



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGIA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

YURI CRUZ DA SILVA

ENVELHECIMENTO TÉRMICO DE METAIS DE SOLDA DISSIMILARES DA
LIGA AWS ER NiCrMo-14 (INCONEL 686)

FORTALEZA

2014

YURI CRUZ DA SILVA

**ENVELHECIMENTO TÉRMICO DE METAIS DE SOLDA DISSIMILARES DA
LIGA AWS ER NiCrMo-14 (INCONEL 686)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais. Área de concentração: Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva.

FORTALEZA

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

S584e Silva, Yuri Cruz da.
Envelhecimento térmico de metais de solda dissimilares da liga AWS ER NiCrMo-14 (Inconel 686) / Yuri Cruz da Silva. – 2015.
112 f. : il. color. , enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2015.

Área de Concentração: Metalurgia Física da Soldagem.

Orientação: Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva.

1. Ciência dos materiais. 2. Ligas de níquel. 3. Soldagem. I. Título.

CDD 620.11



Universidade Federal do Ceará
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

PARECER DA COMISSÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

YURI CRUZ DA SILVA

**Envelhecimento térmico de metais de solda dissimilares da liga AWS ER
NiCrMo-14 (Inconel 686)**

A Comissão de Dissertação de Mestrado composta pelos professores **Cleiton Carvalho Silva**, Presidente e Orientador, da Universidade Federal do Ceará; **Jesualdo Pereira Farias**, da Universidade Federal do Ceará e **Conrado Ramos Moreira Afonso**, da Universidade Federal de São Carlos, considera o candidato:

APROVADO

NÃO APROVADO

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da
Universidade Federal do Ceará, em 06 de fevereiro de 2015.

Prof. Cleiton Carvalho Silva

Presidente e Orientador

Prof. Jesualdo Pereira Farias

Membro

Prof. Conrado Ramos Moreira Afonso

Membro

A Deus.

Aos meus pais, minha namorada e família.

AGRADECIMENTO

A Deus pela vida.

A meu pai, minha mãe, meu irmão e toda a minha família pelo apoio incondicional.

A minha namorada pelo apoio e horas de discussões e correções neste trabalho e por todo o apoio e dedicação durante todos esses anos.

Ao Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva pela excelente orientação e apoio durante todo o trabalho.

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki que me orientou durante toda a graduação e faz parte da minha formação acadêmica, juntamente com o Laboratório de Raios X do qual ele é coordenador e forneceu análises relevantes a esta pesquisa.

Ao Dr. Jean Dille que foi responsável pela orientação em todas as análises de microscopia de transmissão presentes neste trabalho, Juntamente com a ULB (Universidade Livre de Bruxelas) e o laboratório 4MAT onde ele trabalhar e me acolheu tão bem para a realização deste projeto.

Ao Prof. Dr. Lindberg Lima Gonçalves quem foi de fundamental importância para a realização do projeto de cooperação com a ULB.

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Zagonel a primeira pessoa a me ensinar e apresentar a microscopia eletrônica no programa bolsa de verão do CNPEM (Centro Nacional de Pesquisas Em Energias e Materiais).

A todos os professores e funcionários do Laboratório ENGESOLDA pelo apoio e dedicação para que todos os projetos sejam realizados e pela amizade e boa convivência todos os dias.

Ao Professores da banca examinadora, Prof. Dr. Jesualdo Farias e Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso por ter aceitado o convite e estar presente para a avaliação.

A meus amigos pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas, em especial ao Emerson Mina que participou diretamente da construção deste trabalho.

Agradeço ao CNPQ, Funcap, Finep e Petrobras pelo apoio financeiro e Manutenção da bolsa de mestrado.

Agradeço a Central Analítica da Universidade Federal do Ceará, projeto CT-INFRA/MCTI-SISNANO/PRÓ-EQUIPAMENTOS CAPES, por permitir a realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

“Lembre-se que as pessoas podem tirar tudo de você, menos o seu conhecimento.”

ALBERT EINSTEIN

RESUMO

As ligas de níquel são de fundamental importância para a indústria do Petróleo devido a suas propriedades mecânicas e a resistência a corrosão. A liga Inconel 686 como soldada teve sua microestrutura e suas propriedades mecânicas estudadas em diversos trabalhos realizados no laboratório de Engenharia de Soldagem da UFC (Universidade Federal do Ceará), porém não existe na literatura estudos sobre os efeitos do envelhecimento térmico na microestrutura desta liga e na sua resistência a corrosão. No presente estudo a liga AWS ER NiCrMo-14 (Inconel 686) foi soldada utilizando o processo TIG com alimentação de arame frio e envelhecida em temperaturas de 650 °C e 950 °C por 10, 50, 100 e 200 horas, com o objetivo de analisar a microestrutura formada após o envelhecimento térmico e as suas consequências na resistência a corrosão. Os tratamentos de envelhecimento causaram uma intensa precipitação em ambas as temperaturas. No tratamento a 650 °C ocorreu uma precipitação agulhada, de fase P ou μ ricas em molibdênio, em torno de precipitados maiores de fase P. Na amostra de 950 °C não foi observada a precipitação fina em torno da precipitação maior, mas também apresentou-se uma intensa precipitação, de até 13,82 %. Os precipitados foram caracterizados por meio de difração de raios X (DRX), análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de elétrons de área selecionada (SAD), espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Nas amostras de 650 °C foram identificados por difração de raios X carbonetos do tipo M_3C_2 , M_7C_3 e fase μ e P e por difração de elétrons foram identificadas fase P. Nas amostras tratadas a 950 °C foram identificadas por difração de raios X e de elétrons as mesmas fases, com exceção do carboneto do tipo $M_{23}C_6$. Este formou-se em placas próximo a interface com o metal de base devido a migração de carbono do metal de base (aço ASTM A36) para a liga de níquel e da alta temperatura que favoreceu sua formação. A precipitação teve uma grande influência sobre a resistência a corrosão das amostras. A liga foi submetida ao ensaio de corrosão por imersão seguindo a norma ASTM G48 método C e algumas amostras apresentaram falhas a temperatura de 40 °C.

Palavras-chave: Inconel 686. MET. Ligas de níquel. Soldagem.

ABSTRACT

Nickel based alloys are highly recommended to oil industry due to its mechanical properties and corrosion resistance. The Inconel 686 alloy as-welded had its microstructure and mechanical properties studied in several works in Welding Engineering Laboratory of the UFC (Federal University Ceará). However, there is no known scientific studies regarding to the effects of thermal aging on the microstructure of this given alloy and its corrosion resistance. This study examines the AWS ER NiCrMo-14 (Inconel 686) alloy in a way that it was TIG welded using cold wire feed and aged at temperatures of 650 ° C and 950 ° C for 10, 50, 100 and 200 hours, with the objective to analyze the microstructure formed after aging treatment and its consequences in corrosion resistance. The ageing treatments caused a significant precipitation at both temperatures. In the treatment at 650 ° C there was a needed precipitation, of P or μ phases rich in molybdenum, around larger precipitates. In the sample of 950 ° C it was not observed the same precipitation as cited above, however, also presented an intense precipitation up to 13.82%. The precipitates were characterized by X-Ray diffraction (XRD) and Scanning Electronic Microscopic (SEM), Transmission Electronic Microscope (TEM), selected area electrons diffraction (SAD) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). At the 650°C samples, it could be possible to identify, by using X-Ray diffraction, both M_3C_2 and M_7C_3 type carbides, μ and P phase. By using electron diffraction P phase was identified. At the 950°C treated samples, it could be possible to identify, by using X-ray diffraction and electron, the same stages that has been told above, except for the carbide $M_{23}C_6$ type. At this type, plaques were formed close to the interface with the base metal due to carbon migration from base metal (ASTM A36 Steel) to the nickel alloy and to the high temperature, which favors its formation. The precipitation had a great influence on the corrosion resistance of the samples. The alloy has been subjected to the immersion corrosion test according to ASTM G48 C method and anything samples had fail in temperature of 40 °C.

