

Miguel Lopes Estudo do comportamento ao desgaste de compósitos de Al-12Si/NbC desenvolvidos por deposição assistida por laser

Dissertação apresentada para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Produção**

Júri

Presidente: Professor Doutor José Filipe Castanheira Pereira Antunes Simões *Orientador:* Professor Doutor Célio Gabriel Figueiredo Pina, ESTS/IPS *Vogal*: Professora Doutora Maria de Fátima Reis Vaz, IST/UL

Dezembro de 2017





Estudo do comportamento ao desgaste de compósitos de Al-12Si/NbC desenvolvidos por deposição assistida por laser

Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção

Miguel Lopes nº140266011

Trabalho orientado por: Professor Doutor Célio Pina Professora Doutora Amélia Almeida

Setúbal

2016/2017

Agradecimentos

A realização de uma dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção é um trabalho académico que requer dedicação, empenho e gosto pelos assuntos tratados.

É nesse contexto que existem contributos para os quais não devo deixar de realçar a sua importância.

Por essa razão, desejo expressar os meus sinceros agradecimentos:

Ao Professor Doutor Célio Gabriel Figueiredo Pina (ESTS/IPS), por toda a sua disponibilidade e apoio, pelos ensinamentos e orientações prestadas ao longo da realização deste trabalho, desde a proposta inicial do tema até à sua apresentação final.

Á Professora Doutora Amélia Almeida (IST/UL), por toda a sua disponibilidade e apoio, pelos ensinamentos e orientações prestadas ao longo da realização deste trabalho.

Á Engenheira Isabel Dias Nogueira (MicroLab) pela sua disponibilidade e por todo o seu suporte técnico prestado em laboratório.

Ao Professor Doutor Amílcar Lopes Ramalho (UC/CEMUC) pela sua disponibilidade e disponibilização de meios que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Sr. Gonçalo Torres técnico assistente do laboratório de mecânica da ESTS/IPS por todo o suporte técnico prestado durante o longo período em que decorreram as atividades de preparação e de realização dos ensaios práticos deste trabalho.

Em particular e sem exceção, a todos os meus colegas daquele grupo muito especial de trabalho de grande empenho, dedicação e tenacidade da ESTSetúbal, pelas suas grandes palavras de apoio e incentivo e pela total disponibilidade prestada nos momentos mais difíceis que contribuíram para que tudo fosse possível, ao longo destes últimos anos.

E por último, as mais importantes em todo este processo de aprendizagem, à minha esposa Teresa que desde sempre acreditou em mim e me apoiou durante todo o meu percurso académico e um muito especial à minha filha Ângela que se privou da presença do pai numa das fases mais importantes do seu crescimento. Às quais, espero vir a poder retribuir de forma exponencial, por tudo aquilo que fizeram por mim para que eu pudesse atingir mais um dos grandes objetivos a que me propus.

Resumo

Os revestimentos compósitos Al-12Si/NbC foram produzidos por deposição assistida por laser em um substrato de liga Al-7Si. A microestrutura e a resistência ao desgaste dos revestimentos foram avaliadas em comparação com as propriedades do substrato e da liga da matriz. A resistência ao desgaste foi avaliada usando testes de deslizamento reciproco de configuração esfera sobre o plano, em que foram usados como contra-corpos esferas do aço crómio AISI 52100, aço inox 316L, carboneto de tungsténio (WC) e óxido de alumínio (Al₂O₃). A microestrutura dos revestimentos é constituída por partículas de NbC dispersas numa matriz de liga Al-12Si. A matriz é constituída por dendrites primárias de α -Al e mistura eutéctica α -Al/Si. O reforço com partículas de NbC induz um aumento considerável na dureza média do material da matriz de (85 ± 1) HV a (152 ± 40) HV e na respetiva resistência ao desgaste. Os mecanismos de desgaste envolvem oxidação, adesão com deformação plástica e delaminação e dependem do contra-corpo utlizado.

Palavras-chave: deposição assistida por laser; compósito Al-12Si/NbC; desgaste por deslizamento

Abstract

Al-12Si/NbC composite coatings were produced by laser-assisted deposition on a substrate of Al-7Si alloy. The microstructure and wear resistance of the coatings were evaluated in comparison to the properties of the substrate and the matrix alloy. The wear resistance was evaluated using reciprocating sliding tests in a configuration of sphere over-a-plan and as counter-body spheres of AISI 52100 chromium steel, AISI 316L stainless steel, tungsten carbide (WC) and alumina (Al₂O₃). The coatings microstructure consists of NbC particles dispersed in an Al-12Si alloy matrix. The matrix consists of primary dendrites of α -Al and α -Al/Si eutectic mixture. The reinforcement with NbC particles induces a considerable increase in the average hardness of the matrix material from (85 ± 1) HV to (152 ± 40) HV and in the respective wear resistance. The wear mechanisms involve oxidation, adhesion with plastic deformation and delamination and depend of the counter-body used.

Keywords: laser-assisted deposition; AI-12Si/NbC composite; sliding wear

Índice

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	.xvii
Lista de Siglas e Acrónimos	xviii
Lista de Símbolos	xx
Capítulo 1 Introdução	1
1.1. Enquadramento 1.2. Objetivos	1 2
1.3. Estrutura dos capítulos	2
Capítulo 2 Revisão da Literatura	5
2.1. Deposição assistida por laser 2.2. Comportamento ao desgaste de ligas e compósitos de alumínio	5 9
2.3. Mecanismos de desgaste	14
2.3.1. Adesão	15
2.3.2. Abrasão	17
2.3.3. Reação triboquímica	18
2.3.4. Fadiga superficial	19
2.3.5. Contacto entre superfícies	20
Capítulo 3 Materiais e Métodos	25
3.1. Materiais	26
3.2. Preparação de amostras	26
3.2.1. Preparação das amostras	26
3.2.2. Preparação dos contra-corpos (esferas) para os ensaios de desgaste	28
3.3. Caracterização das amostras	29
3.3.1. Difração de raios-X	29
3.3.2. Microscopia eletrónica de varrimento	30

3.3.3. Microdureza	31
3.4. Ensaios tribológicos	32
3.4.1. Máquina de ensaio de desgaste	32
3.4.2. Ensaios de desgaste	33
3.4.3. Determinação do volume de desgaste	34
Capítulo 4 Resultados	35
4.1. Microestrutura dos materiais	35
4.2. Microdureza dos materiais	38
4.3. Determinação das tensões no contacto	38
4.4. Caracterização tribológica	40
Capítulo 5 Discussão	61
5.1. Microestrutura do revestimento compósito	61
5.2. Microdureza	62
5.3. Tensões no contacto	63
5.4. Desgaste das ligas de alumínio não reforçadas	63
5.5. O efeito do NbC no desgaste do compósito Al-12Si/NbC	65
5.6. O efeito do contra-corpo no comportamento ao desgaste	69
Capítulo 6 Conclusões e trabalhos futuros	73
Bibliografia	75

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Diagrama esquemático do processo de deposição assistida	
por laser em forma de pó (traduzido de [13] e [10])	5
Figura 2.2 - LC em Eifeler Lasertechnik GmbH [26]: (a) deposição em área	
de contorno exterior de uma matriz (indústria de moldes); (b)	
maquinação após reparação	8
Figura 2.3 - LC em KIMI S.A. [24]: (a) reparação da coroa de um pistão	
em alumínio (indústria naval); (b) coroa após revestimento;	
(c) maquinação após reparação	8
Figura 2.4 - LC em KIMI S.A. [24]: (a) reparação das pontas das lâminas	
da roda de um compressor em alumínio (indústria	
petroquímica); (b) maquinação após reparação; (c)	
montagem da roda na carcaça	9
Figura 2.5 - Mapa para mecanismos de desgaste para AI e ligas de AI	
definido por Liu e outros [38] em deslizamento contra um	
contra-corpo de aço (traduzido de [38])	11
Figura 2.6 - a) Mapa de desgaste por deslizamento não lubrificado da liga	
Al A356 contra aço; b) Mapa de temperaturas para as	
condições da Fig. a). Os valores correspondem a	
temperaturas medidas à superfície (traduzido de [36])	12
Figura 2.7 - Descrição esquemática dos quatro principais mecanismos de	
desgaste (adaptado de [41]).	15
Figura 2.8 - Representação esquemática do mecanismo de adesão: (a)	
contacto de duas asperezas; (b) adesão entre duas	
asperezas; (c) formação e transferência de uma partícula de	
desgaste (adaptado de [54]).	16
Figura 2.9 - Representação esquemática: (a) abrasão a dois corpos; (c)	
abrasão a três corpos (adaptado de [53])	17
Figura 2.10 - Representação esquemática dos mecanismos de desgaste	
por abrasão (adaptado de [41])	17
Figura 2.11 - Representação dos mecanismos envolvidos no desgaste	
triboquímico (adaptado de [41])	19

Figura 2.12 - Contacto elástico entre uma esfera e um plano (adaptado de	
[55])2	0
Figura 2.13 - Distribuição de tensões na zona de contacto entre uma	
esfera e um plano: a) distribuição de tensões de compressão	
à superfície (z=0) e campo de tensões tangenciais na região	
subsuperfícial; b) Variação das tensões ao longo do eixo z	
[53]2	1
Figura 2.14 - Contacto entre uma esfera e um sólido elástico-	
perfeitamente plástico: a) início da deformação plástica à	
profundidade z=0,48a; b) deformação plástica total do	
contacto (adaptado de [53])2	3
Figura 3.1 - Fluxograma representativo da metodologia utilizada na	
caracterização e teste dos materiais em estudo2	5
Figura 3.2 - (a) Máquina de corte metalográfico BUEHLER - ISOMET	
1000 (ESTS); (b) representação da direção do corte do	
corpo2	6
Figura 3.3 - (a) Prensa de montagem de amostras em resina REMET -	
IPA 30 (ESTS); (b) corpo montado em molde de resina2	7
Figura 3.4 - Polideira rotativa BUEHLER-METASERV 2000 (ESTS)2	7
Figura 3.5 - Máquina de polimento metalográfico BUEHLER- PHOENIX	
BETA (ESTS)2	8
Figura 3.6 - (a) Fixação da esfera no suporte PE-HD 500; (b) modo de	
fixação do suporte PE + esfera no braço de carga2	9
Figura 3.7 - Difractómetro X'Pert APD da Panalytical (IST)2	9
Figura 3.8 - Microscópio eletrónico de varrimento FEG-SEM JEOL JSM-	
7001F (MicroLab IST)3	0
Figura 3.9 - Fixação das partículas de desgaste em fita-cola de carbono:	
(a) substrato; (b) matriz; (c) NbC3	0
Figura 3.10 - Microdurómetro Vickers SHIMADZU HMV-2000 (IST)3	1
Figura 3.11 - Preparação das superfícies das esferas em resina3	1
Figura 3.12 - (a) Ilustração esquemática da máquina de ensaio de	
desgaste da ESTSetúbal; (b) protótipo desenvolvido para os	
ensaios3	2
Figura 3.13 - Pormenor do protótipo de ensaio de desgaste esfera sobre o	

	plano: (a) princípio de funcionamento; (b) posição e fixação	
	do corpo e contra-corpo; (c) pista de desgaste	33
Figura 3.14	- Pormenor representativo da velocidade de um anel de piston	
	na máquina de ensaios da ESTSetúbal	34
Figura 4.1	- Micrografias de MEV do compósito: (a) vista geral; (b)	
	microestrutura do compósito; (c) vista detalhada da região da	
	matriz: (X) fase escura dendrites α -Al pró-eutécticas; (Y) fase	
	clara, eutéctico α -Al + Si e (Z) dissolução parcial das	
	partículas	36
Figura 4.2	- Mapas de distribuição de elementos no revestimento	
	compósito	36
Figura 4.3 -	Difractograma compósito AI-12Si/NbC.	37
Figura 4.4 -	Raios-X: (a) substrato e (b) material da matriz.	37
Figura 4.5 -	Micrografia de MEV - Exemplo típico das pistas de desgaste	
	(AI-12Si)	40
Figura 4.6 -	Taxa de desgaste das amostras dos materiais	40
Figura 4.7	- Micrografias de MEV das superfícies de desgaste do	
	substrato testado com esferas dos diferentes contra-corpos e	
	respetivas microdureza Vickers (Média ± DP)	41
Figura 4.8	- Micrografias de MEV das superfícies de desgaste do	
	substrato: (a) crateras, deformação plástica e delaminação;	
	(b) pequenos sulcos superficiais; (c) camada de óxido com	
	fratura	42
Figura 4.9 -	Espectros de EDS das superfícies de desgaste do substrato	
	vs. esferas do aço AISI 316L (a); AI_2O_3 (b) e WC (c)	43
Figura 4.10	- Mapas de distribuição de elementos na superfície de	
	desgaste do substrato Al-7Si (85 ± 1) HV0.2 vs. aço AlSI	
	52100 (810 ± 20) HV0.2	43
Figura 4.11	- Micrografias de MEV da área de contacto das esferas	
	testadas contra o substrato AI-7Si e respetivas microdureza	
	Vickers (Média ± DP)	44
Figura 4.12	- Micrografias de MEV das superfícies de contacto das	
	esferas: (a - b) material aderido; (b) óxidos na periferia da	
	área de contacto.	45

Figura 4.13 - Espectros de EDS da superfície das esferas e respetivas	
microdureza Vickers (Média ± DP)	45
Figura 4.14 - Mapas de distribuição de elementos na área de contacto da	
esfera do aço AISI 52100 (810 ± 20) HV0.2 vs. substrato Al-	
7Si (85 ± 1) HV0.2	46
Figura 4.15 - Micrografias de MEV das partículas de desgaste produzidas	
nos ensaios de desgaste do substrato contra esferas dos	
vários materiais.	47
Figura 4.16 - Micrografias de MEV das superfícies de desgaste da matriz	
testada com esferas dos diferentes contra-corpos e	
respetivas microdureza Vickers (Média ± DP)	48
Figura 4.17 - Micrografias de MEV das superfícies de desgaste da matriz:	
(a) pequenos sulcos superficiais; (b) crateras, deformação	
plástica e delaminação; (c) camada de óxido fraturada	49
Figura 4.18 - Espectros de EDS das superfícies de desgaste da matriz vs.	
esferas do aço AISI 316L (a); Al ₂ O ₃ (b) e WC (c)	50
Figura 4.19 - Mapas de distribuição de elementos na superfície de	
desgaste da matriz Al-12Si (102 ± 3) HV0.2 vs. aço AISI	
52100 (810 ± 20) HV0.2.	50
Figura 4.20 - Micrografias de MEV da área de contacto das esferas	
testadas contra a matriz Al-12Si e respetivas microdureza	
Vickers (Média ± DP)	51
Figura 4.21 - Micrografias de MEV das superfícies de contacto das	
esferas: (a) remoção de material transferido; (b) material na	
periferia da zona de contacto.	52
Figura 4.22 - Espectros de EDS da superfície das esferas e respetivas	
microdureza Vickers (Média ± DP)	52
Figura 4.23 - Mapas de distribuição de elementos da área de contacto da	
esfera do aço AISI 52100 (810 \pm 20) HV0.2 vs. matriz AI-12Si	
(102 ± 3) HV0.2.	53
Figura 4.24 - Micrografias de MEV das partículas de desgaste produzidas	
nos ensaios de desoaste da matriz testada contra esferas	
dos vários materiais	53
Figura 4.25 - Micrografias de MEV das partículas de desgaste: (a)	

aglomerados de partículas pequenas; (b) grandes partículas	
em formas de lamelas54	ŀ
Figura 4.26 - Micrografias de MEV das superfícies de desgaste do	
compósito testado com esferas dos diferentes contra-corpos	
e respetivas microdureza Vickers (Média ± DP)55	5
Figura 4.27 - Micrografias de MEV das superfícies de desgaste dos	
compósitos: (a) regiões de transferência de material (X),	
partículas fraturadas (Y) e sulcos de abrasão (Z); (b) óxidos	
fraturados55	5
Figura 4.28 - Espectros de EDS das superfícies de desgaste do compósito	
vs. esferas do aço AISI 316L (a); AI_2O_3 (b) e WC (c)	5
Figura 4.29 - Mapas de distribuição de elementos na superfície de	
desgaste do compósito Al-12Si/NbC (152 ± 40) HV0.2 vs. aço	
AISI 52100 (810 ± 20) HV0.256	5
Figura 4.30 - Micrografias por MEV da área de contacto das esferas	
testadas contra o compósito Al-12Si/NbC e respetivas	
microdureza Vickers (Média ± DP)57	7
Figura 4.31 - Micrografias de MEV das superfícies de contacto das	
esferas: (a) micro-sulcos; (b) superfície plana e material na	
periferia; (c) transferência de material; e (d) micro-sulcos	3
Figura 4.32 - Espectros de EDS da superfície das esferas e respetivas	
microdureza Vickers (Média ± DP)59)
Figura 4.33 - Mapas de distribuição de elementos da área de contacto da	
esfera do aço AISI 52100 (810 ± 20) HV0.2 vs. compósito Al-	
12Si/NbC59)
Figura 4.34 - Micrografias de MEV das partículas de desgaste produzidas	
nos ensaios de desgaste do compósito contra esferas dos	
vários materiais60)
Figura 4.35 - Micrografias de MEV das partículas de desgaste: (a)	
grandes partículas aglomeradas de pequenas; (b) partículas	
pequenas arredondadas60)
Figura 5.1 - Diagrama de equilíbrio de fases nióbio-alumínio (Nb-Al) [69]61	
Figura 5.2 - Diagrama de equilíbrio de fases alumínio-silício (Al-Si) [70]62	2
Figura 5.3 - Modelo esquemático dos mecanismos de desgaste nas ligas	

de alumínio não reforçadas: Al-12Si e Al-7Si					64					
Figura	5.4	-	Modelo	esquemático	do	mecanismo	de	desgaste	no	
		со	mpósito /	Al-12Si/NbC						66
Figura	5.5 -	Dif	usividade	e térmica dos c	ontr	a-corpos				71

