

USO DO MÉTODO DE REVESTIMENTO POR LASER NA SELEÇÃO DE NOVAS LIGAS VÍTREAS

L. L. O. Medrano^{1*}; C. R. M. Afonso¹, R. Vilar², C. S. Kiminami¹, B. Ramasco³ e P. Gargarella¹

¹*Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luis Km 235, 13565-905, São Carlos, Brasil*

²*Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Avenida Rovisco Pais 1, 1049-001, Lisboa, Portugal*

³*Whirlpool Latin America, Avenida 80 n° 777, 13506-095, Rio Claro, Brasil.*

**leomedranos@hotmail.com*

RESUMO:

Uma técnica experimental empregada no estudo do efeito da variação da composição e taxa de resfriamento na formação de fases de um sistema é o de revestimento por laser. O presente trabalho buscou avaliar o uso deste método na obtenção de novas composições de ligas vítreas no sistema Al-Co-Zr. Revestimentos com composição variável foram produzidos pelo método de revestimento por laser a partir de pós das ligas Co-Zr e Zr-Al, sendo caracterizados por difratometria de raios X, microscopia ótica e eletrônica e espectroscopia de energia dispersiva. Os resultados mostraram que a composição dos revestimentos não variaram de forma linear como era esperado devido a fusão incompleta dos pós durante processamento. No entanto, foi verificado uma variação de composição suficiente para investigar a formação de fase vítrea considerando cálculos do critério de amorfização $\lambda + \Delta h^{1/2}$. Os resultados mostraram que não houve formação de fase vítrea para as composições obtidas indicando que o sistema possui uma limitada capacidade de formação de fase vítrea.

Palavras-chaves: Revestimento a laser, fase vítrea, critério de amorfização.

INTRODUÇÃO

Quatro regras empíricas têm sido bastante utilizadas na seleção de novas ligas vítreas [1-4]: (1). O sistema deve ser multicomponente, i.e. as ligas devem ter 3 ou mais elementos de liga; (2) diferença mínima entre os raios atômicos dos três principais elementos da liga deve ser de 12 %; (3) A entalpia de mistura entre os elementos principais do sistema deve ser negativa; (4) A composição deve ser próxima ao do ponto eutético, onde é garantido uma maior estabilidade da fase líquida.

Porém, existem vários sistemas onde essas regras não são satisfeitas [1]: i) novos metais vítreos de grande volume foram descobertos em sistemas binários [4]; ii) em algumas ligas a adição de determinados elementos causa uma entalpia de mistura positiva o que induz separação de fase e uma melhoria na habilidade de formação de fase vítrea [5] e iii) tem sido observado formação de fase vítrea em composições muito diferentes de ligas eutéticas [6, 7]. A falta de precisão desses critérios empíricos mostra a necessidade de desenvolver métodos mais eficazes para a descoberta de novas ligas vítreas.

Vários critérios semi-empíricos de amorfização foram então desenvolvidos, muitos deles baseados em temperaturas características como a temperatura de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_x) e de fusão (T_f). O principal problema desses critérios baseados em temperaturas características é que eles não conseguem prever novas composições pois as ligas precisam primeiramente serem feitas para então ser medidas as temperaturas características. Não é possível, portanto evitar o trabalho árduo e sistemático de preparação das ligas.

Nenhum dos métodos mencionados possui caráter universal e os pesquisadores estão avaliando a possibilidade de utilizar esses métodos de forma combinada com o intuito de abranger sistemas multicomponentes e obter uma melhor concordância com dados experimentais [1, 9].

Em um desses métodos, De Oliveira [8] propõem um novo critério para a formação de fase vítrea, o critério $\lambda + \Delta h^{1/2}$ [8], que é uma combinação do critério topológico (λ) e do critério termodinâmico (ΔH), o qual se correlaciona com os parâmetros de densidade eletrônica média e da função trabalho. Contudo tal critério é limitado por não considerar a solubilidade das fases cristalinas e depender do prévio conhecimento das fases formadas no sistema.

Revestimento por laser

Nessa técnica, o feixe do laser é utilizado para fundir uma camada da superfície de uma peça ou mesmo fundir material que é adicionado a superfície. Uma aplicação para o revestimento por laser é a possibilidade de obter fases metálicas vítreas [11-13] devido à alta taxa de resfriamento aplicada durante o processo. A taxa de resfriamento imposta ao material fundido pode alcançar 10^{10} K/s [10] o que é suficiente para sua amorfização [5]. Entre os métodos de revestimento por laser mais utilizados está o processo de revestimento por laser com injeção de pó (*powder injection*) que pode ser basicamente de dois tipos [10]: injeção de forma coaxial ou pela lateral.