Keywords: Inconel 686. TEM. Nickel alloy, welding.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO	1
2 objetivos.....	3
2.1 Objetivos Gerais	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 Revisão bibliográfica.....	4
3.1 Superligas de Níquel.....	4
3.2 Ligas Ni-Cr-Mo-W	5
3.3 Inconel 686	6
3.4 Soldagem de Revestimento a Arco Multipasse	7
3.5 Solidificação	7
3.6 Envelhecimento Térmico.....	11
3.7 Características Microestruturais.	11
3.7.1 Matriz γ	12
3.7.2 Carbonetos	12
3.7.3 Fases Topologicamente Compactas (TCP).....	14
4 Materiais e Métodos	17
4.1 Metal de base	17
4.2 Metal de adição.....	17
4.3 Gás de Proteção	17
4.4 Equipamento	18
4.4.1 Equipamento de Soldagem	18
4.4.2 Equipamentos para Tratamentos Térmicos	19
4.4.3 Equipamentos para Caracterização Microestrutural.....	20
4.4.4 Equipamentos de ensaios de corrosão	23
4.5 Metodologia.....	24
4.6 Soldagens preliminares.....	26
4.7 Soldagens definitivas e tratamento térmico.....	28
4.8 Caracterização microestrutural.	31
4.8.1 Preparação de amostras	31
4.8.2 Difração de raios-X	31
4.8.3 Microscopia	31
4.8.4 Ensaio de corrosão seguindo a norma ASTM G48.	32

5. Resultados e Discussões	33
5.1 Soldagens de cordão isolado.....	33
5.2 Soldagens de revestimento	33
5.3 Microestrutura como soldada.	35
5.4 Tratamentos à 650 °C	37
5.4.1 Difração de raios-X	37
5.4.2 Análise de MEV	40
5.4.3 Análise de TEM.....	51
5.5 Tratamento a 950 °C.....	61
5.5.1 Difração de raios X.....	61
5.5.2 Análise de MEV	64
5.5.3 Análise de TEM.....	77
5.6 Ensaio de corrosão por imersão ASTM G48	85
6 Conclusão	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Curva de resfriamento durante a solidificação de um material puro e (b) curva de solidificação de uma solução (D'OLIVEIRA, 2009).....	8
Figura 2 - Gráfico da energia livre versus temperatura (SILVA, 2010).....	8
Figura 3 - Gráfico das energias envolvidas na formação de um núcleo (D'OLIVEIRA, 2009).	9
Figura 4 - Taxa de nucleação e de crescimento em relação a temperatura (SHACKELFORD, 2008).....	10
Figura 5 - Carbonetos em ligas 600 (AGUILAR; ALBARRAN, 2007).....	13
Figura 6 - Fase μ de morfologia agulhada precipitada em superligas de níquel com adição de tungstênio (YANG <i>et al.</i> , 2006).	16
Figura 7 - Bancada de soldagem robotizada (Silva, 2010).....	18
Figura 8 - Tocha GTAW com sistema de posicionamento para alimentação de arame frio (Silva, 2010).	19
Figura 9 - Forno mufla.....	19
Figura 10 - Microscópio ótico CARL ZEISS Axio Observer	20
Figura 11 - Microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30.....	21
Figura 12 - Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta-FEG 250.....	21
Figura 13 - Microscópio eletrônico de transmissão Philips CM20	22
Figura 14 -	23
Figura 15 - Banho ultratermostático microprocessado com circulador, modelo Q214M3.	23
Figura 16 - Fluxograma de trabalho. MO: Microscopia ótica. MEV: Microscopia eletrônica de varredura. MET: Microscopia eletrônica de transmissão. EDS: Espectroscopia de raios X por dispersão em energia. DRX: Difração de raios X. FRX: Fluorescência de raios X.	25
Figura 17 - Posição do corpo de prova	26
Figura 18 - Desenho esquemático da geometria e diluição do cordão	27
Figura 19 - Desenho esquemático da tocha e da alimentação de arame.....	28
Figura 20 - Representação do tecimento utilizado	28

Figura 21 - Superposição dos cordões de soldagem.....	28
Figura 22 - Cortes para os tratamentos térmicos	29
Figura 23 - THERMO - CALC realizado a partir da composição da liga INCONEL 686.	30
Figura 24 - Cortes para as diversas análises	30
Figura 25 – Amostra de cordão isolado.....	33
Figura 26 - Revestimentos soldados	34
Figura 27 - Distorção decorrente do processo de soldagem.....	34
Figura 28 – Macrografia da seção transversal do revestimento dissimilar entra a liga de níquel AWS ERNiCrMo-14 (INCONEL 686) e o aço baixo carbono	35
Figura 29 - Imagem de MEV operando em modo SE da amostra como soldada.....	36
Figura 30 - Mapeamento químico de um precipitado na região Interdendritica (SILVA, 2010).	37
Figura 31 - Espectros de difração de raios x das amostras tratadas a 650 °C. (a) 10 horas. (b) 50 horas. (c) 100 horas. (d) 200 horas.	39
Figura 32 - Transição metal de base - metal de solda na amostra tratada a 650 °C por 200 horas (a) e 50 horas (b).	41
Figura 33 - Exemplo de fases alongada presentes nas amostras tratadas a 650 °C. Amostra tratada por 10 horas.	43
Figura 34 - Precipitados grandes com precipitados menores à volta na amostra tratada a 650 °C por 200 horas.	44
Figura 35 - Evolução dos precipitados finos com o aumento do tempo de envelhecimento – (a): 10 horas, (b): 50 horas, (c): 100 horas, (d) 200 horas	45
Figura 36 – Mapeamento químico, obtido por análise EDS, da precipitação na amostra tratada a 650°C e 200 horas – (a) Imagem de MEV operando em modo SE; (b) Mo; (c) Ni; (d) Cr; (e) W.	46
Figura 37 - Mapeamento químico, obtido por mapeamento EDS, do precipitado rico em titânio da amostra tratada a 650 °C e 200 horas – (a) Imagem de MEV operando em modo SE; (b) Al; (c) Ti; (d) Mg; (e) O.....	48

Figura 38 - Mapeamento químico, obtido por mapeamento EDS, do precipitado rico em titânio em uma grande região da amostra tratada a 650 °C e 200 horas – (a) Imagem de MEV operando em modo SE; (b) Ti; (c) Mg.	50
Figura 39 - Imagem obtida por MET operando em modo campo claro. (a) Exemplo de precipitado encontrado nas amostras tratadas a 650 °C e 10 horas; (b) EDS do precipitado...	52
Figura 40 – Imagem de TEM operando em campo claro. Micrografia apresenta um exemplar de precipitado disforme e diversos precipitados na forma de agulha dispersos ao redor do precipitado disforme. Amostra envelhecida a 650°C por 200 horas.	53
Figura 41 - EDS dos precipitados pequenos e alongados.....	53
Figura 42 – Exemplo de EDS da Matriz da Liga INCONEL 686 tratada a 650 °C por 200 horas.....	54
Figura 43 - Pera de interação decorrente das diversas interações elétron matéria (MALISKA).	55
Figura 44 - EDS referente ao precipitado de fase P da figura 45-a.	55
Figura 45 – (a): precipitado de fase P com inclusão próxima identificada na amostra tratada a 650 °C 200h, (b): Difração de elétrons do precipitado de fase P	57
Figura 46 - EDS da inclusão.....	58
Figura 47 - Imagem de MET operando em modo campo claro do precipitado de Fase P da amostra tratada por 10 horas.....	59
Figura 48 - Padrão de difração do precipitado de fase P da amostra tratada por 950 °C 10 horas.....	59
Figura 49 - Análise do empobrecimento de tungstênio e molibdênio na interface do precipitado. (SILVA, 2010).....	60
Figura 50 - Espectros de difração de raios x das amostras tratadas a 950 °C	63
Figura 51 - (a): Amostra tratada por 10 horas, (b): Amostra tratada por 50 horas, (c): Amostra tratada por 100 horas, (d): Amostra tratada por 200 horas.....	65
Figura 52 - Imagem de MEV operando em modo SE – Exemplo de precipitados de diferentes morfologias na amostra tratada a 950 °C por 100 horas.....	66
Figura 53 - Gráfico estatístico da quantificação precipitados das amostras tratadas a 950 °C	67