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Tipos de laser e seus parâmetros (traduzido de [15])	7
Tabela 3.1 - Matriz de procedimento de operação de desbaste das	
amostras.	.27
Tabela 3.2 - Matriz de procedimento de operação de polimento das	
amostras.	.28
Tabela 3.3 - Matriz de identificação das amostras das partículas de	
desgaste	. 30
Tabela 3.4 - Matriz de identificação do contra-corpo montado em resina	.31
Tabela 3.5 - Parâmetros utilizados nos ensaios de desgaste	.33
Tabela 4.1 - Microdureza Vickers ($HV_{0.2}$) dos materiais, Média ± DP	.38
Tabela 4.2 - Microdureza Vickers ($HV_{0.2}$) dos contra-corpos, Média ± DP	.38
Tabela 4.3 - Propriedades e parâmetros utilizados nas equações 2.4 e	
4.1	. 39
Tabela 4.4 - Tensões no contacto entre as esferas e as amostras	
testadas	.39
Tabela 5.1 - Microdureza das esferas versus volume de desgaste dos	
compósitos	.70

Lista de Siglas e Acrónimos

AISI	American Iron and Steel Institute
	(Instituto Americano de Ferro e Aço)
ANSI	American National Standards Institute
	(Instituto Nacional Americano de Padrões)
ASTM	American Society for Testing and Materials
	(Sociedade Americana para Testes e Materiais)
CeFEMA	Centro de Física e Engenharia de Materiais Avançados
CEMMPRE	Centre for Mechanical Engineering, Materials and Processes
	(Centro de Engenharia Mecânica, Materiais e Processos)
СММ	Compósitos de Matriz Metálica
CMA	Compósitos de Matriz de Alumínio
DIN	Deutsches Institut für Normung
	(Instituto Alemão para Normalização)
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
	(Espectroscopia de Energia Dispersiva)
ICDD	International Centre for Diffraction Data
	(Centro Internacional de Dados de Difração)
IEEE	Instituto de Engenheiros Eletricistas e Eletrônicos
MEV	Microscopia Eletrónica de Varrimento
Nd:YAG	Neodymium-Doped Yttrium Aluminium Garnet

(Dopado Neodímio Granada Ítrio Alumínio)

- PE-HD Polyethylene-High Density (Polietileno-Alta Densidade)
- MET Microscopia Eletrónica de Transmissão
- ZTA Zona Termicamente Afetada

Lista de Símbolos

- α Difusividade térmica, $[m^2. s^{-1}]$
- θ Ângulo da manivela, [°]
- *ν* Coeficiente de Poisson
- v_r Coeficiente de Poisson do reforço
- v_m Coeficiente de Poisson da matriz
- v₁ Coeficiente de Poisson do material 1
- v_2 Coeficiente de Poisson do material 2
- *π* Pi
- σ_{ced} Tensão de cedência, [*Pa*]
- τ_{max} Tensão de corte máxima, [*Pa*]
- ω Velocidade angular da manivela, [*rad.s*⁻¹]
- A Área de contacto, $[m^2]$
- A_n Área nominal de contacto, $[m^2]$
- a Raio do círculo de contacto, [m]
- *E* Módulo de elasticidade, [*Pa*]
- *E*^{*} Módulo de elasticidade equivalente, [*Pa*]
- E_c Módulo de elasticidade do compósito, [Pa]
- E_m Módulo de elasticidade da matriz, [Pa]
- E_r Módulo de elasticidade do reforço, [*Pa*]
- E_1 Módulo de elasticidade do material 1, [Pa]

- E_2 Módulo de elasticidade do material 2, [Pa]
- F_N Força normal, [N]
- *F* Pressão normalizada
- *H*₀ Dureza à temperatura ambiente
- HV_{0.2} Microdureza Vickers
 - *l* Comprimento da haste, [*m*]
- $p_{máx}$ Tensão de compressão máxima, [Pa]
- p_0 Tensão de compressão média, [*Pa*]
- r Raio da manivela, [m]
- r Raio da esfera, [m]
- r_0 Raio do pino, [m]
- V Velocidade de deslizamento relativa, $[m. s^{-1}]$
- \bar{V} Velocidade normalizada
- V_p Velocidade de um anel de piston, $[m.s^{-1}]$

Capítulo 1 Introdução

1.1. Enquadramento

O setor industrial de ferramenta de metal na área dos cunhos, moldes e ferramentas é um sector altamente competitivo, exigindo técnicas que tornam possível aumentar a vida útil de ferramentas por meio de reparação [1]. Aumentar a durabilidade apenas das zonas que são expostas ao desgaste parece ser uma boa solução. Este facto é especialmente importante na área dos moldes, devido ao custo elevado do componente, que trabalha em condições muito exigentes requerendo modificações frequentes [1].

Nos últimos anos, um novo procedimento tem sido desenvolvido para recobrir determinadas zonas específicas dos moldes, baseado no uso de laser como uma fonte de calor e a adição de pó metálico para formar um revestimento sobre a zona a ser modificada, esta técnica é conhecida como deposição assistida por laser [1]. Esta técnica faz com que seja possível obter, uma microestrutura homogénea e uma distribuição uniforme de carbonetos nos revestimentos [2]. Segundo Dubourg e outros [2] muitos têm sido os estudos sobre o tratamento de superfícies de alumínio a laser com o objetivo de melhorar as características mecânicas dos revestimentos e um dos campos que tem sido desenvolvido é a dos revestimentos compósitos de matriz metálica (CMM), estes materiais são compostos de partículas de reforço duras distribuídas numa matriz metálica macia.

Os compósitos de matriz de alumínio (CMA) são materiais que têm potencial para substituir os materiais convencionais em muitas aplicações avançadas [3], devido às suas excelentes propriedades mecânicas, baixa densidade e boa resistência ao desgaste [3],[4],[5]. No entanto são vários os fatores que podem condicionar a resistência ao desgaste dos materiais compósitos. São eles os parâmetros mecânicos como, a carga aplicada, a velocidade de deslizamento, a distância de deslizamento, temperatura e a dureza da contra face; e os fatores materiais como, o conteúdo do reforço, o tipo, a forma e o tamanho [3]. Segundo Singh e outros [3] foram observados diferentes regimes de desgaste de acordo com a grandeza destes fatores, tendo sido apresentadas várias teorias sobre a influência destes parâmetros sobre os mecanismos de desgaste.

No caso do alumínio, os reforços mais frequentemente utilizados são carboneto de silício (SiC) e óxido de alumínio (Al₂O₃) [3]. O SiC tem sido amplamente utilizado como material de reforço em CMA [4],[3], mas no entanto existe o risco de formação de compostos frágeis durante o processo de dissolução em alumínio (Al), reduzindo a tenacidade e a resistência ao desgaste do revestimento [4]. Anandkumar e outros [4] relatam que este risco pode ser

reduzido utilizando partículas de carboneto de titânio (TiC) como material de reforço em ligas de Al, pois apresenta boa resistência ao desgaste. De acordo com Woydt e outros [6] carboneto de nióbio (NbC) tem sido pouco explorado, sendo ocasionalmente usado como fase de carboneto secundário, mais é mais usado em aplicações como refinador de grão ou como fase dura, ajudando a aumentar a resistência ao desgaste, a limitar o crescimento de grão e a melhorar a dureza a quente. Mas outros processos modernos e pós recentes têm sido desenvolvidos, que mostram que NbC puro, bem como NbC metal ligado tem uma resistência ao desgaste acentuado em condições de deslizamento a seco em relação a outros carbonetos [6].

Segundo Zhang [7] a grande finalidade da pesquisa em tribologia é geralmente a minimização ou eliminação de perdas resultantes de atrito e desgaste em todos os níveis de tecnologia onde existe fricção entre superfícies.

O trabalho aqui apresentado visa o estudo do comportamento ao desgaste de revestimentos compósitos produzidos por deposição assistida por laser de matriz de alumínio (Al-12Si) reforçada com partículas NbC. A microestrutura, as propriedades mecânicas e a resistência ao desgaste por deslizamento recíproco a seco de configuração esfera sobre o plano, foram caraterizados e os mecanismos de desgaste correspondentes foram estudados.

1.2. Objetivos

A presente trabalho teve como objetivo estudar o comportamento ao desgaste da liga Al-7Si e de revestimentos de liga Al-12Si e de compósitos de Al-12Si/NbC, produzidos por deposição assistida por laser, através da realização de testes de degaste do tipo esfera no plano com movimento reciproco.

Como tal, foram definidos os seguintes objetivos especificos:

- Determinação das fases presentes no compósito Al-12Si/NbC;
- Determinação da fração volúmica do elemento de reforço;
- Determinação da microdureza do revestimento compósito e contra-corpos;
- Determinação do volume de desgaste;
- Determinação dos mecanismos de desgaste;
- Determinação do efeito do contra-corpo na resposta tribológica.

1.3. Estrutura dos capítulos

Breve descrição dos capítulos deste trabalho, fazendo referência aos principais pontos abordados em cada um deles. O trabalho aqui apresentado está estruturado da seguinte forma.

No Capítulo 1, é apresentado um pequeno enquadramento do tema da tese, os respetivos

objetivos e uma breve descrição dos capítulos.

No Capítulo 2, temos a revisão bibliográfica, onde são abordados todos os conceitos e conhecimentos essenciais para o trabalho.

No Capítulo 3, aborda-se os materiais e métodos. Neste capítulo são apresentados os métodos de trabalho bem como todos os materiais e respetiva preparação, para se iniciar o trabalho experimental e a caraterização dos materiais.

No Capítulo 4, são apresentados os resultados. Neste capítulo são apresentados todos os resultados que foram obtidos ao longo de todo o trabalho.

No Capítulo 5, é apresentada a discussão. Neste capítulo é apresentada a discussão com base na análise dos resultados obtidos.

No Capítulo 6, temos as conclusões e trabalhos futuros. Neste capítulo é apresentado as conclusões finais do trabalho que foi realizado bem como algumas sugestões de trabalhos futuros.

Capítulo 2 Revisão da Literatura

2.1. Deposição assistida por laser

A deposição assistida por laser é uma das tecnologias disponíveis cujos princípios de processo de revestimento são semelhantes aos de outros processos de fusão superficial, permitindo que a microestrutura e as propriedades da superfície revestida sejam estabelecidas a partir dos parâmetros para a solidificação rápida da liga utilizada [8],[9]. A entrega de energia na deposição assistida por laser é baixa, em comparação com os processos *"hardfacing"* convencionais (soldagem de deposição por arco elétrico como TIG - gás inerte com eléctrodo de tungstênio, MIG - gás inerte e eléctrodo metálico, MAG - gás ativo e eléctrodo metálico; soldadura por revestimento de plasma e pulverização [10],[11]), o que resulta em microestruturas mais finas com propriedades superiores e de baixa distorção [8]. Com esta tecnologia, é possível modificar as propriedades de superfície de vários materiais, tais como metais leves e vários tipos de aço e ferro fundido [5],[9]. Trata-se portanto de uma tecnologia que requer materiais aditivos sob a forma de pó ou fio que são depositados na zona de interação [12]. O processo de revestimento de deposição assistida por laser em forma de pó encontra-se ilustrado esquematicamente na Fig. 2.1.



Figura 2.1 - Diagrama esquemático do processo de deposição assistida por laser em forma de pó (traduzido de [13] e [10]).

As partículas do pó são transportadas através de um bocal para o banho de fusão por um gás transportador e são aquecidas durante a sua deslocação, uma parte são fundidas durante o trajeto mas a grande quantidade começa a fundir quando atingem a superfície do banho de fusão [14]. O gás de transporte das partículas é um gás inerte. O gás inerte é fornecido para a zona de ação do feixe a fim de reduzir o efeito de possível oxidação do revestimento depositado [15]. A intensidade da interação entre o feixe de laser e o material a depositar e o do substrato é determinada através dos seguintes parâmetros: (1) A absorção da radiação por parte do material. A radiação absorvida produz a zona fundida. Na maioria dos casos, os metais absorvem melhor na gama de radiação de baixa frequência; (2) Reflexão da radiação: a reflexão das superfícies dos metais é geralmente muito alta; (3) Transmissão de radiação: a profundidade de penetração da radiação laser nos metais geralmente é pequena [15],[16]. Segundo Birger e outros [15] os níveis mais comuns de densidade de energia, necessários para a deposição assistida por laser estão no intervalo de 10⁴ - 10⁵ W/cm². Algumas das principais vantagens da deposição assistida por laser é uma menor profundidade da zona de mistura resultando numa menor ZTA (zona termicamente afetada) [14],[15],[16],[17]. Geralmente, uma pequena estrutura de grão é obtida após a solidificação, devido ao elevado gradiente térmico durante o processamento e devido a isso os materiais revestidos a laser podem exceder a resistência à tração de peças produzidas convencionalmente sem perdas na tensão de rutura [15]. A injeção do pó influencia a dinâmica do banho de fusão, sendo esta crítica para a qualidade dos revestimentos pelas seguintes razões: (a) a potência do laser é atenuada pela nuvem de pó, então a potência de limite que forma o banho de fusão sobre o substrato irá variar com a taxa de fluxo de massa; (b) o pó injetado transporta um impulso adicional de energia para o banho de fusão, que afeta o padrão de escoamento e a distribuição da temperatura, ou seja, a forma do banho de fusão e a penetração [14]. No que diz respeito às fontes laser, no início eram utilizados lasers CO2 e lasers Nd: YAG (Granada-Ítrio-Alumínio dopado com Neodímio) mas atualmente desenvolveram-se os lasers de disco, díodos e de fibra (modo-único, multi-modo), que, devido à sua elevada eficiência eletro-óptica apresentam uma elevada gama de aplicações [16]. De acordo com Birger e outros [15] na Tabela 2.1 são apresentados vários tipos de lasers (Kilowatt) que podem ser usados, bem como alguns dos parâmetros de processos.

Laser	Comprimento	Potência Média	Qualidade	Modo	Vida de Servico
	μm)	(W/cm ²)	Radiação	Radiação	(h)
CO2	10,6	10 ⁶ - 10 ⁸	alta	Através do ar (espelhos)	1000-2000
Nd:YAG (bombardeamento de válvula)	1,06	10⁵ - 10 ⁷	baixa	Feixe circular	200
Nd:YAG (bombardeamento de díodo)	1,06	10 ⁶ - 10 ⁹	baixa	Fibra óptica (Ø 0,4-0,6 mm na maioria dos casos)	5000-10,000
Fibra óptica	1,07	10 ⁴ - 10 ⁶	alta	Fibra óptica (Ø 0,05-0,1 mm na maioria dos casos)	5000-10,000
Díodos com transição direta	0,8 - 1 (geralmente)	10 ⁵ - 10 ⁷	baixa	Feixe retangular na maioria dos casos	5000-10,000

Tabela 2.1 - Tipos de laser e seus parâmetros (traduzido de [15]).

É possível misturar vários pós durante a sua adição para a área de revestimento e obter revestimentos com a composição e a estrutura interna requerida [18]. A tecnologia de deposição assistida por laser baseia-se na utilização e otimização de diversos fenómenos físicos complexos em diferentes escalas espaciais, temporais e de temperatura [18],[19].

Deposição assistida por laser tem vindo a crescer comercialmente nos últimos anos como uma nova técnica revolucionária de produção para a indústria da fabricação, quer na fabricação direta de componentes, quer em setores como a da reparação e da remodelação, de todos os tipos de componentes mecânicos na área de engenharia [10]. A grande parte da aplicação da deposição assistida por laser está no revestimento, reparação e remodelação de componentes de valor acrescentado [8],[10]. A deposição assistida por laser tem como objetivo produzir camadas funcionais na superfície metálica dos materiais com as propriedades desejadas, tais como a dureza, a resistência ao desgaste, resistência à corrosão e resistência à oxidação, particularmente a altas temperaturas, resistência à fadiga, resistência térmica [9],[20] e a alta condutividade elétrica [18]. Muitas são as indústrias que prestam servicos de deposição assistida por laser, tais como ASCO Engineering & Surface Technology (RU) [21], Oerlikon Metco (Suíça) [22], Stork (NL) [23] e KIMI S.A. (GR) [24], entre outras. Serviços em vários setores industriais como, a indústria do papel do vidro e do aço, a indústria de geração de energia, a indústria petroquímica, a indústria automóvel e de transporte, a indústria da aeronáutica, indústria de mineração e a indústria dos moldes e ferramentas, etc [5],[17],[25]. Alguns dos componentes que receberam revestimentos metálicos por deposição assistida por laser, são pás de turbina, turbina a gás e de combustão interna, bem como vários componentes de natureza militar [10] ferramentas de perfuração, válvulas de motor, componentes de bomba hidráulica, engrenagens, caixas de engrenagens, veios, eixos, pistão e coroa de pistão, moldes e ferramentas, etc. Metais leves como o alumínio, de alta resistência, estão desempenhando um papel cada vez mais importante e indispensável em várias indústrias, como aeronáutica,

automóvel e engenharia mecânica [26]. As ligas de alumínio representam em algumas aplicações, uma alternativa económica para as ligas de ferro. A relação resistência mecânica/densidade torna essas ligas atraentes para a indústria atual. A Eifeler Lasertechnik GmbH (GE) [26] desenvolveu a soldadura por deposição a laser de forma a poder modificar componentes, por exemplo, com o material em pó AlSi10Mg ou aumentar a resistência ao desgaste de materiais de alumínio usando vários materiais. Alguns dos exemplos de reparações através da aplicação de revestimento a laser são apresentados nas Figs. 2.2 e 2.4, respetivamente.