Nesse processo, o pó é primeiramente fundido pelo feixe de laser durante vó sendo na sequência depositado sobre o substrato. Uma característica importante desse processo é a obtenção de uma ligação metalúrgica com o substrato pois este é parcialmente fundido durante o processamento. Isso faz com que a composição do material a ser depositado seja ligeiramente afetada (efeito chamado de diluição), sendo importante sua consideração.

A injeção de pó pode ser realizada com a utilização de dois ou até mais alimentadores de pó [13, 15, 16]. Pó de uma determinada composição é colocada em cada alimentador e a vazão controlada via sistema automatizado. Considere por exemplo dois alimentadores contendo pós de duas composições diferentes. A composição do pó a ser depositado será uma mistura desses dois diferentes pós. Através da variação da velocidade de fornecimento do pó (i.e. fluxo de pó) de cada alimentador pode-se variar a composição final do pó a ser depositado. Dessa forma é possível construir revestimentos com composições variáveis e estudar a influência da composição na formação de fases e propriedades [15].

METODOLOGIA:

Primeiramente foi realizado cálculo do critério de amorfização $\lambda + \Delta h^{1/2}$ [8] para o sistema Al-Co-Zr. O intuito desse cálculo foi estudar quais regiões composicionais desse sistema apresentam maior tendência a formar fase vítrea (segundo esse critério) para efeito de comparação com dados da literatura [17-19] e com os resultados obtidos. Todas as fases indicadas no diagrama de equilíbrio Al-Co-Zr [19]

foram consideradas juntamente com dados da literatura (raio atômico [20], função trabalho [21] e densidade eletrônica [22]).

Foi utilizado como matéria prima pós dos elementos puros Al, Co e Zr (99,5%). Esses pós foram misturados através de moagem, formando as ligas binárias $\text{Co}_{72}\text{Zr}_{28}$ e $\text{Zr}_{69.5}\text{Al}_{30.5}$ (%at.). O tamanho de partícula desses pós após a mistura ficou abaixo de 75 μm . Esses pós foram então utilizados na produção de nove pistas através do método de revestimento a laser utilizando laser 2 KW CW Nd:YAG. Esse processamento foi realizado no Instituto Superior Técnico (IST) em Lisboa/Portugal. O feixe de laser é transportado por fibras óticas e focado através de lentes na superfície da amostra, apresentando um diâmetro de 2.44 mm. As pistas foram produzidas com comprimento de 90 mm, fluxo de argônio de proteção de 21 l/min, potência do feixe de 2 kW e velocidade de varrimento do feixe de 20 mm/s. Cada pista foi feita utilizando um determinado fluxo constante de pó que variou entre 30 e 45 g/s e seguindo composição nominal na faixa $(\text{Co}_{72}\text{Zr}_{28})_{1-x}(\text{Zr}_{69.5}\text{Al}_{30.5})_x$ com $x = 0 - 1$. As pistas foram produzidas sobre chapas de Al puro.

As pistas foram caracterizadas na superfície através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio PHILIPS XL-30 FEG e a composição química local das pistas foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em espectrômetro de marca OXFORD acoplado ao MEV. Foram analisados pontos espaçados cerca de 0.9 mm ao longo da pista.

A estrutura local das pistas produzidas por laser foi analisada por equipamento de difração de raios X de marca PANALYTICAL MRD-XL utilizando comprimento de onda $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$. Foram analisados pontos espaçados cerca de 0.9 mm ao longo das pistas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para o critério $\lambda + \Delta h^{1/2}$ são apresentados na figura 1. Maiores valores de $\lambda + \Delta h^{1/2}$ indicam maior tendência a formação de fase amorfa segundo esse critério. Quatro regiões composicionais apresentam máximos locais nos valores de $\lambda + \Delta h^{1/2}$: são aquelas em torno de $\text{Co}_{60}\text{Al}_{20}\text{Zr}_{20}$, $\text{Co}_{48}\text{Al}_{17}\text{Zr}_{35}$, $\text{Zr}_{50}\text{Co}_{30}\text{Al}_{20}$ e $\text{Zr}_{58}\text{Co}_{25}\text{Al}_{17}$. Também pode ser observado no mapa composições formadoras de fase vítrea em amostras de 2 e 3 mm de diâmetro segundo dados da literatura [17-19] (marcados com triângulos pretos).