Figura 54 - Exemplo de Micrografia realizada no MEV e suas respectivas imagens de segmentação realizadas pelo software SRVNA. Amostra tratada a 950 °C por 100 horas.....	68
Figura 55 – Imagem de MEV operando em modo SE – Exemplo da precipitação interdendrítica na amostra tratada a 950 °C por 200 horas.....	69
Figura 56 – Imagem de MEV em modo SE três regiões presentes nas amostras tratadas a 950°C por 200 horas.	70
Figura 57 - Imagem de MEV operando em modo SE da primeira região próxima a interface solda/metálico de base nas amostras tratadas a 950 °C. Imagem adquirida da amostra tratada por 200 horas.....	71
Figura 58 - Mapeamento químico do precipitado rico em cromo e do precipitado rico em molibdênio. (a): Imagem de MEV operando em modo SE. (b) Ni. (c): Cr. (d): Mo. (e): W. ...	72
Figura 59 - Imagem de MEV operando em modo SE – Exemplo de precipitados presentes na segunda região da amostra tratada a 950 °C por 50 horas.....	73
Figura 60 - Imagem de MEV operando em modo SE da terceira região da amostra tratada a 950 °C por 50 horas.	74
Figura 61 - Mapeamento químico, obtido por análise EDS com MAG 500X, da precipitação na amostra tratada a 950°C e 200 horas – (a) Imagem de MEV operando em modo SE; (b) Cr; (c) Fe; (d) Cr; (e) Níquel.....	75
Figura 62 - Varredura em linha da amostra tratada a 950 °C por 10 horas. (a) Imagem de MEV operando em modo SE. (b) Gráfico de contagem por distância.	76
Figura 63 - Varredura em linha da amostra tratada a 950 °C por 200 horas. (a) Imagem de MEV operando em modo SE. (b) Gráfico de contagem por distância.	77
Figura 64 - Imagem de MET operando em modo campo claro. (a) Amostra tratada a 950°C por 10 horas. (b) Amostra tratada a 950 °C por 200 horas.....	78
Figura 65 - Composição química do precipitado observado na amostra tratada de 950 °C por 200 horas.....	79
Figura 66 – Imagem de MET operando em modo campo claro do precipitado de Fase P da amostra tratada por 200 horas.....	80

Figura 67 - Padrão de difração do precipitado de fase P da amostra tratada por 950 °C 200 horas.....	80
Figura 68 - Imagem de MET operando em modo campo claro do precipitado de Fase P da amostra tratada por 10 horas.....	81
Figura 69 - Padrão de difração do precipitado de fase P da amostra tratada por 950 °C 10 horas.....	81
Figura 70 - Composição química do precipitado observado na amostra tratada de 950 °C por 10 horas.....	82
Figura 71 – Imagem de TEM operando em campo claro da amostra de FIB.....	83
Figura 72 – Imagem de TEM operando em modo campo claro do precipitado de carboneto Cr ₂₃ C ₆ identificado na amostra tratada a 950 °C por 200h.....	83
Figura 73 - EDS do Precipitado de carboneto de cromo Cr ₂₃ C ₆	84
Figura 74 - Padrão de difração da fase de Cr ₂₃ C ₆	84
Figura 75 - Corrosão observada na amostra tratada a 650 °C. (a) 10 horas; (b) 50 horas; (c) 100 horas; (d) 200 horas	86
Figura 76 - Corrosão observada na amostra tratada a 950 °C. (a) 10 horas; (b) 50 horas; (c) 100 horas; (d) 200 horas	87

ÍNDICE DE TABELA

Tabela 1 - Propriedade físicas do Níquel.....	4
Tabela 2 - Composição química do metal de adição indicada por norma. (ASM, 1993).....	6
Tabela 3 - Propriedades físicas da Liga Inconel 686. (ASTM B 574 - 04, 2004).....	6
Tabela 4 - Propriedades Mecânicas da liga Inconel 686 (ASTM B 574 - 04, 2004)	7
Tabela 5 - Composição química do metal de base.	17
Tabela 6 - Composição química do metal de adição indicada por norma.	17
Tabela 7 - Parâmetros de soldagem.....	27
Tabela 8 - Dados dos Tratamentos térmicos	29
Tabela 9 – Características geométricas do cordão.....	33
Tabela 10 - Quantificação da condição de tratamento a 950 °C	67
Tabela 11 - Temperaturas de falhas das amostras tratadas a 650 °C.....	86
Tabela 12 - Temperaturas de falhas das amostras tratadas a 950 °C.....	87

ÍNDICE DE SIGLAS

UFC – Universidade Federal do Ceará

TIG – sigla em inglês de Tungsten Inert Gas

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

CNPEM – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

EDS - Energia Dispersiva de Raios X

ASTM - American Society for Testing and Materials

Fase TCP - Fases Topologicamente Compactas

TABELA DE FASES

Fases P	Ortorrômbica, $Cr_x-Ni_y-Mo_z$
Fases σ	Tetragonal, $Cr_x-Ni_y-Mo_z$
Fase μ	Romboédrica, Fe_7W_6 , $(FeCo)_7(MoW)_6$, Ni_7Cr_6
Carbonetos	MC, $M_{23}C_6$, M_7C_3 e M_6C

1 INTRODUÇÃO

As ligas de níquel têm sido aplicadas em diversos setores da indústria química, petroquímica, petrolífera, nuclear e aeroespacial. No Brasil, umas das principais empresas a utilizar estes materiais tem sido a PETROBRAS, que explora petróleo em alta profundidade, sob elevadas pressões e alta corrosividade, necessitando de materiais de excelente qualidade para resistir as condições adversas de exploração e ao contato com o petróleo e água do mar, substâncias extremamente corrosivas.

As ligas de níquel apresentam elevada resistência à corrosão em temperaturas elevadas, boa tenacidade e ductilidade em baixas temperaturas e excelentes propriedades mecânicas desde temperaturas elevadas até temperaturas criogênicas. Ao longo dos anos, estas propriedades vêm sendo melhoradas gradativamente com a adição de diversos elementos de liga, como cromo, molibdênio, tungstênio, nióbio, alumínio, titânio, dentre outros.

Apesar de todas as excelentes propriedades presentes nas ligas de níquel, estas apresentam um elevado custo, tornando inviável a fabricação de equipamentos maciços. Uma importante aplicação destas ligas é o revestimento de equipamentos por meio da soldagem, porque esta técnica reduz os custos, por utilizar uma menor quantidade de material nobre, para proteger os equipamentos fabricados com materiais menos nobres e baratos.

A soldagem é um dos principais processos de fabricação na indústria, na qual as soldas são realizadas para unir materiais ou para revestir equipamentos, protegendo-os contra a corrosão e/ou desgaste. Porém, a soldagem emprega uma grande energia concentrada sobre uma pequena porção do material, causando um ciclo térmico caracterizado por um súbito aquecimento seguido de um intenso resfriamento, condições estas capazes de promover diversas alterações na microestrutura e, conseqüentemente, nas propriedades do material. Por este motivo, existe a necessidade de se estudar as propriedades e as estruturas formadas após a soldagem.

Em algumas situações, estas soldas podem ser submetidas a novos ciclos de aquecimento por tempos prolongados, quer seja por uma nova etapa de fabricação, tratamentos térmicos, ou mesmo devido às condições de operação na indústria. Em qualquer destas situações, o aquecimento por período prolongado poderá favorecer alterações metalúrgicas significativas nas ligas, que poderão representar sérios problemas para a performance do componente em serviço. Considerando que metais de solda no estado bruto de fusão já apresentam uma

microestrutura e microquímica bastante complexa, muitas transformações e processos de degradação podem ser favorecidos.

Neste contexto, uma nova liga de níquel do tipo NiCrMo, da 3ª geração das superligas, tem sido investigada como uma excelente opção para revestimento de equipamentos para processamento de petróleo tanto em unidades de produção *off-shore* (plataformas) como em unidades de processamento (refinarias).

O Laboratório de Engenharia de Soldagem da Universidade Federal do Ceará foi pioneiro no Brasil no estudo da liga INCONEL 686, tendo sido desenvolvidos vários estudos sobre a metalurgia da soldagem destas ligas. Silva (2010) realizou um extenso estudo sobre a otimização de parâmetros do processo TIG com alimentação de arame frio, para a deposição de revestimentos com diversas ligas de níquel, inclusive a liga 686. Neste mesmo trabalho foi realizada uma caracterização detalhada da microestrutura dos aspectos metalúrgicos da liga INCONEL 686 na condição como soldada.

Em outro importante trabalho, AGUIAR (2010) estudou a deposição de revestimentos com ligas de níquel pelo processo MIG/MAG com várias ligas, dentre elas a liga INCONEL 686, cujos resultados comprovam sua superior resistência à corrosão em comparação com as demais ligas de níquel estudadas. Neste trabalho as investigações também foram conduzidas em amostras na condição como soldada.

Contudo, existem ainda inúmeras lacunas científicas sobre as características metalúrgicas da liga INCONEL 686 que são importantes serem determinadas, dentre estas o conhecimento a respeito do efeito do envelhecimento térmico sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas de resistência a corrosão. Inexistem na literatura informações técnicas deste tipo.

