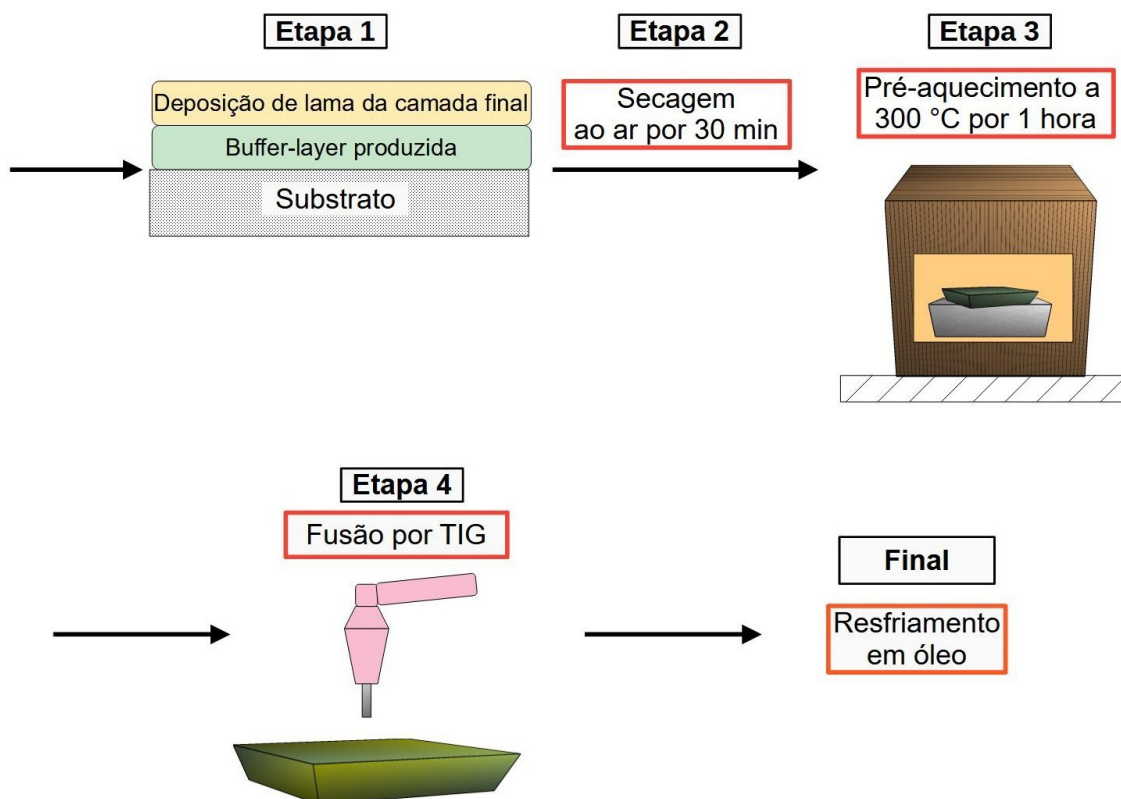
A produção da *buffer-layer* seguiu os passos apresentados na Figura 18.

Figura 18: Esquema apresentando as etapas da produção de uma *buffer-layer*

Fonte: Próprio autor.

Após produção da *buffer-layer*, depositou-se a camada final sobre a mesma, como indicado na Figura 19.

Figura 19 - Esquema apresentando as etapas na produção da camada final.



Fonte: Próprio autor.

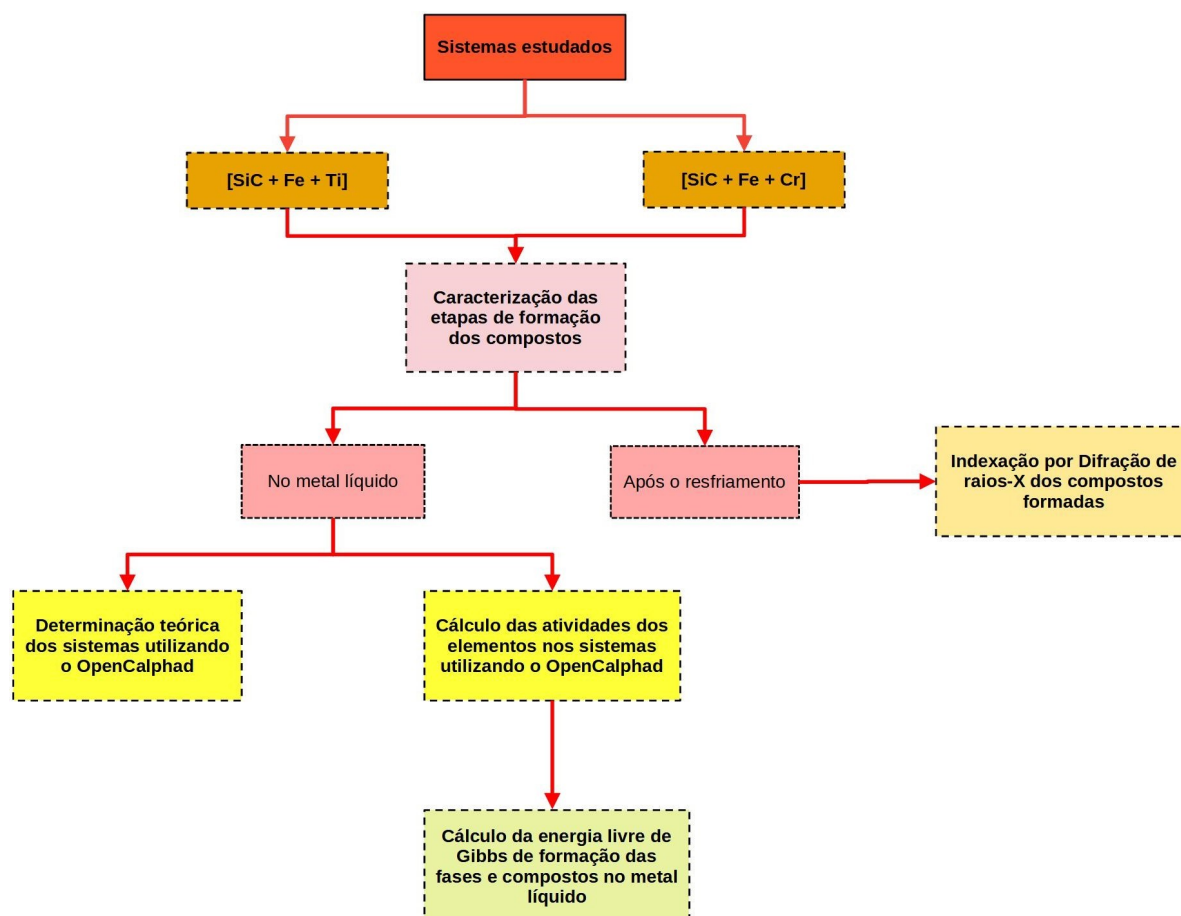
Adicionalmente, verificou-se os efeitos dos tratamentos de TTPS nas camadas, bem como nas zonas parcialmente fundidas e termicamente afetadas das amostras. Para isso, foram divididos três grupos de amostras, sendo: i) apenas temperadas em óleo, ii) temperadas em óleo e tratadas por TTPS a 300 °C e iii) temperadas em óleo e tratadas por TTPS a 600 °C.

Nos tratamentos de TTPS, todas as amostras foram protegidas em cadinhos contendo carvão vegetal. Tais tratamentos foram conduzidos em forno elétrico por 2 horas, imediatamente após têmpera em óleo.

#### 4.3 Estudo das etapas de formação in-situ dos compostos nas camadas.

As etapas de formação in-situ de compostos nas camadas utilizando TIG *surface alloying*, foram avaliadas, sendo apresentadas no fluxograma da Figura 20, as etapas das avaliações.

Figura 20 - Fluxograma contendo a descrição sobre os estudos das formações in-situ dos compostos nas camadas.



Fonte: Próprio autor.

As escolhas das composições dos sistemas foram baseadas em dados da literatura sobre metais de transição que são fortes formadores de carbonetos, tais como Ti e Cr, além de serem metais autofundentes que otimizam a ligação de camadas posteriores, minimizando a incompatibilidade entre os reagentes. A escolha de SiC deve-se ao fato de que em contato com o ferro líquido, esse carboneto começa a apresentar alta dissolução no líquido, bem como seu baixo custo relativo. Desse modo, favorecendo a formação de carbonetos e silicetos de alta dureza e resistência ao desgaste, comprovadas nos resultados obtidos.

### 4.3.1 Sistemas estudados

A definição dos sistemas estudados neste trabalho basearam-se nas combinações dos ferros fundidos nodulares (essencialmente Fe, C e Si) e das lamelas depositadas [SiC + Fe-Ti] ou [SiC + Fe-Cr], para as formações das camadas. Tais combinações resultaram nos sistemas finais contendo Fe, C, Si e Ti ou Fe, C, Si e Cr.

As frações molares ( $x_i$ ) dos elementos nos sistemas finais foram calculadas considerando a composição química dos ferros fundidos nodulares e de cada lama, desse modo somaram-se os teores dos elementos e definiram-se as composições teóricas finais dos sistemas, sendo as mesmas apresentadas como frações molares na Tabela 2.

Tabela 2: Frações molares dos elementos em cada sistema.

<b>Sistema</b>		<b>Sistema</b>	
<b>Fe – C – Si – Ti</b>		<b>Fe – C – Si – Cr</b>	
<b>Elemento</b>	<b><math>x_i</math></b>	<b>Elemento</b>	<b><math>x_i</math></b>
Fe	0,58	Fe	0,33
C	0,24	C	0,37
Si	0,09	Si	0,15
Ti	0,09	Cr	0,15

Fonte: Próprio autor.

A partir das composições definidas na Tabela 2, utilizaremos 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti ou 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr para referenciar os sistemas no presente trabalho. As composições químicas dos ferros fundidos nodulares, foram determinadas por espectrometria de emissão óptica, sendo apresentados na seção dos resultados.

Não foram considerados os elementos Cu, Mg e Mn, pois seus teores são substancialmente inferiores. Tais elementos são adicionados aos processos de fundição dos ferros fundidos nodulares para a obtenção de grafita nodular, matrizes com grandes frações de perlita diretamente no molde e para a neutralização do enxofre.

### **4.3.2 Etapas de formação das fases e dos compostos**

As fases e os compostos formados in-situ foram avaliados em duas situações, sendo i) a partir da temperatura de fusão do ferro fundido nodular (1423 K) e ii) após o resfriamento. Tais situações foram discutidas separadamente, os detalhes são apresentados nas próximas seções.

#### **4.3.2.1 Cálculos realizados a partir da temperatura de fusão do ferro fundido nodular**

Para obtenção de dados dos sistemas a partir da temperatura de fusão de 1423 K, utilizou-se o *software* OpenCalphad versão 6.0 e seu database iron4cd para ferros fundidos [81]. Tal *software* foi aplicado na determinação das fases formadas e suas frações, bem como as energias de Gibbs (G) e os diagramas de fases dos sistemas. Ademais, foram realizados cálculos na temperatura de 2180 K, que corresponde a temperatura de fusão do Cr, uma vez que é o metal de transição de maior ponto de fusão no presente trabalho e a temperatura na qual os elementos se apresentam diluídos no metal líquido, tendo em vista que foi considerando a temperatura de pico 2773 K que o processo TIG pode atingir em ferros fundidos nodulares [82, 83].

Adicionalmente, foram calculadas as atividades dos elementos no metal líquido, para obtenção das energias de formação dos compostos formados na condição líquida, pois o sistema original constituído por Fe, C e Si proveniente do ferro fundido nodular, modifica-se quando inseridos Ti ou Cr (a partir da lama depositada) nas misturas. Nesta etapa, foi usado o *software* OpenCalphad visando a obtenção de dados sobre as atividades dos elementos para o cálculo final das energias livre de Gibbs de formação ( $\Delta G^\circ$ ) dos compostos formados nas camadas.

#### **4.3.2.2 Após o resfriamento**

Os compostos formados decorrente do resfriamento a partir do metal fundido, foram determinados por análises de difração de raios-X em uma unidade de raios-X (Rigaku Rotaflex modelo RU 200 B, Akishima, Japão) com varredura normal de 3 a 100 graus, passo de  $\Delta\theta = 0,2$  graus por segundo, ânodo de Cu com comprimento de onda de 1,5418 Å, velocidade de 2 graus por minuto e 40 kV de tensão e 60 mA de corrente. As

indexações das fichas cristalográficas foram feitas utilizando o *software QualX2.0* e *Crystallography Open Database (COD)* [84]. As análises das distribuições químicas nas camadas, bem como de imagens das camadas, foram realizadas em um EDS junto ao microscópio eletrônico de varredura (MEV).

#### **4.4 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As análises de imagem e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Inspect F-50 FEG do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos e no equipamento Philips XL-30 FEG (Field Emission Gun) do Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

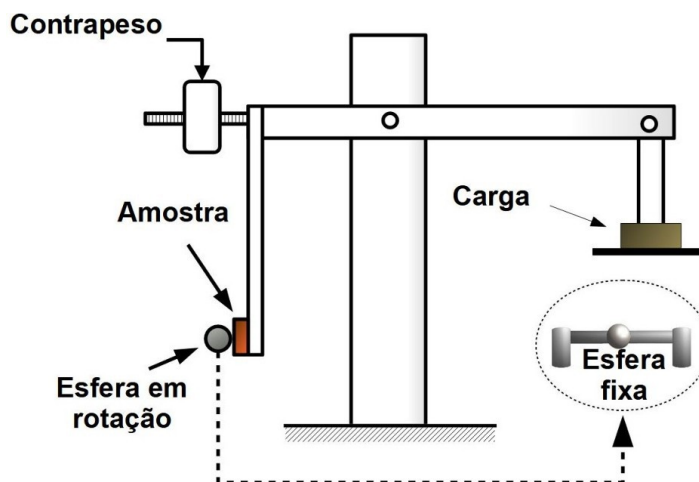
#### **4.5 Ensaios de microdureza Vickers**

Ensaios de microdureza Vickers foram realizados em uma máquina de testes de microdureza (Micromet 2100 Series Microhardness Testers, Buehler, KS, USA) para avaliar a dureza média das camadas, zona parcialmente fundida e a zona termicamente afetada. Neste caso, foram realizadas 10 indentações para o cálculo médio e do desvio padrão, bem como aplicação de cargas de 200 gf.

#### **4.6 Ensaios de desgaste para avaliação tribológica**

Realizou-se ensaios do tipo *ball-cratering* com esfera fixa em uma máquina *Calotester* (Grupo de Engenharia de Superfícies, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil). A configuração do equipamento é apresentada na Figura 21.

Figura 21: Esquema de equipamento da máquina de ensaio de desgaste do tipo *ball-cratering*.



Fonte: próprio autor

De acordo com este ensaio, o volume removido ( $V$ ) de material pode ser calculado de acordo com a equação 4, sendo  $d$  o diâmetro das calotas medidas por microscópio óptico e  $R$  correspondendo ao raio da esfera [85, 86]. Para estes ensaios foram usadas esferas temperadas de um aço AISI 52100 com diâmetro de 25.4 mm e dureza de 60 HRC.

$$V = \frac{\pi \cdot d^4}{64 \cdot R}; d \ll R \quad (4)$$

As taxas de desgaste ( $K$ ) dos materiais testados, foram obtidas de acordo com a Equação (5), onde  $V$  foi calculado pela Equação (4),  $s$  é a distância de deslizamento e  $N$  é a carga aplicada no teste [87].

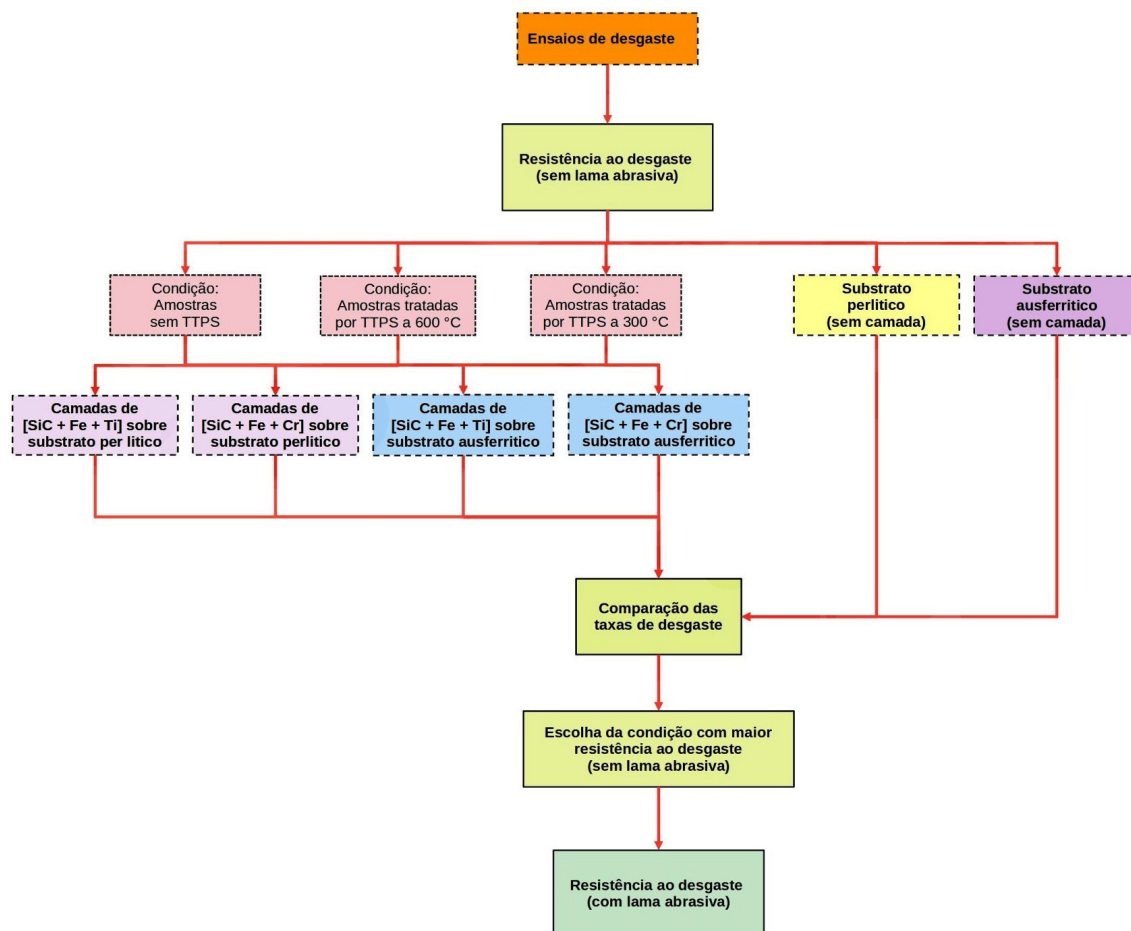


$$K = \frac{V}{s \cdot N} \quad (5)$$

Os ensaios de desgaste foram realizados em duas condições, sendo i) sem lama abrasiva e ii) com lama abrasiva (SiC + água destilada). No primeiro caso, determinou-se a resistência ao desgaste das camadas produzidas nos substratos de matriz perlítica e ausferrítica, no qual tal propriedade foi avaliada em todas as condições de tratamentos térmicos (sem TTPS e com TTPS). As camadas que apresentaram os melhores desempenhos, foram selecionadas para uma avaliação final da resistência ao desgaste com aplicação de lama abrasiva, uma vez que o uso de lama abrasiva se apresenta como uma condição mais severa de desgaste, devido a elevada dureza do carboneto de silício ( $\approx 2600$  HV) como abrasivo.

No fluxograma da Figura 22 é apresentada a sequência das etapas para tais ensaios.

Figura 22: Ensaios de desgaste para avaliações tribológicas



Fonte: próprio autor

#### 4.6.1 Ensaios de resistência ao desgaste sem lama abrasiva

Nestes ensaios, foram aplicadas cargas de 2 N, rotações de 400 rpm e distâncias de deslizamentos de 640 m. As equações 4 e 5 foram utilizadas para o cálculo das taxas de desgaste. Todos os ensaios de desgaste foram realizados em triplicata.

#### 4.6.2 Ensaios de resistência ao desgaste com lama abrasiva

Nos ensaios com lama abrasiva, utilizou-se SiC em pó (44  $\mu\text{m}$ ) como abrasivo ( $\approx 2600$  HV). Tal abrasivo foi diluído em água destilada na razão de 2/1 (abrasivo/líquido), sendo aplicado carga de 0,5 N; rotações de 100 rpm e distâncias de deslizamento de 40 metros. A partir de um frasco com vazão de 0,036 mL por gota, a lama abrasiva foi

gotejada a cada 15 segundos na área de contato entre amostra e esfera. As equações 4 e 5 foram utilizadas para o cálculo das taxas de desgaste. Todos os ensaios de desgaste foram realizados em triplicata.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análises químicas e micrográficas das amostras tratadas termicamente.

Na Tabela 3 é apresentada a composição química do ferro fundido usado, determinada por meio de espectrometria de emissão óptica.

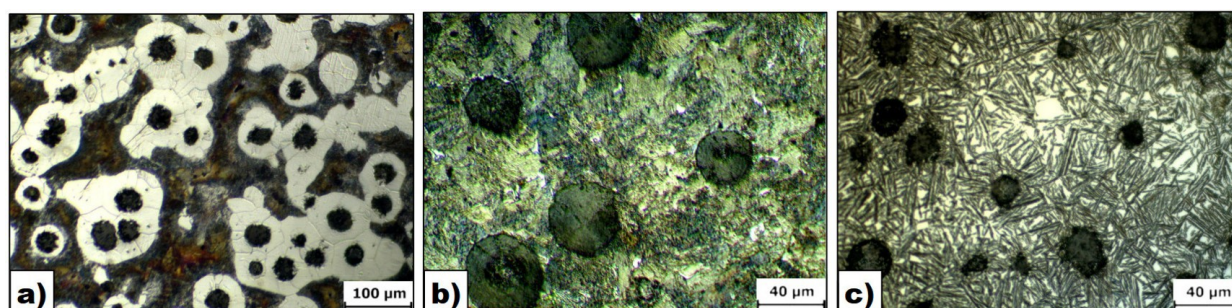
Tabela 3: Composição química do ferro fundido nodular (Grade 80-55-06)

Elemento	%p	Elemento	%p
Fe	Balanço	Mn	0,41
C	3,49	Cu	0,31
Si	2,70	Mg	0,03

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 23 apresentam-se as micrografias do material como recebido ou tratado termicamente, para a obtenção de matrizes perlítica ou ausferrítica.

Figura 23 - Ferro fundido nodular a) bruto de fusão e tratados termicamente, apresentando matriz b) perlítica e c) ausferrítica



Fonte: próprio autor

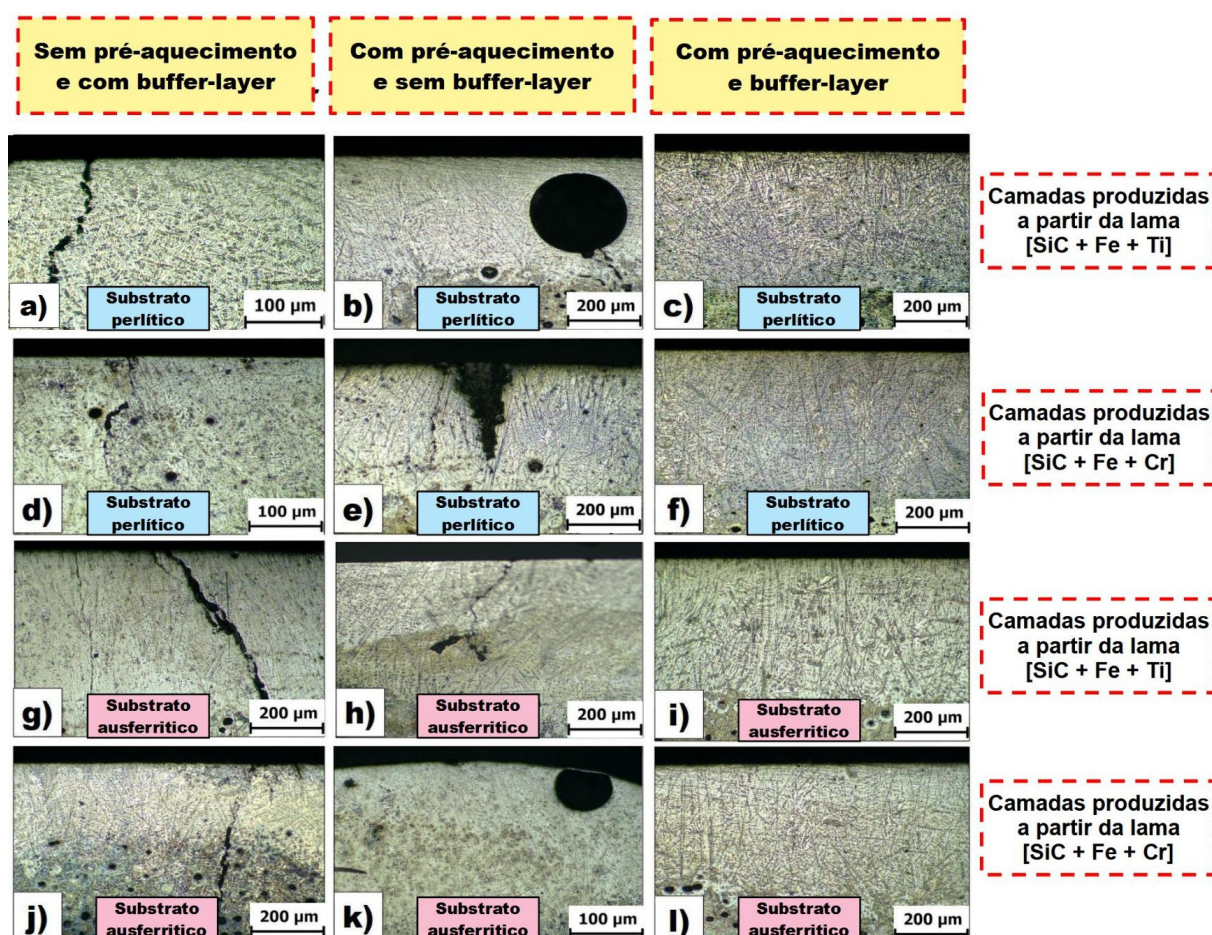
Verifica-se na Figura 23(a) uma matriz ferrítica-perlítica com a presença de nódulos de grafita, Figura 23(b) uma matriz perlítica com nódulos de grafita e Figura 23(c)

uma matriz ausferrítica com nódulos de grafita, sendo possível constatar que os tratamentos térmicos foram eficientes para obtenção das matrizes desejadas neste trabalho.

## 5.2 Avaliação da influência do pré-aquecimento e aplicação de uma *buffer-layer*.

Na Figura 24 são apresentadas as seções transversais das camadas indicando o efeito do pré aquecimento e da *buffer-layer* nas estruturas das mesmas.

Figura 24 - Verificação da influência do uso de pré-aquecimento, *buffer-layer* ou do pré-aquecimento + *buffer-layer* nas camadas.



Fonte: próprio autor.

A partir das amostras sem pré-aquecimento Figura 24(a,d,g,j)(primeira coluna a esquerda), verificou-se a presença de trincas produzidas no resfriamento, pois a nucleação dessas trincas depende de um alto gradiente térmico gerado na amostra [88].