Verifica-se que essas composições se localizam próximas aos dois máximos locais de $\lambda+\Delta h^{1/2}$ em $Zr_{50}Co_{30}Al_{20}$ e $Zr_{58}Co_{25}Al_{17}$, o que valida a predição desse critério. Esses dois pontos também são os mais próximos das composições eutéticas observadas nos diagramas de equilíbrio binários Zr-Co e Zr-Al (com 75 e 71 %at. de Zr, respectivamente [23, 24]). É conhecido que composições próximas a eutéticos tem maior tendência a formar fase amorfa devido a maior estabilidade do líquido [25].

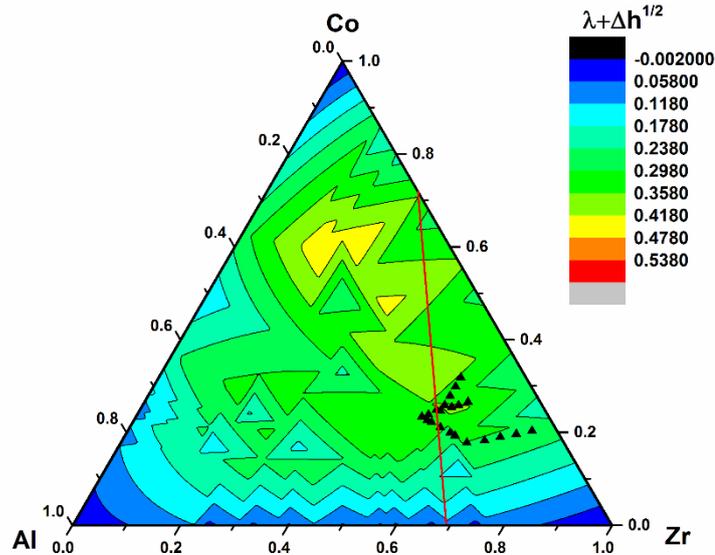


Figura 1. Resultados do critério $\lambda_{\min}+\Delta H^{1/2}$. A linha vermelha indica a faixa de composições nominais das pistas. Os triângulos pretos mostram composições formadoras de amostras vítreas com 2 e 3 mm de diâmetro, segundo dados da literatura [17-19].

Considerando os resultados do critério $\lambda+\Delta h^{1/2}$, os dados da literatura e a proximidade a composições eutéticas, a região composicional ao redor dos pontos de máximo de $\lambda+\Delta h^{1/2}$ em $Zr_{50}Co_{30}Al_{20}$ e $Zr_{58}Co_{25}Al_{17}$ parecem ser as mais promissoras com relação a formação de fase vítrea. Frente a isso, foram escolhidos duas composições binárias, $Co_{72}Zr_{28}$ e $Zr_{69.5}Al_{30.5}$ (%at.), sendo que a mistura desses dois pós forneceria composições na faixa $(Co_{72}Zr_{28})_{1-x}(Zr_{69.5}Al_{30.5})_x$ com $x = 0 - 1$, a qual é também descrita na figura 1 pela linha vermelha.

Várias pistas foram produzidas dentro dessa região composicional. A figura 2 mostra a vista superior das amostras produzidas. Todas elas descrevem a mesma faixa de composição, porém elas foram feitas utilizando diferentes fluxos de pó. As pistas com melhor aspecto visual foram escolhidas para serem posteriormente analisadas (marcadas com números 1 a 3, 5, 6 e 9).

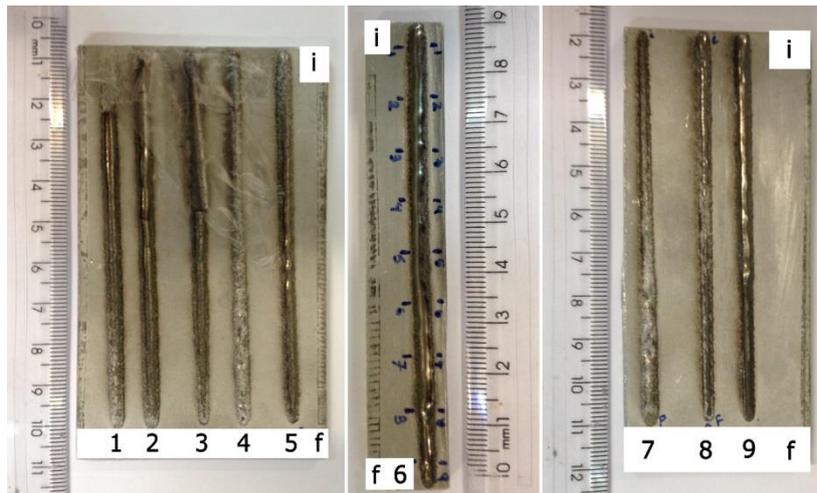


Figura 2. Vista superior das pistas produzidas utilizando o método de revestimento por laser. Os diferentes números (1 a 9) identificam as diferentes pistas e a marcação “i” indica o início da pista e “f” indica fim da pista.