Devido à importância desta liga e a falta de informações sobre os efeitos do envelhecimento torna-se fundamental o desenvolvimento de estudos da liga 686. Esta foi soldada pelo processo TIG com alimentação de arame frio e submetida a tratamento térmico de envelhecimento por períodos de 10, 50, 100 e 200 horas em temperaturas de 650 e 950°C, tendo sua microestrutura e resistência a corrosão analisadas para preencher tais lacunas, contribuindo para o avanço da ciência e engenharia de materiais e do progresso da soldagem.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo geral do presente estudo é avaliar os efeitos do envelhecimento térmico nas temperaturas de 650°C e 950°C sobre as características microestruturais e resistência à corrosão de metais de solda dissimilar depositados com a liga à base de níquel do tipo INCONEL 686 sobre substrato de aço baixo carbono.

2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos podemos destacar:

- Determinar o efeito da temperatura e do tempo de tratamento sobre as alterações microestruturais.
- Identificar os principais tipos de precipitados formados na microestrutura por microscopia eletrônica de transmissão.
- Avaliar a distribuição dos elementos de liga após envelhecimento por determinados períodos de tempo.
- Analisar o efeito das alterações microestruturais devido ao envelhecimento sobre a resistência à corrosão dos revestimentos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Superligas de Níquel

As superligas constituem uma das classes de materiais de engenharia geralmente classificadas em três grupos: as superligas de ferro, superligas de cobalto e as superligas de níquel. A nomenclatura destas ligas refere-se ao elemento majoritário na formação da liga. Estas são desenvolvidas para aplicações em alta tecnologia e são baseadas em elementos do grupo VII, definição criada por SIMS (1987).

As superligas de níquel foram desenvolvidas graças a algumas características especiais do níquel puro, como a sua grande capacidade de manter elementos de liga em solução sólida. A adição de diversos elementos de liga reduz a condutividade térmica do níquel puro, porém, a baixa condutividade térmica dificulta a dissipação de calor na peça, favorecendo falhas por fadiga térmica.

Entretanto as propriedades devem ser analisadas com cuidado, observando a aplicação desejada porque os elementos adicionados ao níquel podem reduzir o coeficiente de dilatação térmica da liga e, conseqüentemente, reduzir as tensões térmicas, minimizando assim a fadiga térmica, efeito antagonico ao citado anteriormente (ASM, 1993a).

A baixa dilatação térmica do níquel possibilita a aplicação destas ligas em estruturas com rígidas restrições espaciais, como turbinas a jato. Algumas propriedades do níquel puro são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedade físicas do Níquel

Propriedades	Níquel
Ponto de Fusão	1453 °C
Densidade	8,89 g/cm ³
Condutividade Térmica	9,2 W/m.K
Coef. de dilatação térmica	13,3 x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Resistividade elétrica	9,7 x 10 ⁻⁸ Ω.m
Módulo de elasticidade	204 x 10 ⁶
Limite de resistência	462 MPa
Limite de escoamento, 0,2%	198 MPa
Alongamento em 51 mm	47 %

As ligas de níquel apresentam alta aplicabilidade em condições oxidantes, isso ocorre principalmente pela adição de cromo (Cr), alumínio (Al), molibdênio (Mo) e tungstênio (W). Estes elementos formam um filme fino de óxido sobre a superfície do material que protege a liga contra a oxidação. A alta resistência mecânica em elevadas temperaturas são decorrentes dos demais elementos que favorecem diversos mecanismos de aumento de resistência mecânica (BROOKS, 1984).

Os mecanismos de aumento de resistência podem servir de classificação para as ligas. Estas são classificadas em quatro tipos: endurecidas por solução sólida, endurecidas por precipitação, endurecidas por dispersão de óxido e fundidas (BROOKS, 1984) (SIMS, 1987) (STOLOFF, 1987) (ASM, 1990).

Todas as ligas podem ser endurecidas por solução sólida. O endurecimento por precipitação ocorre pela formação de fases intermetálicas tipo γ' , γ'' , carbonetos, Laves e boretos (ASM, 1990). As ligas endurecidas por dispersão de óxidos ocorrem pela dispersão de partículas finas de óxidos na matriz e as ligas fundidas são destinadas a fundição e podem ser endurecidas pelos métodos anteriores.

3.2 Ligas Ni-Cr-Mo-W

As ligas Ni-Cr-Mo-W apresentam uma combinação de elementos, no qual estas ligas são classificadas como sendo ligas endurecidas por solução sólida, que lhe fornecem uma boa resistência a corrosão por pite, por frestas e sob tensão. As propriedades fornecidas pelos elementos de liga estão listadas abaixo.

- Cromo: este elemento forma uma camada apassivadora de óxido de cromo (Cr_2O_3). A camada de cromo fornece à liga resistência a meios oxidantes com presença de diversos tipos de ácidos e meios sulfurosos. Em concentrações acima de 20% esta apresenta resistência em altas temperaturas (REALUM, 2012). Na microestrutura este elemento participa da formação de carbonetos de cromo (ASM, 1993).
- Molibdênio: fornece resistência a corrosão em meios não ácidos, melhora significativamente a resistência a corrosão localizada (pites e frestas) em meios contendo elevadas concentrações de íons cloreto (Cl). Também melhora a resistência à corrosão e oxidação em elevadas temperaturas. Apesar de seus benefícios este elemento participa da formação de diversas fases TCP (do inglês topologically closed-packed), que prejudicam as propriedades da liga (SILVA, 2010).

- Tungstênio: fornece a liga propriedades de resistência a corrosão em meios redutores e em meios ácidos. Também participa do mecanismo de endurecimento da liga por solução sólida, porém contribui para a formação de fases TCP (ASM, 1993).

3.3 Inconel 686

Esta foi desenvolvida em 1992, fazendo parte de uma nova geração de ligas endurecidas por solução sólida, tendo como elementos base o cromo, molibdênio, níquel e tungstênio (Tabela 2).

A liga Inconel 686 foi desenvolvida tendo como base a liga Hastelloy C276, visto que esta apresenta teores de molibdênio de 15 a 17 % em peso e tungstênio de 3,0 a 4,5 %. Porém esta liga destaca-se pelos altos teores de cromo, o qual possibilita uma maior resistência a corrosão por pites e uma melhor resistência a corrosão em altas temperaturas (HODGE, 2006).

Tabela 2 - Composição química do metal de adição indicada por norma. (ASM, 1993)

Liga	Composição química (%)							
	Ni	C	Cr	Mo	W	Fe	Al	Ti
Inconel 686	Bal.	0,01 max	19,0 -23,0	15,0-17,0	3,0-4,4	5,0 max	-	0,03-0,25
	Nb	Mn	Si	Cu	Co	V	P	S
	-	0,75 max	0,08 max	-	-	-	0,04 max	0,02 max

Devido à excelente resistência à corrosão a liga Inconel 686, tem sido utilizada em meios oxidantes e redutores, como em plantas de processos químicos, em ambientes marinhos, equipamentos de controle de poluição industrial. A Tabela 3 indica as propriedades físicas e a ta da liga Inconel 686.

Tabela 3 - Propriedades físicas da Liga Inconel 686. (ASTM B 574 - 04, 2004)

Propriedades físicas	Valores
Calor específico	373 J/kg.K
Coeficiente de dilatação	$11,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Ponto de Fusão	1338 – 1380 °C
Condutibilidade térmica	9,8 W/m.K

Resistividade

1237 $\Omega \cdot m$ **Tabela 4 - Propriedades Mecânicas da liga Inconel 686 (ASTM B 574 - 04, 2004)**

Propriedades Mecânicas	Valores (mín)
Limite de Resistencia a tração	690 MPa
Limite de escoamento	11,2 MPa
Alongamento Percentual após ruptura de 50 mm	45 %

3.4 Soldagem de Revestimento a Arco Multipasse

A soldagem de revestimento a arco multipasse consiste em depositar vários cordões de solda um ao lado do outro criando uma camada do material depositado sobre o metal de base, com o objetivo de melhorar suas propriedades e protegê-lo contra a ação do meio externo (JORDAN, 1998). O material depositado deve apresentar uma composição mais nobre para que este tenha melhores propriedades. Este é um dos motivos pelos quais a diluição em um revestimento não deve ser elevada, porque, caso o material depositado (mais nobre) seja excessivamente diluído com o material menos nobre (metal de base), as propriedades resultantes do revestimento podem ser prejudicadas e, assim, comprometer o desempenho em serviço do equipamento/componente.