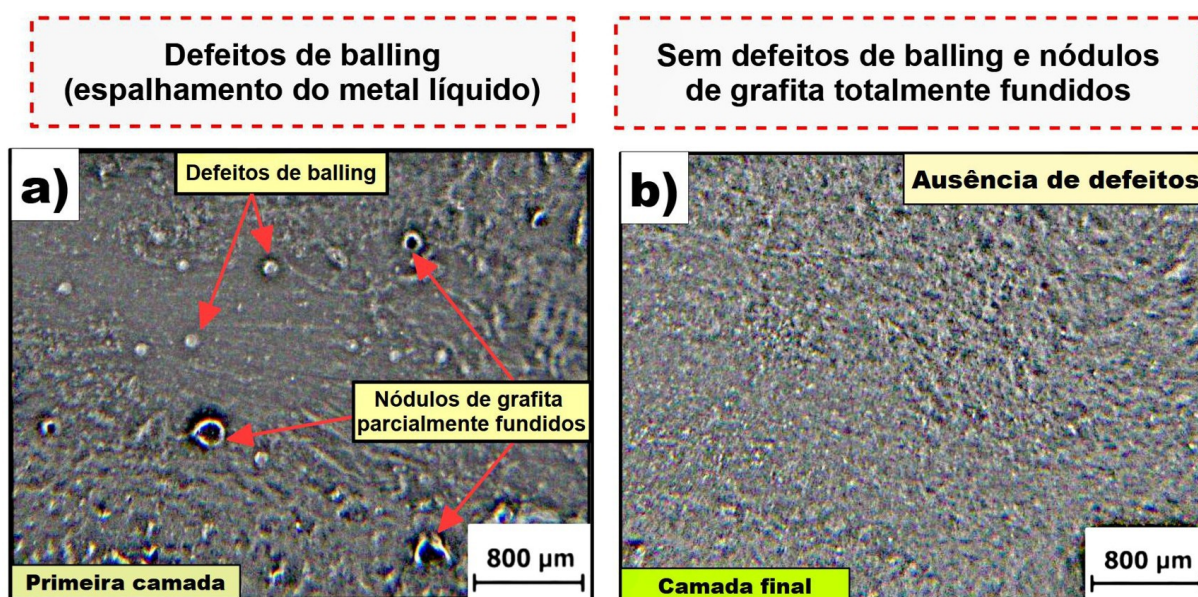
Em outra condição apresentada na Figura 24(b,e,h,k)(coluna central), em amostras pré-aquecidas e sem *buffer-layer*, ocorreu a formação de defeitos como cavidades (*shrinkage cavities*)(e), vazios internos Figura 24(h) e poros Figura 24(b,k) nas camadas. A ausência da *buffer-layer* favoreceu a formação de rechupes, bem como de trincas próximas a esses rechupes, Figura 24 (e,h), devido as tensões térmicas geradas na solidificação de materiais com diferentes CET [12]. Nesse caso, os materiais respondem diferentemente durante o aquecimento ou resfriamento, já que um expandirá ou se contrairá mais rápido do que o outro na região fundida, tendo em vista que materiais do tipo cerâmicos possuem CET muito menores do que os dos metais. Em tal situação, criam-se restrições na expansão e contração da poça de fusão, gerando tensões térmicas e, posteriormente, trincas nas camadas [89]. O uso conjunto do pré-aquecimento e da *buffer-layer* Figura 24(c,f,i,l)(primeira coluna a direita), preveniu a formação de trincas. Visto que o pré-aquecimento impediu a formação de trincas e o uso da *buffer-layer* contendo maior teor de metais de transição, reduziu as diferenças entre o CET dos materiais presentes.

As amostras com *buffer-layer* não apresentaram a formação de porosidade nas camadas, o que pode ser devido a fusão da *buffer-layer* durante a produção da camada final. Li et al. [90], afirmam que a remoção de poros durante a fusão de uma camada inicialmente produzida, ocorre devido ao completo espalhamento de material pelas forças de arraste, bem como pela atuação de forças de capilaridade. Essas forças de capilaridade, favorecem o escape das bolhas geradas pelos gases aprisionados na poça de fusão da primeira camada, uma vez que durante a solidificação, não ocorrem condições para o escape total desses gases [88,90], contribuindo para a formação de porosidades. A distribuição dos poros depende dos fluxos das correntes de convecção de Marangoni na poça de fusão, que deslocam os poros para a superfície [91].

### **5.3 Eliminação de defeitos superficiais de balling.**

O uso em conjunto de uma *buffer-layer* e uma camada final, mostrou-se eficiente na solução de defeitos de *balling* ou defeitos de respingos produzidos pelo mal espalhamento do metal líquido, como pode ser verificado nas Figura 25(a,b) a partir da lama [SiC+Ti-Fe].

Figura 25 - a) Defeito de *balling* na primeira camada produzida e b) eliminação dos defeitos



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 25(a) esse defeito se apresenta como aglomerados metálicos de forma esférica, devido a diminuição da energia de superfície do metal líquido na poça de fusão [94]. Liu e Guo [92] atribuem esse problema aos efeitos de molhabilidade (*wettability*) entre o metal líquido e a superfície sólida. A formação de bolhas e o crescimento dos aglomerados metálicos ocorre quando o material líquido na poça de fusão não é espalhado uniformemente sobre o substrato sólido. Verifica-se na Figura 25(b) que a produção de uma segunda camada foi efetiva para eliminar defeitos de *balling* provenientes da primeira modificação da superfície. Tal resultado também foi verificado nos trabalhos de Li et al [92] e Lashgari [93], que atribuem esse sucesso à fusão da primeira camada com a segunda camada depositada, pois a energia adicional fornecida favorece o completo espalhamento do metal líquido sobre a superfície do substrato.

Deste modo, não ocorreu a necessidade do uso de maiores energias de entrada, o que poderia comprometer os substratos e as camadas produzidas.

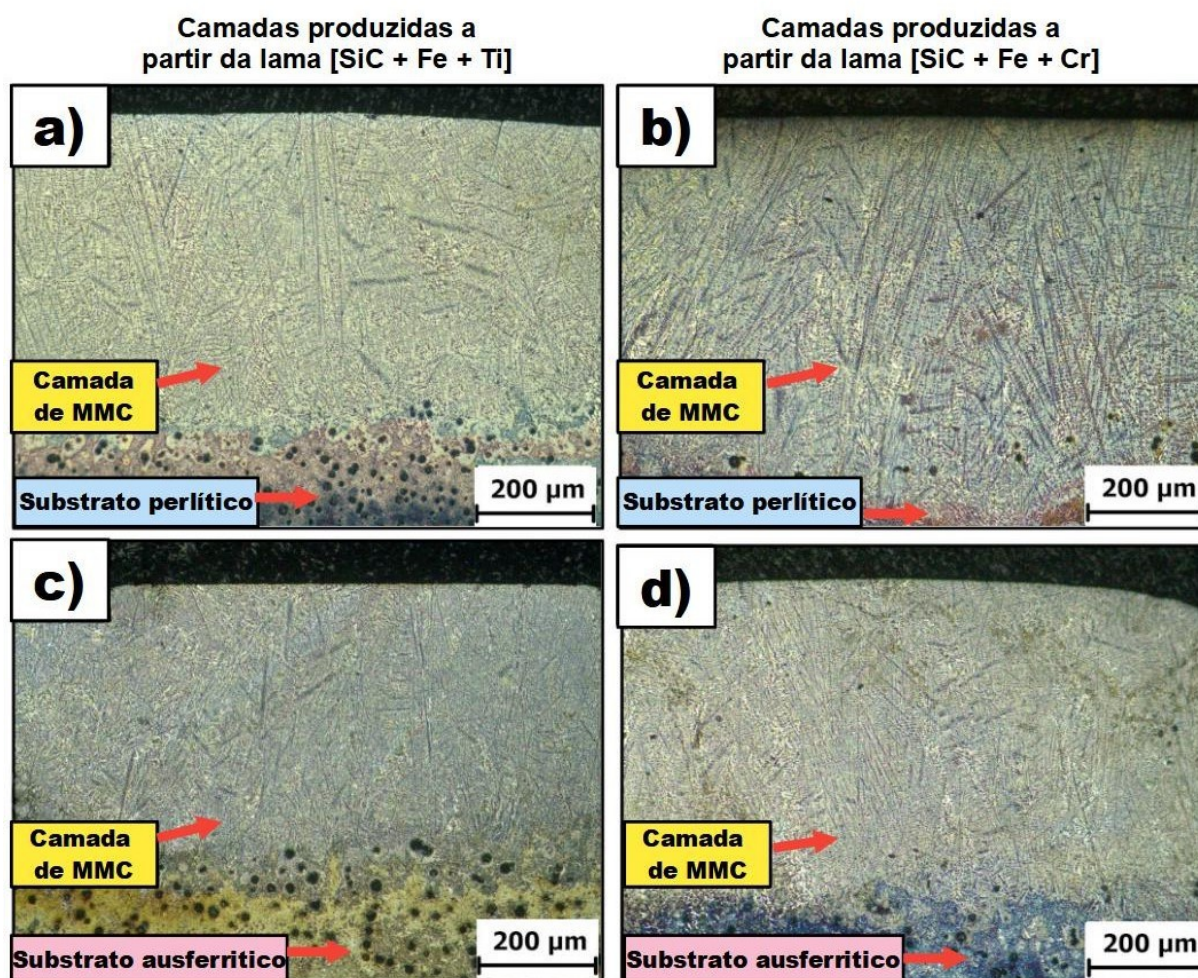
## 5.4 Caracterização metalográfica das camadas.

### 5.4.1 Camadas finais produzidas sobre as *buffer-layer*.

A Figura 26 apresenta as micrografias das camadas produzidas após fusão da segunda deposição de lama sobre a *buffer-layer*. Neste caso, não houve aplicação de TTPS após a produção da camada final.

Figura 26 - Camadas produzidas a partir das lamas a) [SiC + Fe-Ti], b) [SiC + Fe-Cr](substratos perlíticos), c) [SiC + Fe-Ti] e d) [SiC + Fe-Cr](substratos ausferríticos)

## Sem aplicação de TTPS



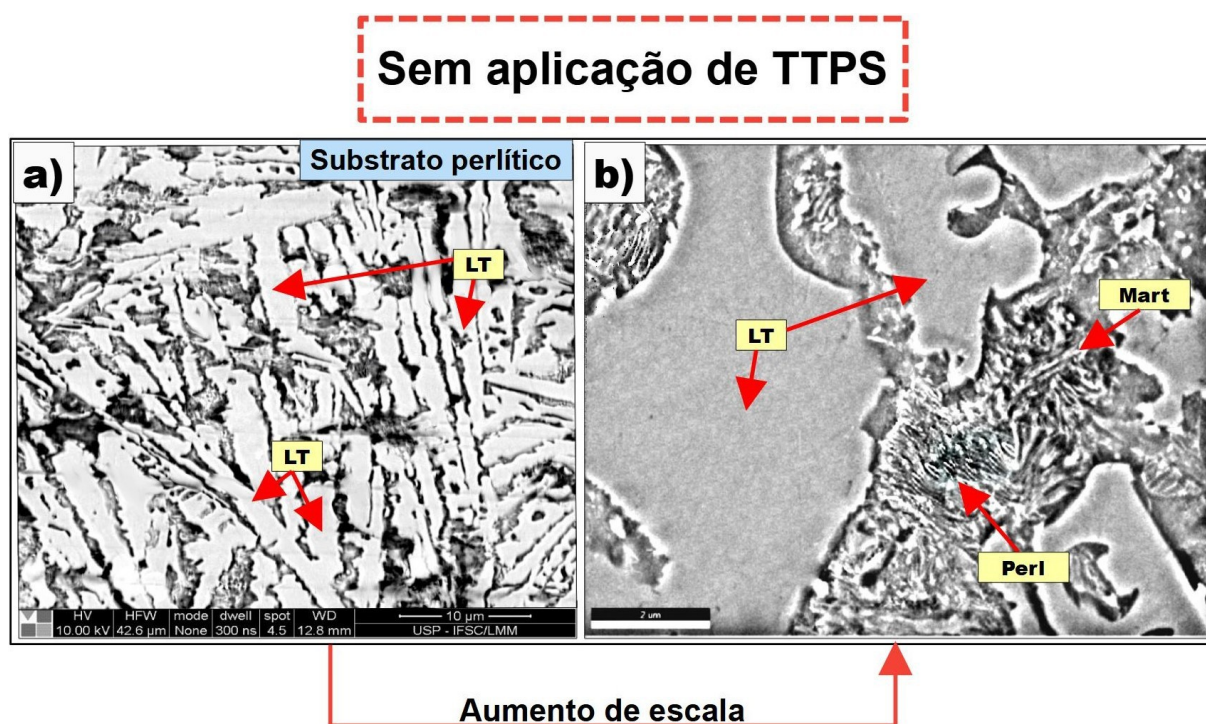
Fonte: Próprio autor.

As camadas apresentaram espessuras na faixa de 500 a 640 µm e os nódulos de grafita foram dissolvidos, o que resulta em uma melhora na resistência ao desgaste das

camadas [5]. em todos os casos, não se verificou regiões de delimitações entre cordões adjacentes ou entre a *buffer layer* e a segunda camada produzida, o que é favorável, uma vez que tais delimitações entre camadas contribuem para a formação de descontinuidades entre as mesmas, como indicado por Weng et al.[94]. ademais, não ocorreram transições abruptas, conhecidas como *sharp interface* nas interfaces camadas/substratos, o que poderia provocar delaminações [13].

Apresenta-se na Figura 27 os microconstituintes presentes em uma das camadas produzidas no substrato de matriz perlítica, sendo essa configuração presente também nas camadas produzidas em todas as outras condições.

Figura 27 - Camada de MMC produzida a partir da lama [SiC + Fe-Cr] em um substrato perlítico, apresentando a distribuição do microconstituente a) ledeburita transformada e regiões contendo frações de b) perlita e martensita. (Perl.: Perlita; Mart.: Martensita; LT: Ledeburita Transformada)



Fonte: Próprio autor.

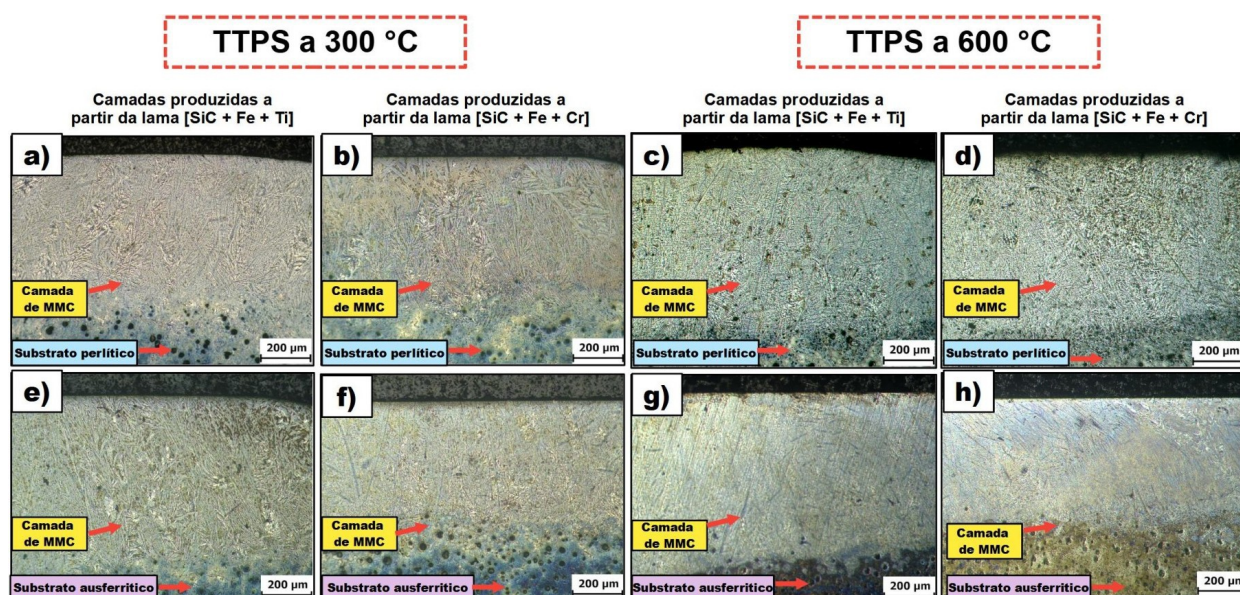
As camadas apresentaram microconstituintes tipicamente encontrados em ferros fundidos brancos, devido ao enriquecimento em carbono da poça de fusão [95,96]. Tais microconstituintes são ilhas de perlita e a ledeburita transformada, sendo a ledeburita composta por placas contendo uma distribuição de carbonetos de ferro e de titânio ou



carbonetos de ferro e de cromo, uma vez que tal distribuição dependerá da composição da lama depositada para a produção das camadas. observou-se que nas regiões entre as placas de ledeburita transformada, foram encontradas frações de perlita e martensita, sendo as mesmas refinadas devido ao rápido resfriamento [97]. A formação dessas frações de perlita deve-se ao pré-aquecimento dos corpos de prova, que diminuiu o gradiente térmico na amostra e, conseqüentemente, reduziu a taxa de resfriamento [97].

A Figura 28 apresenta as camadas produzidas com aplicação de TTPS a 300 e 600 °C, na qual as amostras foram preparadas metalograficamente e documentadas.

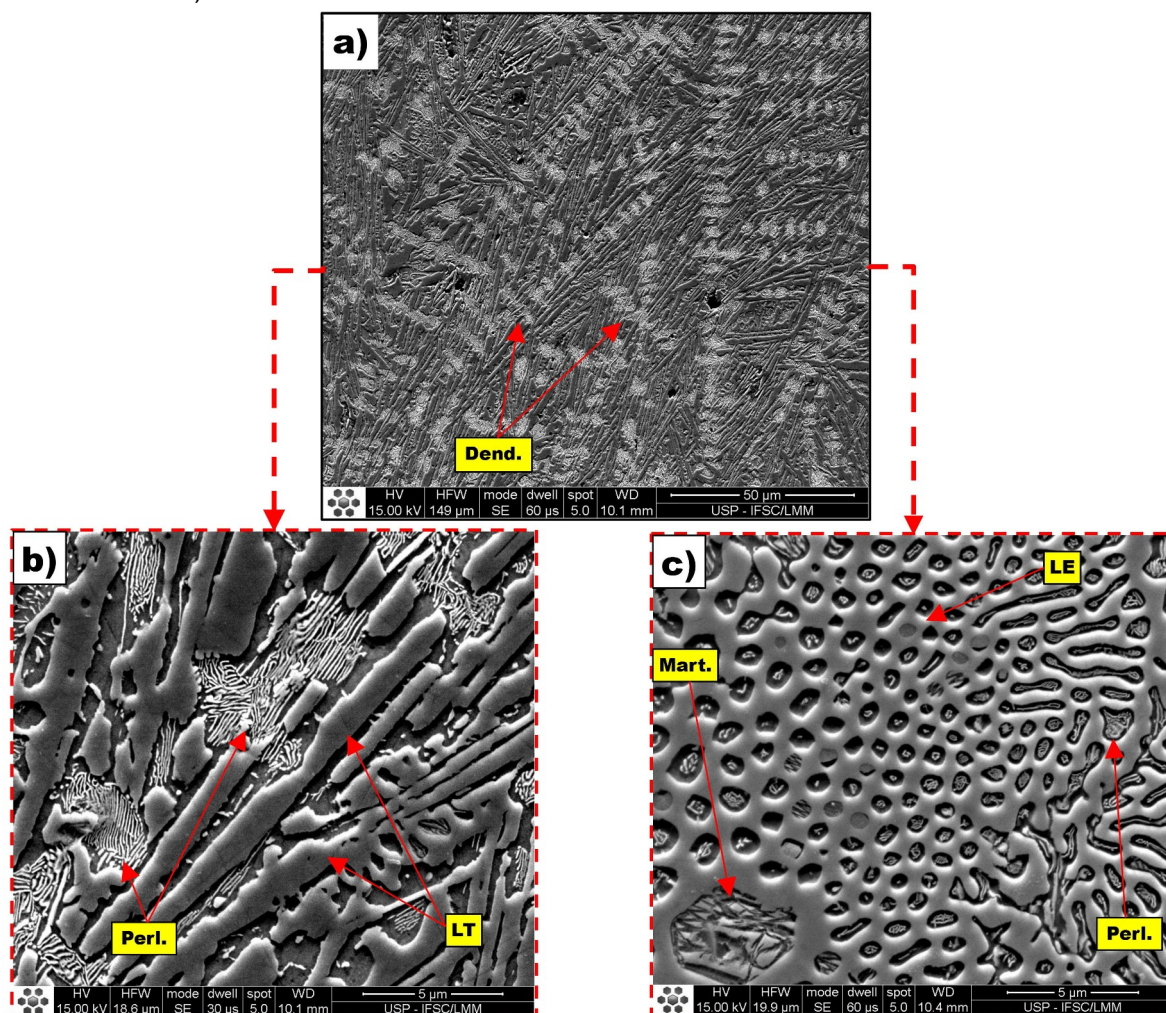
Figura 28 - Camadas produzidas e tratadas por TTPS (tratamento térmico pós-soldagem) a 300 e 600 °C.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 29 apresenta com maior aproximação, uma camada produzida a partir da lama [SiC + Fe-Cr] sobre um substrato perlítico e tratado por TTPS a 300 °C.

Figura 29 - Camada de MMC produzida a partir da lama [SiC + Fe-Cr] em um substrato perlítico, apresentando a) dendritas de fusão, b) regiões contendo frações de perlita e placas de ledeburita transformada e c) ledeburita eutética. (Perl.: Perlita; Mart.: Martensita; LT: Ledeburita Transformada; LE: Ledeburita Eutética)



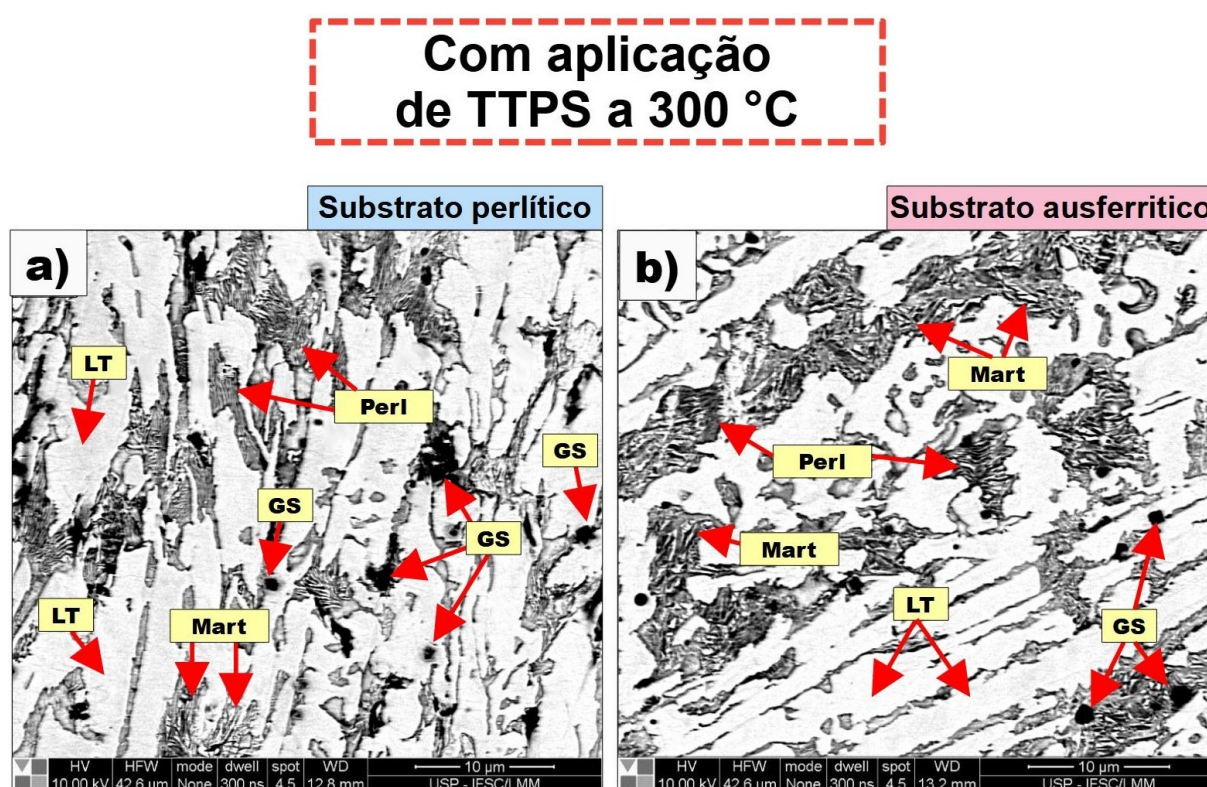
Fonte: Próprio autor.

Verifica-se na Figura 29 a presença de dendritas formadas nas camadas, bem como frações de perlita na matriz, Figura 29(b). Stefanescu e White [99] afirmam que a partir de 300 °C de pré-aquecimento, quase toda a martensita que seria formada, é transformada em perlita. A partir da Figura 29(c) são observadas colônias eutéticas nas camadas, sendo todos esses microconstituintes observados em todas as camadas para as diferentes condições. Tais configurações também são encontradas nos ferros fundidos brancos.

### 5.4.2 Efeitos dos tratamentos de TTPS nas camadas.

Apresenta-se na Figura 30 as camadas produzidas nos corpos de prova pré-aquecidos a 300 °C por 1 h, resfriados em óleo após fusão e tratados por TTPS a 300 °C por 2 h.

Figura 30 - Camadas de MMC a partir das lamias [SiC + Fe-Ti] nos substratos a) perlítico e b) ausferrítico. (Perl.: Perlita; Mart.: Martensita; LT: Ledeburita Transformada; GS: Grafita Secundária)



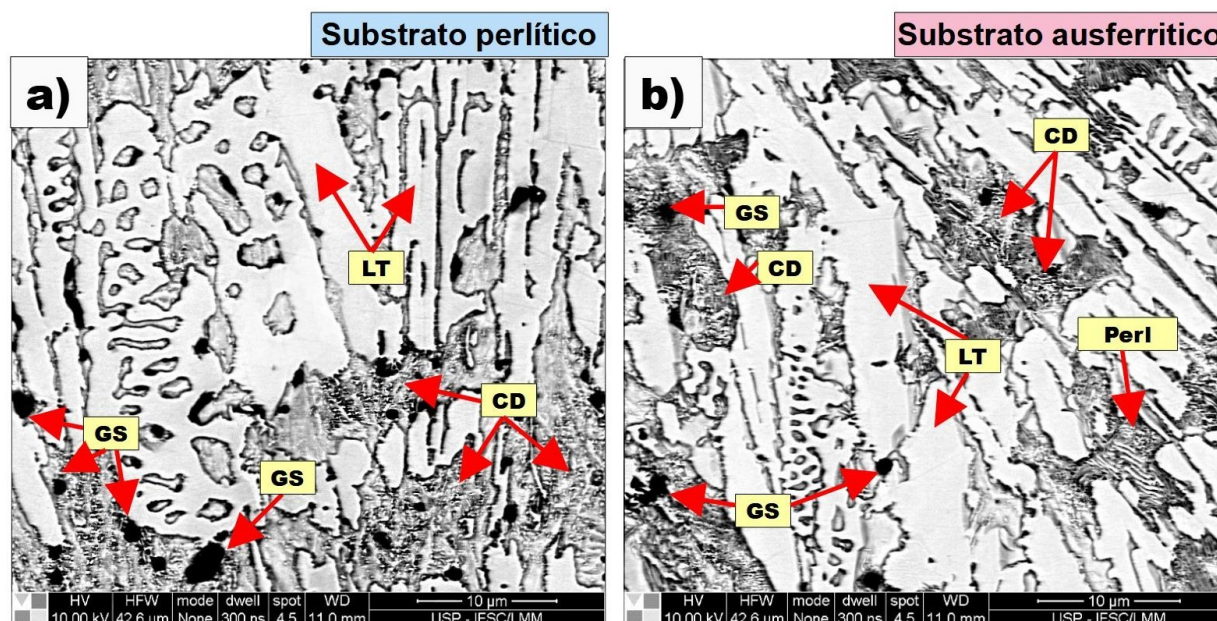
Fonte: Próprio autor

Observa-se a formação de núcleos de grafita secundária, caracterizadas por finas dispersões de partículas ou aglomerados de carbono, decorrentes da grafitização dos carbonetos de ferro presentes nas camadas [98]. Tais formações foram encontradas em todas as outras camadas produzidas e que também foram tratadas por TTPS a 300 °C.

Na Figura 31 são apresentadas camadas tratadas por TTPS a 600 °C.