Figura 2.2 - LC em Eifeler Lasertechnik GmbH [26]: (a) deposição em área de contorno exterior de uma matriz (indústria de moldes); (b) maquinação após reparação.



Figura 2.3 - LC em KIMI S.A. [24]: (a) reparação da coroa de um pistão em alumínio (indústria naval); (b) coroa após revestimento; (c) maquinação após reparação.



Figura 2.4 - LC em KIMI S.A. [24]: (a) reparação das pontas das lâminas da roda de um compressor em alumínio (indústria petroquímica); (b) maquinação após reparação; (c) montagem da roda na carcaça.

2.2. Comportamento ao desgaste de ligas e compósitos de alumínio

Extensa é a literatura sobre o comportamento ao desgaste por deslizamento de ligas e compósitos de Al. A maioria dos estudos realizados incide preferencialmente sobre as ligas de Al-Si e compósitos com matriz de Al reforçados com SiC ou Al₂O₃ [27].[28].

As ligas de alumínio são conhecidas por exibir dois tipos de mecanismos de comportamento de desgaste por deslizamento que pode ser classificado como "moderado" e "severo" [29], de acordo com a notação proposta por Archard e Hirst [30]. Para o desgaste por deslizamento não lubrificado de AI e ligas de AI em contacto com contra-corpos de aço, vários mecanismos têm sido propostos. Os resultados apresentados por Shivanath e outros [31] validaram a existência desses dois regimes de desgaste em ligas AI-Si testadas por deslizamento contra contra-corpos de aço. Em "desgaste moderado" a taxa de desgaste é baixa e as superfícies de desgaste apresentam-se revestidas por uma camada escura e compacta de material transferido, que segundo os autores é constituída por óxido de alumínio e aço, embora não tenham estudado a sua composição. O mecanismo de comportamento de desgaste neste regime é essencialmente oxidativo.

Por outro lado, para valores de carga aplicada que excedam um limiar específico, ocorre uma transição para um regime de "desgaste severo", que é caraterizado pela rotura dos filmes de óxidos protetores, contacto metal-metal e a deformação plástica intensa dos materiais em contacto, acompanhada pela formação de fragmentos metálicos, que tendem a aderir à superfície do contra-corpo. As taxas de desgaste resultantes de um regime de desgaste severo são, pelo menos de uma ordem de grandeza, superiores às verificadas em um regime de

desgaste moderado. Hirst e Lancaster [32] mostram resultados semelhantes num estudo do desgaste por deslizamento de Al puro contra um contra-corpo de stellite. No entanto, o mecanismo de desgaste oxidativo e a constituição de camadas finas superficiais de óxidos formados neste tipo de regime de desgaste têm suscitado alguma discussão. Antoniou e Borland [33] confirmaram a existência de Al₂O₃ em partículas de desgaste, resultante do deslizamento não lubrificado de liga Al-Si com o aço AISI 4130, por difração de raios-X e por difração eletrónica em microscopia eletrónica de transmissão. Referindo no entanto, que a oxidação desempenha um papel menor no desgaste moderado de ligas de AI. Estes autores consideram que o desgaste destas ligas envolve a formação de uma camada fortemente deformada entre o corpo da liga de Al e o contra-corpo de aço, que inclui partículas de desgaste compactadas, formando uma camada transferida de cor escura entre as duas superfícies em contacto (designada por alguns autores como camada de mistura mecânica). Segundo Saravanan e outros [28] a presença de oxigénio na atmosfera tem uma influência significativa na taxa de desgaste das ligas e compósitos com matriz de Al no regime de desgaste moderado, porque sob atmosfera controlada a taxa de desgaste diminui em quase uma ordem de grandeza.

O aumento da velocidade de deslizamento em ensaios de desgaste de ligas de Al com carga baixa provoca alterações no tipo de partícula de desgaste. Jasim e Dwarakadasa [34] em desgaste por deslizamento de ligas Al-Si contra aço sob uma carga de 5 N, observaram que a baixa velocidade as partículas de desgaste resultaram num pó escuro, formado por mistura mecânica e oxidação, enquanto, que a alta velocidade eram partículas metálicas laminadas e de maiores dimensões. Em um estudo de desgaste pino-sobre-disco realizado em ligas Al-Si contra contra-corpos de aço sob uma carga de 20 N, Torabian e outros [35] verificaram que a taxa de desgaste diminuía inicialmente quando a velocidade de deslizamento aumentava, e que aumentava significativamente quando a velocidade excedia 1 m/s, sendo que este aumento da taxa de desgaste era acompanhado por deformação plástica intensa da liga de Al e transferência de material do corpo para o contra-corpo.

Fatores que controlam o mecanismo de desgaste são a força aplicada, a temperatura e os fenómenos de oxidação. A complexidade do desgaste por deslizamento não lubrificado advém do facto de estes fatores não serem independentes entre si e poderem ser influenciados pela força normal e pela velocidade de deslizamento. O desenvolvimento de mapas de desgaste é uma maneira útil de estudar e prever o desgaste de um material que desliza contra outro em diferentes velocidades de deslizamento e cargas [36]. O primeiro mapa de mecanismo de desgaste para ligas de alumínio foi proposto por Antoniou e Subramaniam [37] que permitiu a previsão qualitativa do comportamento ao desgaste em uma ampla gama de cargas e velocidades de deslizamento. Mais tarde, Liu e outros [38] realizaram um mapa de mecanismo de desgaste quantitativo para alumínio e suas ligas (Fig. 2.5), usando variáveis de teste normalizadas (pressão, velocidade e taxa de desgaste) e modelos de desgaste. Todos esses mapas de mecanismos de desgaste adotaram uma aproximação semelhante à de Lim e Ashby [39] para aços, onde foram usados dados experimentais de várias fontes existentes na

literatura, para a abordagem na modelação física. Antoniou e Subramaniam [37] e Liu e outros [38] identificaram os seguintes mecanismos de desgaste por deslizamento de ligas de Al contra aço: desgaste oxidativo, desgaste por delaminação, desgaste por deformação plástica severa, gripagem e fusão [37],[38]. Estes mecanismos verificam-se para gamas precisas de valores dos parâmetros de ensaio e podem, portanto, ser representados em função da pressão de contacto normalizada (\bar{F}) e a velocidade de deslizamento normalizada (\bar{V}), dadas por:

$$\bar{F} = \frac{F_N}{A_n H_0} \tag{2.1}$$

$$\bar{V} = \frac{Vr_0}{\alpha} \tag{2.2}$$

onde (F_N) é a carga aplicada, (A_n) a área nominal de contacto, (H_0) a dureza à temperatura ambiente, (V) a velocidade de deslizamento relativa, (r_0) o raio do pino e (α) a difusividade térmica.



Figura 2.5 - Mapa para mecanismos de desgaste para AI e ligas de AI definido por Liu e outros [38] em deslizamento contra um contra-corpo de aço (traduzido de [38]).

Zhang e Alpas [29] estudaram os comportamentos de desgaste moderados e severos numa liga de Al6061 em deslizamento não lubrificado contra o aço AISI 52100 e desenvolveram um mapa de transição de desgaste empírico em função da carga aplicada e da

velocidade de deslizamento. A temperatura nas superfícies de contacto foi medida experimentalmente e o seu papel na transição do regime de desgaste foi discutido. Segundo os autores, esta temperatura crítica de transição (T_c) ocorre quando a temperatura da superfície de contacto excede 123 °C. Esta temperatura é aproximadamente equivalente à temperatura em que geralmente ocorrem fenómenos de deformação, termicamente ativados em ligas de Al, hipótese que foi validada por Wilson e Alpas [36],[40] para a liga de Al-A356, a Fig. 2.6 mostra os mapas de desgaste desta liga e as temperaturas da superfície atingidas nos diferentes regimes. Na verdade, como indicado na Fig. 2.6b, a transição entre os regimes de desgaste moderado e severo, corresponde a um aumento de uma ordem de grandeza na taxa de desgaste destas ligas, para condições de carga e velocidade de deslizamento, para as quais a temperatura crítica (T_{crítica}) é aproximadamente 125 °C. Quando a temperatura na superfície de contacto é inferior a este valor, o desgaste é moderado e ocorre por um mecanismo de mistura mecânica/oxidativo e para velocidades inferiores a cerca de 1 m/s. As partículas de desgaste resultantes são negras e pulverulentas. Para velocidades de deslizamento mais elevadas, o mecanismo de desgaste ocorre por delaminação, com formação de partículas metálicas acompanhada de transferência de Al para o contra-corpo de aço. Apesar da alteração do mecanismo de desgaste, a taxa de desgaste é semelhante à observada quando o mecanismo de desgaste é mistura mecânica/oxidativa, sugerindo que nas ligas de Al a transferência de material entre os elementos do par tribológico não está necessariamente associada a taxas de desgaste elevadas. Quando o desgaste ocorre por delaminação, a temperatura da superfície de contacto mantém-se inferior à $T_{crítica} \approx 125$ °C. No regime de gripagem, que surge quando a carga aplicada é elevada e a temperatura de contacto é superior à T_{crítica}, ocorre forte adesão seguida de remoção de grandes fragmentos de material.



Figura 2.6 - a) Mapa de desgaste por deslizamento não lubrificado da liga Al A356 contra aço; b) Mapa de temperaturas para as condições da Fig. a). Os valores correspondem a temperaturas medidas à superfície (traduzido de [36]).

As ligas Al-Si apresentam um comportamento tribológico muito semelhante ao dos compósitos com matriz de Al. Zum Gahr [41] estudou o efeito do Si no desgaste por deslizamento não lubrificado das ligas Al-Si e concluiu que a resistência ao desgaste no regime moderado aumenta com o teor em Si na liga. O aumento do teor de silício até 20% aumenta as condições de deslizamento correspondentes ao ponto de transição (combinação de carga de contacto e velocidade de deslizamento) [42].

Os compósitos com matriz de Al mais comuns são reforçados com partículas ou fibras de SiC, Al₂O₃ e ZrO₂ e encontram-se na literatura inúmeros trabalhos sobre o desgaste destes materiais. Mas outras partículas tem sido utilizadas como reforço em compósitos de matriz Al, como o carboneto de boro (B₄C), nitreto de silício (Si₃N₄) e carboneto de titânio (TiC) [3],[43]. Quando a carga aplicada e a velocidade de deslizamento são baixas, o aquecimento resultante do atrito tem uma influência que é desprezável no desgaste. Como as partículas cerâmicas suportam a pressão no contacto, a deformação plástica à superfície é reduzida. Este fenómeno foi observado na investigação relatada por Hosking e outros [44] em ensaios de desgaste por deslizamento pino-sobre-disco na liga de Al2024 reforçada com partículas de Al₂O₃ contra aço (AISI 52100), a uma velocidade de 0,1 m/s e sob uma carga de 0,5 N. A taxa de desgaste diminuiu, com o aumento da fração volúmica de Al₂O₃ e com o diâmetro médio das partículas de reforço.

O papel das partículas de reforço no suporte da carga aplicada foi também evidenciado por Zhang e Alpas [45] em amostras de compósito com matriz da liga de Al6061 reforçada com 20% volume de partículas de Al₂O₃, ensaiado contra um contra-corpo do aço AISI 52100. Para uma força aplicada de 3 N e uma velocidade de deslizamento de 0,2 m/s a superfície de desgaste apresentava partículas protuberantes de Al₂O₃. Essas partículas exercem uma ação abrasiva sobre o contra-corpo, arrancando fragmentos deste. Estes fragmentos são transferidos para a amostra de compósito formando uma camada protectora rica em Fe que se oxida formando Fe₂O₃. O mesmo resultado foi observado em experiências realizadas com os compósitos de liga de Al2124-20% volume de SiC e Al2014-20% volume de SiC com um diâmetro médio de partículas de 2,4 µm e 15,8 µm, respetivamente [46]. Quando o diâmetro das partículas é idêntico à rugosidade da superfície do contra-corpo (1-2 µm), as partículas de reforço não protegem a matriz. As partículas têm tendência a fraturar e a destacar-se da superfície e a matriz é intensamente deformada, resultando em taxas de desgaste idênticas às observadas para a liga não reforçada. Pelo contrário, quando o diâmetro médio das partículas é 15,8 µm, estas suportam a carga aplicada até cerca de 10 N e protegem a matriz. Para forças normais superiores deixa de ser possível evitar a deformação plástica da matriz e o desgaste trona-se, de novo, semelhante ao das ligas metálicas com composição idêntica à matriz.

Wang e Rack [47],[48] estudaram as transições entre regimes de desgaste de materiais compósitos constituídos por matriz da liga Al7091 reforçada com partículas ou fibras de SiC por deslizamento não lubrificado contra contra-corpos do aço inoxidável 17-4 PH sob uma carga de 13 N. Em velocidades de deslizamento inferiores a 1,2 m/s a taxa de desgaste dos compósitos

é semelhante à da liga não reforçada. As partículas de desgaste são escuras e constituídas, essencialmente, por partículas metálicas finas e equiaxiais, idênticas às observadas em ligas de Al no regime oxidativo e mistura mecânica. Os autores sugeriram que o desgaste, nestas condições, ocorre por fadiga de superfície, que produz as partículas metálicas presentes nas partículas de desgaste. Wang e Rack estudaram também a influência da velocidade de deslizamento não lubrificado no desgaste da liga Al7091 reforçada com SiC. Em velocidades de deslizamento superiores a 1,2 m/s a taxa de desgaste do compósito é inferior à da liga Al7091 não reforçada. As partículas de desgaste envolve transferência de material para o contracorpo, acompanhada de deformação plástica sub-superfícial e fissuração.

A importância da oxidação no controle das transições de mecanismo de desgaste em compósitos com matriz de Al foi demonstrada por Saravanan e outros [28] em ensaios realizados de deslizamento da liga A356-15% volume de SiC sobre um contra-corpo de aço AISI D2, realizados em atmosfera controlada. A taxa de desgaste do compósito sob a atmosfera de árgon é cerca de uma ordem de grandeza inferior à medida nos compósitos ensaiados na presença de oxigénio. Além disso, nos ensaios realizados na presença de oxigénio. Além disso, nos ensaios realizados na presença de oxigénio, o comportamento dos mecanismos de desgaste variam com as condições experimentais, o que não acontece nos ensaios realizados na presença de árgon.

O desgaste por deslizamento a alta velocidade no intervalo de (1 m/s e 29 m/s) de diversas ligas de Al reforçadas com partículas de SiC contra o aço AISI O1 e sob cargas entre (10 N e 100 N) foi investigado por Kwok e Lim [49]. Os autores concluíram que existem três regimes de comportamento tribológico em função da velocidade de deslizamento. A velocidade abaixo de 3 m/s (Regime I), a taxa de desgaste é baixa. Para velocidade entre 3 m/s a 8 m/s (Regime II), ocorre desgaste severo para uma carga crítica, envolvendo a adesão do material compósito ao contra-corpo. Quando a velocidade excede 8 m/s (Regime III) ocorre a fusão do material. Neste regime, o tamanho das partículas de reforço tem uma influência importante na taxa de desgaste: ocorrerá desgaste intenso do compósito se as partículas de reforço forem pequenas.

2.3. Mecanismos de desgaste

De acordo com Zum Gahr [41] a norma *DIN* 50320 define o desgaste como "a perda progressiva de material a partir da superfície de um corpo sólido, devido a uma ação mecânica, isto é, o contacto e o movimento relativo contra um contra-corpo sólido, líquido ou gasoso". O movimento de uma superfície sólida sobre outra é fundamentalmente importante para o funcionamento de muitos tipos de mecanismos, quer naturais como artificiais [50]. Sempre que as superfícies se movem umas sobre as outras, o desgaste irá ocorrer, provocando o dano a uma ou a ambas as superfícies e geralmente envolve a perda progressiva de material na forma de partículas [50]. Uma das preocupações em engenharia é o aumento da vida útil dos componentes dos equipamentos em serviço, onde a maior taxa de desgaste é encontrada nas
seções locais de superfícies de trabalho [51]. Como tal, tem que se estabelecer o mecanismo pelo qual o desgaste ocorre e compreender quais os fatores que controlam o desgaste através desse mesmo mecanismo, para que se possa propor métodos para a redução da taxa de desgaste para níveis aceitáveis [50]. Existem fatores que podem influenciar a taxa de desgaste de um sistema. De acordo com Huntchings [50], dividem-se em dois grupos: (1) a estrutura do sistema mecânico (descrita pelos materiais que constituem as superfícies que estão em movimento relativo), a natureza de qualquer material interfacial presente (incluindo quaisquer lubrificantes e partículas abrasivas), o ambiente (por exemplo, um gás circundante e líquido) e as relações geométricas das superfícies desses componentes; (2) as variáveis operacionais (condições impostas ao sistema durante a sua utilização, como a velocidade de operação, carga aplicada e a temperatura). Desgaste sobre condições de deslizamento depende da distância de deslizamento, mas também até certo ponto de ambas, a velocidade de deslizamento e a duração do ensaio, independentemente [50]. Segundo Zum Gahr [41] de acordo com a norma DIN 50320, são quatro os principais mecanismos básicos de desgaste (Fig. 2.7) ou qualquer combinação entre eles: a) adesão, b) abrasão, c) reação triboquímica e d) fadiga superficial.