Dependendo do objetivo da deposição podemos classificar diferentes tipos de soldagem de revestimento. O revestimento duro é quando é depositado uma camada de material duro e resistente, com o objetivo de reduzir o desgaste por abrasão, cavitação e outras formas de desgaste mecânico. A reconstrução é usada para reparar materiais desgastados, possibilitando o reparo e reutilização do material. Na soldagem de proteção contra a corrosão é depositada uma camada de material resistente a corrosão geralmente com 3 mm de espessura (SILVA, 2013).

3.5 Solidificação

O processo de solidificação ocorre basicamente em duas etapas: a etapa de nucleação e a etapa de crescimento. A característica do processo de solidificação depende da composição química do material, da taxa de resfriamento, das condições de equilíbrio e da direção do fluxo de calor. Em materiais puros a solidificação ocorre em uma temperatura fixa durante todo o processo. Na Figura 1 está representado gráfico de temperatura versus tempo durante a solidificação de um material puro e de uma liga, nestes gráficos é possível observar que em

uma solução a solidificação ocorre em um intervalo de temperatura e no gráfico de um material puro existe uma temperatura exata durante toda a solidificação.

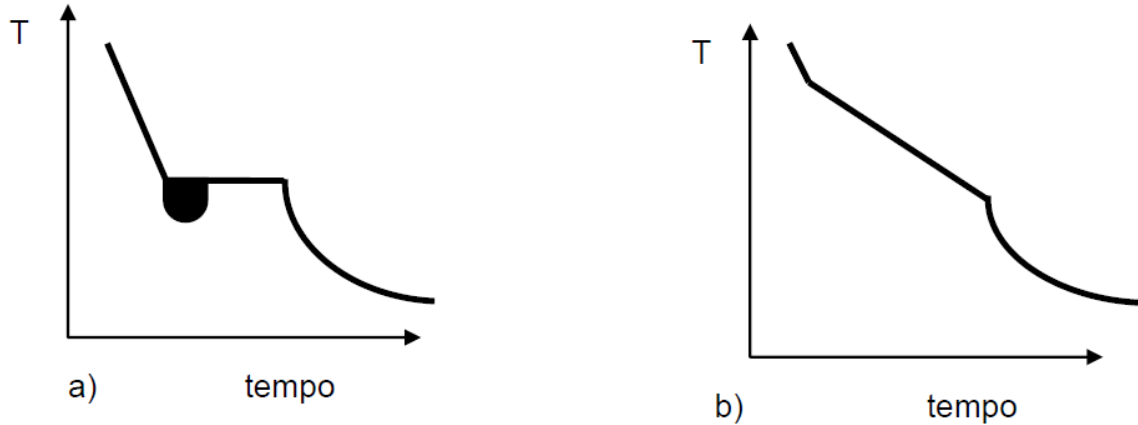


Figura 1 - (a) Curva de resfriamento durante a solidificação de um material puro e (b) curva de solidificação de uma solução (D'OLIVEIRA, 2009).

A formação do sólido pode ocorrer a partir de uma nucleação homogênea ou heterogênea. A nucleação homogênea raramente ocorre, porque esse processo necessita de uma temperatura estável por todo o líquido e nenhum local de nucleação preferencial. Ocorrendo estas condições, o líquido precisa atingir uma temperatura um pouco menor que a temperatura de fusão, esta diferença de temperatura é denominada superesfriamento. Na Figura 2 está representado o gráfico da energia livre durante a solidificação e a energia liberada no superesfriamento.

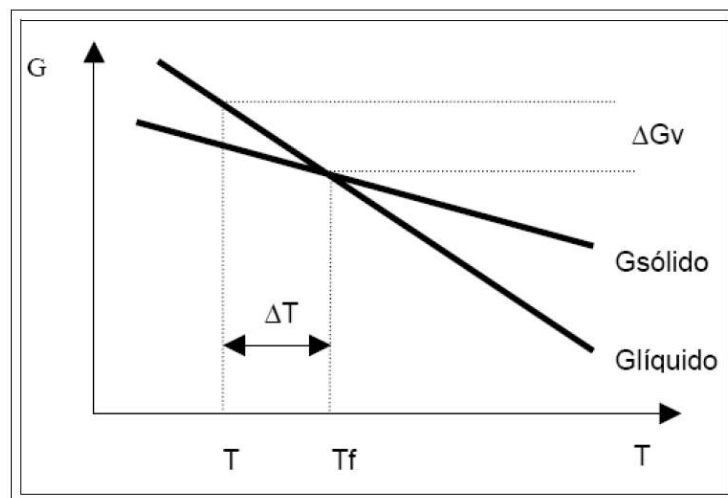


Figura 2 - Gráfico da energia livre versus temperatura (SILVA, 2010)

A temperatura de superesfriamento fornece a energia necessária para os núcleos superarem a barreira de potencial para gerar o raio crítico, porque apenas os núcleos com raios maiores que o raio crítico terão estabilidade para crescerem, na Figura 3 observa-se o gráfico das energias presentes na formação de um núcleo.

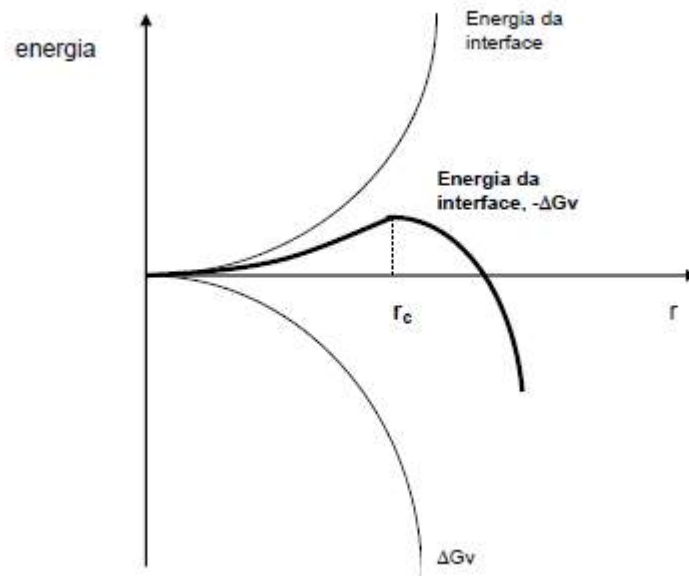


Figura 3 - Gráfico das energias envolvidas na formação de um núcleo (D'OLIVEIRA, 2009).

A temperatura de transformação determina se o mecanismo de crescimento será favorecido ou se o mecanismo de nucleação será favorecido, fazendo com que existam muitos núcleos, gerando grãos pequenos ou poucos núcleos, gerando grão grandes e grosseiros. Este mecanismo fica mais claro a partir da Figura 4.

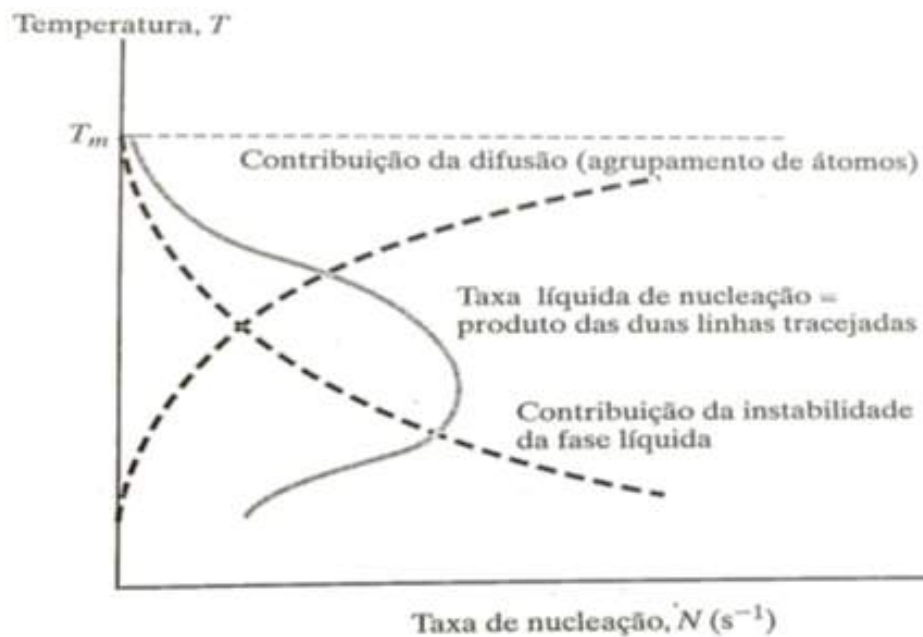


Figura 4 - Taxa de nucleação e de crescimento em relação a temperatura (SHACKELFORD, 2008).