Figura 31 - Camadas de MMC produzidas a partir das lamas a) [SiC + Fe-Ti] e b) [SiC + Fe-Cr] nos substratos perlítico e ausferrítico, respectivamente. (Perl.: Perlita; LT: Ledeburita Transformada; CD: Carbonetos Dispersos; GS: Grafita Secundária)

**Com aplicação  
de TTPS a 600 °C**



Fonte: Próprio autor

Observou-se uma maior presença de grafita secundária e de carbonetos dispersos em comparação as outras condições, sendo tal observação também verificada para todas as amostras tratadas nessa temperatura. Isso ocorre devido a elevada temperatura de TTPS, que favorece um maior grau de grafitação dos carbonetos de ferro para formar grafita secundária [98]. Askeland e Birer [97] estudaram a formação de grafita secundária em soldas de ferro fundido nodular com matriz ferrítica utilizando eletrodo revestido. Os autores observaram que durante a etapa de revenimento a 538 °C ou mais, são produzidas finas dispersões de partículas de carbono ou aglomerados no ferro fundido nodular revenido. A formação e crescimento dos mesmos dependem da temperatura de pré-aquecimento e do teor de carbono na martensita, bem como da temperatura e do tempo de tratamento das peças após a soldagem. Adicionalmente, sabe-se que a presença de grafita secundária em pequenas quantidades pode aumentar os efeitos autolubrificantes da camada e assim, diminuir o coeficiente de atrito. Contudo, sua formação deve ser controlada, pois grandes quantidades podem diminuir

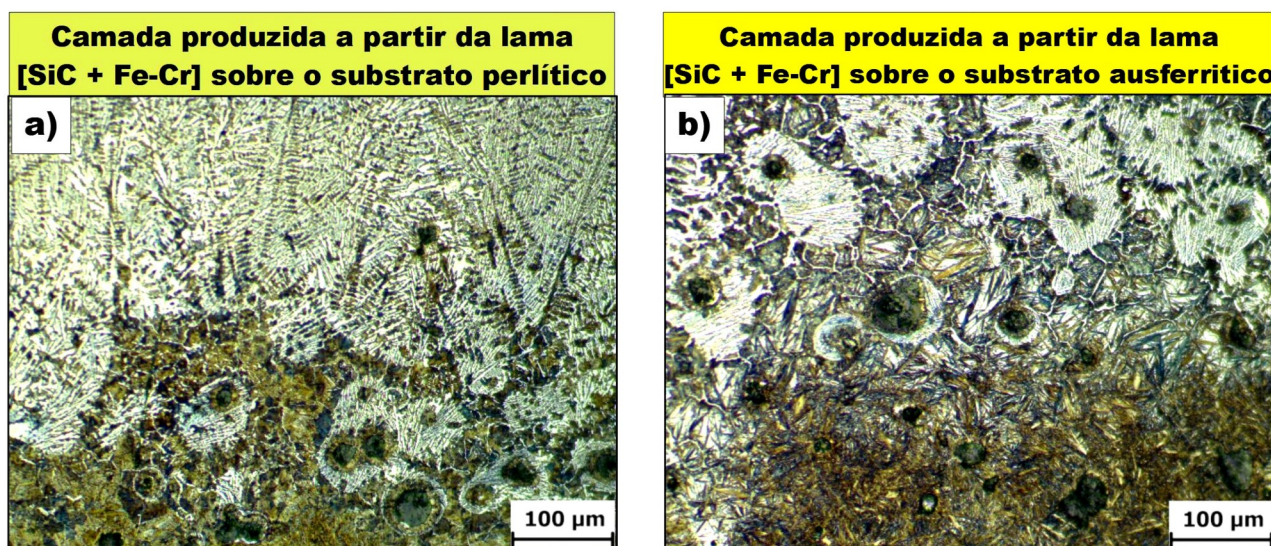
gradualmente a tenacidade e o alongamento em tração [99]. Wang e Yu [101] depositaram uma liga com alto teor de cromo (2,6C-22Cr-Fe) em um substrato de aço de baixa liga D32. Segundo os autores, os tratamentos TTPS a partir de 480 °C favoreceram a formação de carbonetos secundários. Tais carbonetos nucleam preferencialmente nos contornos de colônias eutéticas e da austenita primária quando presente, uma vez que altos teores de cromo e longos tratamentos de revenimento promovem a transformação completa da martensita em carbonetos dispersos e em ferrita.

#### ***5.4.3 Efeitos dos tratamentos térmicos pós-soldagem (TTPS) na zona parcialmente fundida (ZPF).***

Apresenta-se a partir da Figura 32 as ZPFs das amostras nas quais foram produzidas camadas a partir da lama [SiC + Fe-Cr] em uma matriz perlítica e ausferrítica, tratadas por TTPS a 300 °C. Todas as amostras em outras condições apresentaram as mesmas características na ZPF, sendo a Figura 32 uma imagem representativa de tal comportamento na mesma. O mesmo padrão de formação pode ser observado na Figura 3 a partir dos trabalhos de El Banna [39,40]. No presente trabalho, nota-se que as ZPFs dos substratos de matriz perlítica apresentaram uma interface com substancial modificação e presença de camada quando comparados as amostras de matrizes ausferríticas, possivelmente devido a maior fundibilidade da matriz perlítica.

Figura 32: Zona Parcialmente Fundida (ZPF) na interface camada/substrato produzida a partir da lama [SiC + Fe-Cr].

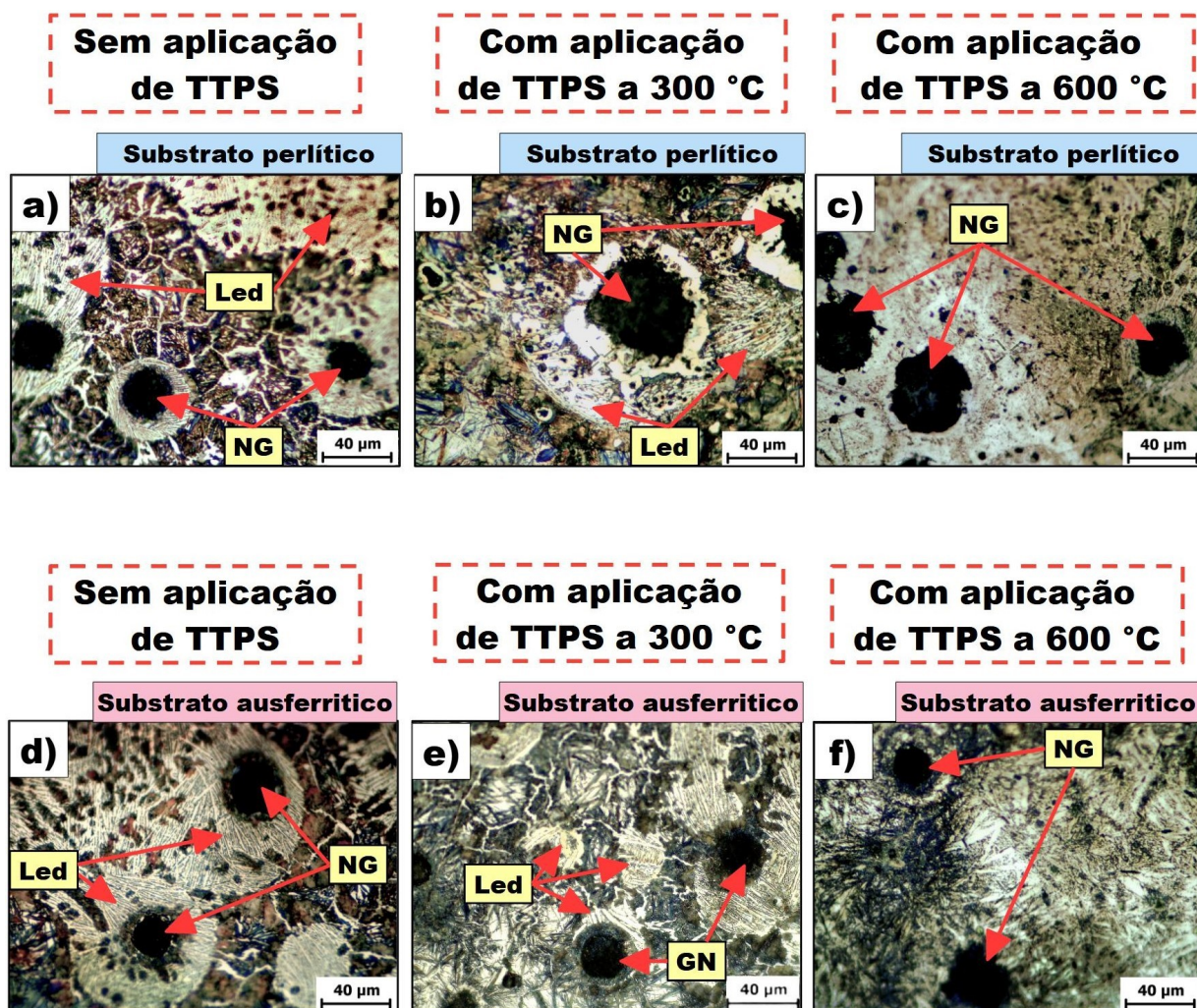
**Zona Parcialmente Fundida  
na interface camada/substrato**



Fonte: Próprio autor

As micrografias com amplitudes maiores das regiões parcialmente fundidas presentes entre a camada e o substrato, são apresentadas na Figura 33 para comparação dos efeitos dos tratamentos térmicos sobre os microconstituintes dessa região. Tais camadas foram produzidas a partir da lama [SiC + Fe-Ti] nos substratos de matriz perlítica e ausferrítica.

Figura 33 - ZPF das camadas produzidas a partir da lama [SiC + Fe-Ti] nos substratos de (a,b,c) matriz perlítica e (d,e,f) ausferrítica. (Led.: Ledeburita, NG: Nódulo de Grafita).



Fonte: Próprio autor

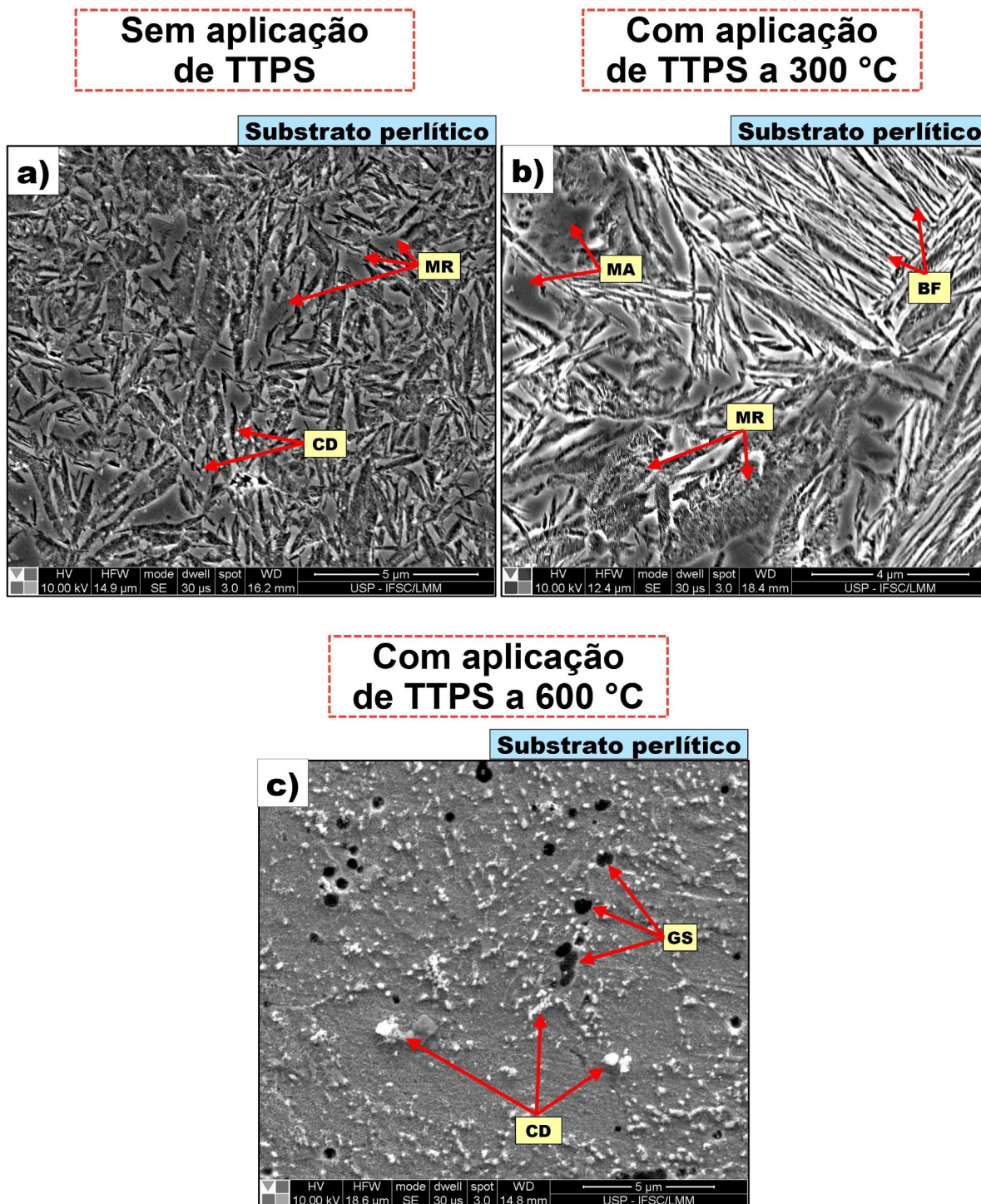
Observa-se na ZPF da Figura 33(a,d), a formação de ledeburita ao redor dos nódulos de grafita primária, constatado também em trabalhos realizados por El-Banna [41]. Após tratamento de TTPS à 300 °C, verifica-se a dispersão parcial da ledeburita Figura 33(b) e sua dissolução ao redor dos nódulos Figura 33(e). No tratamento TTPS à 600 °C ocorreu total dissolução da ledeburita Figura 33(c,f).

#### **5.4.4 Efeitos dos tratamentos térmicos pós-soldagem (TTPS) na zona termicamente afetada (ZTA).**

As microestruturas presentes na ZTA com e sem aplicação do tratamento TTPS nas amostras contendo camadas produzidas a partir da lama [SiC + Fe-Ti] nos substratos perlíticos, são apresentadas na Figura 34.



Figura 34 - ZTA no substrato perlítico a) sem TTPS e tratado por TTPS a b) 300 °C e c) 600 °C por 2 horas. (MR: Martensita Revenida; MA: Martensita-Austenita; CD: Carbonetos Dispersos; BF: Bainita-Ferrita; GS: Grafita Secundária).



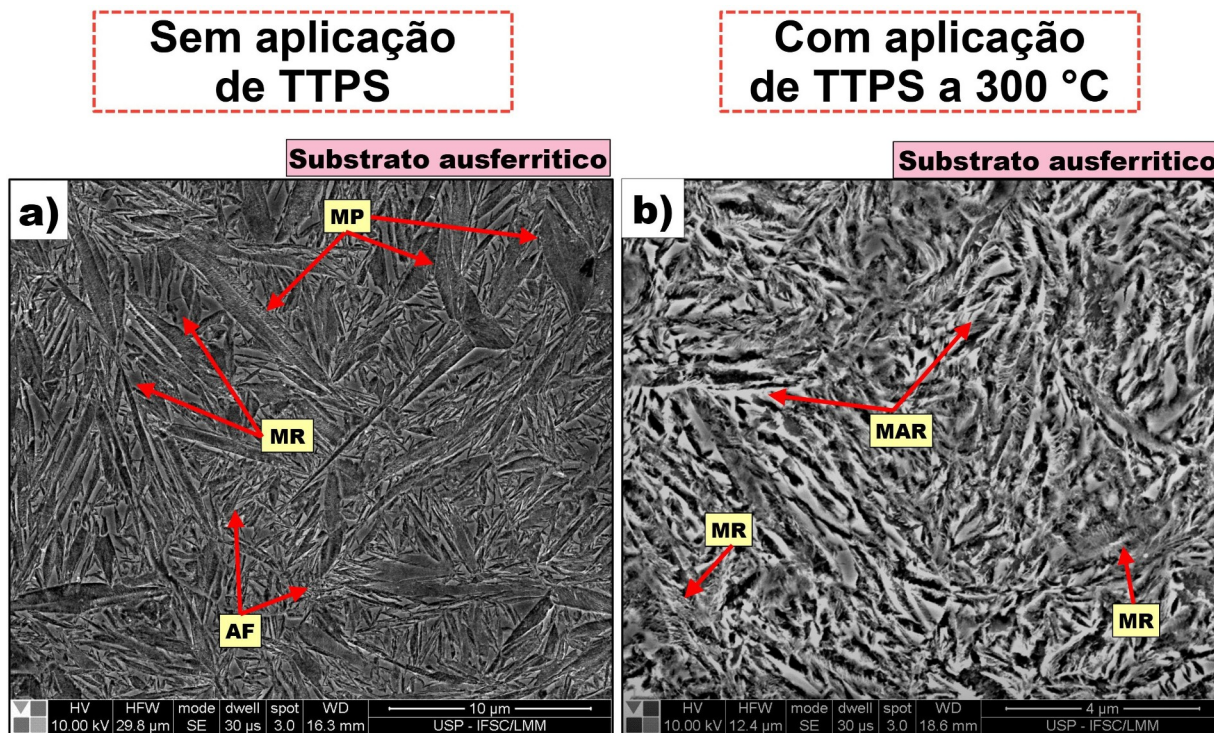
Fonte: Próprio autor

Verifica-se na Figura 34(a) a presença de martensita revenida e carbonetos dispersos nas amostras sem tratamento de TTPS, pois a fusão de uma segunda camada

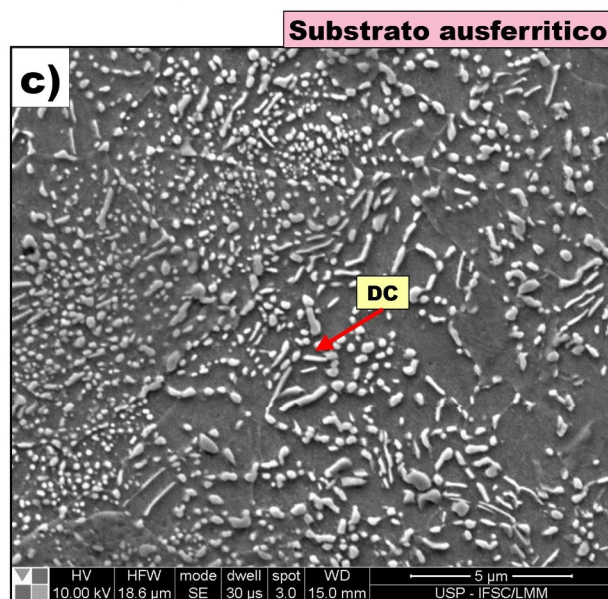
com a *buffer-layer* favoreceu o revenimento adicional na ZTA. Tal resultado favorável decorre dos passes cumulativos na produção dos cordões, sendo conhecido como *Temper Bead Welding* (TBW), como apresentado por Tamizi [46]. Tamizi afirma que durante os passes adicionais, ocorre a reaustenitização em algumas regiões e o revenimento em outras [46]. A Figura 34(b) apresenta os efeitos do TTPS a 300 °C por 2 h na ZTA, nota-se a intensificação da ação do revenimento, dando origem a carbonetos dispersos nas regiões tratadas, como afirma Wang et al. [99] e Gelfi et al. [101]. Ademais, verifica-se a presença de martensita revenida e regiões de bainita-ferrita. A bainita-ferrita é constituída de plaquetas orientadas paralelamente e separadas por filmes de austenita retida enriquecida em carbono, afirma Avishan et al.[102]. Pode ocorrer também a presença de blocos de austenita retida ou o microconstituente martensita-austenita (MA) próximos a bainita-ferrita [103, 104]. A aplicação de TTPS a 600 °C resultou num maior teor de carbonetos dispersos e o aparecimento de grafita secundária 34(c).

A Figura 35 apresenta a ZTA dos substratos de matriz ausferrítica com e sem tratamentos de TTPS.

Figura 35 - ZTA no substrato ausferrítico a) sem TTPS e tratado por TTPS a b) 300 °C e c) 600 °C por 2 horas. (MR: Martensita Revenida; MP: Martensita Particionada; AF: Ausferrita; MAR: Martensita-Austenita Revenida; CD: Carbonetos Dispersos).



**Com aplicação  
de TTPS a 600 °C**



Fonte: Próprio autor

As amostras sem TTPS apresentaram a formação de regiões de martensita particionada, bem como de ausferrita, devido aos ciclos térmicos. Melado et al. [105] observaram essa transformação em ferros fundidos avançados de alta resistência pela aplicação de *Quenching and Partitioning* (Q&P). No caso de tratamentos de TTPS a 300 °C, a microestrutura sofreu transformação da martensita particionada em martensita revenida. A ausferrita sofreu transformação com maior intensidade a partir da aplicação de TTPS a 600 °C, sendo formados altos volumes de carbonetos dispersos devido a decomposição da martensita e da austenita. As temperaturas para aplicação do TTPS foram determinadas de acordo com as necessidades dos projetos.

### **5.5 Caracterização das etapas de formação in-situ das fases e dos compostos nas camadas a partir dos sistemas 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti e 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr.**

Os sistemas 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti e 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr foram avaliados a partir da temperatura de fusão do ferro fundido nodular e após o resfriamento. Na temperatura do metal líquido, foram avaliadas as fases formadas, suas frações molares, a energia de Gibbs (G) e o processo de solidificação utilizando o modelo de Scheil–Gulliver.

Os compostos formados decorrentes do resfriamento, foram indexados e determinados por análises de DRX.

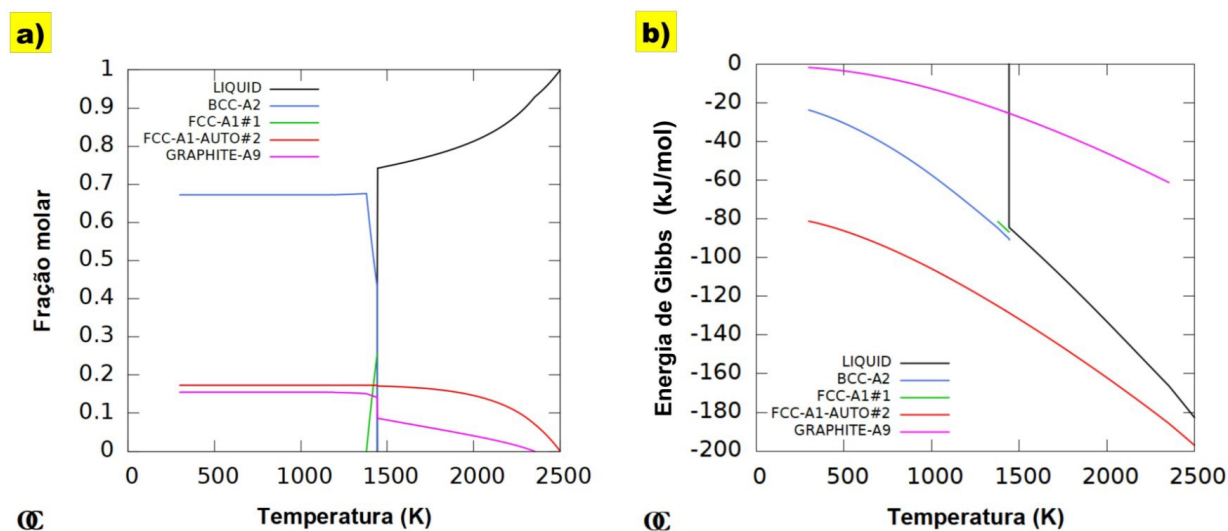
#### **5.5.1 Formações a partir da temperatura de fusão do ferro fundido nodular.**

Utilizou-se o OpenCalphad para verificação das fases formadas nos sistemas 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti e 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr, sendo os mesmos avaliados a partir da temperatura de fusão do ferro fundido nodular, tais resultados são apresentados na próxima seção.

##### **5.5.1.1 Sistema 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti**

Apresentam-se nas Figuras 36(a) e 36(b) as frações molares das fases formadas e as energias de Gibbs (G) no sistema 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti, respectivamente.

Figura 36 - a) frações molares e b) energia de Gibbs das fases formadas no sistema 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti.



Fonte: Próprio autor

Observa-se a fase FCC-A1-AUTO#2, apresentando em torno de 20% em fração molar próxima a temperatura de fusão do substrato (1423 K). Segundo a designação de Strukturbericht, tal fase apresenta uma estrutura do tipo Cúbica de Face Centrada (CFC) e pertencente ao grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  [106]. Essas características correspondem aos carbonetos do tipo MC (M = metal de transição) como o carboneto de titânio. A formação de carbonetos é comum em processos que combinam fusão e solidificação de metais, uma vez que a reação entre carbono e titânio é termodinamicamente favorável para a formação da fase FCC-A1-AUTO#2.

Verifica-se na Tabela 4 que a fase FCC-A1-AUTO#2 a 1423 K é constituída predominantemente por carbono e titânio com 19,53 e 80,21%p, respectivamente.

Tabela 4: Constituição das fases presentes no sistema 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti a 1423 K

Elemento	(BCC – A2)%p	(FCC – A1#1)%p	(FCC – A1– AUTO#2)%p	(GRAPHITE – A9)%p
Fe	91,82%	92,50%	0,26%	0,00%
C	0,18%	0,90%	19,53%	100,00%
Si	8,00%	6,58%	0,00%	0,00%
Ti	0,01%	0,02%	80,21%	0,00%

Fonte: Próprio autor

Metais de transição como o titânio, são fortes formadores de carbonetos, devido a intensa afinidade química com o carbono. Observa-se na Figura 36(b) altos valores negativos da energia de Gibbs da fase FCC-A1-AUTO#2. Perminov et al.[106] produziram compósitos de matriz metálica Fe-xTiC usando fusão por indução em temperaturas de até 1873 K. Os autores constataram que as frações de TiC foram proporcionais aos teores de Ti presentes na mistura e a medida que a temperatura era aumentada, notou-se o início da dissolução dos precipitados de TiC.

Outra condição avaliada foi na temperatura de 2180 K, na qual observou-se as fases LIQUID#1 (líquida), FCC-A1-AUTO#2 (TiC) e GRAPHITE-A9. Apresenta-se na Tabela 5 a distribuição dos elementos nas fases, sendo verificada uma maior concentração de carbono (19,47%p) e titânio (78,49%p) na fase FCC-A1-AUTO#2, correspondente aos carbonetos de titânio e que também se fazem presentes a 2180 K.

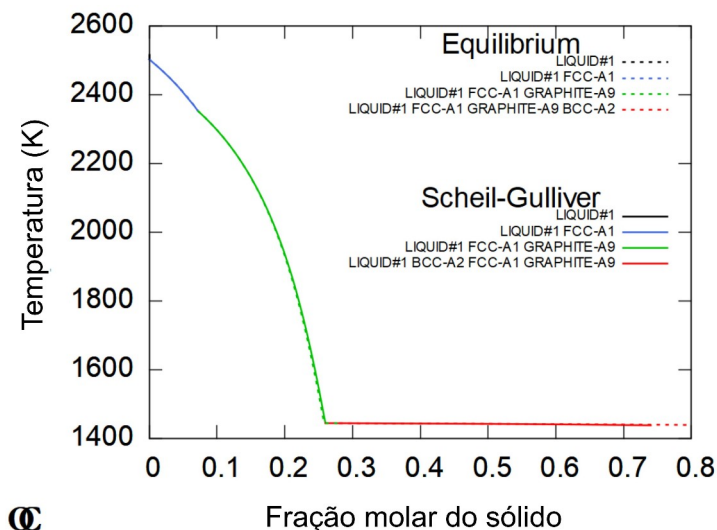
Tabela 5: Constituição das fases presentes no sistema 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti a 2180 K

Elemento	(LIQUID#1)%p	(FCC – A1– AUTO#2)%p	(GRAPHITE – A9)%p
Fe	84,49%	2,03%	0,00%
C	4,98%	19,47%	100,00%
Si	7,00%	0,01%	0,00%
Ti	3,52%	78,49%	0,00%

Fonte: Próprio autor

Adicionalmente, observa-se na Tabela 5 que a fase líquida apresenta todos os elementos do sistema em sua composição, uma vez que a elevação da temperatura proporciona o aumento na atividade desses elementos na fase. Utilizando o modelo de Scheil-Gulliver para a solidificação, é possível verificar as fases formadas durante o resfriamento a partir do metal líquido, sendo apresentando na Figura 37.

Figura 37 - Fases formadas durante o resfriamento do sistema 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti de acordo com o modelo de Scheil-Gulliver.



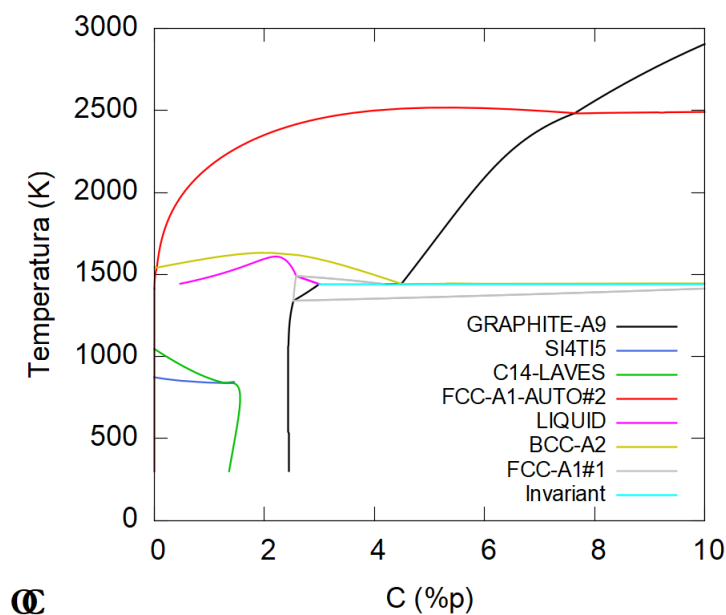
Fonte: Próprio autor

Utilizou-se o modelo Scheil-Gulliver para estimar os produtos resultantes do resfriamento fora de equilíbrio e em baixas taxas de resfriamento, quando comparado a têmpera em óleo, usada no presente trabalho. Tais comparações permitiram avaliar a influência do resfriamento rápido na formação dos produtos finais nas camadas. Assim, a partir da Figura 37, observa-se a existência das fases LIQUID#1 (líquida), BCC-A2, FCC-A1 (#1 e #2) e GRAPHITE-A9 na temperatura de fusão do substrato (1423 K). Neste caso, ocorreu a precipitação de grafita, sendo a forma mais estável do carbono, tal resultado decorre da saturação em carbono no sistema. Ademais, em altas temperaturas como, por exemplo, 2400 K, a fase FCC-A1#2 é observada e se mantém presente na temperatura de fusão do substrato, mesmo após o resfriamento. Janicki [53] produziu carbonetos de titânio em um ferro fundido nodular de matriz perlítica-ferrítica por laser *alloying* a partir de pós de Ti puro. Utilizando o modelo de Scheil-Gulliver, observou que durante o resfriamento a primeira fase a se precipitar a partir do metal líquido foi TiC (FCC-A1#2), seguida de  $\gamma$ -Fe (FCC-A1#1) [109] e cementita na temperatura terminal de 1423 K.