Figura 2.7 - Descrição esquemática dos quatro principais mecanismos de desgaste (adaptado de [41]).

Cada processo de desgaste obedece às suas próprias leis, em muitas ocasiões um dos modos de desgaste atua de tal maneira que afeta os outros. Como tal, parte então de quem os observa a tarefa de os separar, o que é uma situação complexa a de encontrar a causa principal do desgaste [52],[53].

2.3.1. Adesão

O desgaste por adesão pode ocorrer quando superfícies deslizam uma contra a outra [41], esse contacto deslizante pode ser lubrificado ou não [53]. A adesão caracteriza-se pela transferência de material de um corpo para o outro [41]. A adesão ocorre quando a pressão no contacto entre as asperezas de dois corpos é suficientemente elevada levando à sua deformação plástica, aumentando a área de contacto, podendo-se formar deste contacto microsoldaduras localizadas entre as asperezas, que são rompidas por deslizamento, levando à transferência frequente de material de uma superfície para a outra [42],[53], o seu mecanismo encontra-se ilustrado na Fig. 2.8.



Figura 2.8 - Representação esquemática do mecanismo de adesão: (a) contacto de duas asperezas; (b) adesão entre duas asperezas; (c) formação e transferência de uma partícula de desgaste (adaptado de [54]).

A pressão local elevada entre o contacto de asperezas (Fig. 2.8b) resulta em deformação plástica [41]. Durante o deslizamento, estas partículas podem se soltar da superfície sobre a qual foram formados (Fig. 2.8c) e serem transferidos de volta para a superfície original, ou então formar partículas soltas de desgaste (*debris*) [42],[52]. Algumas partículas fraturam por deformação plástica ou fadiga após sofrerem deformações sucessivas durante o deslizamento [53]. Segundo Dwivedi [42] tem sido relatado que o desgaste por adesão em condições de deslizamento alternado causa maior taxa de desgaste do que em deslizamento unidirecional em condições idênticas, sendo o mesmo atribuído a tensões cíclicas que atuam na superfície de corpos que interagem. Este aumento da sobrecarga devido à tensão, velocidade ou temperatura de pares de deslizamento, a adesão pode resultar na deformação e consequente aumento da área de contacto estando isto relacionado a um grande aumento do coeficiente de atrito e do desgaste [41].

A temperatura afeta consideravelmente a força de adesão. Em geral, a tensão de cedência dos materiais diminui à medida que a temperatura aumenta, ou seja, a elevadas temperaturas os materiais em contacto serão mais dúcteis, conduzindo a um aumento da área real de contacto e consequentemente da força de adesão [41],[50].

A existência de rugosidade permite que a área real de contacto seja inferior à área aparente de contacto [53]. A adesão depende da área real de contacto que é, uma função da força normal, da rugosidade e das propriedades mecânicas dos materiais [53]. Corpos com elevada rugosidade e materiais com módulo de Young e/ou dureza elevados e baixa ductilidade apresentam áreas reais de contacto baixas, reduzindo a adesão [53]. O aumento da força normal provoca um aumento da área real de contacto e, consequentemente, da adesão [53]. Nos metais a ductilidade é extremamente importante, pois a adesão aumenta significativamente se ocorrer deformação plástica [53].

2.3.2. Abrasão

Em desgaste por abrasão o material é removido ou deslocado da superfície de um corpo por partículas duras, ou às vezes por asperezas do contra-corpo [53]. Em desgaste por abrasão a superfície mais macia é riscada pelo corpo mais duro, dando origem a sulcos paralelos entre si e na direção de deslizamento. São dois os casos gerais, em que pode existir o desgaste por abrasão: quando as partículas duras estão fixas a um dos corpos ou são asperezas na sua superfície, temos uma situação de desgaste por abrasão a dois corpos (Fig. 2.9a); Quando as partículas duras estão soltas, podendo deslizar ou rolar entre as duas superfícies, o desgaste é designado por desgaste abrasivo a três corpos (Fig. 2.9b) [53].



Figura 2.9 - Representação esquemática: (a) abrasão a dois corpos; (c) abrasão a três corpos (adaptado de [53]).

Os principais mecanismos de desgaste por abrasão são: micro-lavragem, micro-corte, micro-fadiga e microfissuração (Fig.2.10).



Figura 2.10 - Representação esquemática dos mecanismos de desgaste por abrasão (adaptado de [41]).

A Microlavragem resulta na formação de sulcos acompanhada de deslocamento do material para os bordos do sulco, sem remoção de material [41]. A repetição deste processo leva ao encruamento e à fratura do material deslocado para os bordos do sulco, que é removido [41]. Vários ciclos consecutivos de deformação podem levar à perda de material devido à fadiga [41]. No mecanismo por microcorte, o material deformado é imediatamente removido, resultando na remoção de quantidades significativas de material, sendo a fração de material deslocado para os bordos do sulco desprezável [41]. O resultado dos três primeiros mecanismos envolvidos no desgaste por abrasão envolve a deformação plástica seguida de remoção de material [41]. Os fatores que controlam o mecanismo de desgaste são o ângulo de ataque das partículas de abrasivo e a resistência da interface entre a partícula e a superfície da amostra a tensões de corte [41]. O mecanismo de desgaste por microfissuração ocorre para valores mais elevados de tensão sobre as partículas abrasivas, e especialmente em materiais frágeis. A indentação ou riscagem destas superfícies pode causar a formação e propagação de fissuras que resultam em volumes de desgaste superiores ao volume do sulco produzido pelo abrasivo [41].

2.3.3. Reação triboquímica

O desgaste triboquímico pode ser caraterizado pelo contacto de fricção entre duas superfícies sólidas que reagem com o meio ambiente [41]. Neste processo de desgaste existe a remoção contínua e a formação de camadas de reação química nas superfícies de contacto [41]. A alteração de uma reação química quer por atrito ou quer por energia mecânica é referida pela Química como triboquímica, enquanto ao desgaste controlado por esta reação é referido como desgaste triboquímico [53]. Desgaste triboquímico resulta da remoção de metal e de produtos da reação química a partir das superfícies em contacto. Os seus mecanismos podem ser divididos em quatro categorias, de acordo com a Fig. 2.11: em (a) o contacto metálico entre as asperezas das superfícies leva à remoção de material devido à adesão, as partículas metálicas produzidas durante o desgaste podem ser oxidadas; em (b) a reação química dos materiais com o ambiente resulta em camadas superficiais protetoras que reduzem o contacto metálico; em (c) a fissuração de camadas superficiais protetoras devido à pressão local elevada ou micro-fadiga resulta em partículas de desgaste não-metálicas; em (d) as partículas de desgaste metálicas e não-metálicas podem agir abrasivamente e tornar as superfícies de contacto rugosas, por outro lado, a nova formação de camadas superficiais protetoras podem levar novamente a superfícies mais lisas [41].



Figura 2.11 - Representação dos mecanismos envolvidos no desgaste triboquímico (adaptado de [41]).

O papel da temperatura no desgaste oxidativo é bem conhecido. Segundo Rabinowicz [52], a temperaturas elevadas a taxa de desgaste oxidativo tende a ser elevado, enquanto a temperaturas mais baixas a cinética da reação é menor e os óxidos são finos logo com menos tendência a quebrar. A formação de uma película superficial de óxido reduz a resistência ao corte da interface e, consequentemente, a deformação dos materiais e a sua adesão. Este tipo de desgaste é fortemente influenciado pela cinética da formação das camadas triboquímicas na superfície e das propriedades que determinam a sua resistência à remoção, como por exemplo, ductilidade, força e adesão ao substrato [41].

O deslizamento a velocidades elevadas pode gerar temperaturas locais muito altas, suficientes para formar rapidamente uma película superficial de óxidos. De acordo com Hutchings [50], o deslizamento a cerca de 1 m/s de amostras de aço pode gerar temperaturas na interface da ordem de 700 °C, levando à oxidação dos corpos. No desgaste oxidativo as partículas de desgaste são constituídas por óxido.

2.3.4. Fadiga superficial

O desgaste devido á fadiga superficial pode ser caracterizado pela formação de fissuras e delaminação de material causado pelo carregamento alternado repetido de superfícies sólidas [41]. A fadiga localizada pode ocorrer a uma escala microscópica por contacto deslizante repetido das asperezas nas superfícies sólidas em movimento relativo [41]. A fadiga de materiais normalmente segue uma determinada sequência, deformação elástica e plástica, encruamento e/ou amaciamento, iniciação e propagação de fissura [41].

2.3.5. Contacto entre superfícies

A teoria da mecânica do contacto entre dois corpos pode ser usada para encontrar áreas de contacto e profundidades de indentação para geometrias simples, como no caso, do contacto entre um corpo esférico e um corpo plano [53].

Contacto elástico

O contacto entre dois corpos é elástico quando a força normal aplicada é suficientemente baixa para que o limite de elasticidade dos materiais não seja excedido. A partir da análise de Hertz, no contacto elástico entre uma esfera e um plano, sob ação de uma força normal (F_N), a área de contacto é dada por [53]:

$$A = \pi a^{2} = \left(\frac{3F_{N}r}{4E^{*}}\right)^{\frac{2}{3}}$$
(2.3)

onde (r) é o raio de curvatura da esfera (Fig. 2.12) e, o módulo de elasticidade equivalente (E^*) é definido por [53]:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1 - v_1^2)}{E_1} + \frac{(1 - v_2^2)}{E_2}$$
(2.4)

sendo (E_1, E_2) e (ν_1, ν_2) os módulos de elasticidade e os coeficientes de Poisson dos dois materiais, respetivamente [53]:



Figura 2.12 - Contacto elástico entre uma esfera e um plano (adaptado de [55]).

A distribuição radial de tensão de compressão à superfície é elíptica, tendo um máximo no ponto x = 0, z = 0 dado por [53]:

$$p_{max} = \frac{3F_N}{2\pi a^2} = \left(\frac{6F_N {E^*}^2}{\pi^3 r^2}\right)^{\frac{1}{3}}$$
(2.5)

A tensão de compressão média (p_0) é igual a 2/3 da tensão de compressão máxima [53]:

$$p_0 = \frac{2}{3} P_{max} = \frac{2}{3} \left(\frac{6F_N E^{*2}}{\pi^3 r^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$
(2.6)

Contrariamente ao que acontece com a tensão de compressão, a tensão de corte máxima não ocorre à superfície mas abaixo desta, no ponto de coordenadas x = 0, z = 0,48a (Fig.2.13), e tem o valor [53]:

$$\tau_{max} = 0.31 \left(\frac{6F_N E^{*2}}{\pi^3 r^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$
(2.7)



Figura 2.13 - Distribuição de tensões na zona de contacto entre uma esfera e um plano: a) distribuição de tensões de compressão à superfície (z=0) e campo de tensões tangenciais na região subsuperfícial; b) Variação das tensões ao longo do eixo z [53].

Contacto plástico

Se a carga aplicada (F_N) , for suficientemente elevada, o limite de elasticidade dos materiais pode ser ultrapassado, ocorrendo deformação plástica. Tendo em conta o que

acontece no contacto entre uma partícula de abrasivo e um corpo menos duro ou na indentação de um corpo, em geral, é frequente considerar que a esfera é rígida e a deformação plástica está restrita ao corpo plano (Fig. 2.14). O valor da força aplicada para o qual se inicia a deformação plástica pode ser relacionado com a tensão cedência (σ_{ced}) do material mais macio, através de um critério de cedência adequado. De acordo com o critério de Tresca, a cedência ocorre quando [53]:

$$\tau_{max} = \frac{\sigma_{ced}}{2} \tag{2.8}$$

sendo (σ_{ced}), a tensão cedência do material em tração [50].

Como o máximo da tensão de corte (τ_{max}) ocorre abaixo da superfície (z = 0,48a), a deformação plástica inicia-se à profundidade de 0,48a quando (Fig. 2.14a) [53]:

$$p_0 = 1, 1\sigma_{ced} \tag{2.9}$$

Combinando as equações (2.6) e (2.9), verifica-se que a deformação plástica se inicia quando a força normal (F_N) atinge o valor [53]:

$$F_N = 21,17 \left(\frac{r}{E^*}\right)^2 \sigma_{ced}^{3}$$
(2.10)

À medida que a força normal (F_N) aumenta, a região deformada plasticamente aumenta até atingir a superfície (Fig. 2.14b), considerando-se que a deformação plástica do contacto é total quando [53]:

$$p_0 = 6\tau_{max} = 3\sigma_{ced} \tag{2.11}$$

o que acontece quando a força normal (F_N) satisfaz a condição:

$$F_N \ge 470.9 \left(\frac{r}{E^*}\right)^2 \sigma_{ced}^3$$
 (2.12)



Figura 2.14 - Contacto entre uma esfera e um sólido elástico-perfeitamente plástico: a) início da deformação plástica à profundidade z=0,48a; b) deformação plástica total do contacto (adaptado de [53]).

Nestas condições o material tem um comportamento perfeitamente plástico e a distribuição de tensões na zona de contacto é uniforme. A pressão média de contacto mantémse aproximadamente constante, enquanto que a área de contacto aumenta proporcionalmente à carga aplicada (F_N). Este é o princípio em que se baseiam os ensaios de dureza, sendo a dureza do material definida como o coeficiente de proporcionalidade entre a carga aplicada (F_N) e a área de contacto (A) [53]:

$$F_N = HA \tag{2.13}$$

Capítulo 3 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais e os métodos que foram utilizados para a realização do trabalho da presente tese, tal como ilustrado através do fluxograma da Fig. 3.1. O trabalho teve início com a preparação metalográfica das amostras liga comercial de alumínio Al-7%Si (substrato), compósitos de matriz de alumínio Al-12%Si (matriz) e compósito de matriz de alumínio Al-12%Si reforçado com partículas de carboneto de Nióbio (NbC), para a realização da caracterização microestrutural e química através da microscopia eletrónica de varrimento (MEV), espectroscopia de raios-X com dispersão de energias (*EDS*) e difração de raios-X (DRX). A caracterização mecânica foi realizada através de medições de microdureza. A caracterização tribológica foi efetuada por ensaios de desgaste de configuração esfera sobre o plano, em que foram usados vários contra-corpos (esfera). Após os ensaios tribológicos os mecanismos de desgaste foram identificados através da MEV das zonas de contacto e das partículas de desgaste.



Figura 3.1 - Fluxograma representativo da metodologia utilizada na caracterização e teste dos materiais em estudo.

3.1. Materiais

Os materiais em estudo na presente tese são revestimentos compósitos Al-12Si/NbC produzidos por deposição assistida por laser no Instituto Superior Técnico de Lisboa (Laboratório LASYP - CeFEMA). A deposição por laser foi efetuada a partir de uma mistura de pós de Al-12% (peso) Si e NbC. Os revestimentos foram depositados sobre substratos da liga fundida Al-7%Si (em peso) (UNS A03560) usando um laser Nd:YAG, com uma potência de 1,8 kW e uma velocidade de varrimento de 12 mm/s. A cobertura da superfície foi alcançada pela sobreposição lateral de pistas revestidas em 40% da sua largura. Para efeitos comparativos foram também analisadas e testadas amostras de revestimentos liga Al-12%Si (em peso) preparadas nas mesmas condições.

3.2. Preparação de amostras

3.2.1. Preparação das amostras

A preparação das superfícies das amostras foi efetuada de acordo com os métodos de preparação metalográfica padrão [56].

<u>Primeira fase</u>, os corpos (placa) foram cortadas com o auxílio de uma máquina de corte, utilizando um disco diamantado, a baixa velocidade e com refrigeração (Fig. 3.2a). O corte foi realizado na direção perpendicular ao do sentido da deposição das pistas, tal como representado na Fig. 3.2b. Finalizado o corte, cada corpo foi limpo num banho de ultra-sons em álcool etílico, durante ~ 3 minutos e em seguida seco.



Figura 3.2 - (a) Máquina de corte metalográfico BUEHLER - ISOMET 1000 (ESTS); (b) representação da direção do corte do corpo.

<u>Segunda fase</u>, com o auxílio de uma prensa de montagem (Fig. 3.3a), cada uma das amostras foi montada em resina (*PhenoCure*) a quente, tal como representado na Fig. 3.3b.



Figura 3.3 - (a) Prensa de montagem de amostras em resina REMET - IPA 30 (ESTS); (b) corpo montado em molde de resina.

Em seguida, cada uma das amostras foi identificada individualmente na face oposta à da superfície, com o auxílio de uma ferramenta de gravar da *DREMEL*.

<u>Terceira fase</u> deu-se início à operação de desbaste das amostras com o auxílio de uma polideira rotativa (Fig. 3.4). O desbaste foi realizado de acordo com as etapas descritas da Tabela 3.1, onde foram utilizadas lixas de granulometria decrescente.



Figura 3.4 - Polideira rotativa BUEHLER-METASERV 2000 (ESTS).