Com o intuito de verificar a composição química local nas pistas, foram realizadas medidas de EDS em dez pontos da superfície de cada uma das pistas selecionadas, com distância entre os pontos de 9 mm. Os dados obtidos estão representados no ternário Al-Co-Zr (figura 3) e comparados com a faixa de composições esperada $((Co_{72}Zr_{28})_{1-x}(Zr_{69.5}Al_{30.5})_x$ com $x = 0 - 1$, denotada pela linha vermelha na figura). Os números indicam a composição de diferentes pontos sobre as pistas (na sequência de 1 a 10). Verifica-se que em nenhuma das pistas produzidas a variação de composição segue a variação esperada (indicada pela linha vermelha). A causa do desvio não é completamente entendida, mas provavelmente deva estar relacionada com dois aspectos: i) ao alto fluxo de pó utilizado (30 a 45 g/s), o qual é muito superior à taxa geralmente utilizada (~0,2 g/s [15]). O uso de um alto fluxo de pó foi necessário para acompanhar a alta velocidade de varrimento do feixe utilizada, a qual é necessária para impor uma alta taxa de resfriamento ao material depositado (essa taxa é proporcional a velocidade de varrimento do feixe e inversamente proporcional a potência utilizada [5]); ii) diferença de densidade entre os pós utilizados (Zr-Al e Co-Zr) o que pode ter dificultado a mistura dos mesmos.