A fase BCC-A2 é constituída essencialmente por Fe e Si, sendo de acordo com a designação de Strukturbericht, Cúbica de Corpo Centrado (CCC). BCC-A2 é denominada como uma fase do tipo desordenada, uma vez que em determinada faixa de composição, os elementos presentes não formam compostos ordenados, tais como os silicetos de ferro (FeSi, FeSi<sub>2</sub>, Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, etc.), conforme Tang [108].

O teor de carbono na mistura afeta a formação de outras fases, sendo essa influência apresentada no diagrama de fases pseudo-binário Fe-C da Figura 38, onde foram fixados os teores de Si e Ti para a observação.

Figura 38 - Diagrama pseudo-binário Fe-C do sistema 0,58Fe-0,24C-0,09Si-0,09Ti.



Fonte: Próprio autor

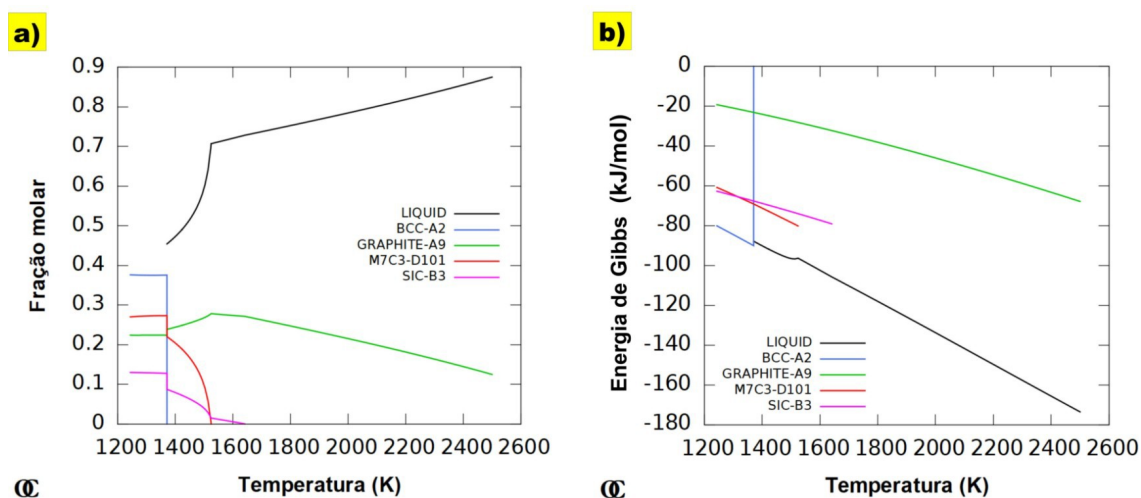
Observa-se para um teor de carbono de 6,8%p no sistema 0,58Fe-0,24C-0,09Si-0,09Ti que com o resfriamento a partir do metal líquido, a primeira fase a se precipitar é a FCC-A1-AUTO#2, uma vez que as reações iniciais ocorrem preferencialmente entre Ti e C, devido a forte afinidade química entre esses dois elementos, bem como a saturação em carbono. A continuidade do processo favorece o aparecimento de GRAPHITE-A9. Liu e Fredriksson [109] conduziram experimentos entre grafita e Fe-Ti líquido com o objetivo de avaliar a cinética de precipitação do TiC. Observaram que na formação de TiC, ocorreram as seguintes reações intermediárias: i) grafita e Fe-Ti líquido, ii) Fe-Ti líquido e a mistura Fe-C, bem como ii) titânio puro sólido e a mistura Fe-C. Verificou-se que o processo é controlado pela difusão do titânio em regiões de baixa concentração desse elemento no líquido ou pela difusão do carbono através da camada de precipitados em regiões de alta concentração de titânio. Condições de supersaturação em carbono, favoreceram a formação de maiores frações de TiC.



### 5.5.1.2 Sistema 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr

Apresentam-se nas Figuras 39(a) e 39(b) as frações molares das fases formadas e a energia de Gibbs (G) no sistema 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr, respectivamente.

Figura 39 - Apresentam-se as a) frações molares das fases formadas e suas b) energia de Gibbs no sistema 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr.



Fonte: Próprio autor

Nota-se na Figura 39(a), a partir da temperatura de fusão do substrato, as formações das fases M7C3-D101 e SiC-B3 que correspondem aos carbonetos  $M_7C_3$  ( $Fe_7C_3$  ou  $Cr_7C_3$ ) e SiC, respectivamente. De acordo com a designação de Strukturbericht, a notação D101 corresponde a uma estrutura ortorrômbica, sendo pertencente ao grupo espacial  $Pnma$ , bem como B3 correspondente a blenda de zinco do grupo espacial  $F\bar{4}3m$  [110].

A partir da Tabela 6 são apresentadas as distribuições dos elementos nas fases identificadas.

Tabela 6: Constituição das fases presentes no sistema 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr a 1423 K

Elemento	(LIQUID)%p	(GRAPHITE-A9)%p	(M7C3-D101)%p	(SIC-B3)%p
Fe	71,05%	0,00%	29,41%	0,00%
C	1,51%	100,00%	8,83%	29,96%
Si	14,07%	0,00%	0,00%	70,04%
Cr	13,37%	0,00%	61,77%	0,00%

Fonte: Próprio autor

Observa-se na Tabela 6 que a fase M7C3-D101 é constituída predominantemente por Fe, C e Cr. As formações das fases observadas, são termodinamicamente favoráveis no metal líquido. Acima de 1526 e 1634 K, ocorre uma dissolução dos carbonetos M7C3-D101 e SIC-B3, respectivamente.

A Tabela 7 apresenta as distribuições dos elementos nas fases formadas, a partir da temperatura de 2180 K.

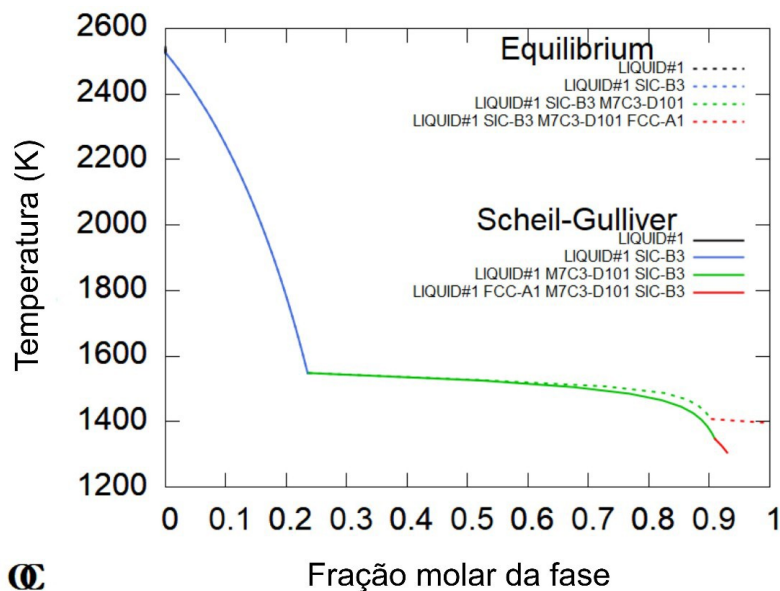
Tabela 7: Constituição das fases presentes no sistema 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr a 2180 K

Elemento	(LIQUID#1)%p	(GRAPHITE – A9)%p
Fe	56,32%	0,00%
C	6,80%	100,00%
Si	13,00%	0,00%
Cr	23,88%	0,00%

Fonte: Próprio autor

Adicionalmente, na Tabela 7 pode ser observado que são formadas as fases LIQUID#1 e GRAPHITE–A9 a 2180 K, sendo a fase líquida constituída por todos os elementos do sistema, indicando um aumento nas atividades dos elementos presentes na fase LIQUID#1. Assim, a partir da fase líquida, foi aplicado o modelo de Scheil–Gulliver no sistema 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr para determinar os produtos do resfriamento fora de equilíbrio, além de comparar os efeitos dos resfriamentos rápidos realizados neste trabalho. Tais resultados são apresentados na Figura 40 para o sistema 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr.

Figura 40 - Fases formadas a partir do resfriamento no sistema  $0,33\text{Fe}-0,37\text{C}-0,15\text{Si}-0,15\text{Cr}$  aplicando o modelo de Scheil-Gulliver.

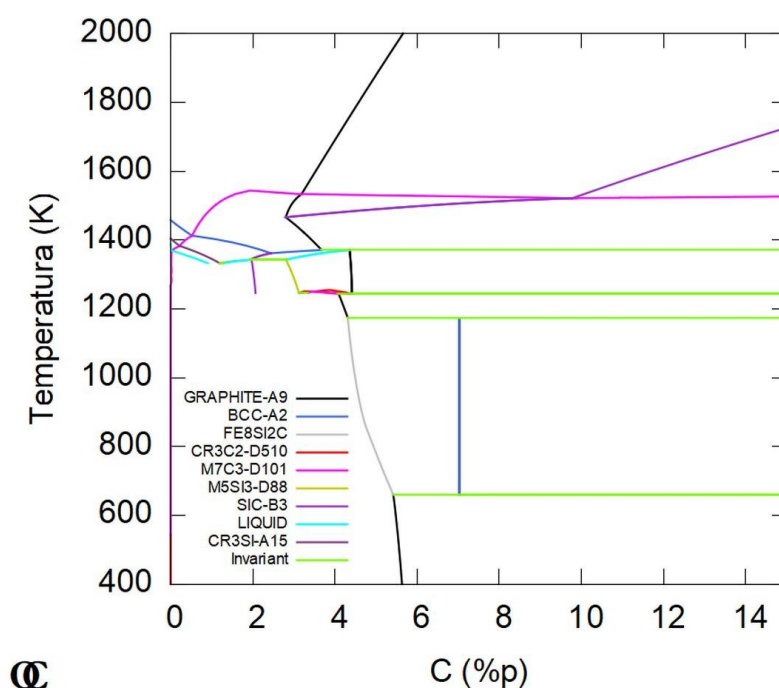


Fonte: Próprio autor

Verifica-se na Figura 40 a existência das fases LIQUID#1, FCC-A1, M7C3-D101 e SIC-B3 na temperatura terminal de 1423 K, sendo FCC-A1 a fase  $\gamma$ -Fe (austenita). A formação de carbonetos do tipo  $\text{M}_7\text{C}_3$  são comuns em misturas com altos teores de cromo e carbono, pois tais formações são de interesse, especialmente, em ferros fundidos brancos, uma vez que carbonetos de cromo apresentam alta resistência ao desgaste abrasivo. Wang e Li [111] realizaram um estudo sobre a cinética de formação dos carbonetos de cromo em um ferro fundido branco, variando os teores de Cr e C na matriz e utilizando o modelo de Scheil-Gulliver. Neste caso, verificou-se a presença de colônias eutéticas das fases  $\text{M}_7\text{C}_3$  e FCC-A1 a partir de composições acima de  $10\text{Cr} - 0,75\text{C}$ . Constatou-se que a composição do sistema é uma das forças motrizes na nucleação dos carbonetos.

A composição de um sistema tem forte influência na formação de carbonetos, desse modo foi construído um diagrama de fases pseudo-binário Fe-C, mantendo-se fixos os teores de Si e Cr no sistema  $0,33\text{Fe}-0,37\text{C}-0,15\text{Si}-0,15\text{Cr}$ , sendo apresentado na Figura 41.

Figura 41 - Diagrama pseudo-binário Fe–C do sistema 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr.



Observa-se que no ponto correspondente a um teor de carbono em 12,7%p e a partir do resfriamento do metal líquido, o carbono precipitou-se como grafita, uma vez que é sua forma mais estável. Conforme o processo prosseguiu, as fases M7C3-D101 e SIC-B3 foram formadas. Bedolla-Jacuinde et al.[112] avaliaram a influência do silício em ferros fundidos com alto teor de Cr. Constatou-se que o Si exerce forte influência na desestabilização da austenita e assim, promove uma alta precipitação de carbonetos eutéticos. Adicionalmente, o silício dissolvido no metal líquido promoveu a precipitação de carbono e, conseqüentemente, a formação de carbonetos de cromo, pois o metal líquido apresenta alto teor de Cr.

Narumi et al.[113] analisaram a termodinâmica de formação de SiC em diferentes sistemas, entre eles C–Cr–Si e C–Fe–Si, tendo observado a coexistência de SiC, Cr, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> e Cr<sub>3</sub>Si a 1873 K, bem como SiC e grafita a 2273 K no sistema C – Cr – Si. No sistema C–Fe–Si, notou-se apenas a formação de SiC acima de 1873 K e a fase líquida saturada em grafita para uma composição rica em ferro. A supersaturação em carbono favoreceu as taxas de precipitação de carbonetos de silício. Tais informações corroboram com os resultados apresentados na Figura 38, uma vez que a primeira fase a se formar no resfriamento foi grafita a partir de um teor de carbono em 12%p. O processo seguiu-se com a precipitação de SiC e carbonetos do tipo M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.

### 5.5.1.3 Energia livre de Gibbs de formação dos compostos a partir da temperatura do metal líquido

Como observado via OpenCalphad, foram formados e identificados os carbonetos MC (FCC-A1-AUTO#2) no sistema 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti, bem como  $M_7C_3$  (M7C3-D101) e SiC (SIC-B3) no sistema 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr. A energia livre de Gibbs de formação dos compostos ( $\Delta G^\circ$ ) identificados, foram calculadas individualmente para todos os sistemas, sendo o sistema 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti avaliado inicialmente e, posteriormente, o sistema 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr.

Para o cálculo da energia livre de Gibbs de formação a partir da temperatura do metal líquido, utilizou-se as atividades dos elementos nos sistemas. As atividades foram calculadas pelo OpenCalphad, sendo apresentadas nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8: Atividade dos elementos no sistema 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti

<b>Sistema</b> <b>0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti</b>	<b>Temperatura</b> <b>1423 K</b>	<b>Temperatura</b> <b>2180 K</b>
Elemento	$\alpha_{oc}$	$\alpha_{oc}$
Fe	$6,6 \times 10^{-1}$	$3,75 \times 10^{-1}$
C	1,0	1,0
Si	$3,76 \times 10^{-4}$	$4,69 \times 10^{-3}$
Ti	$2,60 \times 10^{-6}$	$2,25 \times 10^{-4}$

Fonte: Próprio autor

Tabela 9: Atividade dos elementos no sistema 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr

<b>Sistema</b> <b>0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr</b>	<b>Temperatura</b> <b>1423 K</b>	<b>Temperatura</b> <b>2180 K</b>
Elemento	$\alpha_{oc}$	$\alpha_{oc}$
Fe	$2,94 \times 10^{-1}$	$2,06 \times 10^{-1}$
C	1,0	1,0
Si	$5,2 \times 10^{-3}$	$2,67 \times 10^{-2}$
Cr	$6,45 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$

Fonte: Próprio autor

No sistema 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti foi identificada a fase FCC-A1-AUTO#2, correspondente ao carboneto TiC, presente nas temperaturas de 1423 e 2180 K. A energia livre de Gibbs de formação foi determinada para o TiC, utilizando as reações químicas dos elementos puros e quando combinados entre si. A partir dessas reações, aplicou-se a Lei de Hess para os cálculos da energia livre de Gibbs de formação para cada composto produzido in-situ [114].

Para a descrição das etapas de cálculo, utilizou-se o TiC a partir do sistema 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti na temperatura de 1423 K. A reação de interesse para a formação de TiC, ocorre a partir de [Ti] e C<sub>(s)</sub>, sendo [Ti] soluto e C<sub>(s)</sub> carbono no estado sólido, presentes no metal líquido. Tal reação é apresentada na equação 6.



Objetivou-se na equação 6 a determinação de  $\Delta G^\circ_1$  a partir das reações padrões de formação do TiC<sub>(s)</sub>. Uma dessas reações é apresentada na equação 7, a partir dos componentes sólidos Ti e C.



$\Delta G^\circ_2$  é determinado utilizando o conjunto de dados termodinâmicos apresentados por Barin [115]. Logo, utilizando um valor obtido por interpolação entre as temperaturas de 1400 e 1500 K, chegou-se a  $\Delta G^\circ_2 = -167,444 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Para Ti puro,  $\Delta G^\circ_3$  é obtido pela equação 8.



Nota-se que na equação 8 foi utilizada a atividade de Ti calculada pelo OpenCalphad, apresentada na Tabela 8. Assim,  $\Delta G^\circ_3$  foi obtido pela equação 9 [114, 116].

$$\Delta G_n^L = x \cdot R \cdot T \cdot \ln \alpha_{[elemento]} \quad (9)$$

R é a constante dos gases, T a temperatura (K) e  $\alpha_{[\text{elemento}]}$  é a atividade do soluto calculada pelo OpenCalphad, tendo sido obtido  $\Delta G^\circ_3 = -152,153 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Logo,  $\Delta G^\circ_1$  é calculado aplicando a Lei de Hess na equação 10.

$$\Delta G^\circ_1 = \Delta G^\circ_2 + \Delta G^\circ_3 \quad (10)$$

Determinou-se  $\Delta G^\circ_1 = -15,291 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a 1423 K. O mesmo processo é aplicado a 2180 K, obtendo-se  $\Delta G^\circ_1 = -2,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Tais valores de  $\Delta G^\circ$  indicam a estabilidade do composto TiC nas condições avaliadas, bem como a viabilidade termodinâmica na formação da fase TiC, como observado na Figura 36 e discutido anteriormente.  $\text{Fe}_3\text{C}$  apresentou  $\Delta G^\circ = -0,821$  e  $6,584 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a 1423 K e 2180 K, respectivamente. Ademais, SiC apresentou  $\Delta G^\circ > 0$  em ambas as temperaturas testadas. O mesmo procedimento foi utilizado para os cálculos dos compostos observados no sistema 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr. Neste caso,  $\text{Fe}_3\text{C}$  apresentou  $\Delta G^\circ = -18,62$  e  $39,159 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a 1423 K e 2180 K, respectivamente. Adicionalmente,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  e SiC apresentaram  $\Delta G^\circ > 0$  em ambas as temperaturas.

Valores de  $\Delta G^\circ > 0$  mostram a instabilidade termodinâmica das fases ou compostos no sistema 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr a 1423 K, sendo um indicativo da dissolução, por exemplo, de  $\text{M}_7\text{C}_3$  a 1525 K, bem como de SiC a 1645 K, anteriormente observado na Figura 39(a-b). Yin [78] afirma que a estabilidade relativa de carbonetos de elementos metálicos, pode ser observada por  $\Delta G^\circ$ . Neste caso, uma diminuição ou aumento de  $\Delta G^\circ$  conduz a um aumento ou diminuição na estabilidade do carboneto, respectivamente. Adicionalmente, valores muito negativos de  $\Delta G^\circ$ , indicam que os carbonetos são muito estáveis, valores muito positivos de que são instáveis, bem como metaestáveis para valores intermediários. Adicionalmente, a dissolução de carbonetos pode ser verificada em processos de tratamentos térmicos de austenitização para homogeneização/desestabilização, por exemplo, de ferros fundidos brancos de alto cromo, visando a formação de carbonetos durante o resfriamento ou para obtenção de carbonetos secundários a partir de tratamentos térmicos de revenimento [117].

Os compostos  $\text{M}_7\text{C}_3$  no sistema 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr apresentaram  $\Delta G^\circ > 0$  a partir da temperatura do metal líquido. Para efeitos de comparação e considerando o estado fundamental, Henriksson et al.[118] realizaram cálculos *ab initio* para determinação das energias de formação de carbonetos de ferro ou cromo em aços

inoxidáveis, observou-se valores de  $\Delta G^\circ > 0$  para carbonetos de ferro e de  $\Delta G^\circ = -113 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (-1,17 eV) para carbonetos de cromo. Os carbonetos de ferro ou cromo, apresentaram a seguinte ordem de aumento na estabilidade no estado fundamental  $\text{Fe}_4\text{C} \rightarrow \text{FeC} (Pm\bar{3}m) \rightarrow \text{CrC} (Pm\bar{3}m) \rightarrow \text{FeC} (Fm\bar{3}m) \rightarrow \text{CrC} (F\bar{4}3m) \rightarrow \text{FeC} (F\bar{4}3m) \rightarrow \text{Fe}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{CrC} (Pm\bar{3}m) \rightarrow \text{Fe}_5\text{C}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Henriksson et al.[118], Hou e Wu [119] afirmam que altas energias de formação calculadas para os carbonetos de ferro ou cromo, mostram que os mesmos são instáveis ou metaestáveis, respectivamente. Chong et al.[120] utilizaram o modelo *Quasiharmonic Approximation* (QHA) para cálculos de propriedades termodinâmicas, tais como  $\Delta G^\circ$  de carbonetos de ferro no sistema binário Fe–C, variando a temperatura de 298,15 para 1000 K, sendo observadas  $\Delta G^\circ > 0$ . Tais observações quanto as mudanças nos valores de  $\Delta G^\circ$  decorrem do fato de que os carbonetos  $\text{M}_7\text{C}_3$  formam-se no estado sólido por processos de difusão. Assim, uma vez que o tempo é suficiente para difusão e substituição dos átomos de Fe por Cr durante a solidificação, a transformação  $\text{M}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{M}_{23}\text{C}_6$  ocorrerá entre 773 e 873 K. Entretanto, se a difusão for limitada pelo aumento da taxa de resfriamento, tal transformação pode não ocorrer. Em outra condição, o aumento da temperatura até valores elevados correspondentes a formação da fase líquida, conduz a dissolução dos carbonetos  $\text{M}_7\text{C}_3$ .

No presente trabalho, a formação da fase  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  é energeticamente favorável como constatado na Figura 39(a-b), uma vez que a sequência de transformação ocorre  $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3 \rightarrow (\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$ , conforme Wiczerzak et al.[121]. A medida que a temperatura aumenta e os átomos de Cr são substituídos por ferro, a estabilidade dos carbonetos é alterada e  $\Delta G^\circ$  tem seus valores aumentados [121]. Tais informações corroboram com os resultados obtidos e observados na Figura 39(a-b) para a energia de Gibbs (G) das fases  $\text{M}_7\text{C}_3$ , bem como as energias livres de Gibbs de formação ( $\Delta G^\circ$ ) para os carbonetos  $\text{M}_7\text{C}_3$  determinados.

O valor de  $\Delta G^\circ = 0,153 \text{ kJ.mol}^{-1}$  do composto SiC a 1423 K, indica sua forma mais estável no sistema  $0,33\text{Fe}-0,37\text{C}-0,15\text{Si}-0,15\text{Cr}$ , uma vez que  $\Delta G^\circ$  é aproximadamente zero e como visto anteriormente, a partir de 1645 K, SiC é dissolvido na mistura. Tang et al.[26] reporta reações de decomposição de SiC em contato com Fe na faixa de 1073 a 1473 K, gerando silicetos de ferro e grafita como produtos da reação. Li et al. [27] investigaram reações sólido-líquido entre SiC e um aço 5120 durante processos de fundição para produção de compósitos aplicados como discos de freio de alta resistência.



Observou-se a decomposição total de SiC quando em contato com ferro a 1923 K, sendo dissolvido em torno de 24%at de silício e carbono, uma vez que de acordo com o diagrama de fases Fe-C, o limite de solubilidade do carbono no ferro líquido é de 24%at. No presente trabalho, nota-se a dissolução de Si e C a 2180 K visto na Tabela 7, bem como a presença de grafita, sendo essa observação associada a saturação em carbono do sistema, uma vez que o limite de solubilidade do carbono foi ultrapassado.

Após as análises e discussões realizadas a partir das temperaturas do metal líquido para todos os sistemas, são discutidos a seguir uma outra etapa de formação, ocorrida no resfriamento.

### ***5.6 Formações a partir da aplicação do resfriamento rápido.***

Diferentes taxas de resfriamento podem ser aplicadas em processos de têmpera, variando de acordo com o meio utilizado. Os meios de resfriamento mais comuns são, por exemplo, água, ar e óleo, sendo o processo em água o mais rápido e utilizado quando se deseja evitar a formação de fases não planejadas. Neste caso, taxas maiores de resfriamento impedem a redistribuição dos átomos, como afirma El-Bagoury et al.[122]. Tal situação ocorre, pois além dos processos termodinâmicos, as reações de formação dos carbonetos são governadas por fatores cinéticos, uma vez que menores taxas de resfriamento permitem que elementos de liga segreguem entre os diferentes constituintes [123].

O resfriamento em água de ferros fundidos nodulares favorece a formação de trincas e empenamentos dos corpos de prova, devido ao alto teor de carbono dos mesmos e as tensões geradas no resfriamento, respectivamente. Devido a isso, no presente trabalho, optou-se pelo resfriamento em óleo.

As amostras temperadas em óleo foram caracterizadas por DRX para a indexação das fases formadas após o resfriamento. Posteriormente, foram realizadas análises por EDS para verificação da constituição química dos microconstituintes.

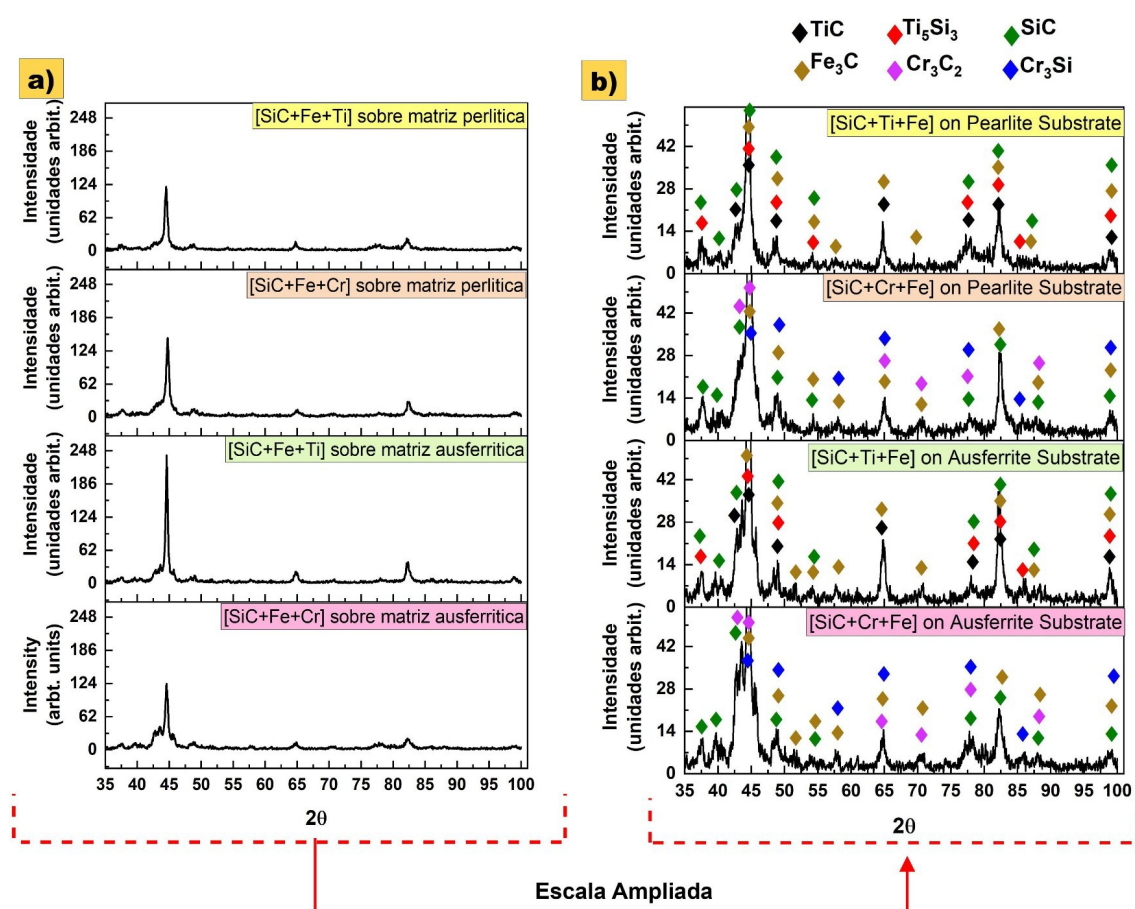
#### ***5.6.1 Indexação por difração de raios – X dos compostos formados nas camadas a partir do resfriamento rápido.***

Apresenta-se na Figura 42 os difratogramas de raios – X das camadas produzidas do conjunto de amostras que foram apenas resfriadas em óleo e sem aplicação de

tratamentos térmicos pós soldagem. Os difratogramas da Figura 42(b) foram ampliados, para facilitar a visualização das posições  $2\theta$  dos compostos formados.

Ocorreu a formação de carbonetos e compostos intermetálicos nos substratos perlítico e ausferrítico. O tipo de matriz dos ferros fundidos nodulares não influenciou os compostos produzidos, uma vez que as composições químicas são as mesmas no metal líquido proveniente da matriz, diferindo apenas pelo ferroliga utilizado.