Tabela 3.1 - Matriz de	procedimento de	operação de	desbaste	das amostras.
------------------------	-----------------	-------------	----------	---------------

Etapa	Lixa (SiC)	Velocidade (rpm)	Refrigeração	Tempo (min)	Ultra-sons (min)
1	P800				-
2	P1000	150	água	. 2.5	-
3	P2500	150	corrente	± 2,3	-
4	P4000				± 10

<u>Quarta fase</u>, finalizada a operação de desbaste, deu-se início à operação de polimento das amostras com o auxílio de uma máquina automática de polimento (Fig. 3.5). O polimento foi realizado de acordo com as etapas descritas na Tabela 3.2. Cada uma das etapas do procedimento, foi seguida de observação ao microscópio ótico.



Figura 3.5 - Máquina de polimento metalográfico BUEHLER- PHOENIX BETA (ESTS).

Etapa	Pano (macio)	Velocidade (rpm)	Material abrasivo	Tempo (min)	Ultra-sons (min)
1	TriDent (40-7518)	40	Suspensão de partículas de diamante (3 µm)	± 2,5	± 10
2	ChemoMet (40-7918)		Sílica coloidal (0,02 µm)		

Tabela 3.2 - Matriz de procedimento de operação de polimento das amostras.

3.2.2. Preparação dos contra-corpos (esferas) para os ensaios de desgaste

Para a realização dos ensaios de desgaste, foi necessário montar as esferas em suportes de *PE-HD 500* (Polietileno de Alta Densidade) (Fig. 3.6a), de forma a impedir a sua rotação durante os ensaios. Os suportes foram fabricados com a mesma geometria do conjunto do suporte da esfera da máquina de desgaste, tal como representado na Fig. 3.6b.



Figura 3.6 - (a) Fixação da esfera no suporte PE-HD 500; (b) modo de fixação do suporte PE + esfera no braço de carga.

3.3. Caracterização das amostras

A caraterização estrutural e química das amostras do revestimento foi efetuada por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrónica de varrimento (MEV) utilizando amostra previamente preparada para o efeito de acordo com a metodologia descrita em 3.2.1. A caraterização dos materiais, do substrato e da matriz foi efetuada nas mesmas condições para efeitos comparativos. Foi ainda efetuada a caraterização mecânica das amostras por ensaios de microdureza.

3.3.1. Difração de raios-X

Os ensaios de difração de raios-X (DRX) (Fig. 3.7) foram efetuados usando radiação Cu Kα (comprimento de onda 0,15418 nm), numa gama de 2θ entre 20° e 90°. O deslocamento angular do goniômetro foi de 0,03° posto com o correspondente tempo de aquisição de 2 segundos. Os difractogramas obtidos foram processados e os picos das fases existentes indexados com base nas cartas ICDD (Centro Internacional de Dados de Difração) [57]



Figura 3.7 - Difractómetro X'Pert APD da Panalytical (IST).

3.3.2. Microscopia eletrónica de varrimento

A microestrutura das amostras foi analisada por microscopia eletrónica de varrimento e microanálise química por EDS (espectroscopia de raios-X com dispersão de energias). Utilizouse um microscópio eletrónico FEG-SEM JEOL JSM-7001F existente no MicroLab - Laboratório de Microscopia Electrónica do IST (Fig. 3.8)



Figura 3.8 - Microscópio eletrónico de varrimento FEG-SEM JEOL JSM-7001F (MicroLab IST).

As superfícies de desgaste foram também avaliadas por MEV no sentido de identificar os mecanismos de desgaste envolvidos. Os contra-corpos e as partículas de desgaste (*debris*) foram também analisados por MEV (Fig. 3.9). Na Tabela 3.3 apresenta-se a matriz de identificação das amostras das partículas de desgaste analisadas.



Figura 3.9 - Fixação das partículas de desgaste em fita-cola de carbono: (a) substrato; (b) matriz; (c) NbC.

Tabela 3.3 - Matriz de identificação das amostras das partículas de desgaste.

Material (contra-	corpo)	Aço AISI 52100	Aço AISI 316L	WC	AI_2O_3
Material (corpo)		(E1)	(E2)	(E3)	(E4)
Liga Al-7%Si (substrato)	(M)	ME1	ME2	ME4	ME3
Liga Al-12%Si (matriz)	(C)	CE1	CE2	CE4	CE3
Liga Al-12%Si/18,7%NbC	(Nb)	NbE1	NbE2	NbE4	NbE3

3.3.3. Microdureza

A caracterização mecânica dos materiais e das esferas foi realizada através de ensaios de microdureza utilizando um microdurómetro SHIMADZU HMV-2000 (Fig. 3.10). Os ensaios foram efetuados usando um identador Vickers sob uma carga de 200 g, aplicada durante 15 s. Tendo sido realizados 10 (dez) ensaios por amostra.



Figura 3.10 - Microdurómetro Vickers SHIMADZU HMV-2000 (IST).

As esferas usadas como contra-corpo foram previamente montadas em resina, cortadas e polidas antes dos ensaios de microdureza (Fig. 3.11).



Figura 3.11 - Preparação das superfícies das esferas em resina.

Cada uma das amostras foi identificada na face oposta à da superfície da esfera, com o auxílio de uma ferramenta de gravar da *DREMEL*, de acordo com a Tabela 3.4.

Material (contra-corpo)	Identificação da amostra (resina)
Esfera Ø6 (mm)	
Aço AISI 52100	52100
Aço AISI 316L	316L
Al_2O_3	Al_2O_3
WC	WC

Tabela 3.4 - Matriz de identificação do contra-corpo montado em resina.

3.4. Ensaios tribológicos

3.4.1. Máquina de ensaio de desgaste

Os ensaios de desgaste foram realizados em configuração esfera sobre o plano, utilizando um equipamento com movimento linear reciproco projetado e desenvolvido na ESTSetúbal (Fig. 3.12b). Procedeu-se à aquisição e fabrico de alguns componentes do equipamento previamente projetado, seguindo-se a montagem do protótipo. Em seguida, procedeu-se à calibração da célula de carga, e ao alinhamento/geometria do protótipo na bancada de ensaios em relação ao porta-amostras. A descrição geral do equipamento e o detalhe de funcionamento encontram-se representados nas Figs. 3.12a e 3.13, respetivamente.



Figura 3.12 - (a) Ilustração esquemática da máquina de ensaio de desgaste da ESTSetúbal; (b) protótipo desenvolvido para os ensaios.



Figura 3.13 - Pormenor do protótipo de ensaio de desgaste esfera sobre o plano: (a) princípio de funcionamento; (b) posição e fixação do corpo e contra-corpo; (c) pista de desgaste.

3.4.2. Ensaios de desgaste

Os contra-corpos foram esferas dos aços AISI 52100, AISI 316L, WC e AI_2O_3 , com diâmetro de 6 mm e durezas médias de 810, 319, 1989, e 1583 (HV_{0.2}), respetivamente. Previamente à realização dos ensaios, cada um dos suportes *PE-HD 500* com o respetivo contra-corpo (esfera) foi previamente limpo, num banho de ultra-sons em álcool etílico, durante ~ 3 minutos e em seguida seco. Os ensaios foram realizados, utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 3.5.

Parâmetro	Valor	Unidade
Temperatura	Ambiente (~ 25)	(°C)
Lubrificação	seco	
Carga	0,4	(N)
Tempo	1	(H)
Frequência	1	(Hz)
Distância de deslizamento	8	(mm/ciclo)

Tabela 3.5 - Parâmetros utilizados nos ensaios de desgaste.

Os ensaios decorreram a uma velocidade média de 0,008 m.s⁻¹ e a uma velocidade máxima de 0,011 m.s⁻¹. Sendo a distância total de deslizamento por ensaio de 28,8 m.

A velocidade máxima foi calculada usando a equação para a velocidade de um anel de piston (V_n) [58]:

$$V_p = r\omega(\sin\theta - \frac{r}{2l}\sin\theta)$$
(3.1)

onde (*r*) é o raio da manivela, (*l*) é o comprimento da haste, (ω) é a velocidade angular da manivela e (θ) o angulo da manivela, tal como representado na Fig. 3.14.



Figura 3.14 - Pormenor representativo da velocidade de um anel de piston na máquina de ensaios da ESTSetúbal.

Entre cada pista, as partículas resultantes do ensaio de desgaste foram recolhidas com o auxílio de pincéis, identificadas e guardadas em folhas de alumínio, para análise posterior.

3.4.3. Determinação do volume de desgaste

A determinação do volume de desgaste foi determinada por perfilometria no *CEMMPRE* (Centro de Engenharia Mecânica, Materiais e Processos) da UC (Universidade de Coimbra), foi utilizado o perfilometro *Mitutoyo Surftest* SJ-500 para se obter três perfis 2D de cada cratera de desgaste, ao longo de 1 mm do seu comprimento. Os perfis foram alinhados considerando a superfície original como o plano de referência. A área transversal do perfil de desgaste foi determinada por integração numérica. Finalmente, o volume de desgaste removido foi obtido integrando os três perfis de desgaste ao longo do comprimento da pista.

Capítulo 4 Resultados

4.1. Microestrutura dos materiais

O compósito é constituído por partículas de NbC dispersas numa matriz da liga Al-12%Si (Fig. 4.1). As partículas de NbC apresentam um tamanho de cerca de $(9,1 \pm 1,1)$ µm e são de forma angulosa e irregular. A matriz é constituída por dendrites primária de α -Al e mistura eutéctica α -Al + Si (Fig. 4.1b e c). Verifica-se ainda que algumas partículas de NbC apresentam interfaces arredondadas, indicando que terá ocorrido dissolução parcial no Al líquido durante a deposição (Fig. 4.1c-Z). Junto a algumas dessas partículas de NbC verificou-se a presença de dendrites de uma fase contendo Al e Nb (Fig. 4.2).

A análise por difração de raios-X (Fig. 4.3) permite identificar a presença de α -Al, Si, NbC e Al₃Nb na constituição do compósito, demonstrando que a fase dendrítica contendo Al e Nb em (Fig. 4.2) corresponde ao composto intermetálico Al₃Nb formado durante a solidificação do compósito.

A análise quantitativa de imagens da microestrutura do compósito utilizando o *software ImageJ* [59],[60], permitiu determinar uma fração volúmica de partículas de NbC de cerca de $(18,7 \pm 1,9)$ %, enquanto a fração volúmica de Al₃Nb é de cerca de $(11,3 \pm 2,2)$ %.

Os mapas de distribuição de elementos apresentados na Fig. 4.2, confirmou a identificação das fases apresentadas e a sua relação com a microestrutura observada. Os resultados mostram regiões ricas em Al que correspondem a dendrites de α-Al pró-eutéctico, regiões ricas em Al e Si para regiões eutécticas interdendríticas, regiões ricas em Al e Nb para regiões associadas ao composto intermetálico Al₃Nb, e as regiões ricas em Nb associadas às partículas NbC, de acordo com a identificação de fase realizada com base na morfologia da microestrutura.

As fases presentes na estrutura das ligas do substrato e da liga usada como matriz (Al-12%Si) podem ser identificadas nos difractogramas (Fig. 4.4). A liga Al-12Si depositada por laser tem uma microestrutura idêntica à da matriz no compósito, sendo constituída por α -Al e eutético α -Al/Si. A liga do substrato é também constituída por α -Al e Si, sendo o teor de Si inferior à presente na matriz, como resultado da sua composição química.



Figura 4.1 - Micrografias de MEV do compósito: (a) vista geral; (b) microestrutura do compósito; (c) vista detalhada da região da matriz: (X) fase escura dendrites α -Al pró-eutécticas; (Y) fase clara, eutéctico α -Al + Si e (Z) dissolução parcial das partículas.



Figura 4.2 - Mapas de distribuição de elementos no revestimento compósito.



Figura 4.3 - Difractograma compósito Al-12Si/NbC.



Figura 4.4 - Raios-X: (a) substrato e (b) material da matriz.

4.2. Microdureza dos materiais

Os valores médios de microdureza no revestimento são apresentados na Tabela 4.1 em comparação com aqueles medidos para a liga da matriz e substrato. O revestimento apresenta uma dureza média de 152 HV. Os resultados mostram que a incorporação de partículas de reforço conduz a um aumento médio na dureza da liga Al-12%Si de 49%. A dureza dos materiais a utilizar como contra-corpo nos ensaios de desgaste foi efetuado da mesma forma e os resultados apresentam-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Microdureza Vickers ($HV_{0.2}$) dos materiais, Média ± DP.

Material	Microdureza (HV0.2)
Al-12% em peso de Si/18,7% volume de NbC	152 ± 40
Liga Al-12% em peso de Si (matriz)	102 ± 3
Liga Al-7% em peso de Si (substrato)	85 ± 1

Tabela 4.2 - Microdureza Vickers (HV_{0.2}) dos contra-corpos, Média ± DP.

Material	Microdureza (HV0.2)	
Aço AISI 52100	810 ± 20	
Aço AISI 316L	319 ± 26	
WC	1989 ± 61	
Al ₂ O ₃	1583 ± 45	

4.3. Determinação das tensões no contacto

Para a determinação das tensões no contacto, foi aplicada a equação de Hertz, para o contacto elástico entre uma esfera e um plano. A área de contacto (*A*) sob a ação de uma força normal (F_N) e o módulo de elasticidade equivalente (E^*) dos materiais em contacto, foram calculadas utilizando as equações 2.3 e 2.4, respetivamente.

Para o compósito em estudo, foi feita uma estimativa do valor do módulo de elasticidade (E_c) , assumindo válida a regra das misturas direta. Assim (E_c) é dado por [61]:

$$E_{c} = v_{r}E_{r} + v_{m}E_{m} = v_{r}E_{r} + (1 - v_{r})E_{m}$$
(4.1)

onde, (E) e (v) são o módulo de elasticidade e fração volúmica de reforço respetivamente, e (c), (r) e (m) os índices correspondentes ao compósito, reforço e matriz. Os valores dos parâmetros utilizados nos cálculos dos módulos de elasticidade ($E_1, E_2 e E_c$) e para os coeficientes de Poisson (v_1, v_2) dos corpos e os contracorpos, encontram-se representados na Tabela 4.3.

Propriedade	Módul (GPa)	o de elasticidade	Coeficiente de Poisson
Materiais	Valor	Fonte	Valor
Esferas			
AISI 52100	200	[62]	0,3
AISI 316L	200	[63]	0,3
WC	650	[64]	0,3
AI_2O_3	365	[65]	0,2
Amostras			
Al-7Si	74	[66]	0,3
Al-12Si	74	[66]	0,3
Al-12Si/NbC	164	(eq. 4.1)	0,2
NbC	452	[67]	0,2
Al ₃ Nb	248	[68]	0,2

Tabela 4.3 - Propriedades e parâmetros utilizados nas equações 2.4 e 4.1.

A tensão de compressão máxima (p_{max}), a tensão de compressão média (p_0) e a tensão de corte máxima (τ_{max}), aplicada na área de contacto na superfície da amostra, foram calculadas utilizando as equações 2.5, 2.6 e 2.7, respetivamente. Os seus resultados encontram-se representados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Tensões no contacto entre as esferas e as amostras testadas.

Materiais		(MPa)			
		Tensão de compressão máxima	Tensão de compressão média	Tensão de corte máxima	
Esfera	Amostra	(p_{max})	(p_0)	(τ_{max})	
AISI 52100 /	Al-7Si	312	208	97	
AISI 316L	Al-12Si	312	208	97	
	Al-12Si/NbC	430	287	144	
WC	Al-7Si	358	239	111	
	Al-12Si	358	239	111	
	Al-12Si/NbC	547	365	183	
AI_2O_3	Al-7Si	338	225	105	
	Al-12Si	338	225	105	
	Al-12Si/NbC	493	329	165	

4.4. Caracterização tribológica



Figura 4.5 - Micrografia de MEV - Exemplo típico das pistas de desgaste (Al-12Si).

Os resultados dos ensaios de desgaste obtidos para as amostras dos três materiais testados nas mesmas condições são apresentados na Fig. 4.6, em função do material utilizado como contra-corpo. Os resultados mostram que o comportamento ao desgaste do substrato e da matriz é muito semelhante. Os compósitos, apresentam uma resistência ao desgaste muito superior. Sendo esse aumento, comparativamente com o substrato, em 86% para o contra-corpo aço AISI 52100, em 62% para o de aço AISI 316L, em 91% para o de WC e em 44% para o de Al₂O₃. O compósito apresenta valores da taxa de desgaste muito reduzidos para a esfera de WC ($4,51 \times 10^{-5} mm^3/m$) que aumentam ligeiramente quando testados contra a esfera de aço AISI 52100 ($8,29 \times 10^{-5} mm^3/m$). Seguem-se aumentos mais significativos da taxa de desgaste do compósito quando testado contra as esferas de AISI 316L e Alumina, obtendo-se valores de ($20,8 \times 10^{-5} mm^3/m$) e ($35,9 \times 10^{-5} mm^3/m$), respetivamente.



Figura 4.6 - Taxa de desgaste das amostras dos materiais.

A análise por MEV das superfícies de desgaste do substrato AI-7Si é apresentada na Fig. 4.7. As superfícies do substrato apresentam grandes regiões associadas a material removido (Fig. 4.7) e traços de deformação plástica, indicando que terá ocorrido adesão e remoção de material por delaminação (Fig.4.8a).