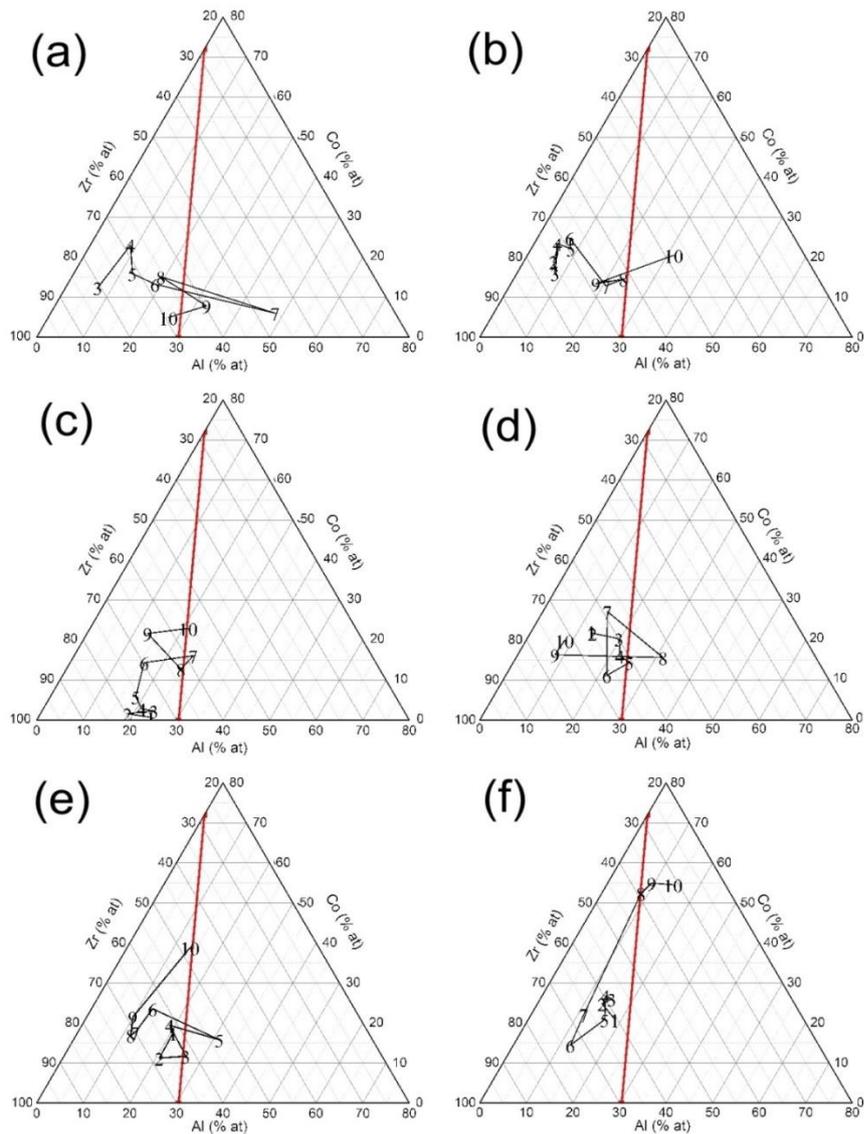


Figura 3. Resultado das medidas de composição por EDS nas 6 pistas analisadas (números 1, 2, 3, 5, 6 e 9 na figura 2, referentes as figuras (a), (b), (c), (d), (e) e (f), respectivamente). Cada número na figura indica a composição correspondente indicada no diagrama ternário. A numeração de 1 a 10 corresponde a pontos medidos do início ao fim de cada pista, os quais foram espaçados em 9 mm. A linha vermelha indica a faixa de composições esperada.

Embora nenhuma das pistas tenha seguido perfeitamente a faixa de composições esperada, as pistas que melhor apresentaram uma variação linear da composição ao longo das pistas foram as de número 1 (figura 3(a)) e 3 (figura 3(c)). A figura 4 mostra a variação linear de composição ao longo da pista.

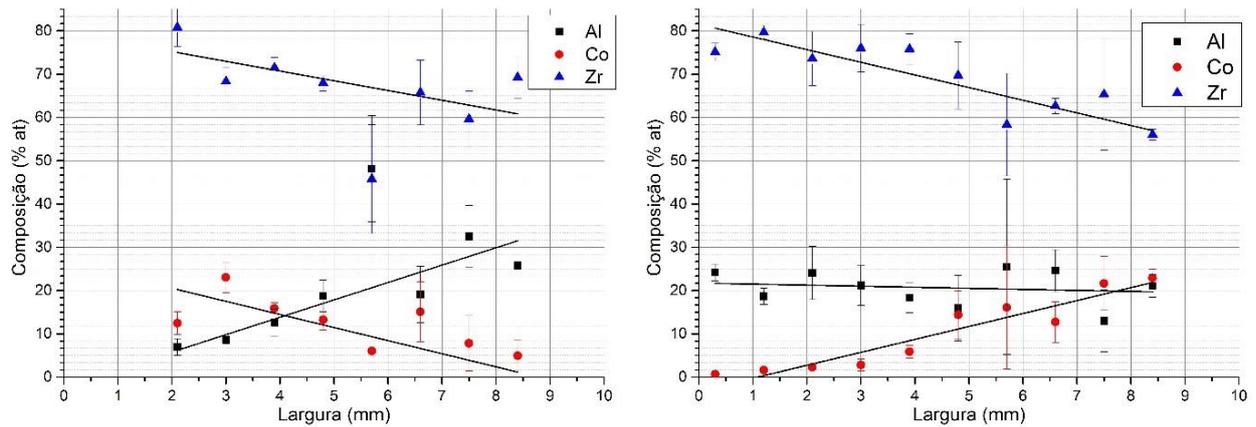


Figura 4. Variação dos teores de Al, Zr e Co (%at) para as pistas 1(direita) e 3 (esquerda) versus distância do ponto inicial da pista.

Análises por difração de raios X foram realizadas ao longo das pistas 1 e 3 (figura 2) com o intuito de verificar a sua estrutura local. As medidas foram realizadas também na superfície das pistas, nos mesmos pontos da análise química. Os resultados são mostrados nas figuras 5 e 6 (referentes as pistas 1 e 3, respectivamente). É possível observar a formação da fase α -Al (cúbica, com grupo espacial Fm-3m) em todas as pistas. Não é esperado a formação dessa fase nas pistas devido à baixa quantidade de Al nas composições. No entanto, essa fase ocorre em grande quantidade no substrato, que é de alumínio puro. Isso leva a crer que a área analisada pelo feixe de raios X foi maior que a pista, captando também sinais do substrato, o que explicaria a presença de picos da fase α -Al.

Os difratogramas das figuras 5 e 6 mostram que as pistas formaram as fases cristalinas previstas no diagrama de equilíbrio Al-Co-Zr [26]: Zr_3Co , com estrutura cristalina ortorrômbica e grupo espacial Cmcm, AlCo, com estrutura cubica e grupo espacial Pm3m e Zr, com estrutura hexagonal e grupo espacial P63/mmc. Os resultados mostrados não deixam claro a presença de fase vítrea nas pistas investigadas, sendo que nenhum dos pontos analisados apresentou padrão de difração típico de fase vítrea (presença de um pico de difração de baixa intensidade com a base bastante larga).