Figura 42 - Difração de raios-X das camadas produzidas.



Fonte: Próprio autor

Os compostos formados in-situ nas camadas e suas respectivas fichas são: TiC (COD ID 00-591-0091),  $Ti_5Si_3$  (COD ID 00-154-1130), SiC (COD ID 00-231-0934),  $Fe_3C$  (COD ID 00-901-2188),  $Cr_3C_2$  (COD ID 00-591-0108) e  $Cr_3Si$  (COD ID 00-101-0032). Nota-se que SiC e  $Fe_3C$  foram formados em todos os casos. Nota-se algumas pequenas diferenças quanto aos compostos formados e os previstos pelo modelo de Scheil-Gulliver,

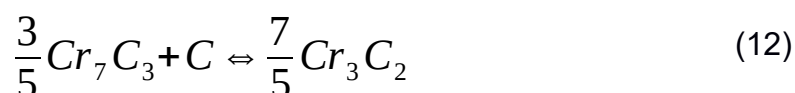
uma vez que a têmpera em óleo aumentou as taxas de resfriamento, desse modo impedindo processos difusionais no resfriamento.

Observou-se a presena de TiC a partir dos difratogramas, o mesmo também foi observado a partir da temperatura do metal líquido pelo OpenCalphad. Tais resultados são decorrentes dos altos valores negativos das energias de Gibbs (G) e energias livres de Gibbs de formao ( $\Delta G^\circ$ ), uma vez que as rea es de formao são termodinamicamente favoráveis e o TiC apresenta alta estabilidade, respectivamente.

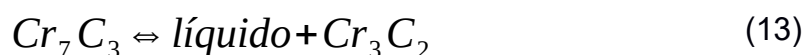
O resfriamento rápido, favoreceu a formao de alguns compostos não observados nas simula es a partir das temperaturas do metal líquido.  $Fe_3C$  se formou pelo resfriamento rápido a partir do metal líquido saturado em carbono, uma vez que a cinética de nucleao da grafita é muito lenta e a mesma é suprimida pela precipitao da cementita, de acordo com a reao eutética na equao 11, sendo  $\gamma$  a austenita [124].



Outro carboneto observado nos difratogramas é o  $Cr_3C_2$ , sendo o mesmo um dos carbonetos mais estáveis junto com  $Cr_7C_3$  e  $Cr_{23}C_6$ . O  $Cr_3C_2$  é obtido a partir da transformao na equao 12.



A transformao da equao 12 decorre da reao peritética a 2053 K na equao 13 [125].



Adicionalmente, com o resfriamento, a partir de outra reao peritética a 2084 K na equao 14 [125,126].



Desse modo, produzindo-se o carboneto  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  após o resfriamento rápido.

As formações dos carbonetos  $\text{M}_3\text{C}_2$  não ocorrem pela precipitação diretamente na matriz, mas sim pela transformação da fase preexistente para tais carbonetos, afirma Shen e Wo [127]. Neste caso,  $\text{M}_7\text{C}_3$  transforma-se espontaneamente em  $\text{M}_3\text{C}_2$ , uma vez que não são necessários processos de nucleação. Assim, com o resfriamento rápido aplicado, a sequência de transformações difusionais  $\text{M}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{M}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{M}_{26}\text{C}_6$  no estado sólido não ocorrem, pois a difusão é substancialmente limitada. Adicionalmente, a partir do resfriamento em sistemas supersaturados, existe uma diminuição na solubilidade dos elementos na matriz, desse modo limitando ainda mais processos difusionais na interface carbonetos/matriz, uma vez que a solidificação fora de equilíbrio afeta as composições químicas dos carbonetos eutéticos [121,128].

No caso da formação de  $\text{SiC}$ , de acordo com o esquema proposto por Franke e Seifert et al.[129] em uma mistura contendo Fe, C e Si a 1455 K, ocorre a reação de dissolução como na equação 15.

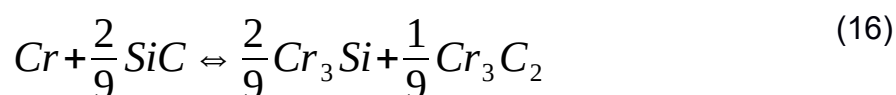


Nota-se que *bcc* corresponde a fase BCC\_A2 e B2 a fase BCC\_B2, conforme a designação de Strukturbericht [129]. A equação 15 corrobora com os resultados de Tang et al.[26] que observaram a dissolução de  $\text{SiC}$  entre 1073 a 1473 K, enriquecendo o metal líquido em Si e C. Desse modo, após o resfriamento rápido produz-se:  $B2 + \text{SiC} + C$ . Considerando a boa molhabilidade entre o silício e o carbono,  $\text{SiC}$  desenvolve-se sempre em torno das regiões com concentração de C [130]. Fan et al.[130] produziram compósitos a base de C/C-SiC- $\text{FeSi}_2$  por *Chemical Vapor Infiltration* (CVI), seguido de tratamentos térmicos de recozimento até 1973 K. Os autores observaram que as frações de  $\text{SiC}$  aumentaram no sistema a medida que a temperatura de recozimento foi intensificada. Neste caso, os teores de carbono diminuíram, uma vez que o C reage com Si para formar novas colônias de carbonetos de silício a partir das superfícies dos  $\text{SiC}$  primários em um processo de difusão mútua. Ou seja, quanto maior a temperatura de trabalho, mais rápida é a difusão e mais carbonetos de silício são formados.

O composto intermetálico  $\text{Cr}_3\text{Si}$  formou-se a partir do resfriamento rápido do metal líquido.  $\text{Cr}_3\text{Si}$  é um intermetálico que tipicamente apresenta valores muito negativos de energia livre de Gibbs de formação, devido sua alta estabilidade em elevadas

temperaturas, uma vez que sua temperatura de fusão é 2043 K [131]. Wang e Duan [131] produziram compósitos de  $Cr_3Si$  in-situ utilizando fusão a laser para favorecer o rápido resfriamento do compósito, uma vez que técnicas a laser apresentam altas taxas de resfriamento. Os materiais precursores foram depositados em placas de níquel, de modo a otimizar a velocidade de resfriamento, pois o níquel apresenta alta condutividade térmica, conforme os autores. Obteve-se sucesso na produção de  $Cr_3Si$  utilizando altas taxas de resfriamento no processo, uma vez que nessas condições  $Cr_3Si$  precipitou a partir do líquido e desenvolveu-se como uma fase primária na forma de dendritas. Borisova et al.[132] avaliaram os efeitos da temperatura no equilíbrio das fases de um sistema Cr-SiC, sendo realizada uma análise termodinâmica preliminar das reações entre os componentes, considerando a faixa de temperatura entre 500 a 2000 K. Neste caso, três conjuntos de reações foram estudadas, tais como: i) formação de carbonetos com liberação de silício, ii) formação de silicetos com liberação de carbono e iii) formação de uma mistura de silicetos e fases de carbonetos. Observou-se que a formação de carbonetos  $Cr_7C_3$  e  $Cr_3C_2$  com a liberação de Si é termodinamicamente possível apenas a partir de altas temperaturas como a 750 e 1800 K, respectivamente. A formação de silicetos do tipo  $CrSi_2$  com liberação de C são impossíveis, sendo possíveis termodinamicamente as formações de outros silicetos como, por exemplo,  $CrSi$  e  $Cr_3Si$ ,  $Cr_5Si_3$ . No terceiro conjunto, a formação de misturas contendo silicetos e carbonetos de cromo são viáveis em toda a faixa de temperatura avaliada, uma vez que com o aumento da temperatura a ocorrência das reações são facilitadas.

Nota-se que no presente trabalho, a reação de formação proposta por Borisova et al.[132] na equação 16, corrobora com os resultados obtidos a partir das análises de DRX, além do observado por Narumi et al.[113], no qual constatou-se a coexistência de SiC, Cr, carbonetos e silicetos na temperatura de 1873 K, bem como de grafite e SiC a 2273 K.



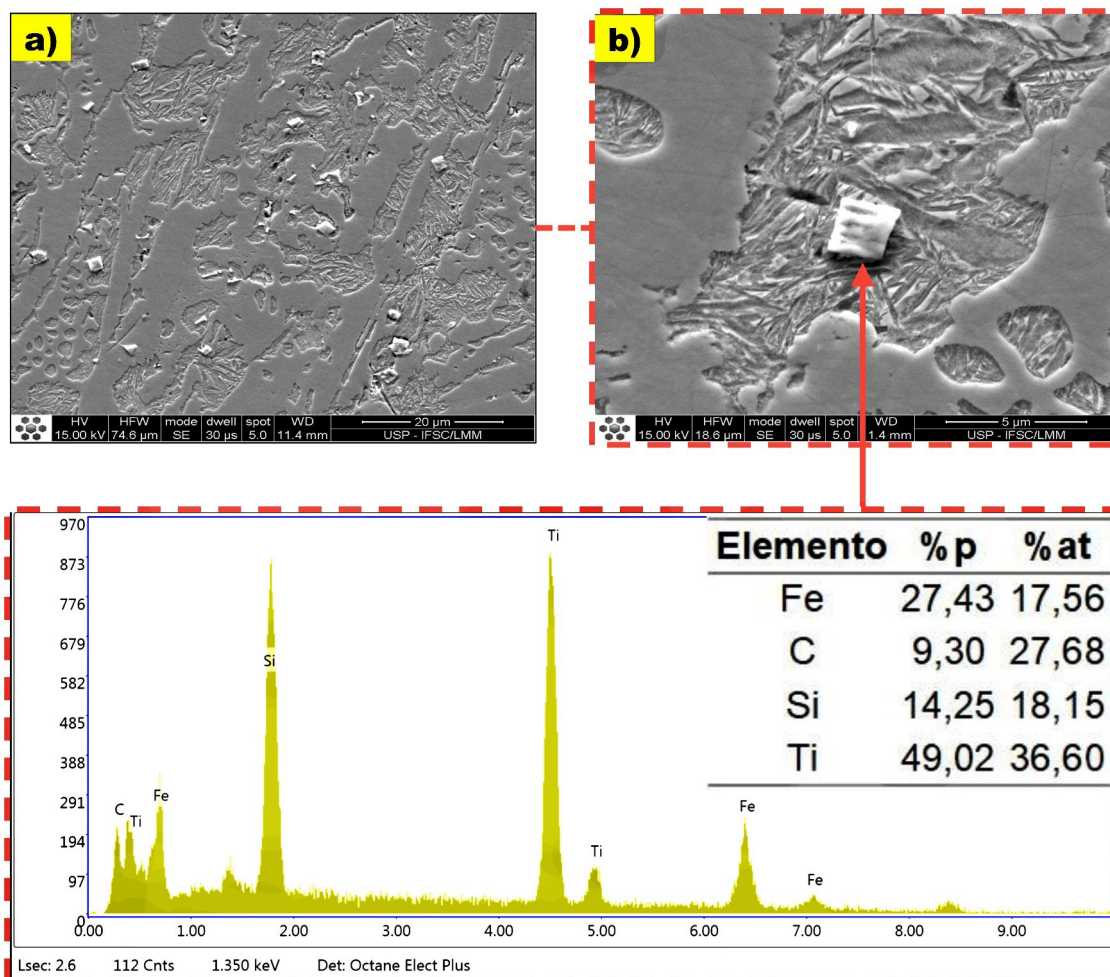
Desse modo, técnicas que atingem altas temperaturas favorecem a dissolução dos materiais precursores na fase líquida, os mesmos precipitam-se durante o resfriamento a partir das altas temperaturas, devido as elevadas taxas de resfriamento,

favorecendo a produção de silicetos que apresentam maior estabilidade térmica, boas propriedades de corrosão e de resistência ao desgaste. Yeh e Hsu [133] produziram  $Ti_5Si_3$  utilizando a técnica *Self-propagating High-temperature Synthesis* (SHS). Observou-se a formação de  $Ti_5Si_3$  a partir da dissolução dos reagentes no metal líquido e a precipitação de tais produtos, sendo verificado que as reações de transformação continuaram no resfriamento e o composto intermediário  $Ti_5Si_4$  foi verificado no produto final, decorrente da rápida reação de combustão seguido do rápido resfriamento.

Adicionalmente, realizando-se o mesmo procedimento de cálculo da seção 5.5.1.3 aplicado para temperaturas a partir do metal líquido, observa-se que os compostos que foram observados e indexados após o resfriamento rápido, tais como  $Cr_3C_2$ ,  $Si_3Ti_5$  e  $Cr_3Si$  apresentam  $\Delta G^\circ = -6,106$ ,  $-308,57$  e  $-41,117$   $\text{kJ.mol}^{-1}$  a 1423 K no metal líquido, respectivamente. Ademais,  $\Delta G^\circ = -244,606$  e  $-49,200$   $\text{kJ.mol}^{-1}$  para  $Si_3Ti_5$  e  $Cr_3Si$  a 2180 K, de modo respectivo. Naturalmente, os compostos observados foram mantidos nas camadas com o uso de altas taxas de resfriamento rápido, impedindo processos difusionais.

Na presente metodologia, as formações in-situ dos compostos nas camadas, foram constatadas nos sistemas estudados. A partir da Figura 43(a), foram observadas formações de muitas partículas na camada produzida a partir da lama  $[SiC + Fe-Ti]$  sobre uma matriz perlítica. Não foi aplicado tratamento de TTPS na amostra, sendo as mesmas partículas também foram observadas nas amostras de matriz ausferrítica. A análise da constituição química de uma dessas partículas foi realizada por EDS, sendo apresentada na Figura 43(c). Janicki [53] verificou as mesmas formações de carbonetos de titânio, bem como a geometria dos mesmos em ferros fundidos nodulares de matriz perlítica-ferrítica.

Figura 43: (a-b) camada produzida a partir da lama [SiC + Fe-Ti] e a b) caracterização da composição química da mesma.



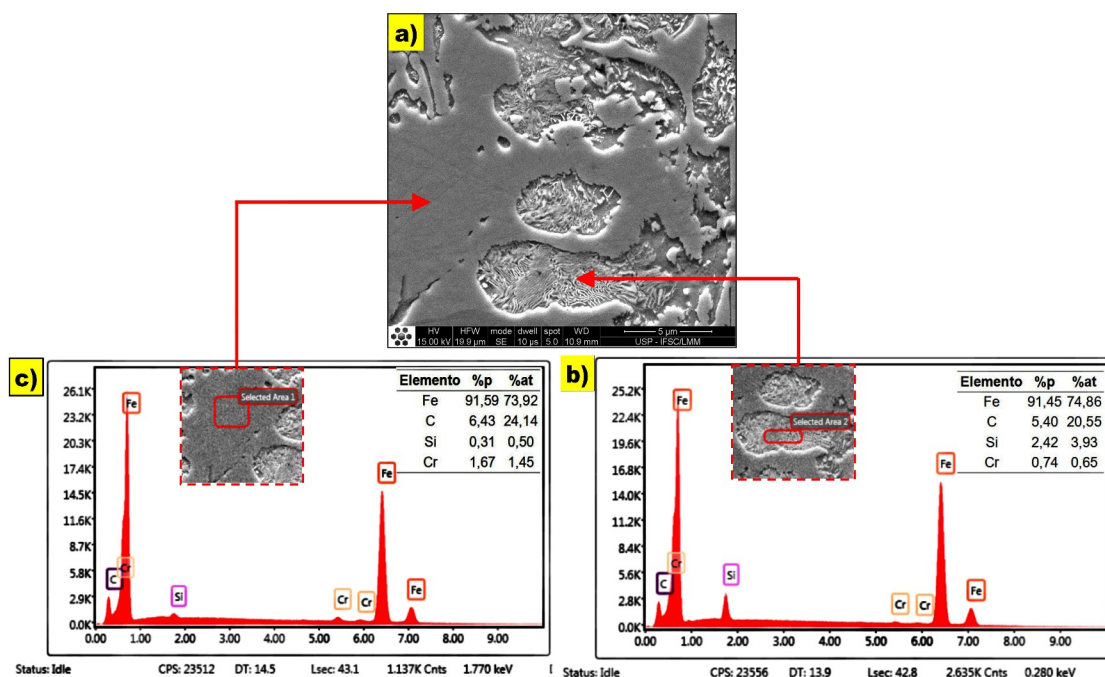
Fonte: Próprio autor

Janicki [53] verificou as mesmas observações sobre as formações de carbonetos de titânio em ferros fundidos nodulares de matriz perlítica-ferrítica. Deve ser considerado que os feixes de elétrons atravessam as partículas avaliadas a partir das análises por EDS pontual, ocorrendo o aparecimento de outros elementos provenientes, por exemplo, da própria matriz do substrato modificado, sendo observado na tabela da Figura 43 e em outras situações no presente trabalho.

A partir da Figura 44(a) não foram observados carbonetos com formas definidas, como visto para os carbonetos de titânio a partir do sistema  $0,58\text{Fe}-0,24\text{C}-0,09\text{Si}-0,09\text{Ti}$ . Tal resultado decorre da distribuição e formação preferencial de carbonetos de cromo nas placas de ledeburita transformada, bem como a formação de carbonetos de ferro nas mesmas. A Figura 44(c-d) apresenta uma análise por EDS da constituição química dos

microconstituintes presentes na Figura 44(a), realizada na camada produzida a partir da lama [SiC + Fe–Cr] em uma matriz perlítica. Não foi aplicado tratamento de TTPS e as mesmas formações também foram observadas nas amostras de matriz ausferrítica.

Figura 44 - (a-b) camada produzida a partir da lama [SiC + Fe–Cr] e a c) caracterização da composição química da mesma.



Fonte: Próprio autor

As placas de ledeburita transformadas apresentadas e observadas na Figura 44, são constituídas de carbonetos de ferro ou cromo, como determinados pelas análises de EDS, uma vez que o cromo se distribuiu preferencialmente nas placas. Bedolla-Jacuinde et al.[112] estudaram os efeitos do silício na microestrutura de um ferro fundido branco de alto cromo, sendo verificado que o silício dissolvido no líquido promove a precipitação de carbono, bem como de carbonetos eutéticos  $M_7C_3$ . Neste caso, ao final da solidificação, a austenita (ou outro microconstituente, dependendo do meio de resfriamento) apresentou teores reduzidos de cromo e carbono, sendo rodeada por colônias de carbonetos formados. Li et al.[134] observaram a formação de colônias de  $M_7C_3$  e de placas de ledeburita constituídas por carbonetos  $M_3C$  em um ferro fundido branco de alto cromo ligado ao Mo. Desse modo, nota-se no presente trabalho a mesma tendência de distribuição do cromo e a formação de carbonetos, corroborando os resultados obtidos.

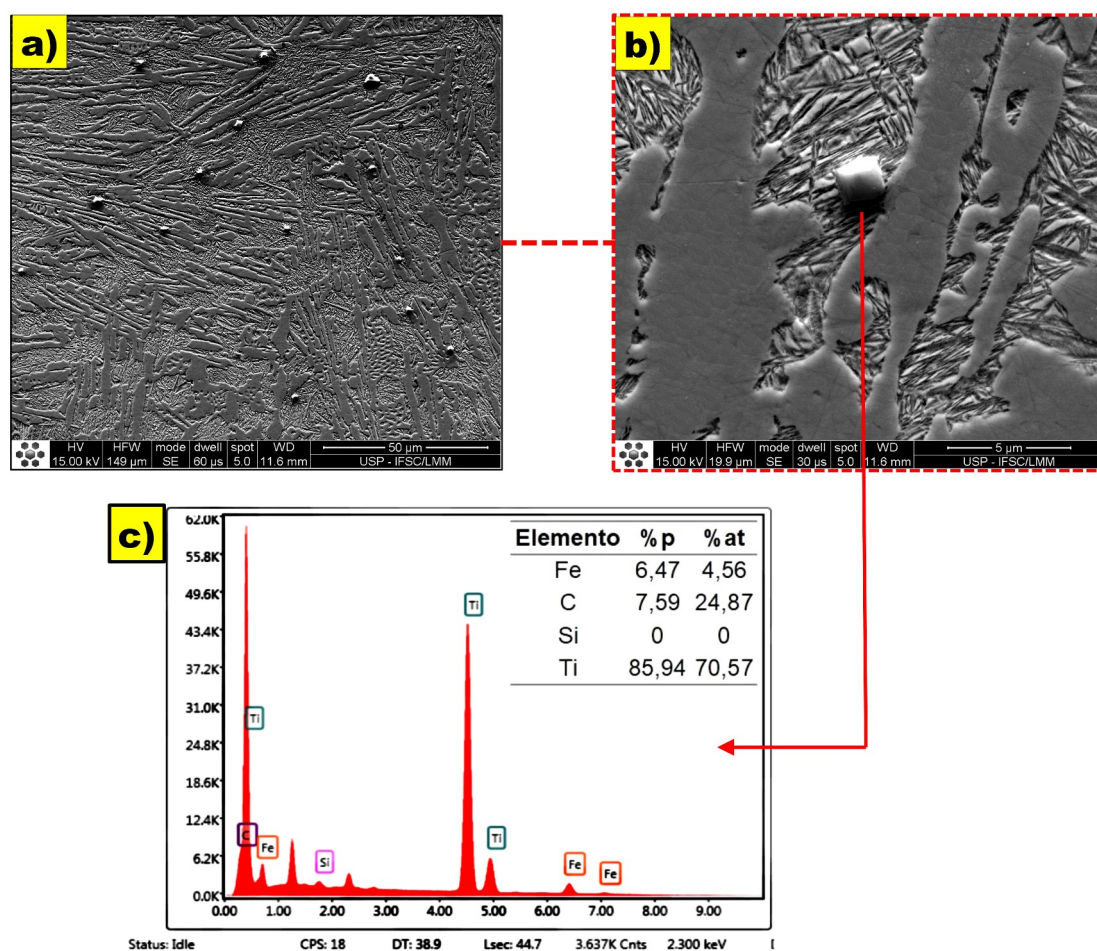


## 5.7 Caracterização por EDS das amostras tratadas por (TTPS)

### 5.7.1 Amostras tratadas por TTPS a 300 °C

Na Figura 45 é apresentada uma análise por EDS da constituição química de uma das partículas presentes na camada produzida a partir da lama [SiC + Fe–Ti] em uma matriz perlítica. A amostra foi tratada por TTPS a 300 °C, sendo observada as mesmas formações nas camadas de matriz ausferrítica. Observa-se a presença de carbonetos de titânio como para as amostras sem TTPS.

Figura 45 - (a-b) camada produzida a partir da lama [SiC + Fe + Ti] e a b) caracterização da composição química da mesma.

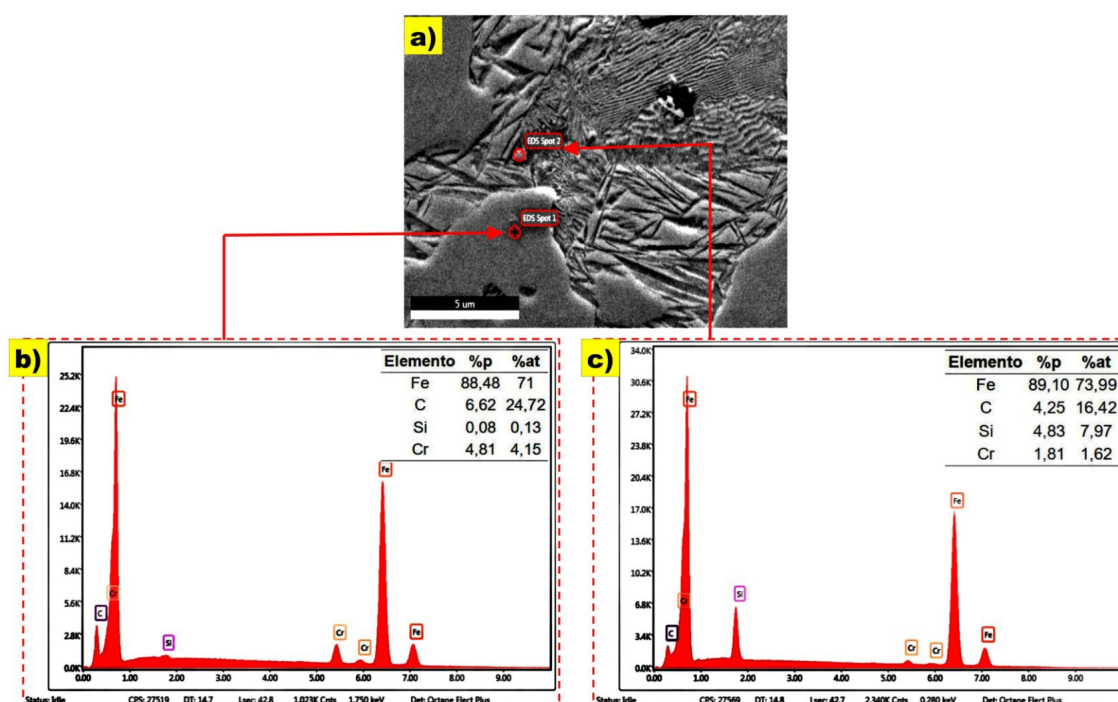


Fonte: Próprio autor

Na Figura 46 é apresentada uma análise por EDS da constituição química dos microconstituintes presentes na camada produzida a partir da lama [SiC + Fe–Cr] em uma

matriz perlítica. A amostra foi tratada por TTPS a 300 °C, sendo observada as mesmas formações nas camadas com matriz ausferrítica

Figura 46 - (a-b) camada produzida a partir da lama [SiC + Fe-Cr] e a b) caracterização da composição química da mesma.



Fonte: Próprio autor

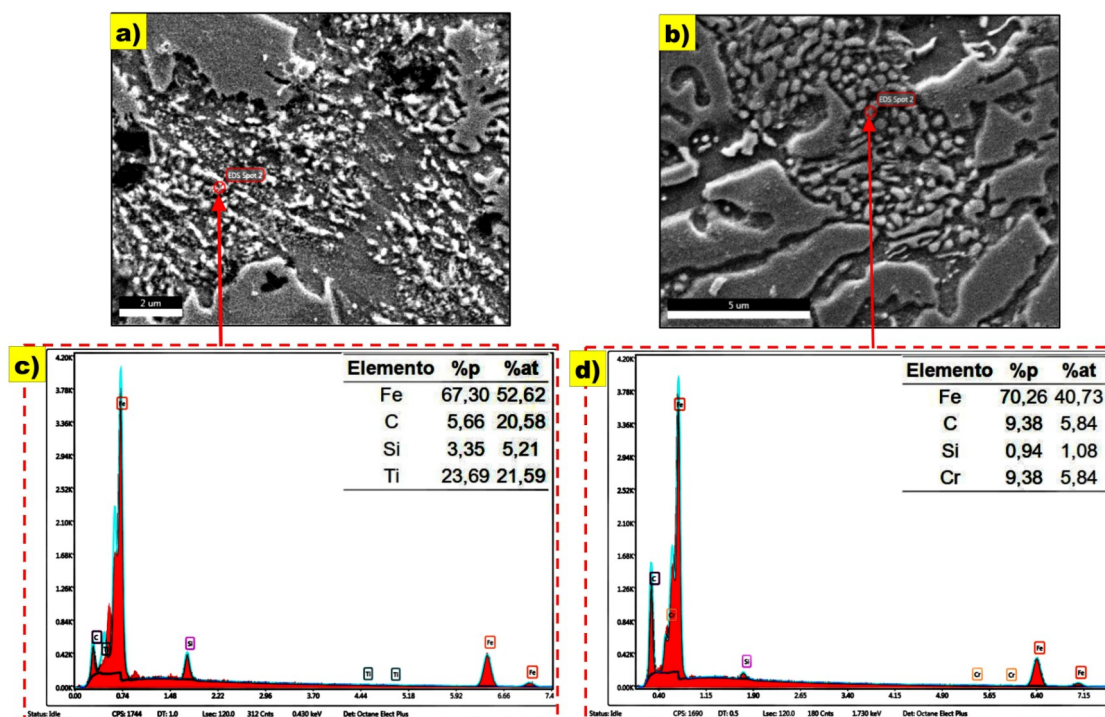
Tais resultados verificados nas Figuras 45 e 46, seguem a mesma tendência de formações como nas amostras sem TTPS, sendo observadas as formações de partículas dispersas de carbonetos de titânio nas camadas do sistema 0,58Fe–0,24C–0,09Si–0,09Ti e de carbonetos de ferro ou de cromo no sistema 0,33Fe–0,37C–0,15Si–0,15Cr, este último especialmente nas placas de ledeburita transformada.

TTPS promove nestes casos, a precipitação de carbonetos secundários ou a dispersão dos mesmos, como ocorre em processos de revenimento. Adicionalmente, a intensidade destes efeitos dependerá da temperatura de tratamento térmico aplicado, sendo melhor observado na próxima seção a partir de TTPS a 600 °C.

### 5.7.2 Amostras tratadas por TTPS a 600 °C

A partir da Figura 47 são apresentadas análises por EDS da constituição química dos microconstituintes presentes nas camadas produzidas a partir das lamelas [SiC + Fe–Ti] e [SiC + Fe–Cr] em matrizes perlítica e ausferrítica, respectivamente. Neste caso verificou-se a transformação dos mesmos microconstituintes observados nas amostras sem TTPS e com TTPS a 300 °C, sendo constatada a formação e dispersão de carbonetos secundários, bem como um intenso consumo das placas de ledeburita com aplicação de TTPS a 600 °C.