A nucleação heterogênea ocorre de forma mais fácil, porque neste processo ocorre o crescimento do sólido em torno de um núcleo preexistente, que pode ser uma partícula de ponto de fusão mais alto e disperso no líquido. A parede de um molde ou qualquer outra superfície favorável ao crescimento.

Em ligas a nucleação heterogênea ocorre de forma preferencial, porque a presença de diversos elementos favorece a transformação de fases líquido/sólido durante a solidificação. A formação das fases podem ocorrer devido a supersaturação do líquido ou do sólido e pela possibilidade da formação de uma fase energeticamente mais estável a partir dos elementos presentes.

A saturação do líquido ou do sólido ocorre porque durante a solidificação os elementos são incorporados pelo sólido ou incorporados pelo líquido, causando uma mudança nas concentrações dos elementos próximos a interface sólido/líquido. Quem descreve o mecanismo de incorporação durante a solidificação é o coeficiente de partição. Este coeficiente, descrito pela equação 1, é determinado a partir razão entre a concentração de um determinado elemento no líquido (C_L) e no sólido (C_s).

$$k = \frac{C_s}{C_L}$$

Observando esta fórmula é possível observar que para $k < 1$ a concentração do líquido é maior que a concentração do sólido. Quando $k > 1$ a concentração do sólido é maior que a concentração do líquido e quando $k = 1$ o sistema sólido e o sistema líquido apresentam a mesma concentração.

Esta incorporação de elementos acarreta um superresfriamento constitucional durante a solidificação, no qual o metal com maior concentração de elementos solidifica após o metal com menor concentração de elementos já ter solidificado, explicando a solidificação no modo dendrítico, como o centro da dendrita solidificando primeiro e posteriormente a região interdendrítica.

Além disso, destaca-se que esta maior concentração de elementos na região interdendrítica pode ocasionar a supersaturação do líquido por estes elementos, causando a solidificação de eutéticos ou ainda a formação de novas fases diferentes da matriz durante a solidificação, cujas propriedades são, em geral, deletérias ao material (SILVA *et al.*, 2013) (CIESLAK; HEADLEY; ROMIG JR., 1986) (PERRICONE; DUPONT; CIESLAK, 2003).

3.6 Envelhecimento Térmico

Na indústria, as superligas de níquel são aplicadas, principalmente, por suas propriedades de resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas. Porém, estas podem ser submetidas a condições adversas que podem prejudicar as propriedades destes materiais devido, em geral, ao surgimento de fases secundárias indesejadas.

Em laboratório, pode-se simular a formação destes precipitados por meio do envelhecimento térmico que consiste em submeter o material a temperaturas elevadas e constantes por um determinado período de tempo. As temperaturas elevadas favorecem a difusão livre dos elementos de liga e a energia necessária para a formação de outras fases.

Em superligas de níquel soldadas é possível observar a presença de fases μ , P, σ e complexos carbonetos/nitreto. Quando submetidas a tratamentos de envelhecimento, essas fases tendem a aumentar e gerando uma fase δ , que pode prejudicar as propriedades mecânicas por causar o endurecimento da liga, como sugerem trabalhos com ligas similares (Inconel 625) (NUNES *et al.*, 2013).

3.7 Características Microestruturais.

As superligas de níquel apresentam inúmeras microestruturas possíveis, devido a elevada quantidade de elementos de ligas. Estas ligas apresentam desde estruturas simples,

formada somente pela fase γ , como estruturas complexas, formada a partir da precipitação de diversas fases. Como fases γ' , γ'' , fases Laves, carbonetos e fases TCP's (do inglês topologically closed-packed).

Estas fases podem ser precipitadas de forma intencional, com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas da liga, como as fases γ' e γ'' , ou de forma indesejada, causada pelas condições severas de trabalho e/ou de processamento do material. As fases danosas formadas nas superligas de níquel são as fases δ , alguns tipos de carbonetos, nitretos e boretos, as fases TCP (do inglês topologically closed-packed) - μ , σ , P e Laves. Nesta seção serão melhor detalhadas as principais fases encontradas na liga 686.

3.7.1 Matriz γ

A fase γ tem estrutura CFC (cubica de face centrada) de parâmetro de rede $a = b = c = 3,5238 \text{ \AA}$. Esta fase constitui a matriz das ligas de níquel. É uma fase não magnética e com capacidade de solubilizar uma grande quantidade de elementos como molibdênio, cromo, tungstênio, cobre e ferro. Esses elementos são adicionados ao níquel com o intuito de melhorar suas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão. Elementos como cromo e molibdênio promovem a formação de uma camada apassivadora protegendo a liga contra a corrosão e o tungstênio participa fortemente no aumento da resistência por solução sólida. Porém, diante de situações críticas de trabalho, como uma soldagem, podem prejudicar as propriedades devido à formação de fases deletérias ou devido à adição de elementos não favoráveis, como o ferro que acarreta uma diminuição da resistência a corrosão da liga ou carbono que favorece a formação de carbonetos.

A formação de novas fases acontece quando são alcançadas condições termodinâmicas para ocorrerem as transformações e o limite de solubilidade destes elementos é atingido, o que ocorre pela exposição à temperaturas críticas quando as taxas de aquecimento e resfriamento são muito intensas, ou ainda devido ao fenômeno de microsegregação durante a solidificação. Estas fases serão estudadas a seguir (ALBUQUERQUE *et al.*, 2012).

3.7.2 Carbonetos

Os carbonetos são encontrados em ligas de níquel decorrente da adição de elementos com grande afinidade pelo carbono como: cromo (Cr), tungstênio (W), titânio (Ti), tântalo (Ta) e nióbio (Nb). Os carbonetos são importantes microconstituintes das ligas, porque dependendo da sua composição química, tamanho, morfologia e distribuição podem

prejudicar ou melhorar as características das ligas. Alguns carbonetos que podem estar presentes nas ligas de níquel são: MC, $M_{23}C_6$, M_7C_3 e M_6C . Exemplos de carbonetos do tipo $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 , $Cr_{21}(MoW)_2C_6$, NbC são apresentados na Figura 5. Um exemplo de efeito nocivo devido a presença de carbonetos é a corrosão intergranular, devido ao empobrecimento da matriz em torno do precipitado, e a propagação de trincas intergranulares, porque os carbonetos são fases frágeis e o empobrecimento também fragiliza a interface matriz precipitado (AGUILAR e ALBARRAN, 2007).

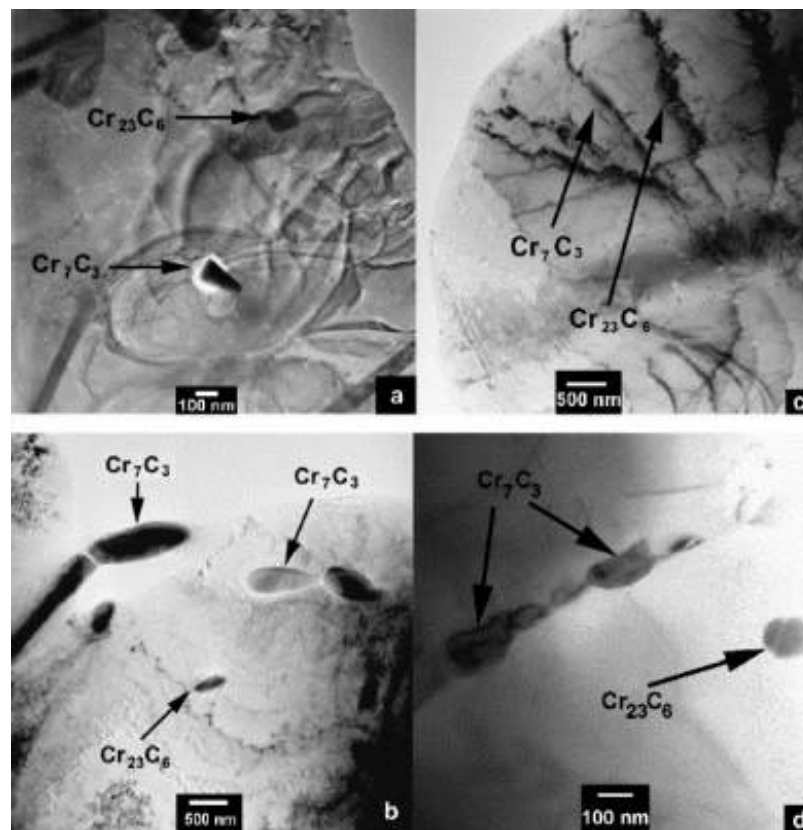
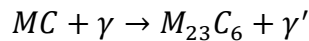


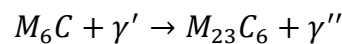
Figura 5 - Carbonetos em ligas 600 (AGUILAR; ALBARRAN, 2007)

Os carbonetos podem apresentar as seguintes estequiometrias: MC, $M_{23}C_6$, M_7C_3 e M_6C . Eles podem precipitar de forma intencional, para melhorar as características da liga ou de forma acidental durante o processo de fabricação ou condições de trabalho. Em soldas esta precipitação pode ocorrer na interface solda/metal de base, quando o metal de base apresenta um teor de carbono alto e o carbono migra para a solda. Também podem existir outras fontes de carbono como um gás inadequado durante a soldagem ou impurezas na superfície de soldagem.