A presença de óxidos é também observada (Fig. 4.7a e d), bem como pequenos sulcos superficiais devido à abrasão por partículas pequenas e duras. A oxidação é mais intensa, apresentando óxidos fraturados, nas superfícies testadas com as esferas de WC (Fig.4.8c). A análise por EDS mostra a presença de oxigênio em todas as superfícies de desgaste testadas (Figs. 4.9 e 4.10). Todas as superfícies apresentam caraterísticas semelhantes e análise por EDS (Fig.4.9 e 4.10) realça a presença de oxigénio em todas as superfícies. No entanto observa-se que a oxidação é mais significativa nas superfícies testadas com a esfera de WC (Fig. 4.8c) e de Al_2O_3 .



vs. Al₂O₃ (1583 ± 45) HV0.2

vs. WC (1989 ± 61) HV0.2

Figura 4.7 - Micrografias de MEV das superfícies de desgaste do substrato testado com esferas dos diferentes contra-corpos e respetivas microdureza Vickers (Média ± DP).

Substrato Al-<u>7Si (85 ± 1) HV0.2</u> vs.

Substrato AI-7Si (85 ± 1) HV0.2 vs.



vs. WC (1989 ± 61) HV0.2

10 ur

Figura 4.8 - Micrografias de MEV das superfícies de desgaste do substrato: (a) crateras, deformação plástica e delaminação; (b) pequenos sulcos superficiais; (c) camada de óxido com fratura.



Substrato AI-7Si (85 ± 1) HV0.2 vs.

Figura 4.9 - Espectros de EDS das superfícies de desgaste do substrato vs. esferas do aço AISI 316L (a); AI_2O_3 (b) e WC (c).



Figura 4.10 - Mapas de distribuição de elementos na superfície de desgaste do substrato Al-7Si (85 \pm 1) HV0.2 vs. aço AISI 52100 (810 \pm 20) HV0.2.

A análise por MEV das superfícies dos contra-corpos testados contra o substrato AI-7Si é apresentada na Figura 4.11. Os resultados mostra a presença de material transferido, as superfícies dos contra-corpos mostram zonas associadas à remoção do material transferido (Fig. 4.12), sendo a maior observada na esfera de AISI 316L (Fig. 4.11a). As esferas de WC e AI_2O_3 mostram uma menor transferência de material e a presença de óxidos na periferia da área de contacto (Figs. 4.12b) e 4.13c).

A análise por EDS (Figs. 4.13 e 4.14) mostra que os depósitos de material transferido contêm oxigénio e alumínio principalmente.



Al₂O₃ (1583 ± 45) HV0.2 vs.

WC (1989 ± 61) HV0.2 vs.

Figura 4.11 - Micrografias de MEV da área de contacto das esferas testadas contra o substrato AI-7Si e respetivas microdureza Vickers (Média ± DP).

Substrato AI-7Si (85 ± 1) HV0.2 vs.



vs. Al₂O₃ (1583 ± 45) HV0.2

vs. WC (1989 ± 61) HV0.2

Figura 4.12 - Micrografias de MEV das superfícies de contacto das esferas: (a - b) material aderido; (b) óxidos na periferia da área de contacto.



vs. Substrato AI-7Si (85 ± 1) HV0.2

Figura 4.13 - Espectros de EDS da superfície das esferas e respetivas microdureza Vickers (Média ± DP).



Figura 4.14 - Mapas de distribuição de elementos na área de contacto da esfera do aço AISI 52100 (810 \pm 20) HV0.2 vs. substrato AI-7Si (85 \pm 1) HV0.2.

As partículas de desgaste recolhidas foram observadas por MEV (Fig. 4.15). As partículas são pequenas e de forma arredondada, havendo partículas maiores formadas pela aglomeração de partículas pequenas. No caso da interação com as esferas de Al₂O₃ as grandes partículas apresentam a forma de lamelas.





Figura 4.15 - Micrografias de MEV das partículas de desgaste produzidas nos ensaios de desgaste do substrato contra esferas dos vários materiais.

A análise por MEV das superfícies de desgaste da matriz Al-12Si é apresentada na Fig. 4.16. As superfícies da matriz apresentam também grandes crateras associadas a material removido (Fig. 4.16) e evidência de deformação plástica, indicando que ocorreu adesão e remoção de material por delaminação (Fig.4.17b). A presença de óxidos também é observada (Fig. 4.16), bem como pequenos sulcos superficiais devido à abrasão por partículas pequenas e duras (Fig. 4.17a).

A análise por EDS (Figs. 4.18 e 4.19) mostra a presença de oxigênio em todas as superfícies de desgaste testadas. Também neste caso se verifica que a formação de óxido é mais significativa na superfície testada contra a esfera de WC (Fig. 4.17c). A presença de ferro foi encontrada na análise por EDS nas amostras testadas com as esferas dos aços AISI 316L (Fig. 4.19a) e AISI 52100 (Fig. 4.20), mostrando transferência de material do contra-corpo para a pista de desgaste.



Figura 4.16 - Micrografias de MEV das superfícies de desgaste da matriz testada com esferas dos diferentes contra-corpos e respetivas microdureza Vickers (Média ± DP).



vs. WC (1989 ± 61) HV0.2

Figura 4.17 - Micrografias de MEV das superfícies de desgaste da matriz: (a) pequenos sulcos superficiais; (b) crateras, deformação plástica e delaminação; (c) camada de óxido fraturada.



Matriz Al-12Si (102 ± 3) HV0.2 vs.

Figura 4.18 - Espectros de EDS das superfícies de desgaste da matriz vs. esferas do aço AISI 316L (a); AI_2O_3 (b) e WC (c).



Figura 4.19 - Mapas de distribuição de elementos na superfície de desgaste da matriz Al-12Si (102 \pm 3) HV0.2 vs. aço AlSI 52100 (810 \pm 20) HV0.2.
A análise por MEV das superfícies dos contra-corpos testados contra a matriz Al-12Si é apresentada na Figura 4.20. Os resultados mostra também a presença de grandes regiões de material transferido. No entanto, a extensão de material transferido é diferente em cada esfera. As superfícies dos contra-corpos também mostram zonas associadas à remoção do material aderido (Fig. 4.20), sendo a maior observada nas esferas do aço AISI 52100 (Fig. 4.21a). As esferas de WC mostram transferência de material na periferia da área de contacto (Fig. 4.21b).

A análise por EDS mostra que o material transferido contém oxigénio e alumínio (Figs. 4.22 e 4.23).



Al₂O₃ (1583 ± 45) HV0.2 vs.

WC (1989 ± 61) HV0.2 vs.

Figura 4.20 - Micrografias de MEV da área de contacto das esferas testadas contra a matriz Al-12Si e respetivas microdureza Vickers (Média ± DP).

Matriz Al-12Si (102 ± 3) HV0.2 vs.



vs. Aço AISI 52100 (810 ± 20) HV0.2

vs. WC (1989 ± 61) HV0.2

Figura 4.21 - Micrografias de MEV das superfícies de contacto das esferas: (a) remoção de material transferido; (b) material na periferia da zona de contacto.



vs. Matriz Al-12Si (102 ± 3) HV0.2

Figura 4.22 - Espectros de EDS da superfície das esferas e respetivas microdureza Vickers (Média ± DP).



Figura 4.23 - Mapas de distribuição de elementos da área de contacto da esfera do aço AISI 52100 (810 ± 20) HV0.2 vs. matriz Al-12Si (102 ± 3) HV0.2.

A análise das partículas de desgaste (Fig. 4.24) revela a sua forma arredondada, havendo algumas partículas alongadas resultantes da aglomeração de partículas pequenas, tal como observado para o material do substrato (Fig. 4.25).



Matriz Al-12Si (102 ± 3) HV0.2 vs.

vs. Al₂O₃ (1583 ± 45) HV0.2

vs. WC (1989 ± 61) HV0.2

Figura 4.24 - Micrografias de MEV das partículas de desgaste produzidas nos ensaios de desgaste da matriz testada contra esferas dos vários materiais.

Matriz Al-12Si (102 ± 3) HV0.2 vs.



vs. Aço AISI 316L (319 ± 26) HV0.2

vs. Aço AISI 52100 (810 ± 20) HV0.2

Figura 4.25 - Micrografias de MEV das partículas de desgaste: (a) aglomerados de partículas pequenas; (b) grandes partículas em formas de lamelas.

A análise por MEV das superfícies de desgaste do revestimento compósito Al-12Si/NbC é apresentada na Fig. 4.26. As superfícies de desgaste do compósito mostram uma morfologia muito mais fina do que para o substrato e matriz em que as regiões de delaminação são consideravelmente menores. Além disso, apresentam pequenas regiões de material transferido (Fig. 4.27a (X)) e pequenas partículas angulares de NbC fraturadas (Fig. 4.27a (Y)). Os sulcos de abrasão observados também são extremamente pequenos (Fig. 4.27a (Z)). As superfícies mostram partículas cobertas por camadas de óxido, mais evidentes do que no substrato e matriz, sendo estas extremamente grandes nas superfícies testadas com as esferas de WC (Fig. 4.26d). Os óxidos apresentam-se fraturados (Fig. 4.27b).

A análise por EDS das superfícies de desbaste mostra a presença de oxigênio em todas elas (Figs. 4.28a-c e 4.29f) e de ferro nas amostras, testadas com as esferas dos aços AISI 316L e AISI 52100, em comparação com as outras ligas (Fig. 4.28a e 4.29e).

Compósito Al-12Si/NbC (152 ± 40) HV0.2 vs.



Figura 4.26 - Micrografias de MEV das superfícies de desgaste do compósito testado com esferas dos diferentes contra-corpos e respetivas microdureza Vickers (Média ± DP).

Compósito Al-12Si/NbC (152 ± 4) HV0.2 vs



vs. WC (1989 ± 61) HV0.2

vs. WC (1989 ± 61) HV0.2

Figura 4.27 - Micrografias de MEV das superfícies de desgaste dos compósitos: (a) regiões de transferência de material (X), partículas fraturadas (Y) e sulcos de abrasão (Z); (b) óxidos fraturados.



Compósito Al-12Si/NbC (152 ± 40) HV0.2 vs.

Figura 4.28 - Espectros de EDS das superfícies de desgaste do compósito vs. esferas do aço AISI 316L (a); AI_2O_3 (b) e WC (c).



Figura 4.29 - Mapas de distribuição de elementos na superfície de desgaste do compósito Al-12Si/NbC (152 \pm 40) HV0.2 vs. aço AISI 52100 (810 \pm 20) HV0.2.

A análise por MEV das superfícies dos contra-corpos testados contra o compósito Al-12Si/NbC é apresentada na Figura 4.30. As superfícies dos contra-corpos mostram a presença de material transferido em todas as amostras testadas, exceto nas esferas de WC. No entanto, a extensão de material aderido é diferente para cada esfera. A transferência de material mais significativa ocorreu para as esferas do aço AISI 316L e de Al₂O₃ (Fig. 4.31a e c). As esferas do aço AISI 316L apresentam sulcos pequenos de micro-abrasão (Fig. 4.31a) e material aderido em toda a zona de contacto (Fig. 4.30a), contendo principalmente alumínio (Fig. 4.32a). As esferas de Al₂O₃ apresentam pequeníssimos micro-riscos na zona de contacto (Fig. 4.31d). No caso das esferas do aço AISI 52100 estas apresentam superfícies planas com uma aparência relativamente polida (Fig. 4.31b) e a presença de pequena quantidade de material transferido contendo alumínio na periferia da área de contacto (Fig. 4.32b).

A análise por EDS mostra que o material transferido contém oxigénio e alumínio (Figs. 4.32 e 4.33).



Figura 4.30 - Micrografias por MEV da área de contacto das esferas testadas contra o compósito Al-12Si/NbC e respetivas microdureza Vickers (Média ± DP).

vs. Compósito Al-12Si/NbC (152 ± 40) HV0.2



Al₂O₃ (1583 ± 45) HV0.2 vs.

Figura 4.31 - Micrografias de MEV das superfícies de contacto das esferas: (a) micro-sulcos; (b) superfície plana e material na periferia; (c) transferência de material; e (d) micro-sulcos.



vs. Compósito Al-12Si/NbC (152 ± 40) HV0.2

Figura 4.32 - Espectros de EDS da superfície das esferas e respetivas microdureza Vickers (Média ± DP).



Figura 4.33 - Mapas de distribuição de elementos da área de contacto da esfera do aço AISI 52100 (810 ± 20) HV0.2 vs. compósito AI-12Si/NbC.

As partículas de desgaste foram recolhidas e observadas por MEV (Fig. 4.34). Para todo o material testado do revestimento compósito Al-12Si/NbC foram observadas grandes partículas aglomeradas de pequenas (Fig. 4.35a) e pequenas partículas arredondadas (Fig. 4.35b). Em comparação com as ligas do substrato e da matriz, os revestimentos compósitos que apresentam partículas de desgaste de menor dimensão.

Compósito Al-12Si/NbC (152 ± 40) HV0.2 vs.





vs. Al₂O₃ (1583 ± 45) HV0.2

vs. WC (1989 ± 61) HV0.2

Figura 4.34 - Micrografias de MEV das partículas de desgaste produzidas nos ensaios de desgaste do compósito contra esferas dos vários materiais.





vs. Carboneto de Tungstênio (1989 ± 61) HV0.2

Figura 4.35 - Micrografias de MEV das partículas de desgaste: (a) grandes partículas aglomeradas de pequenas; (b) partículas pequenas arredondadas.

Capítulo 5 Discussão

5.1. Microestrutura do revestimento compósito

Os revestimentos compósitos apresentam uma microestrutura formada por partículas de NbC e de Al₃Nb dispersas numa matriz de α -Al proeutéctico e eutéctico α -Al + Si.

A formação de Al₃Nb resulta da dissolução parcial de algumas partículas de NbC no Al líquido durante a deposição. O Nb reage com o Al em fase líquida dando origem à formação do composto de fusão congruente Al₃Nb durante o arrefecimento a T <1680 °C (Fig. 5.1). Assim, a solidificação do compósito ocorre com a precipitação da fase Al₃Nb, seguindo-se a formação de dendrites de α -Al (proeutéctico) e depois a formação da mistura eutéctica α -Al + Si (Fig. 5.2).



Figura 5.1 - Diagrama de equilíbrio de fases nióbio-alumínio (Nb-Al) [69].



Figura 5.2 - Diagrama de equilíbrio de fases alumínio-silício (Al-Si) [70].

5.2. Microdureza

Os resultados obtidos no presente trabalho mostram que a incorporação de partículas de reforço conduz a um aumento na dureza média da liga Al-12%Si. No entanto, o valor médio da dureza do compósito não é tão elevado como se poderia esperar face à elevada dureza do reforço, devido ao facto de se ter utilizado uma medição de microdureza. A cargas relativamente baixas as indentações são pequenas e é provável que algumas delas afetem apenas a matriz e não contemplem o efeito das partículas de reforço. Para se obterem verdadeiramente valores médios da dureza do compósito seria necessário efetuar os ensaios com cargas mais elevadas, utilizando um equipamento de macrodureza. Esses ensaios não foram realizados por não existir o equipamento disponível.

No entanto, os valores de dureza dos revestimentos Al-12Si/NbC (152 HV) obtidos neste trabalho são semelhantes aos reportados por outros autores em compósitos deste e doutros tipos, aferidos também por ensaios de microdureza [2],[71]. Em revestimentos compósitos de Al-12Si reforçados com cerca de 34% (em volume) de TiB₂, produzidos pelo mesmo método, Anandkumar e outros [71] reportam valores médios de dureza de 156 HV.

Há ainda a salientar a contribuição da fração de Al₃Nb para o endurecimento do material. Este composto intermetálico formado durante a deposição do compósito apresenta também uma elevada dureza e é normalmente apresentado como extremamente frágil pois apenas apresenta possibilidade de deformação por maclagem. No entanto, a ausência de fissuração em ligas Al-Nb com elevada fração deste composto, reportada por A. Almeida [72], indica que a sua presença pode contribuir para o endurecimento e reforço do material sem induzir fragilidade desde em presença de uma fase dúctil como o AI. A fase dúctil permite acomodar as deformações e impede a propagação de fissuras que eventualmente se gerem no composto.

A liga utilizada como matriz no compósito apresenta uma dureza ligeiramente superior á do substrato devido facto de apresentar um teor em Si superior e, como tal, a fração de fase primária (α -Al) dúctil presente na sua microestrutura ser inferior.

5.3. Tensões no contacto

O contacto inicial dos testes realizados foi contacto plástico. Tal pode ser verificado pela comparação da equação 2.9, com os resultados obtidos para a tensão de contacto através da aplicação de Hertz (Tabela 4.4), equação definida para contacto elástico. Como tal é de esperar deformação plástica elevada durante os testes de desgaste. Tal foi verificado tanto para as ligas como para os compósitos (Figs. 4.8a, 4.17b e 4.27a). A tensão de contacto também foi suficiente para a fratura das partículas de reforço de NbC (Fig. 4.27a).