Figura 47 - a) camada produzida a partir das lamelas [SiC + Fe–Ti], b) [SiC + Fe–Cr] e a (c-d) caracterização da composição química das mesmas.

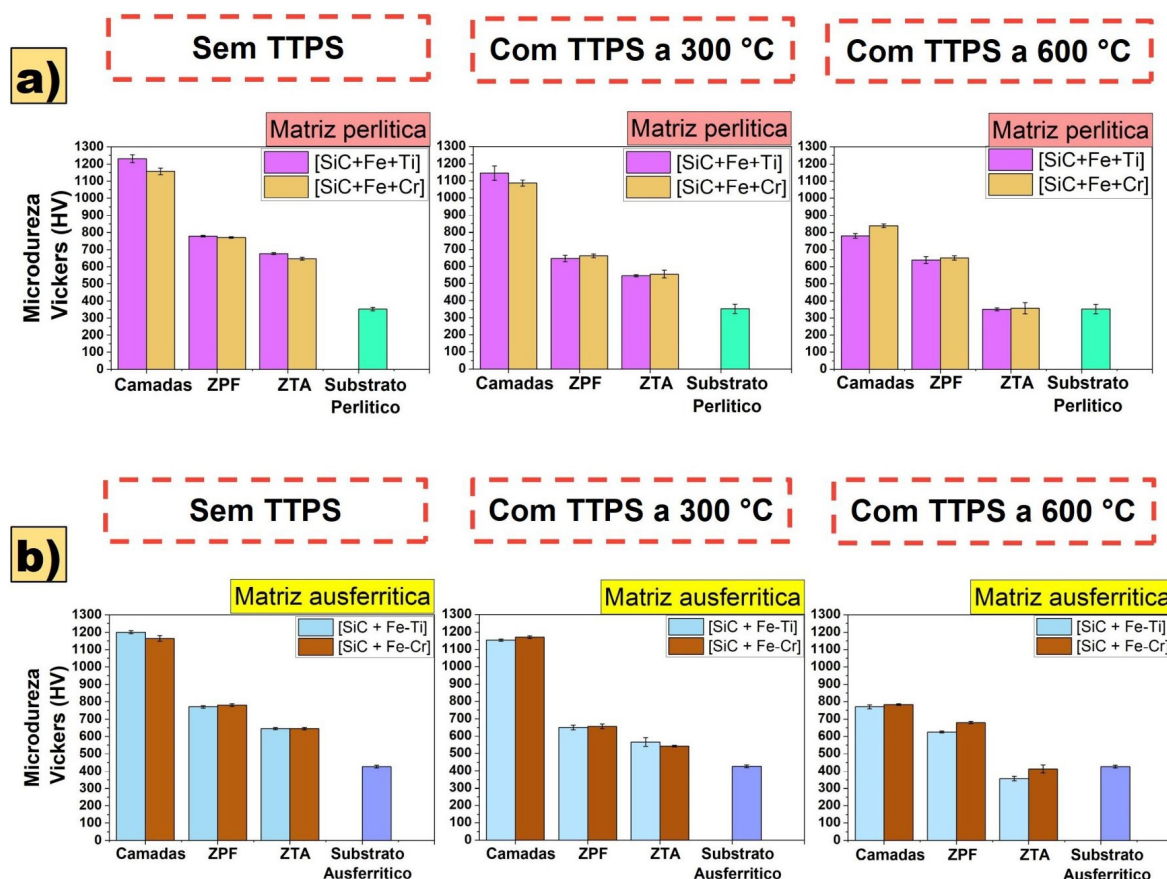


Fonte: Próprio autor

### 5.8 Verificação da microdureza Vickers das camadas, zona parcialmente fundida (ZPF), zona termicamente afetada (ZTA) e os substratos.

As medidas de microdureza Vickers obtidas sem tratamento de TTPS e com tratamento de TTPS a 300 e 600 °C são apresentadas na Figura 48. Foram avaliadas as regiões das camadas, ZPF, ZTA e dos substratos perlíticos e ausferríticos.

Figura 48 - Microdureza Vickers média das camadas, ZPF, ZTA nas matrizes a) perlítica e b) ausferrítica. (Tratamento Térmico Pós-Soldagem – TTPS)



Fonte: Próprio autor

As camadas apresentaram durezas de até 1230 HV. Ocorreu uma ligeira diminuição na dureza das amostras com tratamentos de TTPS a 300 °C. Quando aplicado TTPS a 600 °C, as durezas diminuíram até abaixo de 800 HV, decorrentes da transformação dos microconstituintes presentes nas mesmas.

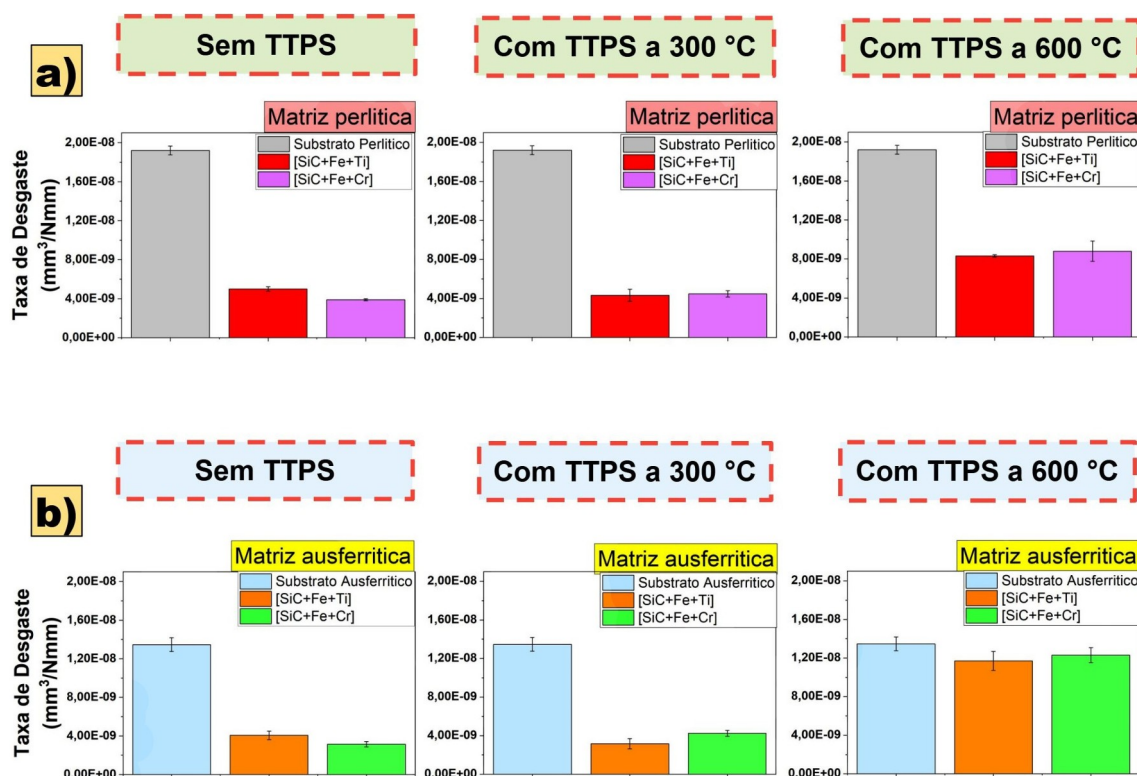
Os tratamentos de TTPS a 300 e 600 °C influenciaram as regiões da ZPF e ZTA, diminuindo suas durezas, devido a transformação da martensita formada nessa região, bem como pela aplicação do pré-aquecimento, que diminui o gradiente de temperatura e as taxas de resfriamento [44].

## 5.9 Avaliação tribológica

### 5.9.1 Determinação da resistência ao desgaste

Na Figura 49 apresenta-se os resultados das resistências ao desgaste de camadas produzidas, sem o uso de lama abrasiva nos ensaios.

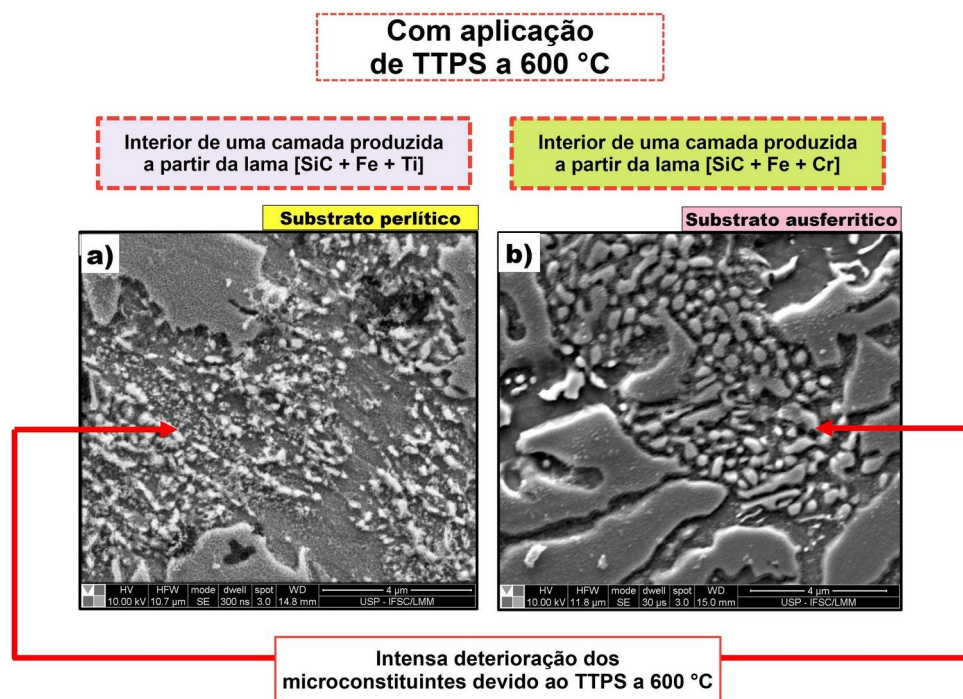
Figura 49: Taxas desgaste das camadas e dos substratos de referência em ensaios sem uso de lama abrasiva.



Fonte: Próprio autor

As camadas das amostras sem tratamento de TTPS e com TTPS até 300 °C apresentaram um acentuado aumento na resistência ao desgaste. O uso de TTPS a 600 °C aumentou as taxas de desgaste das superfícies para valores semelhantes aos substratos sem camadas. Tal resultado foi decorrente da queda na dureza das camadas, deste modo provocando perdas nas resistências ao desgaste das mesmas, devido à transformação dos microconstituintes presentes nas camadas em carbonetos globulares, causada pelo TTPS a 600 °C, o que pode ser observado na Figura 50.

Figura 50: Transformação dos microconstituintes presentes nas camadas.

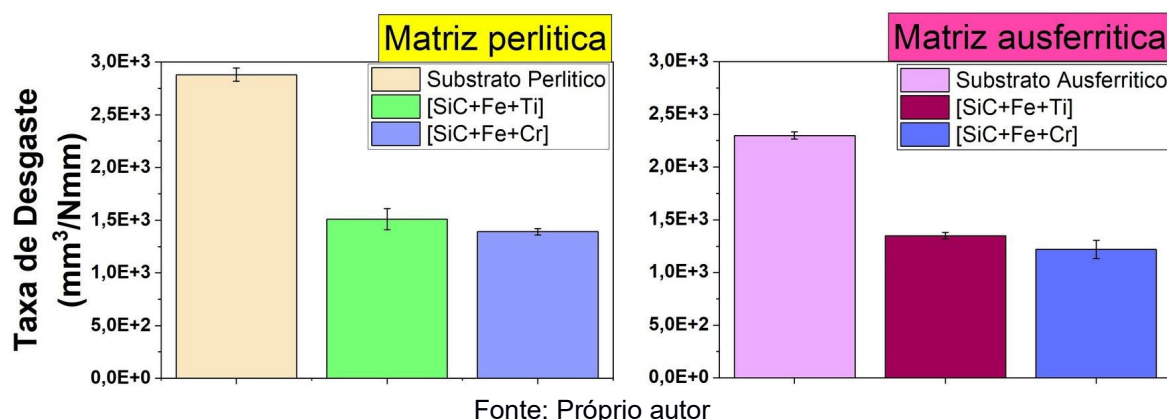


Fonte: Próprio autor

Para avaliação da resistência ao desgaste com a presença de lama abrasiva, foram escolhidas as amostras com tratamento de TTPS de 300 °C. Tal escolha baseou-se considerando a combinação de dois importantes fatores, sendo a i) resistência ao desgaste e ii) a garantia da transformação de possíveis microconstituintes frágeis na ZPF e ZTA para suas formas revenidas.

Na Figura 51 apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de desgaste com uso de lama abrasiva nas amostras que foram tratadas por TTPS a 300 °C.

Figura 51: Taxas desgaste das amostras tratadas por TTPS a 300 °C com aplicação de lama abrasiva.



Observou-se a diminuição nas taxas de desgaste das superfícies com camadas, sendo um resultado favorável, considerando a baixa resistência ao desgaste abrasivo dos ferros fundidos nodulares e a alta dureza do SiC ( $\approx 2600$  HV). Na Tabela 10 são apresentados os valores na resistência ao desgaste e da redução da taxa de desgaste das amostras em comparação aos respectivos substratos.

Tabela 10: Resistência ao desgaste em relação ao substrato e redução nas taxas de desgaste das superfícies a partir das camadas produzidas.

Camada/ matriz do substrato	Aumento na resistência ao desgaste (%)	Redução na taxa de desgaste (%)
[SiC+Fe+Ti]/ matriz perlítica	191%	48%
[SiC+Fe+Cr]/ matriz perlítica	207%	48%
[SiC+Fe+Ti]/ matriz ausferrítica	170%	41%
[SiC+Fe+Cr]/ matriz ausferrítica	189%	43%

Fonte: Próprio autor

A discussão sobre os mecanismos de desgaste observados nos ensaios sem e com o uso de lama abrasiva, são discutidos na próxima seção.

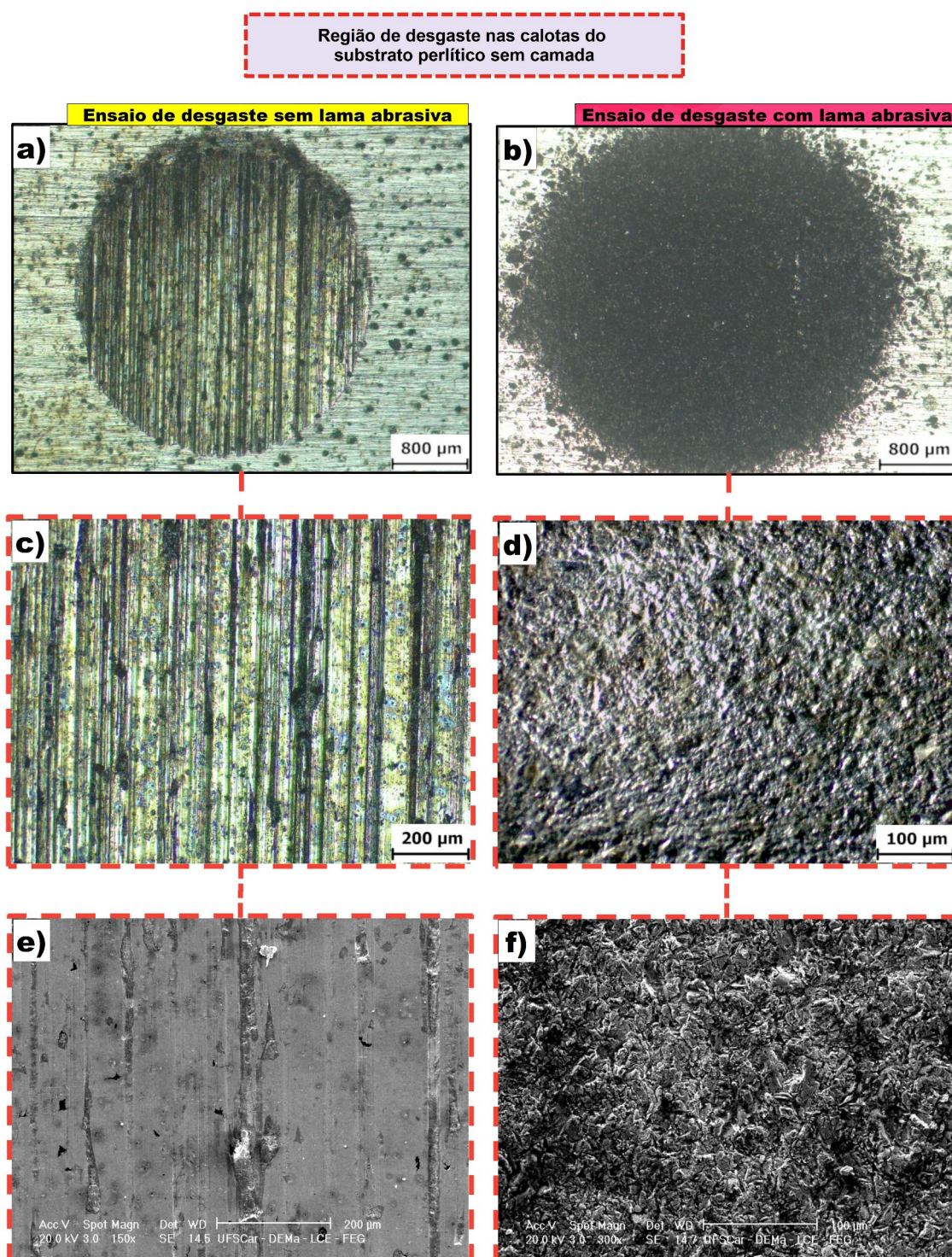
## **5.9.2 Avaliação dos mecanismos de desgaste**

### **5.9.2.1 Mecanismos de desgaste nos substratos de matriz perlítica e ausferrítica**

A Figura 52 apresenta as regiões de desgaste das calotas dos substratos de matriz perlítica (sem camadas), sendo tais ensaios realizados sem e com o uso de lama abrasiva.



Figura 52: Região de desgaste nas calotas dos substratos perlíticos a) sem aplicação de lama abrasiva, b) com lama abrasiva, (c-d) ampliação das regiões de desgaste



Fonte: Próprio autor

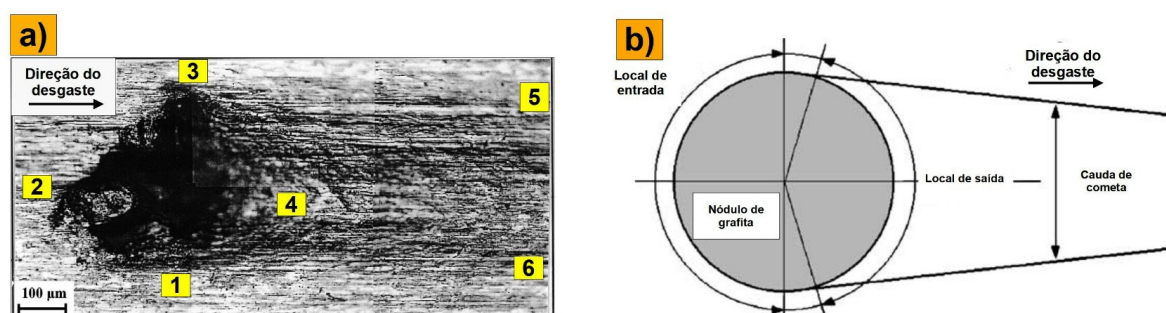
Observa-se na Figura 52(a) a predominância do desgaste abrasivo a dois corpos, sendo verificadas na Figura 52(e) partículas de óxidos que foram geradas durante os

ensaios. Tais partículas aderem a superfície do substrato e riscam o mesmo por movimentos de deslizamento, sendo definido como um desgaste por oxidação, uma vez que as taxas de desgaste são influenciadas [29,30]. A partir da Figura 52(e) observa-se a presença de aglomerados dos óxidos de ferro, bem como profundas ranhuras geradas pelo riscamento causado pelos movimentos de deslizamento das partículas abrasivas (óxidos). Na Figura 52(b) foi verificada o mecanismo de abrasão a três corpos, sendo melhor visualizada na Figura 52(d). Neste caso, ocorreu uma remoção maior de material, devido a alta dureza do SiC ( $\approx 2600$  HV) em relação a matriz perlítica (até 350 HV), observado pela diferença nas áreas de interação (tamanho das calotas) nas Figuras 52(a) e 52(b).

A oxidação é decorrente do aumento da temperatura no contato, podendo chegar até 200 °C, e desse modo criando-se filmes de óxidos de ferro, com dureza aproximada de 1100 HV. Inicialmente, esses filmes diminuem o coeficiente de atrito, mas com o decorrer do desgaste, os filmes se fraturam e detritos são gerados na região do contato, atuando como abrasivo, segundo Abedi et al.[5]. Tais partículas abrasivas geram um efeito de riscamento (*scratching*) ou sulcos, aumentando as taxas de desgaste.

A profundidade de penetração das partículas abrasivas aumenta rapidamente devido à baixa resistência mecânica da grafita. Quando essas partículas alcançam as laterais dos nódulos, ocorre a formação de regiões desgastadas do tipo cauda de cometa (*comet tail*) nas bordas dos nódulos, como ilustrado na Figura 53(a-b).

Figura 53 - Padrão de desgaste cauda de cometa, sendo a) superfície testada e b) um esquema sobre a configuração desse desgaste.

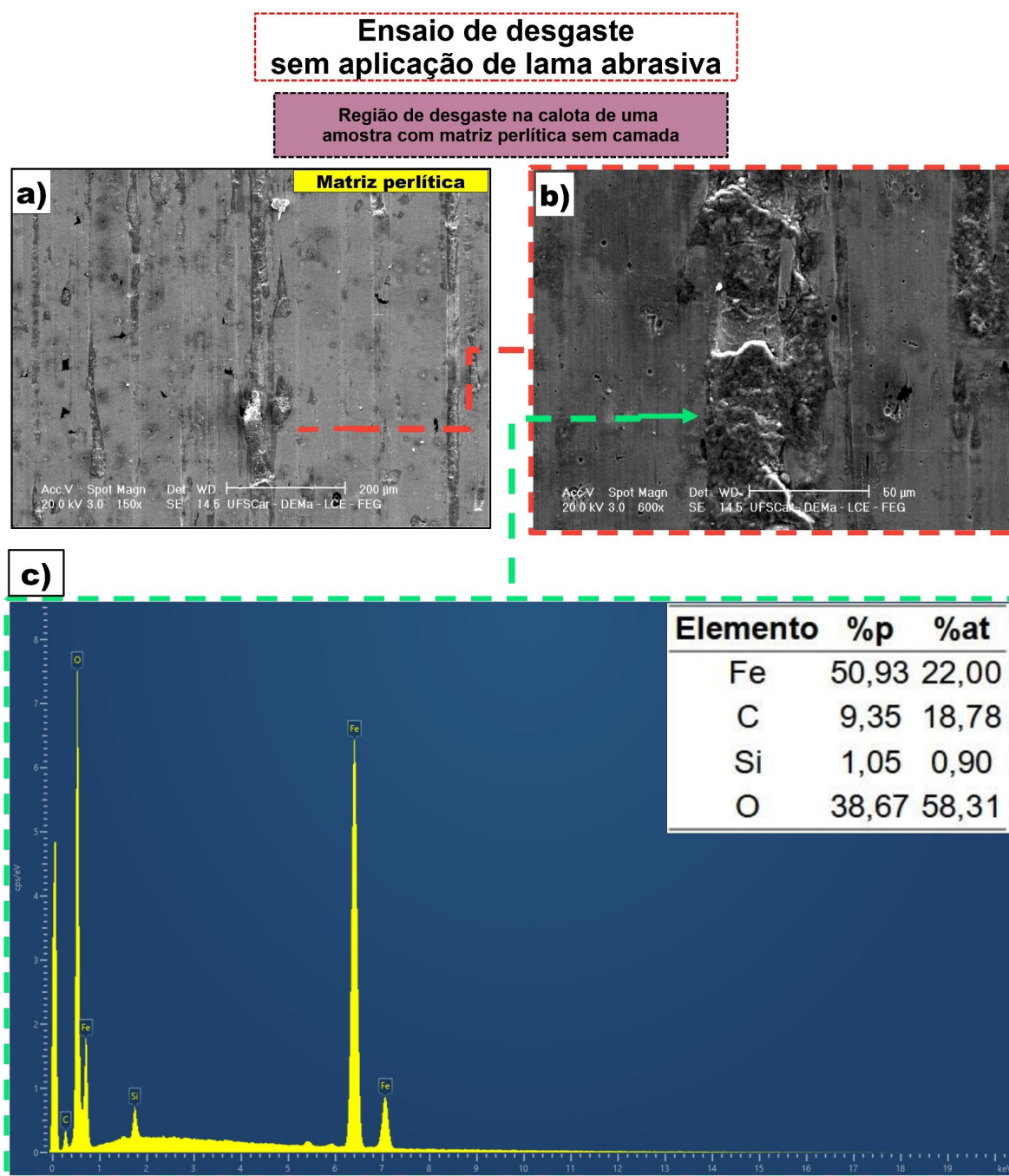


Fonte: [5]

A Figura 53(a) apresenta o padrão de desgaste característico cauda de cometa, sendo a extensão [1-2-3-4-1] as bordas originais do defeito. Nesse esquema, [1-2-3] representa o local de entrada das partículas abrasivas, considerando a direção de desgaste, enquanto, [3-4-1] é o lado de saída, desgastado até a extensão [5-6]. Os autores afirmam que essa forma de desgaste pode ocorrer a partir de descontinuidades como os próprios nódulos ou microporosidade nas amostras.

Os aglomerados de óxidos foram avaliados por EDS pontual para a determinação da sua constituição química, sendo os resultados apresentados na Figura 54, na qual foi constatada a formação de óxidos de ferro, devido ao alto teor de ferro (50,93%p) e oxigênio (38,67%p) naquela região

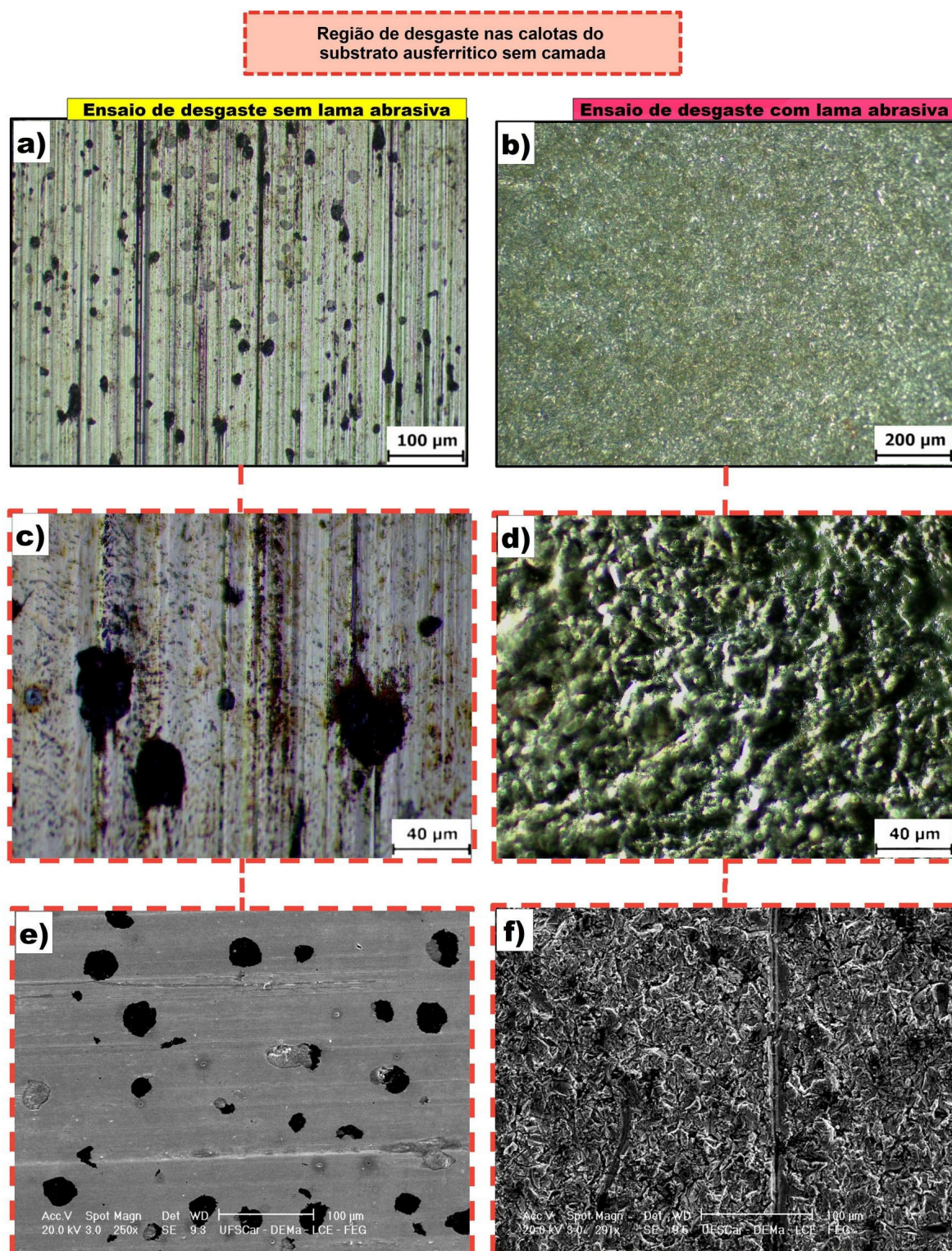
Figura 54: Análise de um aglomerado de óxido apresentado, sendo a) o aglomerado, b) ampliação e c) EDS pontual do mesmo.