O carboneto MC pode ser uma importante fonte de carbono para as reações de formação de diferentes carbonetos, durante tratamentos térmicos. Em temperaturas acima de 760 °C a seguinte reação ocorre (SIMS, 1987):



O carboneto M_6C também pode interagir com a matriz para formar o carboneto $M_{23}C_6$, de acordo com a seguinte equação:



Estas fases podem ocorrer quando uma liga é tratada termicamente para gerar os carbonetos MC e M_6C e quando este tratamento é feito por longos tempos ocorre a formação do carboneto $M_{23}C_6$.

Além dos efeitos prejudiciais a liga, a formação de carboneto também pode ser benéfico a estrutura da liga. A formação de carboneto M_7C_3 pode ancorar falhas na estrutura da liga (WAS; LIAN, 1998) e a precipitação deste nos contornos de grão é algo favorável, porque este carboneto rouba menos cromo da matriz do que o carboneto $M_{23}C_6$ (AGUILAR; ALBARRAN, 2007).

3.7.3 Fases Topologicamente Compactas (TCP)

Devido à grande quantidade de elementos de liga adicionados as ligas de níquel, estas ficam susceptíveis à precipitação de fases prejudiciais as propriedades da liga. Estas fases TCPs são formadas por camadas compactas de átomos (ROSS; SIMS, 1987), geralmente com planos topologicamente compactos alinhados com o plano octaédrico da matriz (DURRAND-CHARRE, 1997).

As principais fases TCPs são as fases μ , σ , P e Laves. Estas são divididas em três famílias. A primeira família é formada pela fase σ que apresenta uma grande variedade de composição química (FeMo, FeCr, FeMoCr). A segunda família é formada pela fase Laves, com fórmulas geral AB_2 , e fases μ , com formula A_7B_6 . A terceira fase é formada por fases P que apresenta fórmula química bastante variada e com grande quantidade de elementos, por exemplo a fase $Cr_9Mo_{21}Ni_{20}$ (SHOEMAKER; SHOEMAKER; WILSON, 1957).

Estas fases podem precipitar de duas formas, após longos períodos de exposição a altas temperaturas de trabalho, devido a difusão dos elementos de liga para formação das fases, ou podem ser formadas pela solidificação fora do equilíbrio, condição ocorrida durante a soldagem.

3.7.3.1 Fases σ

A fase σ apresenta uma estrutura cristalina tetragonal, formada por diversos sistemas distintos. Estes sistemas são formados por duas categorias de átomos. A primeira categoria formada por um ou mais átomos de grande raio atômico, pobres em elétrons na camada d e com preferência a sítios de grande número de coordenação. A segunda categoria é formada por um ou mais átomos de pequeno raio atômico, ricos em elétrons na camada d e com preferência por sítios de menor número de coordenação (JOUBERT, 2008).

A fase σ tende a precipitar na forma de placas ou na forma de agulhas com sua natureza frágil e sua alta dureza, esta acaba propiciando locais favoráveis para a nucleação e propagação de trincas (DURRAND-CHARRE, 1997). A formação desta fase deletéria retira elementos importantes para as propriedades da liga, como o cromo e o molibdênio, diminuindo localmente a resistência a corrosão e a resistência mecânica da liga.

Nas ligas, em geral, a composição química é elaborada para minimizar a formação de fase TCP, não só a fase σ . Porém as condições de trabalho, com longos períodos de exposição a temperaturas altas, e a solidificação fora do equilíbrio torna a precipitação de fases deletérias inevitável.

3.7.3.2 Fases P

A fase P é uma fase comumente encontrada em ligas Fe-Cr-Mo. Esta apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica e é considerada uma variação da fase σ , apresentando uma composição química bastante semelhante (DURRAND-CHARRE, 1997). As fases P e σ foram encontradas juntas na estrutura da superliga modificada RR2086 SX (KONG; CHEN, 2004) e possuem altos teores de Co, Mo, Cr e Ni.

Devido a sua semelhança com a fase σ esta causa problemas semelhantes à liga, devido o empobrecimento localizado de Mo e W, prejudicando as propriedades de resistência a corrosão da liga.

Esta liga pode apresentar morfologia bastante variável, desde placas e agulhas de Widmanstätten a morfologias mais complexas, como a celular.

3.7.3.3 Fases μ

Esta fase apresenta uma composição química do tipo A_7B_6 , composta principalmente por elementos refratários como Nb, Ta, Mo e W, como exemplo temos: Fe_7W_6 , $(FeCo)_7(MoW)_6$, Ni_7Cr_6 (DURRAND-CHARRE, 1997). Esta fase tem uma estrutura romboédrica e, diferentemente da fase σ , que apresenta altos teores de Cr, apresenta teores elevados de Mo e W.

A fase μ gera prejuízo às propriedades da liga, prejudicando a resistência mecânica e a resistência a corrosão. Estes efeitos ocorrem devido a diminuição localizada, principalmente, de Co, Mo, Cr, Ni. Estes elementos têm importantes funções nas propriedades de resistência mecânica e a corrosão da matriz (JOUBERT; DUPIN, 2004) (YANG *et al.*, 2006). Como pode-se observar na revisão bibliográfica apresentada, os prejuízos causados por esta fase são similares aos prejuízos causados pela fase σ , devido a semelhança entre os elementos que as compõem.

Esta fase pode ser encontrada em diversas morfologias tanto na forma de nódulos ou glóbulos como na forma de agulhas. Na Figura 6 observa-se algumas estruturas na forma de agulhas.

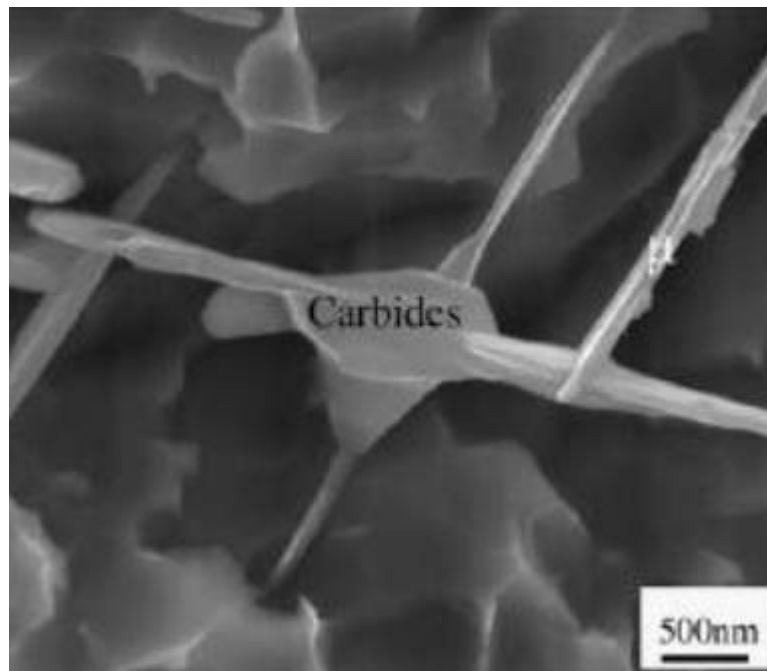


Figura 6 - Fase μ de morfologia agulhada precipitada em superligas de níquel com adição de tungstênio (YANG *et al.*, 2006).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão detalhados os materiais e a metodologia utilizado para realização deste estudo.

4.1 Metal de base

O metal de base utilizado foram chapas de aço ASTM A36 com dimensões de 12mm X 350 mm X 150 mm. A composição química deste aço está detalhada na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química do metal de base.