Dado que o regime é plástico, preveem-se áreas de contacto superiores do que se o contacto fosse elástico, o que pode conduzir a um aumento dos fenómenos de transferência de material de uma superfície para a outra. Contudo a introdução de partículas de NbC vai reduzir a plasticidade do material, conduzindo a uma menor área de contacto reduzindo desta forma a tendência para a transferência de material. Tal está de acordo com os resultados obtidos no presente trabalho (Fig. 4.30)

5.4. Desgaste das ligas de alumínio não reforçadas

As ligas de alumínio apresentam dois regimes principais de desgaste, regime de desgaste moderado e regime de desgaste severo. O regime moderado é caraterizado pela formação de óxidos à superfície, e ocorre para uma temperatura da interface inferior a 125 °C [36]. O regime de desgaste severo é caraterizado por adesão, delaminação da superfície e transferência de material para o contra-corpo [36]. Os resultados mostram que nas ligas estudadas sem o elemento de reforço Al-12Si e Al-7Si o mecanismo de desgaste dominante envolve adesão à superfície do contra-corpo (Figs. 4.11 e 4.20), seguida de remoção de material por delaminação (Figs. 4.7 e 4.16), pelo que o regime de desgaste é severo.

Nas fases iniciais de contacto, o atrito entre as superfícies em deslizamento conduz ao aumento da temperatura de contacto nas micro-asperezas, promovendo a formação de óxidos de AI e Fe (quando o contra-corpo é aço). O deslizamento contínuo leva à fratura dos óxidos em pequenas partículas que sulcam a superfície do material. Simultaneamente ocorre a adesão entre o material e o contra-corpo, com transferência de material para o contra-corpo. Devido a variações de carga aplicada formam-se fendas subsuperficiais que se propagam até à superfície e conduzem à delaminação, formando as crateras observadas nas superfícies de

desgaste. A transferência repetida de material entre as duas superfícies em contacto leva à formação de uma tribo-camada altamente deformada e compacta que incorpora além do material aderente, as pequenas partículas de óxidos fraturados e outras partículas de desgaste. O modelo destes mecanismos encontra-se apresentado esquematicamente na Fig. 5.3, ilustrando a formação da tribo-camada durante o desgaste por deslizamento para estas ligas.



Figura 5.3 - Modelo esquemático dos mecanismos de desgaste nas ligas de alumínio não reforçadas: Al-12Si e Al-7Si.

5.5. O efeito do NbC no desgaste do compósito Al-12Si/NbC

As ligas de alumínio são caracterizadas por dois regimes de desgaste. O desgaste moderado em que se formam óxidos na interface entre os copos em deslizamento e o desgaste severo em que existe transferência de material entre os corpos em movimento relativo [53]. Os resultados obtidos mostram que para os sistemas tribológicos de Al-7Si e Al-12Si existe transferência de material para os contra-corpos (Figs. 4.11 e 4.20) e zonas de delaminação nas pistas de desgaste, aspetos que estão associadas à transferência de material (Figs. 4.7 e 4.16). Contudo, no compósito existe uma redução significativa da transferência de material para os vários contra-corpos utilizados, sendo insignificante nas esferas de AISI 52100 e de WC (Figs. 4.30b e d). Os resultados indicam que a adição de partículas de NbC induz a uma alteração no regime de desgaste de severo para moderado.

Efeitos semelhantes são encontrados na literatura, Dubourg e outros [2] observou uma melhoria da resistência ao desgaste em testes de desgaste por deslizamento de revestimentos depositados por laser de Al-Si/TiC com proporções variáveis de Si (0-40% em peso) e TiC (0-30% em volume). Os testes foram realizados usando como contra-corpo uma esfera de WC (6 mm), uma carga aplicada de 5 N e uma velocidade de 0,4 m/s. Nestas condições, as ligas de Al-Si hipoeutécticas (Si ≤12% em peso) sofreram desgaste severo controlado por deformação plástica. Com a adição de partículas de TiC a resistência ao desgaste destas ligas melhorou consideravelmente, alterando o regime de desgaste para o oxidativo moderado, mas apenas nas ligas com 30% em peso de Si.

A adição de partículas de NbC à liga Al-12Si resultou numa diminuição substancial do volume de desgaste (Fig. 4.6). Pode-se observar uma redução da adesão e delaminação, o aumento da área oxidada da pista e uma diminuição ou mesmo ausência de material transferido para o contra-corpo. As partículas de NbC vão restringir a deformação plástica do alumínio, oferecendo suporte mecânico à matriz, reduzindo substancialmente a adesão ao contra-corpo e consequentemente a transferência de material. Contudo, verificou-se a fratura das partículas de NbC durante o ensaio (Figs.4.27 e 4.29). O modelo deste mecanismo encontra-se apresentado esquematicamente na Fig. 5.4, ilustrando a formação da tribo-camada protectora durante o desgaste por deslizamento para o compósito.



Figura 5.4 - Modelo esquemático do mecanismo de desgaste no compósito Al-12Si/NbC.

O desgaste das ligas e compósitos de alumínio é marcado pela estabilidade da tribocamada que se forma entre os corpos em contacto. Esta tribo-camada é formada por um processo de síntese mecânica e é constituída por partículas de desgaste das ligas de alumínio e elementos de reforço, do contra-corpo, e por óxidos, dependendo do sistema tribológico. A formação de uma tribo-camada contínua e estável pode ter um efeito protetor da superfície do material reduzindo o desgaste [73]. A estabilidade da tribo-camada depende de vários fatores entre os quais: reatividade química, taxa de incorporação de partículas de desgaste, afinidade química com o contracorpo, dureza da tribo-camada e dureza do substrato.

A reatividade química depende de vários aspetos entre os quais da temperatura do contacto e dos elementos químicos presentes. No pressente trabalho em todos os sistemas tribológicos foi detetada por EDS a presença de oxigénio na superfície sugerindo a presença de óxidos de alumínio (Figs. 4.9, 4.10, 4.18, 4.19, 4.28 e 4.29). Em alguns sistemas em que foram usadas esferas de aço, também foi detetada a presença de Fe e oxigénio por EDS pelo que demostra a existência de óxidos de Ferro [46].

Normalmente uma taxa elevada de incorporação de partículas na tribo-camada conduz a tribo-camadas mais espessas, contudo menos estáveis resultando num efeito protetor menor e conduzindo a um desgaste maior. No presente trabalho não foram efetuados cortes transversais das pistas para medir a espessura da tribo-camada contudo através da observação das imagens MEV é possível verificar que as zonas de delaminação para as ligas não reforçadas são mais profundas (Figs. 4.7 e 4.16) do que para o compósito (Fig. 4.26) o que pode estar associado a diferenças em termos da espessura da tribo-camada, pelo que é expectável que a espessura da tribo-camada para o compósito seja menor.

A adesão e consequentemente a transferência de material entre os corpos em contacto estão relacionadas com a afinidade química da tribo-camada com o contra-corpo. Quanto maior for a afinidade química maior será a tendência para a transferência de material entre os corpos. No presente estudo a maior transferência de material foi observada para as esferas de alumina e aço 316L (Figs. 4.11, 4.20 e 4.30). A esfera de alumina tem a mesma composição do que os óxidos formados sobre a superfície das ligas de alumínio. Existe também alguma afinidade química entre o alumínio e o ferro podendo levar á formação de compostos [33].

A dureza da tribo-camada vai depender do grau de encruamento, da quantidade de óxido presente, de possíveis compostos que se podem formar por ação mecânica, da forma como os vários elementos que a constituem estão distribuídos. No presente trabalho não foram realizados testes de nano-dureza de forma a obter a dureza da tribo-camada, contudo é espectável que a incorporação de partículas duras de NbC e Al₃Nb conduzirão a um aumento da dureza da tribo-camada formada nos compósitos. Os resultados mostram que para os compósitos existiu desgaste abrasivo dos contra-corpos de aço e alumina (Fig. 4.30) o que não foi detetado no caso das ligas de alumínio Al7Si e Al12Si (Figs. 4.11 e 4.20). Daqui pode-se concluir que a tribo-camada formada no compósito é muito mais dura que nas ligas testadas.

A dureza do material será um fator importante na estabilidade mecânica da tribo-camada. Uma tribo-camada dura sobre um substrato macio, terá maior tendência a fraturar. As propriedades mecânicas do substrato e podem sofrer alterações durante o desgaste, por exemplo por encruamento, ou relacionados com amaciamento devido ao aumento da temperatura. De acordo com os presentes resultados a delaminação e a transferência de material para o contracorpo foi muito mais significativa para as ligas (Figs. 4.11 e 4.20) do que para o compósito (Fig. 4.30) as quais apresentavam uma menor dureza.

A interação entre os vários contra-corpos e o compósito reforçado com NbC mostrou diferentes mecanismos de desgaste.

No caso das esferas do aço AISI 52100 pode-se observar uma remoção significativa do material da esfera por abrasão pelas partículas de NbC e óxido. No aço AISI 316L observou-se uma ligeira remoção do material da esfera devido à abrasão por lavragem/corte e ocorrendo simultaneamente transferência de material da pista para a esfera. Em ambas as esferas, a abrasão se deve ao efeito das partículas duras de carboneto, uma vez que a dureza do NbC (1700-2200 HV [74]) é muito superior à das esferas do aço (810 \pm 20 e 319 \pm 26) HV, respetivamente. As partículas de NbC e as partículas resultantes do desgaste conduziram à abrasão a dois corpos e a três corpos das esferas. No aço AISI 52100 as partículas são relativamente pequenas (diâmetro <10 μ m) e ficaram livres para rolar entre as duas superfícies (abrasão a três corpos) resultando numa superfície relativamente lisa (Fig. 4.30b). Na esfera do aço AISI 316L como a sua dureza é inferior, ocorreu indentação e lavragem pelas partículas duras, resultando numa superfície com sulcos (Fig. 4.30a). A remoção do material das esferas dos aços (52100 e 316L) devido à abrasão foi incorporada na formação da tribo-camada na superfícies de desgaste do revestimento compósito.

No caso da esfera de Al_2O_3 , também foi observada uma ligeira transferência de material por adesão e delaminação (Figs. 4.30c e 4.31c), bem como pequeníssimos riscos na superfície resultantes de micro-abrasão por parte das partículas de NbC e das partículas do desgaste (abrasão a três corpos). Com uma dureza de (1583 ± 35) HV Al_2O_3 ligeiramente inferior à dureza do NbC (1700-2200 HV [74]), ocorreu na esfera a formação de sulcos pela ação abrasiva das partículas duras, resultando numa superfície com micro-riscos (Fig. 4.31d).

No caso da esfera de WC, não foi observada nenhuma remoção ou transferência de material da ou para a superfície de contacto da esfera (Fig. 4.30d) porque a dureza do NbC (1700-2200 HV [74]) é mais próxima da esfera de WC (1989 ± 61) HV. A pista de desgaste obtida com a esfera de WC foi a que apresentou a oxidação mais intensa (Fig. 4.26d), com o volume de desgaste mais reduzido (Fig. 4.6). A formação da camada de óxido na superfície do compósito teve o efeito de uma camada protetora, resultando na ausência de material transferido para o contra-corpo. As partículas de NbC são relativamente pequenas, ocorrendo algumas microfraturas das partículas maiores (Fig.4.25a), que ficaram livres para rolar entre as duas superfícies (abrasão a três corpos) juntamente com os óxidos fraturados (Fig. 4.25b).

Em ensaios de deslizamento contra uma esfera de WC (Ø6 mm), Dubourg e outros [2] relataram para um revestimento de Al-12Si/30% em volume de TiC uma dureza de 160 HV, mas o valor do volume de desgaste obtido neste trabalho é duas ordens de grandeza menor $(4,51 \times 10^{-5} mm^3/m)$ em comparação com $0,88 \times 10^{-3} mm^3/m)$, apesar da maior fração de partículas apresentada pelos autores (30% TiC em volume, em comparação com 18,7% NbC em volume). Esta diferença poderá resultar da maior carga e da maior velocidade de deslizamento utilizada nos ensaios por Dubourg e outros (5 N e 0,4 m/s em comparação com 0,4 N e 0,011 m/s). Anandkumar e outros [71] testaram revestimentos compósitos de Al-12Si/34% TiB₂ ao desgaste por deslizamento contra o aço AISI 440 C (800 HV) a uma velocidade de 0,2 m/s e com uma carga de 0,15 N. Estes autores reportam um volume de desgaste que é cerca de uma ordem de grandeza inferior ao obtido neste trabalho contra aço AISI 52100 com uma dureza de 810 HV ($3,97 \times 10^{-6} mm^3/m$ em comparação com 8,29 × $10^{-5} mm^3/m$). Esta diferença poderá ser explicada pela maior fração volúmica de partículas de reforço de TiB₂ presente na matriz do revestimento desenvolvido por aqueles autores, uma vez que os dois tipos de reforços apresentam durezas semelhantes.

O compósito estudado no presente trabalho apresenta uma resistência ao desgaste superior á da liga que constitui a matriz, demonstrando claramente o efeito das partículas de reforço no comportamento ao desgaste destes materiais. Apesar da elevada dureza dos contra-corpos utilizados (AISI 316L 319 HV, AISI 52100 810 HV, AI₂O₃ 1583 HV, WC 1989 HV) relativamente ao revestimento (152 HV), as partículas de reforço sendo mais duras que os contra-corpos (1700-2200 HV [74]) suportam as elevadas tensões no contacto (Tabela 4.4) e protegem a matriz da deformação plástica intensa, criando obstáculo aos efeitos de microlavragem e microcorte causados pelas asperezas do contra-corpo.

5.6. O efeito do contra-corpo no comportamento ao desgaste

Será expectável que quanto mais duro for o contra-corpo maior será a penetração das asperezas no corpo e maior será a remoção de material por desgaste abrasivo, por outro lado contra-corpos mais duros conduzem a menor área de contacto entre as asperezas pelo que menor será a tendência para transferência de material. Os resultados mostram que para o compósito AI12Si/NbC é observada uma tendência do aumento da resistência ao desgaste com o aumento da dureza do contra-corpo para 316L, AISI 552100 e WC, contudo o Al₂O₃ sai fora da correlação (Tabela 5.1) e foi o contra-corpo que provocou o maior desgaste do compósito (Fig.4.26c). Tal pode, provavelmente, dever-se á semelhança química entre o corpo e contra-corpo.

		AI-12SI/NbC	
	Microdureza	Taxa de desgaste	
Esfera	(HV _{0.2})	$(\times 10^{-5} mm^3/m)$	
Aço AISI 316L	319	20,8	
Aço AISI 52100	810	8,29	
WC	1989	4,51	
Al ₂ O ₃	1588	35,9	

Tabela 5.1 - Microdureza das esferas versus volume de desgaste dos compósitos.

Através da análise das fotomicrografias dos contra-corpos (Fig. 4.30) e os valores de desgaste do compósito, verifica-se que quanto maior foi a transferência de material para o contra-corpo maior foi o desgaste sofrido pelo compósito (Fig. 4.26). Os resultados de desgaste obtidos para as ligas AI-7Si e AI-12Si são semelhantes para os vários contra-corpos utilizados. Tal pode ser justificado pela baixa dureza das ligas de alumínio testadas, o que deverá conduzir a elevadas áreas de contacto entre as asperezas em movimento relativo e consequentemente a elevada transferência de material. Adicionalmente a menor dureza das ligas leva a menor estabilidade da tribo-camada resultando numa maior delaminação consequentemente maior desgaste.

Outro aspeto que contribui para a estabilidade da tribo-camada é a temperatura de contacto que condiciona a formação de óxidos e as propriedades mecânicas na interface. Quanto menor o escoamento de calor a partir da interface maior será a temperatura atingida e maior será a taxa de oxidação. Uma elevada taxa de oxidação conduz à formação de óxidos mais espessos, contudo mais frágeis. Por outro lado, quanto maior for a temperatura maior será a tendência para a deformação plástica das asperezas no contacto e menor suporte mecânico da tribo-camada.

A análise por MEV das superfícies dos contra corpos no fim dos ensaios de desgaste mostra que existe uma tendência clara para a diminuição da transferência de material com o aumento da difusidade térmica do contra-corpo. Isto sugere que esta propriedade poderá explicar as diferenças detetadas em termos de transferência de material nos sistemas tribológicos testados (Fig. 4.40).

Material	Difusividade Térmica	Al-7Si	Al-12Si	Al-12Si/NbC
	$(\times 10^{-6} m^2 . s^{-1})$			
wc	24,7			
AISI 52100	11,7			
AI_2O_3	9,9		•	
AISI 316L	3,8		та 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	

Figura 5.5 - Difusividade térmica dos contra-corpos.

Capítulo 6 Conclusões e trabalhos futuros

Este trabalho teve como objetivo o estudo do comportamento ao desgaste de compósitos AI-12Si/NbC desenvolvidos por deposição assistida por laser. A microestrutura foi analisada e a resistência ao desgaste foi avaliada em comparação com o comportamento dos materiais da matriz (AI-12Si) e do substrato (AI-7Si). A resistência ao desgaste foi avaliada sob condições de deslizamento a seco recíproco de esfera sobre o plano.