Fonte: Próprio autor

A partir da Figura 55 são apresentadas as regiões de desgaste nas calotas de substratos de matriz ausferrítica, sendo tais ensaios realizados sem aplicação de lama abrasiva e com aplicação da mesma.

Figura 55: Região de desgaste nas calotas dos substratos ausferríticos, a) sem aplicação de lama abrasiva, b) com lama abrasiva, (c-d) ampliação da região de desgaste.



Fonte: Próprio autor

O desgaste abrasivo a dois corpos ocorreu na amostra de matriz aúferrítica, sem uso de lama abrasiva Figura 55(a), tal resultado é semelhante como para o substrato de matriz perlítica. Nota-se na Figura 55(a) a presença de riscos, bem como o consumo da grafita dos nódulos Figura 55(c), desse modo expondo os mesmos. O consumo de grafita também ocorreu na matriz perlítica, mas devido a baixa dureza da mesma, o consumo da grafita foi acelerado.

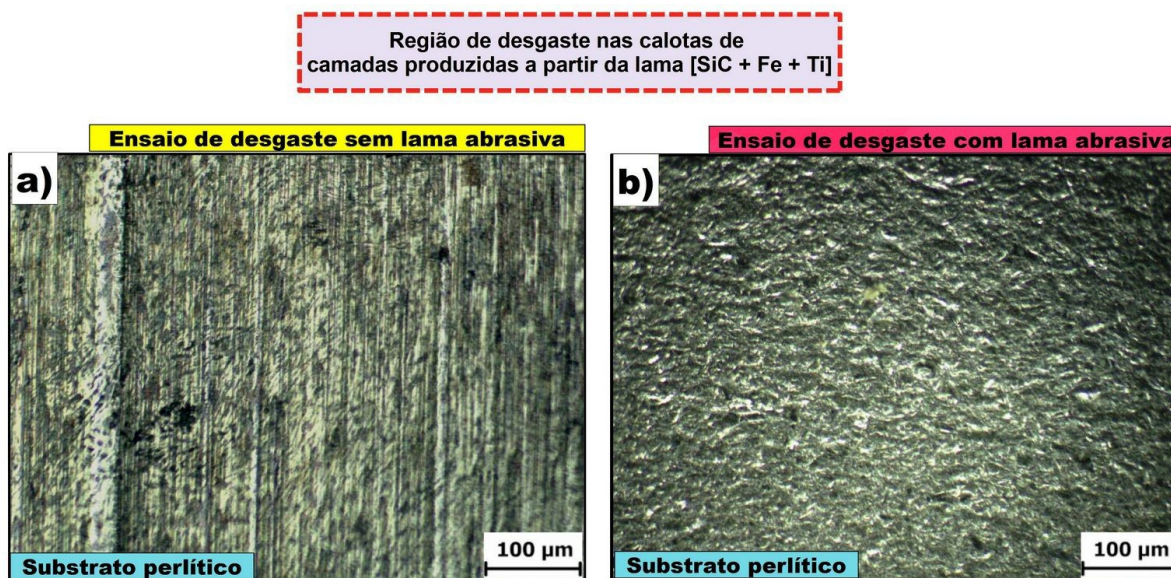
As cavidades criadas, devido as exposições dos nódulos, podem atuar como concentradores de tensões e nucleadores de microtrincas, de acordo com Magalhães et al.[135] e Brunetti et al.[136]. Deste modo, uma complexa combinação de mecanismos de desgaste pode ocorrer a partir desses eventos.

O mesmo não se observa na Figura 55(b), com uso de lama abrasiva, sendo predominante o desgaste abrasivo a três corpos. Neste caso, o desgaste ocorre por rolamento das partículas duras de SiC, com uma intensa deformação plástica na região desgastada, decorrente de microarado, microcortes e microfadiga, pois como afirmam Cozza et al.[137] e Axén et al.[138], a remoção de material da superfície em uma situação de abrasão a três corpos, dependerá da deformação plástica na região de desgaste, causado pela microfadiga gerada.

### **5.9.2.2 Mecanismos de desgaste nas camadas**

Apresentam-se na Figura 56 as regiões de desgaste nas calotas de camadas produzidas a partir da lama [SiC + Fe – Ti] em um substrato de matriz perlítica, sendo os ensaios realizados sem e com lama abrasiva. Observou-se na Figura 56(a) e (b) a presença do desgaste abrasivo a dois corpos e a três corpos, respectivamente.

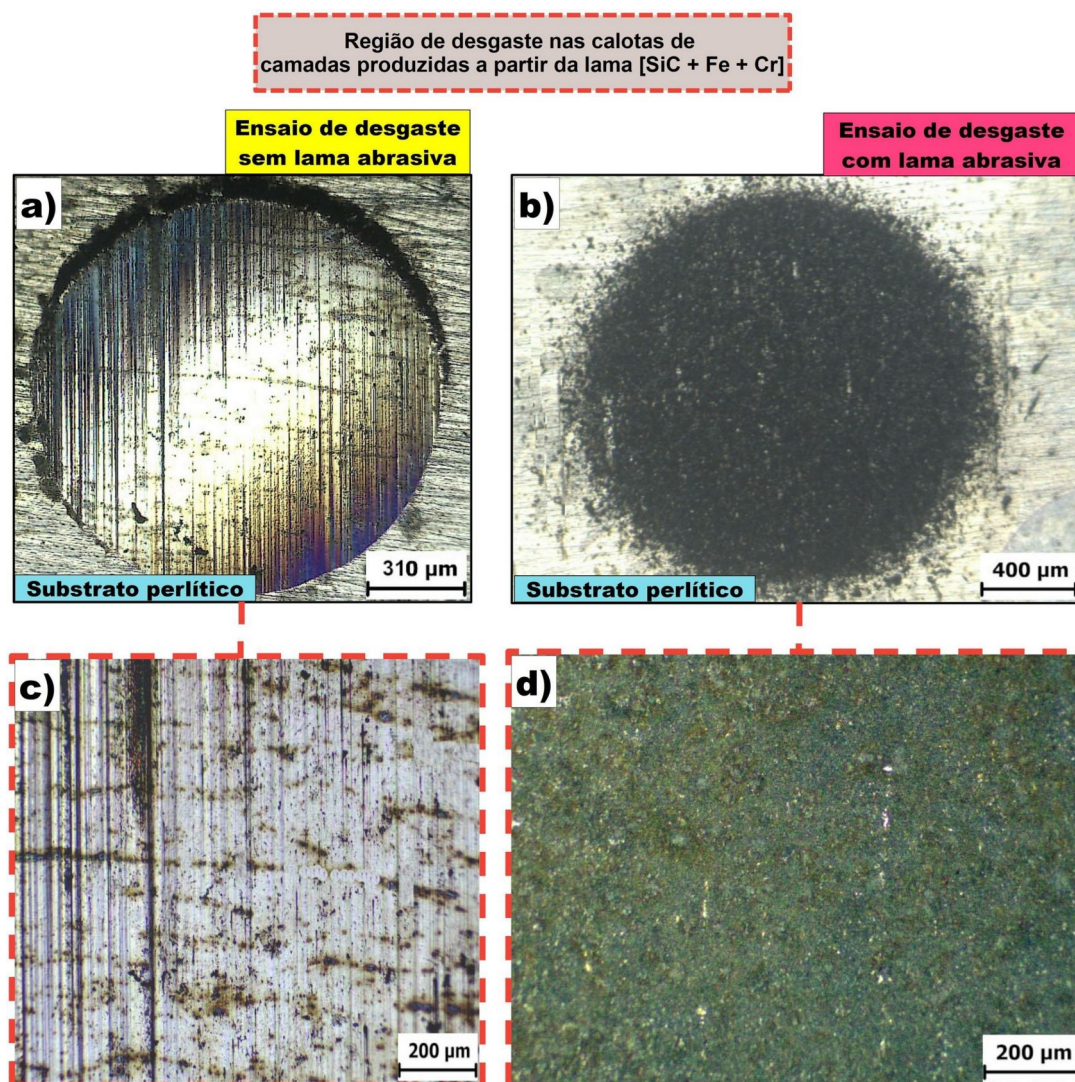
Figura 56: Região de desgaste nas calotas de camadas produzidas a partir da lama [SiC + Fe-Ti] em substratos de matriz perlítica, sendo a) sem aplicação de lama abrasiva, b) com aplicação de lama abrasiva e (c-d) ampliação das regiões de desgaste.



Fonte: Próprio autor

As regiões de desgaste nas calotas de camadas produzidas a partir da lama [SiC + Fe–Cr] em um substrato de matriz perlítica são apresentadas na Figura 57, sendo os ensaios realizados sem e com lama abrasiva. A partir da Figura 57(a-c) observou-se a predominância do desgaste abrasivo a dois corpos com intensa presença de ranhuras finas, bem como pontos de desgaste adesivo. Em outro caso, na Figura 57(b-d) ocorreu a predominância do desgaste abrasivo a três corpos na camada de [SiC + Fe–Cr].

Figura 57: Região de desgaste nas calotas de camadas produzidas a partir da lama [SiC + Fe-Cr] em substratos de matriz perlítica, sendo a) sem aplicação de lama abrasiva, b) com aplicação de lama abrasiva e (c-d) ampliação das regiões de desgaste.

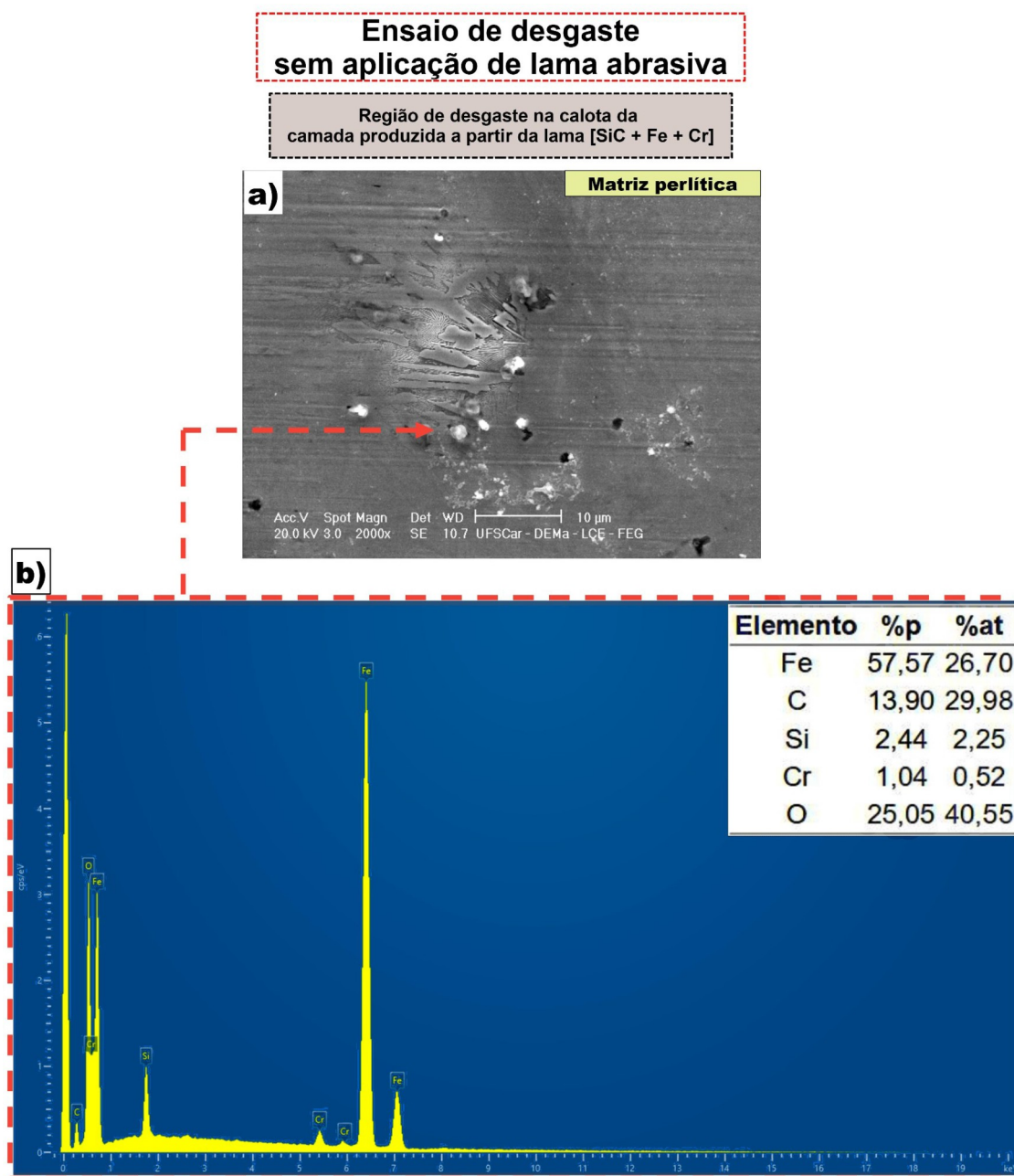


Fonte: Próprio autor

As partículas abrasivas geradas pelo desgaste oxidativo da Figura 57(a) foram analisadas por EDS, para constatação da formação de óxidos de ferro naquela região, sendo essa análise apresentada na Figura 58. Neste caso, os resultados apontaram a formação de óxidos de ferro, os quais atuam como partículas abrasivas na região. Nota-se na Figura 58(a) a exposição dos microconstituintes da camada, tais como a ledeburita transformada (placas), colônias de perlita e provavelmente frações de martensita, uma vez que os pré-aquecimentos nos corpos de prova favoreceram a formação dos mesmos.



Figura 58: Região de a) desgaste na calota da camada produzida a partir da lama [SiC + Fe-Cr] para avaliação por b) EDS de uma partícula livre.



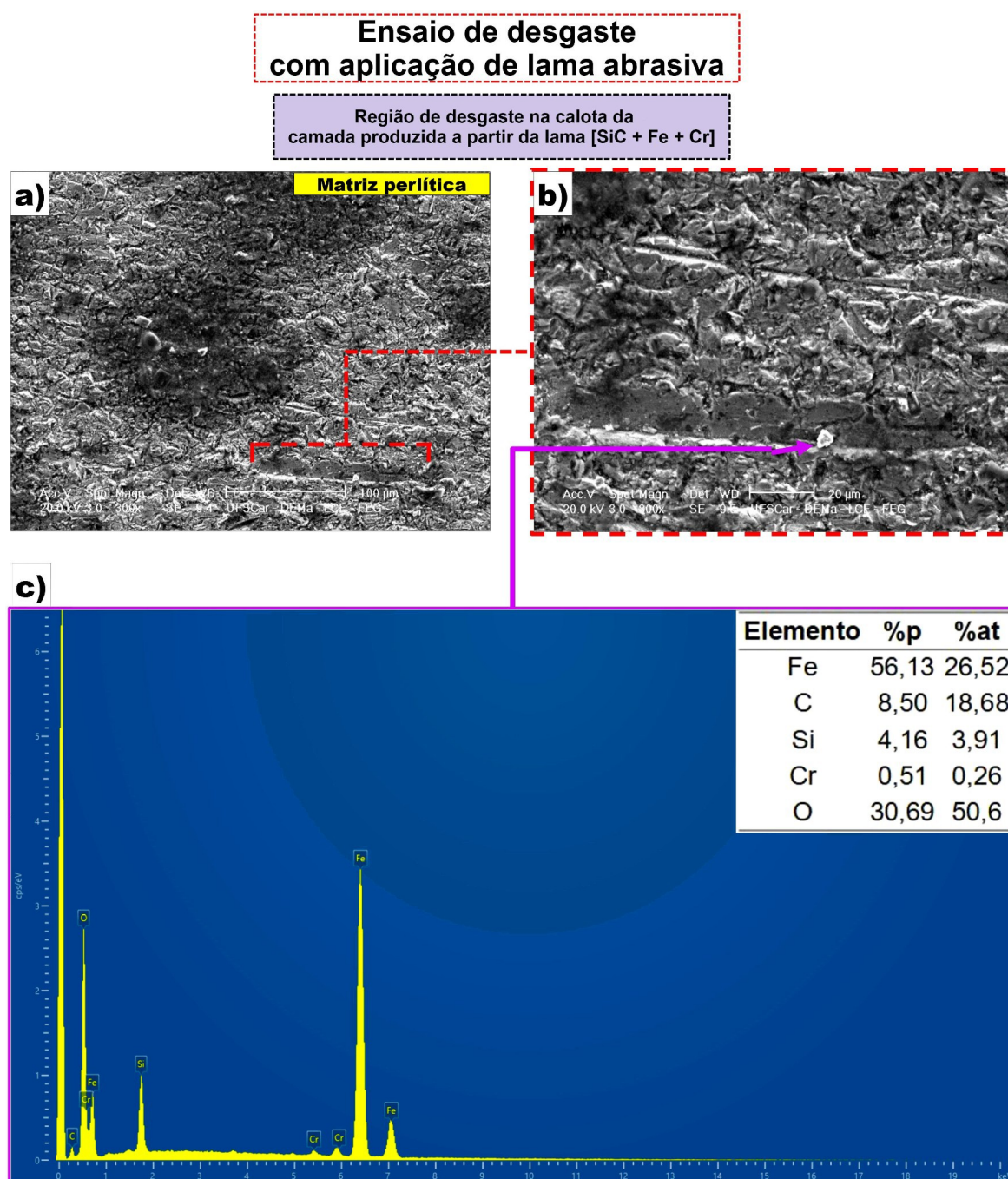
Fonte: Próprio autor

A calota da Figura 57(b) foi analisada por MEV e EDS para verificação dos mecanismos de desgaste e a constituição química das partículas presentes na mesma. Tais resultados são apresentados na Figura 59(a), sendo observada intensa deformação

plástica, devido ao mecanismo de abrasão a três corpos, atuante a partir do uso de lama abrasiva nos ensaios.

Uma das partículas analisadas Figura 59(b), encontra-se em um sulco, a mesma é decorrente de processo de desgaste por oxidação, sendo constatado pela análise de EDS pontual na Figura 59(c) a partir dos altos teores de oxigênio. Observações como essas, evidenciam uma alta severidade no contato, uma vez que diferentes partículas abrasivas atuaram durante os ensaios.

Figura 59: Ampliação da região de desgaste na calota da camada produzida a partir da lama [SiC + Fe-Cr] para avaliação por EDS de uma partícula livre de abrasivo.

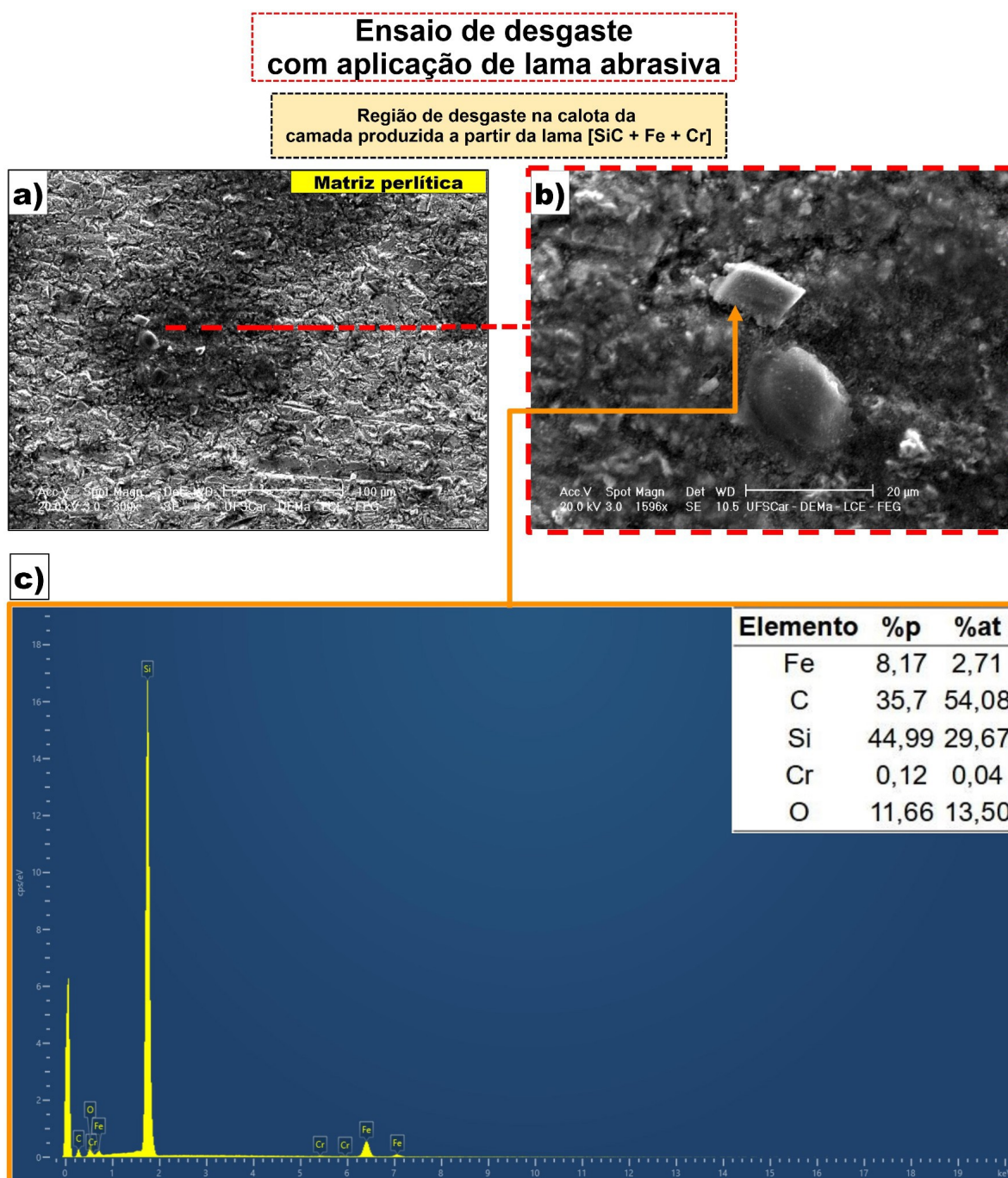


Fonte: Próprio autor

Outras partículas de abrasivo também são observadas na região da Figura 59(a), sendo uma dessas partículas analisadas e apresentado na Figura 60. Tal partícula observada apresentou altos teores de C e Si, indicando a presença do abrasivo SiC

proveniente da lama abrasiva. Adicionalmente, nota-se uma intensa deformação plástica na região, decorrente do mecanismo de abrasão a três corpos.

Figura 60: Região de desgaste em uma calota formada na camada produzida a partir da lama [SiC + Fe-Cr], sendo avaliada uma partícula abrasiva por EDS pontual.



Fonte: Próprio autor

Os mecanismos de desgaste atuantes nas camadas foram os mesmos observados em relação aos substratos, com o mecanismo de desgaste predominante sendo do tipo abrasivo a três corpos. Nota-se pelas taxas de desgaste que a intensidade dos modos de desgaste abrasivo nas camadas foram menores em relação aos substratos, devido as altas durezas das camadas, que reduzem o poder das partículas abrasivas em penetrar e remover grandes volumes de material a partir da superfície.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, obteve-se sucesso no desenvolvimento de uma metodologia para a produção in-situ de camadas com desempenhos tribológicos superiores por TIG *surface alloying*. A caracterização termodinâmica do processo de formação in-situ, proporcionou a compreensão científica das reações e etapas de formação, além das circunstâncias e condições ideais.

Produção in-situ de *buffer-layers* otimizaram a ligação metalúrgica das camadas finais aos substratos. Os materiais de adição utilizados foram eficazes nas reações in-situ nas camadas, permitindo a formação de carbonetos e compostos intermetálicos. As camadas apresentaram durezas elevadas, o que contribuiu significativamente no aumento das resistências ao desgaste.

O uso conjunto de abordagens como *buffer-layer*, pré-aquecimentos e tratamentos térmicos pós-soldagem, resultaram no aumento da qualidade das camadas, sem defeitos de soldagem, conseqüentemente aumentou a resistência ao desgaste das superfícies, bem como total controle das zonas modificadas pelos ciclos térmicos.