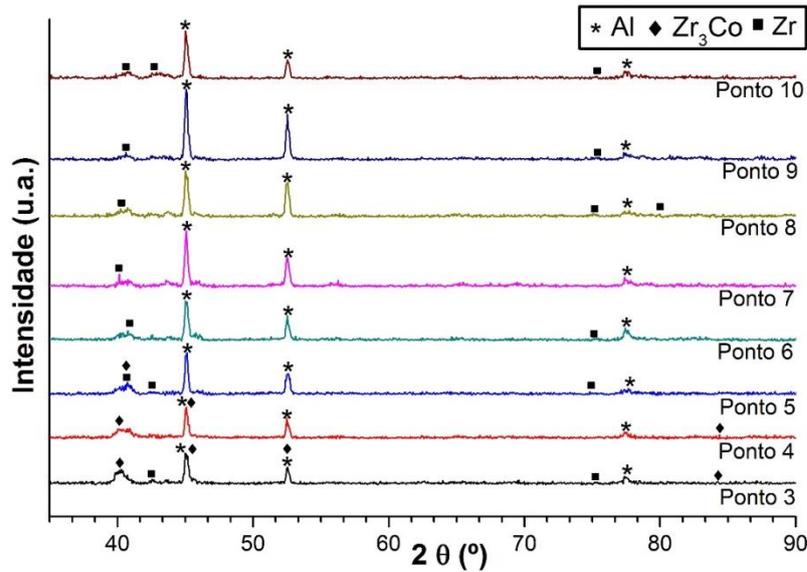


Figura 5. Resultado das medidas de DRX na pista 1 analisada. A numeração de 3 a 10 corresponde a pontos medidos do início ao fim de cada pista, os quais foram espaçados em 9 mm.

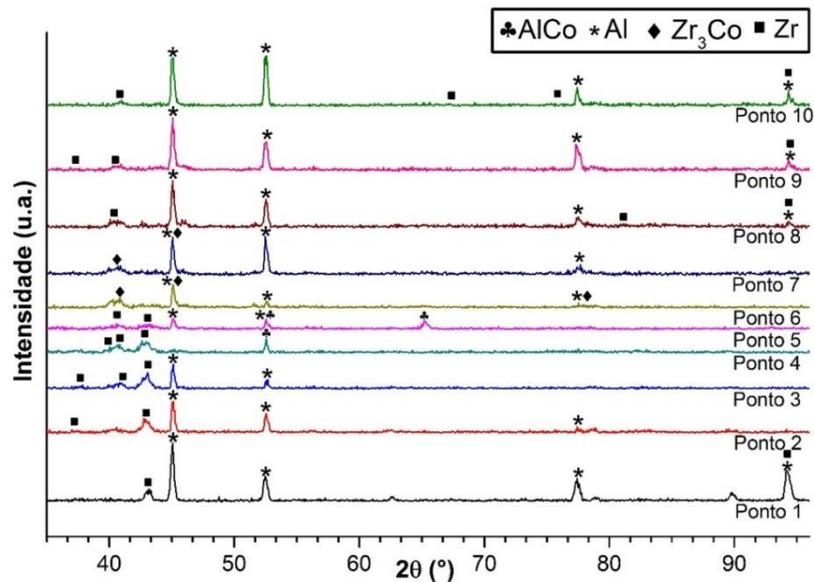


Figura 6. Resultado das medidas de DRX na pista 3 analisada. A numeração de 1 a 10 corresponde a pontos medidos do início ao fim de cada pista, os quais foram espaçados em 9 mm.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, figura 7) confirmaram a não formação de fase amorfa nas pistas dado a presença de dendritas na microestrutura do material (figura 7). Um resultado não esperado e revelado pelas imagens de MEV foi a presença de Zr em pó no material (linha 3 – figura 7), indicando que não houve completa fusão do material. Este resultado confirma a formação da fase Zr verificada na análise de DRX. A presença de pó no

revestimento depositado está associada a alta velocidade empregada durante a confecção das pistas, a qual não permitiu que a energia fosse suficiente para a completa fusão do material, dada a diferença entre a temperatura de fusão dos elementos utilizados (Al, Co e Zr).

Na pista 3, foi observado a formação de trincas, as quais resultaram no desprendimento da pista do substrato como observado na figura 7. Isso mostra que não houve fusão suficiente do substrato para uma ligação metalúrgica com a pista.