Após a finalização do estudo, as principais conclusões são:

- Existe dissolução parcial de algumas partículas de NbC no Al líquido durante o processo de deposição conduzindo a uma redução do tamanho das partículas de reforço e à formação de um composto intermetálico Al₃Nb.
- Os revestimentos apresentam uma microdureza média de 152 HV e uma taxa média de desgaste de 4,51 × 10⁻⁵ mm³/m , 8,29 × 10⁻⁵ mm³/m , 20,8 × 10⁻⁵ mm³/m e 35,9 × 10⁻⁵ mm³/m, contra contra-corpos de WC, AISI 52100, AISI 316L e Al₂O₃, respetivamente.
- A introdução das partículas de reforço conduz a um aumento da dureza em aproximadamente de um fator 0,8 superior à do substrato.
- A introdução das partículas de reforço conduz uma diminuição do volume de desgaste médio em cerca de 11,5, 7,1, 2,6 e 1,8 vezes, com as esferas de WC, AISI 52100, AISI 316L e Al₂O₃, respetivamente.
- Os mecanismos de desgaste observados envolvem oxidação e adesão seguidas de delaminação. No entanto, o reforço com NbC induz uma redução na adesão com a formação de uma tribo-camada que contém partículas duras que desempenha um papel protetor em relação ao desgaste.
- Os mecanismos de desgaste operantes dependem fortemente do contra-corpo utilizado e está relacionado com a sua dureza e a sua difusividade térmica.
- O efeito do contra-corpo na resistência ao desgaste foi mais notório para os compósitos.

De forma geral, os revestimentos com partículas de NbC conduzem a um aumento da resistência ao desgaste e os mecanismos de desgaste dependem do contra-corpo utilizado.

Considerando a experiência adquirida no decorrer do presente trabalho poder-se-ia sugerir alguns trabalhos futuros, destacando-se os seguintes:

- estudo mais detalhado das superfícies de desgaste, em particular das características e propriedades da tribo-camada. Estudo da constituição da tribocamada em secções transversais das crateras e da cinética da sua formação.
- estudo de compósitos com diferentes frações volúmicas de partículas de reforço no sentido de otimizar a resistência ao desgaste.
- estudo de compósitos com partículas de reforço de diferentes dimensões no sentido de otimizar a resistência ao desgaste.

Bibliografia

- J. J. Candel, V. Amigó, J. A. Ramos, and D. Busquets, "Problems in laser repair cladding a surface AISI D2 heat-treated tool steel," *Weld. Int.*, vol. 27, no. 1, pp. 10–17, 2013.
- [2] L. Dubourg, D. Ursescu, F. Hlawka, and A. Cornet, "Laser cladding of MMC coatings on aluminium substrate: Influence of composition and microstructure on mechanical properties," *Wear*, vol. 258, no. 11–12, pp. 1745–1754, 2005.
- [3] J. Singh and A. Chauhan, "Overview of wear performance of aluminium matrix composites reinforced with ceramic materials under the influence of controllable variables," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 1, pp. 56–81, 2015.
- [4] A. Ramasamy, A. Almeida, and R. Vilar, "Microstructure and sliding wear resistance of an Al-12wt.% Si/TiC laser clad coating," *Wear*, vol. 282–283, pp. 31–39, 2012.
- [5] D. Bartkowski, A. Młynarczak, A. Piasecki, B. Dudziak, M. Gošciański, and A. Bartkowska, "Microstructure, microhardness and corrosion resistance of Stellite-6 coatings reinforced with WC particles using laser cladding," *Opt. Laser Technol.*, vol. 68, pp. 191–201, 2015.
- [6] M. Woydt, H. Mohrbacher, J. Vleugels, and S. Huang, "Niobium carbide for wear protection - tailoring its properties by processing and stoichiometry," *Met. Powder Rep.*, vol. 71, no. 4, pp. 265–272, 2016.
- [7] C. Zhang, "Understanding the wear and tribological properties of ceramic matrix composites," in *Advances in ceramic matrix composites*, Woodhead Publishing Limited, 2014, pp. 312–339.
- [8] J. C. Ion, "Chapter 12 Cladding," in Laser Processing of Engineering Materials: Principles, Procedure and Industrial Application, Oxford: ScienceDirect/Butterworth-Heinemann, 2005, pp. 296–326.
- [9] J. C. Ion, "Chapter 11 Surface Melting," in Laser Processing of Engineering Materials: Principles, Procedure and Industrial Application, Oxford: ScienceDirect/Butterworth-Heinemann, 2005, pp. 261–295.
- [10] T. Torims, "The Application of Laser Cladding to Mechanical Component Repair, Renovation and Regeneration," in *Chapter 32 DAAAM International Scientific Book*, Vienna: DAAAM International, 2013, pp. 587–608.
- [11] G. R. C. Pradeep, A. Ramesh, and B. D. Prasad, "A Review Paper on Hardfacing Processes and Materials," *International Journal of Engineering Science and Technology*, vol. 2, no. 11, pp. 6507–6510, 2010.
- [12] F. Klocke, C. Brecher, M. Wegener, D. Heinen, B. Fischer, and D. Do-khac, "Scanner-

based laser cladding," Phys. Procedia, vol. 39, pp. 346-353, 2012.

- [13] "TRUMPF: Solda por revestimento com pó Deposition Line." [Online]. Available: http://www.br.trumpf.com/pt/produtos/tecnologia-laser/solucoes/campos-deaplicacao/processamento-de-superficies/revestimento-com-po.html. [Accessed: 05-Sep-2016].
- [14] L. Han, K. M. Phatak, and F. W. Liou, "Modeling of laser cladding with powder injection," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 35, no. 6, pp. 1139–1150, 2004.
- [15] E. M. Birger, G. V. Moskvitin, A. N. Polyakov, and V. E. Arkhipov, "Industrial laser cladding: current state and future," *Weld. Int.*, vol. 25, no. 3, pp. 234–243, 2011.
- [16] S. Kaierle, A. Barroi, C. Noelke, J. Hermsdorf, L. Overmeyer, and H. Haferkamp, "Review on Laser Deposition Welding: From Micro to Macro," *Phys. Procedia*, vol. 39, pp. 336–345, 2012.
- [17] A. Weisheit, A. Gasser, G. Backes, T. Jambor, N. Pirch, and K. Wissenbach, "Direct Laser Cladding, Current Status and Future Scope of Application," in *Laser-Assisted Fabrication of Materials*, Poland: Springer Series in Materials Science, 2013, pp. 221– 240.
- [18] M. Doubenskaia, A. K. Gilmutdinov, and K. Y. Nagulin, "Laser cladding of metal matrix composites reinforced by cermet inclusions for dry friction applications at ambient and elevated temperatures," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 276, pp. 696–703, Aug. 2015.
- [19] D. D. Gu, W. Meiners, K. Wissenbach, and R. Poprawe, "Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms," *Int. Mater. Rev.*, vol. 57, no. 3, pp. 133–164, 2012.
- [20] "Eifeler Lasertechnik With the Precision of a Laser Beam." [Online]. Available: http://www.eifeler-lasertechnik.de/cms/fileadmin/user_upload/Dokumente/eifeler-Lasertechnik_Brosch_18_09_2014_WEB.pdf. [Accessed: 09-Dec-2017].
- [21] "ASCO Engineering & Surface Technology." [Online]. Available: https://www.ascoeng.com/lasercladding/. [Accessed: 09-Dec-2017].
- [22] "oerlikon metco." [Online]. Available: https://www.oerlikon.com/metco/houston/en/services/laser-cladding/. [Accessed: 09-Dec-2017].
- [23] "Stork." [Online]. Available: https://www.stork.com/en/innovations/laser-cladding/. [Accessed: 09-Dec-2017].
- [24] "KIMI S.A." [Online]. Available: https://www.kimi-sa.com/marine/diesel-enginemachinery/piston-crown/. [Accessed: 11-Dec-2017].
- [25] S. Nowotny and F. Brückner, "Laser Cladding and Additive Manufacturing," Fraunhofer Institute Material and Beam Technology IWS, Germany, pp. 1–39, 2013.

- [26] "Eifeler Lasertechnik." [Online]. Available: http://www.eifelerlasertechnik.de/cms/154.html?&L=1. [Accessed: 09-Dec-2017].
- [27] B. Ramnath Vijaya et al., "Aluminum metal matrix composites a review," Rev. Adv. Mater. Sci., vol. 38, no. 1, pp. 55–60, 2014.
- [28] R. A. Saravanan, J. Lee, and S. Kang, "Dry Sliding Wear Behavior of A356-15 Pct SiC p Composites under Controlled Atmospheric Conditions," *Metall. Mater. Trans. a*, vol. 30, no. September, pp. 2523–2538, 1999.
- [29] J. Zhang and A. T. Alpas, "Transition between mild and severe wear in aluminium alloys," *Acta Mater.*, vol. 45, no. 2, pp. 513–528, 1997.
- [30] J. F. Archard and W. Hirst, "An Examination of a Mild Wear Process," Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci., vol. 238, no. 1215, pp. 515–528, 1957.
- [31] R. Shivanath, P. K. Sengupta, and T. S. Eyre, "Wear of Aluminium-Silicon Alloys," *Br. Foundrymen*, vol. 70, pp. 349–356, 1977.
- [32] W. Hirst and J. K. Lancaster, "Surface film formation and metallic wear," J. Appl. Phys., vol. 27, no. 9, pp. 1057–1065, 1956.
- [33] R. Antoniou and D. W. Borland, "Mild wear of Al-Si binary alloys during unlubricated sliding," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 93, no. C, pp. 57–72, 1987.
- [34] K. M. Jasim and E. S. Dwarakadasa, "Effect of sliding speed on adhesive wear of binary Al-Si alloys," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 12, no. 9, pp. 650–653, 1993.
- [35] H. Torabian, J. P. Pathak, and S.N. Tiwari, "Wear characteristics of Al-Si alloys," Wear, vol. 172, no. 1, pp. 49–58, 1994.
- [36] S. Wilson and A. T. Alpas, "Wear mechanism maps for metal matrix composites," Wear, vol. 212, no. 1, pp. 41–49, 1997.
- [37] R. Antoniou and C. Subramanian, "Wear mechanism map for aluminium alloys," Scr. Metall., vol. 22, no. 6, pp. 809–814, 1988.
- [38] Y. Liu, R. Asthana, and P. Rohatgi, "A map for wear mechanisms in aluminium alloys," J. Mater. Sci., vol. 26, no. 1, pp. 99–102, 1991.
- [39] M. F. Ashby and S. C. Lim, "Wear-mechanism maps," Scr. Metall. Mater., vol. 24, no. 5, pp. 805–810, 1990.
- [40] S. Wilson and A. T. Alpas, "Thermal effects on mild wear transitions in dry sliding of an aluminum alloy," *Wear*, vol. 225–229, pp. 440–449, 1999.
- [41] K.H. Zum Gahr, "Microstructure and Wear of Materials," in *Tribology series 10*, Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1987, p. 554.
- [42] D. K. Dwivedi, "Adhesive wear behaviour of cast aluminium-silicon alloys: Overview," *Mater. Des.*, vol. 31, no. 5, pp. 2517–2531, 2010.

- [43] D. B. Miracle, "Metal matrix composites From science to technological significance," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 15–16 SPEC. ISS., pp. 2526–2540, 2005.
- [44] F. M. Hosking, F. F. Portillo, R. Wunderlin, and R. Mehrabian, "Composites of aluminium alloys: fabrication and wear behaviour," *J. Mater. Sci.*, vol. 17, no. 2, pp. 477–498, 1982.
- [45] J. Zhang and A. T. Alpas, "Wear regimes and transitions in Al2O3 particulate-reinforced aluminum alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 161, no. 2, pp. 273–284, 1993.
- [46] A. T. Alpas and J. Zhang, "Effect of microstructure (particulate size and volume fraction) and counterface material on the sliding wear resistance of particulate-reinforced aluminum matrix composites," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 25, no. 5, pp. 969–983, 1994.
- [47] A.Wang and H. J. Rack, "No TitleTransition wear behavior of SiC-particulate- and SiCwhisker-reinforced 7091 AI metal matrix composites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 147, no. 2, pp. 211–224, 1991.
- [48] A. Wang and H. J. Rack, "Abrasive wear of silicon carbide particulate and whiskerreinforced 7091 aluminum matrix composites," *Wear*, vol. 146, no. 2, pp. 337–348, 1991.
- [49] J. K. M. Kwok and S. C. Lim, "High-speed tribological properties of some Al/SiCpcomposites: I. Frictional and wear-rate characteristics," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 59, no. 1, pp. 55–63, 1999.
- [50] I.M. Hutchings, "Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials," in *Metallurgy and materials science series*, London: Edward Arnold, 1992, p. 273.
- [51] A. G. Grigoryants, R. S. Tretyakov, I. N. Shiganov, and A. Y. Stavertiy, "Optimization of the shape of nozzles for coaxial laser cladding," *Weld. Int.*, vol. 29, no. 8, pp. 639–642, 2015.
- [52] E. Rabinowicz, "Friction and Wear of Materials," 2nd Ed., New York: John Wiley & Sons, 1995, p. 336.
- [53] B. Bhushan, "Introduction to Tribology," in *Tribology in practice series*, 2nd Ed., New York: John Wiley & Sons, 2013, p. 744.
- [54] S. Kalpakjian and S. R. Schmid, "Manufacturing Engineering and Technology," 5th ed., 2006. [Online]. Available: https://www3.nd.edu/~manufact/MET.html. [Accessed: 13-Sep-2016].
- [55] "Hertzian theory of non-adhesive elastic contact Contact between a sphere and a half-space." [Online]. Available: http://www.wikiwand.com/en/Contact_mechanics#/Hertzian_theory_of_non-adhesive_elastic_contact. [Accessed: 27-Nov-2017].
- [56] G. F. Vander Voort, "Metallography: Principles and practice," in *Metallography*, vol. 18, no. 3, ASM Internacional, 1985, p. 773.
- [57] "ICDD International Centre for Diffraction Data." [Online]. Available:

http://www.icdd.com/index.htm. [Accessed: 03-Oct-2017].

- [58] A.Schelling, H.H.Kausch, and A.C.Roulin, "Friction behaviour of polyetheretherketone under dry reciprocating movement," *Wear*, vol. 151, no. 1, pp. 129–142, 1991.
- [59] "ImageJ Image Processing and Analysis in Java." [Online]. Available: https://imagej.nih.gov/ij/. [Accessed: 03-Oct-2017].
- [60] "MBF McMaster Biophotonics Facility." [Online]. Available: http://imagej.net/mbf/. [Accessed: 03-Oct-2017].
- [61] F. William Smith, "Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais," 3^a Edição., Portugal: McGraw-Hill, 1996, p. 892.
- [62] "RGPBALLS Propriedade mecânica esfera AISI 52100." [Online]. Available: http://www.rgpballs.com/pt/products/ESFERAS/ESCOLHA-RÁPIDA/AÇO/AÇO-PARA-ROLAMENTOS/esferas-em-aço-cromo-aisi-52100-100cr6. [Accessed: 01-Dec-2017].
- [63] "RGPBALLS Propriedade mecânica esfera AISI 316L." [Online]. Available: http://www.rgpballs.com/pt/products/ESFERAS/ESCOLHA-RÁPIDA/AÇO/AÇO-INOX/AÇO-INOX-NÃO-TEMPERADO/esferas-em-aço-inoxidável-aisi-316-316l. [Accessed: 01-Dec-2017].
- [64] "CYH Propriedade mecânica esfera WC." [Online]. Available: https://www.cyhrolamentos.com.br/info/esferas/. [Accessed: 01-Dec-2017].
- [65] "RGPBALLS Propriedade mecânica esfera AL2O3." [Online]. Available: http://www.rgpballs.com/pt/products/ESFERAS/ESCOLHA-RÁPIDA/MATERIAIS-CERÂMICOS/esferas-em-óxido-de-alumínio-al2o3. [Accessed: 01-Dec-2017].
- [66] "Goodfellow Alloy Mechanical Properties AI-7Si and AI-12Si." [Online]. Available: http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat2C.php?ewd_token=Jhi1UWiig1IXdE6qR6Y mr3CxjUEBkz&n=E4PtLyOD4SrbMgXty6GPqQIRr5UCOe&ewd_urlNo=GFCat26&type= 01&prop=3. [Accessed: 01-Dec-2017].
- [67] "PPM Properties of Niobium Carbide Powder." [Online]. Available: http://www.pacificparticulatematerials.com/niobium-carbide-powder/. [Accessed: 01-Dec-2017].
- [68] A. Almeida and R. Vilar, "Wear Resistant Al3Nb Based Surface Alloys Developed by Laser Alloying," Surface Modification Technologies: Proceedings of the 20th International Conference on Surface Modification Technologies, vol. 20, no. 78, Viena, p. 5, 2006.
- [69] Z. Lei and et al., "Effect of Si content on microstructure and thermo-physical properties of the joint of Si p /6063Al composite by laser melting deposition," *Opt. Laser Technol.*, vol. 97, pp. 116–123, 2017.
- [70] K. Mahdouk, J. C. Gachon, and L. Bouirden, "Enthalpies of formation of the Al-Nb

intermetallic compounds," J. Alloys Compd., vol. 268, no. 1–2, pp. 118–121, 1998.

- [71] R. Anandkumar, A. Almeida, and R. Vilar, "Wear behavior of Al-12Si/TiB2 coatings produced by laser cladding," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 13–14, pp. 3824– 3832, 2011.
- [72] A. Almeida, P. Petrov, I. Nogueira, and R. Vilar, "Structure and properties of Al Nb alloys produced by laser surface alloying," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 303, pp. 273–280, 2001.
- [73] A. Almeida, "Desenvolvimento de ligas alumínio-metal de transição por síntese assistida por laser," *Lisboa*, Universidade Técnica de Lisboa, Dissertação de doutoramento, p. 305, 2005.
- [74] "NiobelCon: Principal physical properties of niobium carbide." [Online]. Available: http://www.niobelcon.com/NiobelCon/niobium/niobium_carbide/. [Accessed: 15-Nov-2017].