Na presente pesquisa, obteve-se sucesso e avanços na produção in-situ de camadas sobre ferros fundidos nodulares, tornando promissora a utilização de tal metodologia a nível industrial, devido sua alta produtividade, reprodutibilidade, fácil configuração e garantia de redução de custos.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1]. Campbell, J.: The concept of net shape for castings. *Mater. Des.* 21, 373–380 (2000). [https://doi.org/10.1016/s0261-3069\(99\)00072-2](https://doi.org/10.1016/s0261-3069(99)00072-2)
- [2]. GUESSER, W.L., HILÁRIO, D.G.: Ferros Fundidos Nodulares Perlíticos. *Fundição e Serviços.* 11, 46–55 (2000)
- [3]. Wang, B., Barber, G.C., Qiu, F., Zou, Q., Yang, H.: A review: Phase transformation and wear mechanisms of single-step and dual-step austempered ductile irons. *J. Mater. Res. Technol.* 9, 1054–1069 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.074>
- [4]. Prasad, B.K.: Sliding wear response of spheroidal graphite cast iron as influenced by applied pressure, sliding speed and test environment. *Can. Metall. Q.* 47, 495–508 (2008). <https://doi.org/10.1179/cmqr.2008.47.4.495>
- [5]. Abedi, H.R., Fareghi, A., Saghafian, H., Kheirandish, S.H.: Sliding wear behavior of a ferritic-pearlitic ductile cast iron with different nodule count. *Wear.* 268, 622–628 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.10.010>
- [6]. Rebasá, N., Dommarco, R., Sikora, J.: Wear resistance of high nodule count ductile iron. *Wear.* 253, 855–861 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(02\)00171-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(02)00171-0)
- [7]. Liu, J.H., Hao, X.Y., Li, G.L., Liu, G.S.: Microvoid evaluation of ferrite ductile iron under strain. *Mater. Lett.* 56, 748–755 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00608-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00608-0)
- [8]. Dommarco, R.C., Sousa, M.E., Sikora, J.A.: Abrasion resistance of high nodule count ductile iron with different matrix microstructures. *Wear.* 257, 1185–1192 (2004). <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2004.08.002>
- [9]. Zhang, D., Li, Y., Du, X., Fan, H., Gao, F.: Microstructure and tribological performance of boride layers on ductile cast iron under dry sliding conditions. *Eng. Fail. Anal.* 134, 106080 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.ENGFAILANAL.2022.106080>
- [10]. Oss Giacomelli, R., Berti Salvaro, D., Binder, C., Klein, A.N., Biasoli de Mello, J.D.: DLC deposited onto nitrided grey and nodular cast iron substrates: An unexpected tribological behaviour. *Tribol. Int.* 121, 460–467 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.02.009>
- [11]. Vackel, A., Sampath, S.: Fatigue behavior of thermal sprayed WC-CoCr- steel systems: Role of process and deposition parameters. *Surf. Coatings Technol.* 315, 408–416 (2017). <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.02.062>

- [12]. Uday, M.B., Ahmad-Fauzi, M.N., Noor, A.M., Rajoo, S.: Current Issues and Problems in the Joining of Ceramic to Metal. *Join. Technol.* (2016). <https://doi.org/10.5772/64524>
- [13]. Zhang, X., Sun, C., Pan, T., Flood, A., Zhang, Y., Li, L., Liou, F.: Additive manufacturing of copper – H13 tool steel bi-metallic structures via Ni-based multi-interlayer. *Addit. Manuf.* 36, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101474>
- [14]. Molobi, E., Sacks, N., Theron, M.: Crack mitigation in laser engineered net shaping of WC-10wt%FeCr cemented carbides. *Addit. Manuf. Lett.* 2, 100028 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.ADDLET.2022.100028>
- [15]. Rathod, D.W., Pandey, S., Aravindan, S., Singh, P.K.: Metallurgical behaviour and carbon diffusion in buttering deposits prepared with and without buffer layers. *Acta Metall. Sin. (English Lett.* 30, 120–132 (2017). <https://doi.org/10.1007/s40195-016-0487-x>
- [16]. Yi, R., Chen, C., Shi, C., Li, Y., Li, H., Ma, Y.: Research advances in residual thermal stress of ceramic/metal brazes. *Ceram. Int.* 47, 20807–20820 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.220>
- [17]. Kim, D.K., Woo, W., Kim, E.Y., Choi, S.H.: Microstructure and mechanical characteristics of multi-layered materials composed of 316L stainless steel and ferritic steel produced by direct energy deposition. *J. Alloys Compd.* 774, 896–907 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.390>
- [18]. Ranjan, R., Kumar Das, A.: Protection from corrosion and wear by different weld cladding techniques: A review. *Mater. Today Proc.* 57, 1687–1693 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.329>
- [19]. Balaguru, S., Gupta, M.: Hardfacing studies of Ni alloys: a critical review. *J. Mater. Res. Technol.* 10, 1210–1242 (2021). <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2020.12.026>
- [20]. Chatterjee, S., Pal, T.K.: Weld procedural effect on the performance of iron based hardfacing deposits on cast iron substrate. *J. Mater. Process. Technol.* 173, 61–69 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.10.025>
- [21]. Ahn, D.G.: Hardfacing technologies for improvement of wear characteristics of hot working tools: A review. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 14, 1271–1283 (2013). <https://doi.org/10.1007/s12541-013-0174-z>
- [22]. Tjong, S.C., Ma, Z.Y.: Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites. *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 29, 49–113 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00024-3](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00024-3)
- [23]. Oukach, S., Pateyron, B., Pawłowski, L.: Physical and chemical phenomena occurring between solid ceramics and liquid metals and alloys at laser and plasma

- composite coatings formation: A review. *Surf. Sci. Rep.* 74, 213–241 (2019). <https://doi.org/10.1016/J.SURFREP.2019.06.001>
- [24]. Storozhenko, M., Umanskyi, O., Krasovskyy, V., Antonov, M., Terentjev, O.: Wetting and interfacial behaviour in the TiB<sub>2</sub>-NiCrBSiC system. *J. Alloys Compd.* 778, 15–22 (2019). <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.11.102>
- [25]. Wang, Y., Sun, C., Sun, J., Zhao, W., Dong, L., Li, L., Meng, F.: Erosion behavior of arc sprayed FeTi/CrB MMC coating at elevated temperature. *Surf. Coatings Technol.* 262, 141–147 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.027>
- [26]. Tang, W.M., Zheng, Z.X., Ding, H.F., Jin, Z.H.: A study of the solid state reaction between silicon carbide and iron. *Mater. Chem. Phys.* 74, 258–264 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00480-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00480-1)
- [27]. Li, J., Ru, H., Yang, H., Liu, Y.: Liquid-solid reactions and microstructure of SiC-5120 steel composite brake material. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 43, 658–664 (2012). <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0901-y>
- [28]. Davis, J.R., Park, M.: Edited by. (2001)
- [29]. Hajbagheri, F.A., Bozorg, S.F.K., Amadeh, A.A.: Microstructure and wear assessment of TIG surface alloying of CP-titanium with silicon. *J. Mater. Sci.* 43, 5720–5727 (2008). <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2890-9>
- [30]. Ogbonna, O.S., Akinlabi, S.A., Madushele, N., Mashinini, P.M., Abioye, A.A.: Application of MIG and TIG Welding in Automobile Industry. *J. Phys. Conf. Ser.* 1378, (2019). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1378/4/042065>
- [31]. Sohi, M.H., Ebrahimi, M., Ghasemi, H.M., Shahripour, A.: Microstructural study of surface melted and chromium surface alloyed ductile iron. *Appl. Surf. Sci.* 258, 7348–7353 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.014>
- [32]. Amirsadeghi, A., Sohi, M.H.: Comparison of the influence of molybdenum and chromium TIG surface alloying on the microstructure, hardness and wear resistance of ADI. *J. Mater. Process. Technol.* 201, 673–677 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.11.157>
- [33]. Kılınç, B., Kocaman, E., Şen, Ş., Şen, U.: Effect of vanadium content on the microstructure and wear behavior of Fe(13-x)VxB<sub>7</sub> (x = 0–5) based hard surface alloy layers. *Mater. Charact.* 179, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111324>
- [34]. Voigt, R.C., Loper, C.R.: Study of Heat-Affected Zone Structures in Ductile Cast Iron. *Weld. J. (Miami, Fla.)* 62, 82–88 (1983)
- [35]. Ren, B., Zhang, M., Chen, C., Wang, X., Zou, T., Hu, Z.: Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Stellite 12 Fabricated by Laser Additive



- Manufacturing. *J. Mater. Eng. Perform.* 26, 5404–5413 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11665-017-2984-0>
- [36]. Schneider, M.J., Chatterjee, M.S.: Introduction to Surface Hardening of Steels. *Steel Heat Treat. Fundam. Process.* 4, 389–398 (2018). <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v04a.a0005771>
- [37]. Katayama, S.: Introduction: fundamentals of laser welding. In: *Handbook of laser welding technologies*. pp. 3–16. Elsevier (2013)
- [38]. Kannatey-Asibu, E.J.: *Principles of laser materials processing*. Wiley (2009)
- [39]. White, C.: Welding of Cast Irons. 1, 1–23 (2017). <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v01a.a0006301>
- [40]. El-Banna, E.M.: Effect of preheat on welding of ductile cast iron. *Mater. Lett.* 41, 20–26 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00098-1](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00098-1)
- [41]. El-Banna, E.M., Nageda, M.S., Abo El-Saadat, M.M.: Study of restoration by welding of pearlitic ductile cast iron. *Mater. Lett.* 42, 311–320 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00204-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00204-9)
- [42]. Aws, A., R, D.: *Guide for Welding*. (2013)
- [43]. Marques, E.S.V., Silva, F.J.G., Paiva, O.C., Pereira, A.B.: Improving the mechanical strength of ductile cast iron welded joints using different heat treatments. *Materials (Basel)*. 12, (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12142263>
- [44]. Gouveia, R.M., Silva, F.J.G., Paiva, O.C., de Fátima Andrade, M., Pereira, L.A., Moselli, P.C., Papis, K.J.M.: Comparing the structure and mechanical properties of welds on ductile cast iron (700 MPa) under different heat treatment conditions. *Metals (Basel)*. 8, (2018). <https://doi.org/10.3390/met8010072>
- [45]. Lu, F., Liu, P., Ji, H., Ding, Y., Xu, X., Gao, Y.: Dramatically enhanced impact toughness in welded 10%Cr rotor steel by high temperature post-weld heat treatment. *Mater. Charact.* 92, 149–158 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.03.014>
- [46]. Tamizi, M., Pouranvari, M., Movahedi, M.: Welding metallurgy of martensitic advanced high strength steels during resistance spot welding. *Sci. Technol. Weld. Join.* 22, 327–335 (2017). <https://doi.org/10.1080/13621718.2016.1240979>
- [47]. Dobrotă, D.: Optimizing the shape of welded constructions made through the technique “temper bead welding.” *Metals (Basel)*. 10, 1–22 (2020). <https://doi.org/10.3390/met10121655>
- [48]. Tomków, J., Rogalski, G., Fydrych, D., Labanowski, J.: Advantages of the application of the temper bead welding technique during wet welding. *Materials (Basel)*. 16, (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12060915>

- [49]. Colombo, D.A., Dommarco, R.C., Basso, A.D.: Rolling contact fatigue behavior of dual-phase austempered ductile iron. *Wear*. 418–419, 208–214 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.11.009>
- [50]. Kula, P., Pietrasik, R., Paweta, S., Rzepkowski, A.: Low Frictional MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>/FineLPN hybrid layers on nodular iron. *Coatings*. 10, 1–7 (2020). <https://doi.org/10.3390/coatings10030293>
- [51]. Karamiş, M.B., Yildizli, K.: Surface modification of nodular cast iron: A comparative study on graphite elimination. *Mater. Sci. Eng. A*. 527, 5225–5229 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.04.067>
- [52]. Salvaro, D.B., Giacomelli, R.O., Binder, R., Binder, C., Klein, A.N., de Mello, J.D.B.: Assessment of a multifunctional tribological coating (nitride+DLC) deposited on grey cast iron in a mixed lubrication regime. *Wear*. 376–377, 803–812 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.079>
- [53]. Janicki, D., Górka, J., Kwaśny, W., Pakiela, W., Matus, K.: Influence of solidification conditions on the microstructure of laser-surface-melted ductile cast iron. *Materials (Basel)*. 13, (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13051174>
- [54]. Mohammadi, J., Eslami, A., Ashrafizadeh, F., Fadaeifard, F., Hadizadeh, B., Nazari, B.: An Investigation on Room and High Temperature Wear Performance of Fe-45%WC Hardfaced Coating Applied on Ductile Cast Iron. *J. Mater. Eng. Perform.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08077-z>
- [55]. Fardan, A., Berndt, C.C., Ahmed, R.: Numerical modelling of particle impact and residual stresses in cold sprayed coatings: A review. *Surf. Coatings Technol.* 409, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126835>
- [56]. Carreira, L.A. de S., de Almeida, G., Haring, G.M., Ventura, C.E.H.: Surface integrity of machined AISI D2 steel and its effect on the adhesion of a PVD-AlCrN coating. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 112, 2705–2715 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00170-020-06408-1>
- [57]. Ang, A.S.M., Berndt, C.C.: A review of testing methods for thermal spray coatings. *Int. Mater. Rev.* 59, 179–223 (2014). <https://doi.org/10.1179/1743280414Y.0000000029>
- [58]. Ebhota, W.S., Jen, T.-C.: Casting and Applications of Functionally Graded Metal Matrix Composites. *Adv. Cast. Technol.* (2018). <https://doi.org/10.5772/intechopen.71225>
- [59]. Peng, H.X., Fan, Z., Evans, J.R.G.: Novel MMC microstructure with tailored distribution of the reinforcing phase. *J. Microsc.* 201, 333–338 (2001). <https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.2001.00780.x>

- [60]. Ganesh, P., Moitra, A., Tiwari, P., Sathyanarayanan, S., Kumar, H., Rai, S.K., Kaul, R., Paul, C.P., Prasad, R.C., Kukreja, L.M.: Fracture behavior of laser-clad joint of Stellite 21 on AISI 316L stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A.* 527, 3748–3756 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.03.017>
- [61]. Xie, J., Lu, H., Lu, J., Song, X., Wu, S., Lei, J.: Additive manufacturing of tungsten using directed energy deposition for potential nuclear fusion application. *Surf. Coatings Technol.* 409, 126884 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126884>
- [62]. Łatka, L., Pawłowski, L., Winnicki, M., Sokołowski, P., Małachowska, A., Kozerski, S.: Review of functionally graded thermal sprayed coatings. *Appl. Sci.* 10, (2020). <https://doi.org/10.3390/app10155153>
- [63]. Holst, A., Buchwalder, A., Hollmann, P., Zenker, R.: Influence of cooling rate on the microstructural features of a remelted white-solidified cast iron surface and its effects on nitriding behaviour. *J. Mater. Process. Technol.* 271, 377–383 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.04.004>
- [64]. Hu, Y., Cong, W.: A review on laser deposition-additive manufacturing of ceramics and ceramic reinforced metal matrix composites. *Ceram. Int.* 44, 20599–20612 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.083>
- [65]. Karmakar, R., Maji, P., Ghosh, S.K.: A Review on the Nickel Based Metal Matrix Composite Coating. *Met. Mater. Int.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00872-w>
- [66]. Rohatgi, P.K., Tabandeh-Khorshid, M., Omrani, E., Lovell, M.R., Menezes, P.L.: Tribology of Metal Matrix Composites. In: Menezes, P.L., Nosonovsky, M., Ingole, S.P., Kailas, S. V, and Lovell, M.R. (eds.) *Tribology for Scientists and Engineers: From Basics to Advanced Concepts*. pp. 233–268. Springer New York, New York, NY (2013)
- [67]. Makarov, A. V., Soboleva, N.N., Malygina, I.Y.: Role of the strengthening phases in abrasive wear resistance of laser-clad NiCrBSi coatings. *J. Frict. Wear.* 38, 272–278 (2017). <https://doi.org/10.3103/S1068366617040080>
- [68]. Kotarska, A.: The laser alloying process of ductile cast iron surface with titanium. *Metals (Basel)*. 11, 1–13 (2021). <https://doi.org/10.3390/met11020282>
- [69]. Chen, W., Liu, B., Chen, L., Xu, J., Zhu, Y.: Effect of laser cladding stellite 6-cr3c2-ws2 self-lubricating composite coating on wear resistance and microstructure of H13. *Metals (Basel)*. 10, 1–12 (2020). <https://doi.org/10.3390/met10060785>

- [70]. Davoren, B., Sacks, N., Theron, M.: Laser engineered net shaping of WC-9.2wt%Ni alloys: A feasibility study. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 86, 105136 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105136>
- [71]. Tijo, D., Masanta, M.: Effect of Ti/B<sub>4</sub>C ratio on the microstructure and mechanical characteristics of TIG clad TiC-TiB<sub>2</sub> coating on Ti-6Al-4V alloy. *J. Mater. Process. Technol.* 266, 184–197 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.11.005>
- [72]. Choudhary, A., Sadhu, A., Sarkar, S., Nath, A.K., Muvvala, G.: Laser surface polishing of NiCrSiBC – 60WC ceramic-metal matrix composite deposited by laser directed energy deposition process. *Surf. Coatings Technol.* 404, 126480 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126480>
- [73]. Peng, Y., Zhang, W., Li, T., Zhang, M., Liu, B., Liu, Y., Wang, L., Hu, S.: Effect of WC content on microstructures and mechanical properties of FeCoCrNi high-entropy alloy/WC composite coatings by plasma cladding. *Surf. Coatings Technol.* 385, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125326>
- [74]. Schramm Deschamps, I., dos Santos Avila, D., Vanzuita Piazero, E., Dudley Cruz, R.C., Aguilar, C., Klein, A.N.: Design of In Situ Metal Matrix Composites Produced by Powder Metallurgy—A Critical Review. *Metals (Basel)*. 12, (2022). <https://doi.org/10.3390/met12122073>
- [75]. Wang, K., Du, D., Liu, G., Chang, B., Ju, J., Sun, S., Fu, H.: Microstructure and property of laser clad Fe-based composite layer containing Nb and B<sub>4</sub>C powders. *J. Alloys Compd.* 802, 373–384 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.183>
- [76]. Gaskell, D.R., Laughlin, D.E.: *Introduction to the Thermodynamics of Materials*. CRC press (2017)
- [77]. Ellgen, P.C.: *Thermodynamics and Chemical Equilibrium*. Creat. Sp. Indep. Pub. (2014)
- [78]. Yin, R.: Thermodynamic aspects of iron in metal dusting. *Oxid. Met.* 60, 103–116 (2003). <https://doi.org/10.1023/A:1024669430565>
- [79]. Lukas, H., Fries, S.G., Sundman, B.: *Computational thermodynamics*. (No Title). 104 (2007)
- [80]. Kroupa, A.: Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method - Development of thermodynamic databases. *Comput. Mater. Sci.* 66, 3–13 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.02.003>
- [81]. Sundman, B., Kattner, U.R., Palumbo, M., Fries, S.G.: OpenCalphad—a free thermodynamic software. *Integr. Mater. Manuf. Innov.* 4, 1–15 (2015)
- [82]. Wu, D., Huang, J., Kong, L., Hua, X., Wang, M.: Coupled mechanisms of arc, weld pool and weld microstructures in high speed tandem TIG welding. *Int. J. Heat Mass*

- Transf. 154, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119641>
- [83]. Tejedor, T.A., Singh, R., Pilidis, P.: Maintenance and repair of gas turbine components. (2013)
- [84]. Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C., Falcicchio, A., Moliterni, A., Rizzi, R.: QUALX2.0: A qualitative phase analysis software using the freely available database POW-COD. *J. Appl. Crystallogr.* 48, 598–603 (2015). <https://doi.org/10.1107/S1600576715002319>
- [85]. Trezona, R.I., Hutchings, I.M.: Three-body abrasive wear testing of soft materials. *Wear.* 233–235, 209–221 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00183-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00183-0)
- [86]. Rutherford, K.L., Hutchings, I.M.: Theory and Application of a Micro-Scale Abrasive Wear Test. *J. Test. Eval.* 25, 250–260 (1997). <https://doi.org/10.1520/jte11487j>
- [87]. Ramos, H.E.L., Franco, A.R., Vieira, E.A.: Influence of plasma nitriding pressure on microabrasive wear resistance of a microalloyed steel. *J. Mater. Res. Technol.* 8, 1694–1700 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.07.025>
- [88]. Zhou, C., Zhao, S., Wang, Y., Liu, F., Gao, W., Lin, X.: Mitigation of pores generation at overlapping zone during laser cladding. *J. Mater. Process. Technol.* 216, 369–374 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.09.025>
- [89]. Soysal, T., Kou, S.: Effect of filler metals on solidification cracking susceptibility of Al alloys 2024 and 6061. *J. Mater. Process. Technol.* 266, 421–428 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.11.022>
- [90]. Li, Y., Dong, S., Yan, S., Liu, X., Li, E., He, P., Xu, B.: Elimination of voids by laser remelting during laser cladding Ni based alloy on gray cast iron. *Opt. Laser Technol.* 112, 30–38 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.10.055>
- [91]. Rahman Rashid, R.A., Abaspour, S., Palanisamy, S., Matthews, N., Dargusch, M.S.: Metallurgical and geometrical characterisation of the 316L stainless steel clad deposited on a mild steel substrate. *Surf. Coatings Technol.* 327, 174–184 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.08.013>
- [92]. Liu, S., Guo, H.: Balling behavior of selective laser melting (SLM) magnesium alloy. *Materials (Basel)*. 13, (2020). <https://doi.org/10.3390/MA13163632>
- [93]. Lashgari, H.R., Xue, Y., Onggowarsito, C., Kong, C., Li, S.: Microstructure, Tribological Properties and Corrosion Behaviour of Additively Manufactured 17-4PH Stainless Steel: Effects of Scanning Pattern, Build Orientation, and Single vs. Double scan. *Mater. Today Commun.* 25, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101535>
- [94]. Weng, Z., Wang, A., Wang, Y., Xiong, D., Tang, H.: Diode laser cladding of Fe-based alloy on ductile cast iron and related interfacial behavior. *Surf. Coatings Technol.* 286, 64–71 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.031>

- [95]. Orłowicz, A.W., Trytek, A.: Effect of rapid solidification on sliding wear of iron castings. *Wear.* 254, 154–163 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(02\)00301-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(02)00301-0)
- [96]. Mardaras, E., González-Martínez, R., Bayon, R., Nastac, L., Méndez, S.: Surface modification of ductile iron produced by an innovative in-situ casting technique. *Int. J. Cast Met. Res.* 33, 103–111 (2020). <https://doi.org/10.1080/13640461.2020.1766278>
- [97]. Stefanescu, D.M.: ASM handbook. ASM Int. USA, V15 Cast. (2008)
- [98]. Askeland, D.R., Birer, N.: Secondary Graphite Formation in Tempered Nodular Cast Iron Weldments. *Weld. J. (Miami, Fla.)* 58, 337–342 (1979)
- [99]. Pereira, H.B., Tschiptschin, A.P., Goldenstein, H., Azevedo, C.R.F.: Effect of the Austenitization Route on the Bainitic Reaction Kinetics and Tensile Properties of an Alloyed Austempered Ductile Iron. *Int. J. Met.* 15, 1442–1455 (2021). <https://doi.org/10.1007/s40962-020-00569-1>
- [100]. Wang, H., Yu, S.: Influence of heat treatment on microstructure and sliding wear resistance of high chromium cast iron electroslag hardfacing layer. *Surf. Coatings Technol.* 319, 182–190 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.04.013>
- [101]. Gelfi, M., Pola, A., Girelli, L., Zacco, A., Masotti, M., Marina, G., Vecchia, L.: Effect of heat treatment on microstructure and erosion resistance of white cast irons for slurry pumping applications. *Wear.* 428–429, 438–448 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.03.011>
- [102]. Avishan, B., Mohammadzadeh Khoshkebari, S., Yazdani, S.: Effect of pre-existing martensite within the microstructure of nano bainitic steel on its mechanical properties. *Mater. Chem. Phys.* 260, 124160 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124160>
- [103]. Karam-Abian, M., Zarei-Hanzaki, A., Abedi, H., Ghodrat, S., Hajy-Akbary, F., Kestens, L.: The Effect of Martensite-Austenite Constituent Characteristics on the Mechanical Behavior of Quenched-Partitioned Steel at Room Temperature. *Steel Res. Int.* 90, 1–8 (2019). <https://doi.org/10.1002/srin.201800399>
- [104]. Nishikawa, A.S., Miyamoto, G., Furuhashi, T., Tschiptschin, A.P., Goldenstein, H.: Phase transformation mechanisms during Quenching and Partitioning of a ductile cast iron. *Acta Mater.* 179, 1–16 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.08.001>
- [105]. Melado, A.C., Nishikawa, A.S., Goldenstein, H., Giles, M.A., Reed, P.A.S.: Effect of microstructure on fatigue behaviour of advanced high strength ductile cast iron produced by quenching and partitioning process. *Int. J. Fatigue.* 104, 397–407 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2017.07.009>

- [106]. Perminov, A., Günther, P.E., Ilatovskaia, M.O., Wei, X., Volkova, O.: Cold Crucible Induction Melting for the Fabrication of Fe- x TiC in-situ Metal Matrix Composites: Alloying Efficiency and Microstructural Analysis . *Adv. Eng. Mater.* 2300627, (2023). <https://doi.org/10.1002/adem.202300627>
- [107]. Halfa, H.: Study on Equilibrium and Non-equilibrium Solidification of Boron-Containing High-Speed Tool Steel: Effect of Cooling Rate and Microstructure Investigation. *Metallogr. Microstruct. Anal.* 12, 455–475 (2023). <https://doi.org/10.1007/s13632-023-00965-z>
- [108]. Tang, K.: A thermodynamic description of the Si-rich Si-Fe system A thermodynamic description of the Si-rich Si-Fe system. (2014). <https://doi.org/10.11890/1006-7191-124-249>
- [109]. Liu, Z., Fredriksson, H.: On the precipitation of TiC in liquid iron by reactions between different phases. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 28, 471–483 (1997). <https://doi.org/10.1007/s11661-997-0148-9>
- [110]. Venkatraman, M., Neumann, J.P.: The C-Cr (Carbon-Chromium) System. *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 11, 152–159 (1990). <https://doi.org/10.1007/BF02841701>
- [111]. Wang, K., Li, D.: Formation of core (M7C3)-shell (M23C6) structured carbides in white cast irons: A thermo-kinetic analysis. *Comput. Mater. Sci.* 154, 111–121 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.07.032>
- [112]. Bedolla-Jacuinde, A., Rainforth, M.W., Mejía, I.: The role of silicon in the solidification of high-Cr cast irons. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 44, 856–872 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1434-8>
- [113]. Narumi, T., Kawanishi, S., Yoshikawa, T., Kusunoki, K., Kamei, K., Daikoku, H., Sakamoto, H.: Thermodynamic evaluation of the C-Cr-Si, C-Ti-Si, and C-Fe-Si systems for rapid solution growth of SiC. *J. Cryst. Growth.* 408, 25–31 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.08.027>
- [114]. Chen, J., Zhang, R., Amirkhiz, B.S., Gu, H.: Synthesis of In Situ SiC/Graphite/Al Hybrid Composite Coating by Laser Direct Energy Deposition. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 53, 484–502 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06508-x>
- [115]. Barin, I., Platzki, G.: Thermochemical data of pure substances. Wiley Online Library (1989)
- [116]. Neves, G.O., Pio, E., Martin, P., Aguilar, C., Binder, C., Klein, A.N.: Semi-empirical computational thermodynamic calculations used to predict carbide dissociation in Fe matrix. *Mater. Chem. Phys.* 240, 122313 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122313>

- [117]. Karantzalis, A.E., Lekatou, A., Diavati, E.: Effect of destabilization heat treatments on the microstructure of high-chromium cast iron: A microscopy examination approach. *J. Mater. Eng. Perform.* 18, 1078–1085 (2009). <https://doi.org/10.1007/s11665-009-9353-6>
- [118]. Henriksson, K.O.E., Sandberg, N., Wallenius, J.: Carbides in stainless steels: Results from ab initio investigations. *Appl. Phys. Lett.* 93, 2006–2009 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.3026175>
- [119]. Hou, T.P., Wu, K.M.: Alloy carbide precipitation in tempered 2.25 Cr-Mo steel under high magnetic field. *Acta Mater.* 61, 2016–2024 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.12.021>
- [120]. Chong, X.Y., Jiang, Y.H., Feng, J.: Exploring the intrinsic ductile metastable Fe-C compounds: Complex chemical bonds, anisotropic elasticity and variable thermal expansion. *J. Alloys Compd.* 745, 196–211 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.140>
- [121]. Wiecek, K., Bala, P., Dziurka, R., Tokarski, T., Cios, G., Koziel, T., Gondek, L.: The effect of temperature on the evolution of eutectic carbides and  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  carbides reaction in the rapidly solidified Fe-Cr-C alloy. *J. Alloys Compd.* 698, 673–684 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.252>
- [122]. El-Bagoury, N., Halfa, H., Moussa, M.E.: Influence of Various Heat Treatment Cycles on the Phase Transformation and Microstructure Evolution of AISI 329 Super-Duplex Stainless Steel. *J. Mater. Eng. Perform.* 32, 8657–8677 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11665-023-07893-7>
- [123]. Zhou, Y., Wang, Q., Zhang, G.: Effect of  $Cr_3C_2$  content on microstructure and properties of 310 stainless steel coating by PTA welding. *Surf. Eng.* 37, 464–471 (2021). <https://doi.org/10.1080/02670844.2020.1758293>
- [124]. Schmid-Fetzer, R.: Phase Diagrams: The Beginning of Wisdom. *J. Phase Equilibria Diffus.* 35, 735–760 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0343-5>
- [125]. Rivlin, V.G.: 14: Critical review of constitution of carbon - Chromium - Iron and Carbon - Iron - Manganese systems. *Int. Met. Rev.* 29, 299–327 (1984). <https://doi.org/10.1179/imtr.1984.29.1.299>
- [126]. Hurtado, I., Neuschütz, D.: Thermodynamic Properties of Inorganic Materials, Compiled by SGTE, Vol. 19, (1999)
- [127]. Shen, Y; Wo, J.  $M_3C_2$  ( $Cr_3C_2$  Type) carbides formed in steel. *Materials Today Communications.* 2023 Jun 1;35:106280.
- [128]. Kowalski, M; Spencer, P; Granat, K; Drzeniek, H; Lugscheider, E. Phase Relations in the C-Cr-Fe System in the Vicinity of the/Liquid+ bcc+ M<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>+ M<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/Invariant



Equilibrium—Experimental Determinations and Thermodynamic Modelling. *International Journal of Materials Research*. 5, 359-65 (1994).

- [129]. Franke, P; Seifert, H.J. *Binary Systems and Ternary Systems from C-Cr-Fe to Cr-Fe-W: Thermodynamic Properties of Inorganic Materials Compiled by SGTE, Subvolume C: Ternary Tteel Systems, Phase Diagrams and Phase Transition Data*. Berlin: Springer; (2012).
- [130]. Fan, S; Ning, Y; Ma, X; Wang, L; Deng, J; Zhang, L; Cheng, L. Microstructure and mechanical properties of F–Si alloy modified C/C–SiC composites. *Ceramics International*. 45(17), 21579-89 (2019).
- [131]. Wang, H.M., Duan, G.: Microstructure and wear resistance of a laser clad reinforced Cr<sub>3</sub>Si metal silicide composite coating. *Mater. Sci. Eng. A*. 336, 117–123 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01970-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01970-0)
- [132]. Borisova, A.L., Borisov, Y.S., Shvedova, L.K. et al. Reactions in the Cr-SiC system under conditions of ordinary and plasma heating. *Powder Metall Met Ceram* 18, 722–728 (1979). <https://doi.org/10.1007/BF00797445>
- [133]. Yeh, C.L., Hsu, C.C.: An experimental study on Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> formation by combustion synthesis in self-propagating mode. *J. Alloys Compd*. 395, 53–58 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.051>
- [134]. Li, Y., Li, P., Wang, K., Li, H., Gong, M., Tong, W.: Microstructure and mechanical properties of a Mo alloyed high chromium cast iron after different heat treatments. *Vacuum*. 156, 59–67 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.07.013>
- [135]. Magalhães, L., Seabra, J., Sá, C.: Experimental observations of contact fatigue crack mechanisms for austempered ductile iron (ADI) discs. *Wear*. 246, 134–148 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00493-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00493-2)
- [136]. Brunetti, C., Leite, M. V., Pintaude, G.: Effect of specimen preparation on contact fatigue wear resistance of austempered ductile cast iron. *Wear*. 263, 663–668 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.01.078>
- [137]. Câmara Cozza, R., Rodrigues, L.C., Geraldo Schön, C.: Analysis of the micro-abrasive wear behavior of an iron aluminide alloy under ambient and high-temperature conditions. *Wear*. 330–331, 250–260 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.02.021>
- [138]. Axén, N., Jacobson, S., Hogmark, S.: Influence of hardness of the counterbody in three-body abrasive wear - an overlooked hardness effect. *Tribol. Int*. 27, 233–241 (1994). [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(94\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0301-679X(94)90003-5)