Análises de EDS utilizando elétrons retroespalhados mostraram a presença de três fases com coloração cinza-escuro, cinza e cinza-claro. A fase cinza-escura apresentou composição Zr_3Al com teor de Co abaixo de 3%at. (tal fase não foi identificada nos resultados de DRX), a zona em cinza apresentou composição $ZrCo$ com teor de Al abaixo de 7%at. e nas regiões em cinza-claro foi encontrado fase com composição Zr_3Co com teor de Al abaixo de 5%at..

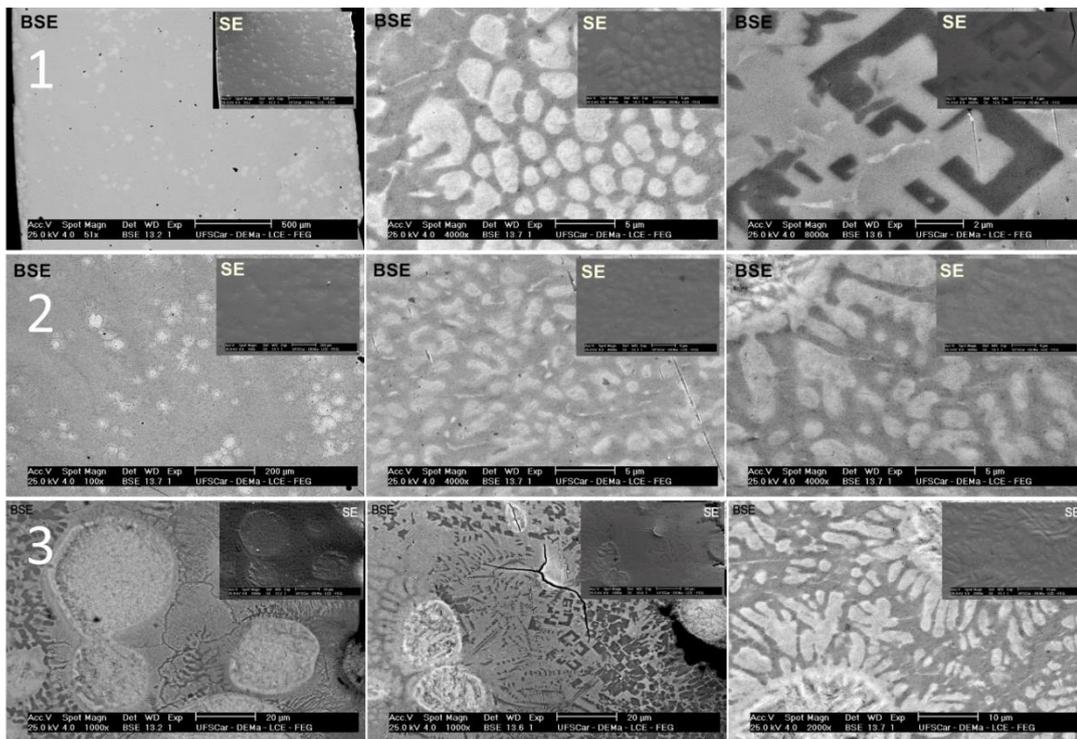


Figura 7. Imagens de MEV da região da interface das pistas com o substrato de alumínio (linha 1 e 3), e a região central da pista 3 (linha 2). As imagens correspondem as interfaces dos pontos 2, 5 e 6 (da direita para a esquerda, respectivamente). Nas imagens estão apresentados os resultados obtidos pela análise de elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE, inset).

CONCLUSÕES:

Os resultados obtidos indicaram que as pistas produzidas não seguiram as composições nominais esperadas. Porém foi observado uma tendência na variação das composições do início ao fim das pistas, que foi explorada para investigar/descobrir novas composições vítreas. Os resultados de DRX mostraram a formação das fases Zr_3Co e $AlCo$, esperadas no diagrama ternário Al-Co-Zr. Houve a formação da fase Al em decorrência da interação do feixe de raios X com o substrato.

A fase Zr detectada através de DRX ocorreu em decorrência da incompleta fusão do pó metálico durante o processamento por laser, o que está relacionado com o baixo tempo de interação entre o laser e o pó metálico e a diferença de temperatura de fusão entre os elementos constituintes da liga estudada. Os resultados de DRX foram complementados com as imagens de MEV e EDS indicando a não formação de fase amorfa e presença de dendritas no revestimento formado.

Apesar dos resultados não corresponderem ao esperado, o estudo de formação de metais amorfos e seleção de composições formadoras de fase vítrea já demonstrou ser promissor [13]. Para uma melhor análise do método, é necessário que haja uma avaliação preliminar dos melhores parâmetros (velocidade e potência do feixe), os quais garantam completa fusão do material depositado.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento a FAPESP (projeto temático 2013/05987-8) e a CAPES (projeto de cooperação CAPES-FCT nº: 2486-2013) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] P. Gargarella, M.F. de Oliveira, et al, Journal of Applied Physics, 109 (2011) 093509.
- [2] A. Inoue, Acta Materialia, 48 (2000) 279-306.
- [3] F.Q. Guo, S.J. Poon, G.J. Shiflet, Applied Physics Letters, 84 (2004) 37-39.
- [4] W.L. Johnson, MRS Bulletin, 24 (1999) 42-56.
- [5] P. Gargarella, A. Almeida, et al. Surface and Coatings Tech., 240 (2014) 336-343.
- [6] K.J. Laws, K.F. Shamlaye, B. Gun, M. Ferry, Journal of Alloys and Compounds, 486 (2009) L27-L29.
- [7] M.-B. Tang, D.-Q. Zhao, et al. Chinese Physics Letters, 21 (2004) 901.
- [8] M.F. Oliveira, U.S.P. Escola de Engenharia de São Carlos (Ed.), Dissertação de Livre Docência, São Carlos, 2010.
- [9] P. Gargarella, C.S. Kiminami, et al. Mat. Science and Eng.: A, 512 (2009) 53-57.

- [10] P. Gargarella, in: UFSCar - Universidade Federal de São Carlos (Ed.)
Dissertação de Mestrado, São Carlos, 2009.
- [11] D.T.A. Matthews, V. Ocelík, J.T.M. de Hosson, *Mat. Science and Eng.: A*, 471 (2007) 155-164.
- [12] D.T.A. Matthews, V. Ocelík, D. Branagan, J.T.M. de Hosson, *Surface and Coatings Technology*, 203 (2009) 1833-1843.
- [13] P. Tsai, K.M. Flores, *Intermetallics*, 55 (2014) 162-166.
- [14] R. Vilar, *Journal of Laser Applications*, 11 (1999) 64-79.
- [15] P.A. Carvalho, N. Braz, et al., *Surf. and Coatings Technology*, 72 (1995) 62-70.
- [16] S. Kaieler, A. Barroi, et al., *Physics Procedia*, 39 (2012) 336-345.
- [17] Y. Wang, X. Zhang, et al., *Scripta Materialia*, 50 (2004) 829-833.
- [18] X.F. Zhang, Y.M. Wang, J.B. Qiang, Q. Wang, D.H. Wang, D.J. Li, C.H. Shek, C. Dong, *Intermetallics*, 12 (2004) 1275-1278.
- [19] J. Tan, F.S. Pan, et al., *Intermetallics*, 31 (2012) 282-286.
- [20] D.B. Miracle, W.S. Sanders, O.N. Senkov, *Philosophical Magazine*, 83 (2003) 2409-2428.
- [21] W.M. Haynes, (ed), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton: CRS Press.
- [22] P. W. Li, *Chemistry of Materials*, 13 (2001) 4642-4648.
- [23] X.J. Liu, H.H. Zhang, C.P. Wang, K. Ishida, *Journal of Alloys and Compounds*, 482 (2009) 99-105.
- [24] H. Okamoto, *J. Phase Equilibrium*, 23 (2002) 455-456.
- [25] D. Turnbull, *Contemporary Physics*, 10 (1969) 473-488.
- [26] A. SacconE., R. Ferro., Delfino S., *Ternary Alloys*, VCH: 4 (1991) 307-310.

LASER CLADDING TO SELECT NEW GLASSY ALLOYS

ABSTRACT

A new experimental technique used to analyze the effect of compositional variation and cooling rate in the phase formation in a multicomponent system is the laser cladding. This work have evaluated the use of laser cladding to discover a new bulk metallic glass (BMG) in the Al-Co-Zr system. Coatings with composition variation have made by laser cladding using Al-Co-Zr alloys powders and the samples produced have been characterized by X ray diffraction, microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The results did not show the composition variation as expected, because of incomplete melting during laser process. It was measured a composition variation tendency that allowed the glass forming investigation by the glass formation criterion $\lambda + \Delta h^{1/2}$. The results have showed no glass formation in the coating samples, which prove a limited capacity of Zr-Co-Al system to form glass.

Keywords: laser cladding, glass-forming ability, $\lambda + \Delta h^{1/2}$ criterion