Liga	Composição química (% em massa)							
	Ni	C	Cr	Mo	Fe	Al	Mn	Si
ASTM A36	0,02	0,23	0,02	-	Bal.	0,03	0,67	0,09

Fonte: Norma ASTM A36.

4.2 Metal de adição

O metal de adição utilizado, que corresponde essencialmente ao objeto de estudo desta pesquisa, é uma superliga de níquel do tipo AWS ER NiCrMo - 14 (Inconel 686).

A composição química da liga utilizada é apresentada na Tabela 6:

Tabela 6 - Composição química do metal de adição indicada por norma.

Liga	Composição química (% em massa)								
	Ni	C	Cr	Mo	W	Fe	Al	Ti	
Inconel 686	Bal.	0.01 max	19.0 -23.0	15.0-17.0	3.0-4.0	5.0 max	-	0.02-0.25	
	Nb	Mn	Si	Cu	Co	V	P	S	
	-	0.75 max	0.08 max	-	-	-	0.04 max	0.02 max	

Fonte: (ASM, 1993).

4.3 Gás de Proteção

O gás de proteção empregado na soldagem do material foi o argônio com aproximadamente 99,99% de pureza. Este gás foi utilizado por possibilitar boa proteção à poça de fusão e ionização do arco voltaico no processo de soldagem e não proporcionar maiores penetrações, comparado ao gás hélio ou misturas contendo esse gás.

4.4 Equipamento

4.4.1 Equipamento de Soldagem

A execução da soldagem foi realizada em uma bancada robotizada contendo um robô industrial KUKA, que garante a automação e a repetitividade do procedimento, conforme apresentado na Figura 7. Para a deposição do revestimento foi utilizado o processo GTAW-CW com alimentação de arame frio (*gas tungsten arc welding cold wire feed process*). Foi equipado ao robô uma tocha industrial de soldagem GTAW com sistema de refrigeração vinculado a fonte, juntamente com um cabeçote de controle da alimentação e sistema de alinhamento de arame. O eletrodo utilizado foi um eletrodo de tungstênio toriado de 4 mm. O arame utilizado foi um arame de 1,2 mm da liga Inconel 686. A tocha descrita esta apresentada na Figura 8.



Figura 7 - Bancada de soldagem robotizada (Silva, 2010)



Figura 8 - Tocha GTAW com sistema de posicionamento para alimentação de arame frio (Silva, 2010).

Foi utilizada uma fonte multiprocesso para fornecer a corrente necessária ao processo e realizar o controle do fluxo do gás de proteção e um sistema de aquisição de dados dos sinais de corrente e tensão de soldagem operando em frequência de 9600 Hz.

4.4.2 Equipamentos para Tratamentos Térmicos

As amostras foram tratadas termicamente em um forno mufla com microcontrolador térmico e para tratamento térmico, pertencente ao Instituto Federal do Ceará (IFCE), similar ao apresentado na Figura 9.



Figura 9 - Forno mufla

4.4.3 Equipamentos para Caracterização Microestrutural

As amostras foram cortadas utilizando uma serra fita e em equipamentos de corte metalográficos. Uma preparação metalográfica convencional da superfície das amostras foi feita com lixadeira rotativa e politrizes.

A análise microestrutural foi realizada por microscopia com luz visível utilizando um microscópio CARL ZEISS Axio Observer (Figura 10).



Figura 10 - Microscópio óptico CARL ZEISS Axio Observer

Também foram realizadas análises utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando os microscópios Phillips XL30 (Figura 11) e FEI Quanta-FEG 250 (Figura 12) da Universidade Federal do Ceará, ambos com sistema de microanálise química por espectroscopia de dispersão de energia de elétrons (EDS) acoplado.



Figura 11 - Microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30



Figura 12 - Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta-FEG 250

As análises foram complementadas com a realização de imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons no microscópio Philips CM20 (Figura 11) na Universidade Livre de Bruxelas (ULB), através de convênios com a Universidade Federal do Ceará.

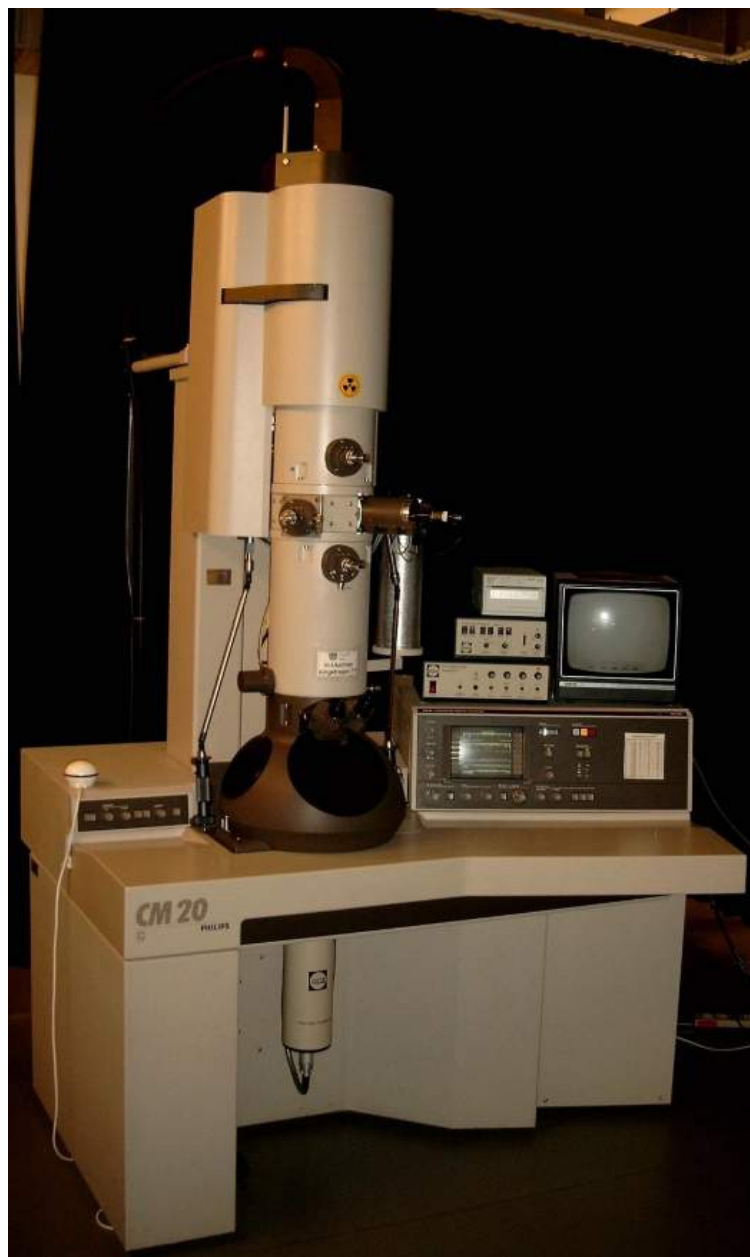


Figura 13 - Microscópio eletrônico de transmissão Philips CM20

Para a quantificação global da composição química do revestimento foram realizadas análises por fluorescência de raios-X e espectroscopia de emissão ótica. Também foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX), no difratômetro Phillips X'Pert (Figura 14).



Figura 14 - difratômetro Phillips X'Pert

4.4.4 Equipamentos de ensaios de corrosão

O controle de temperatura durante os ensaios de corrosão foi realizado por banho ultratermostático microprocessado com circulador (Figura 15). O ensaio foi realizado por imersão em solução aquosa contendo cloreto férrico e ácido clorídrico, com o objetivo de determinar a temperatura crítica de pites (TCP), seguindo a norma ASTM G48.



Figura 15 - Banho ultratermostático microprocessado com circulador, modelo Q214M3.

4.5 Metodologia

O trabalho consiste em avaliar as alterações microestruturais e a resistência à corrosão de superligas de níquel Inconel 686 soldadas pelo processo GTAW com adição de arame frio decorrente do envelhecimento térmico nas temperaturas a 950 °C e 650 °C por 10, 50, 100 e 200 horas.

Os parâmetros de soldagem foram realizados baseados no trabalho de SILVA,2010, no qual foram feitas soldagens preliminares para garantir a repetitividade do processo de modo a produzir revestimentos com nível moderado de diluição.

O fluxograma a seguir apresenta de forma simplificada a metodologia a ser empregada no presente estudo, apresentado na Figura 16.

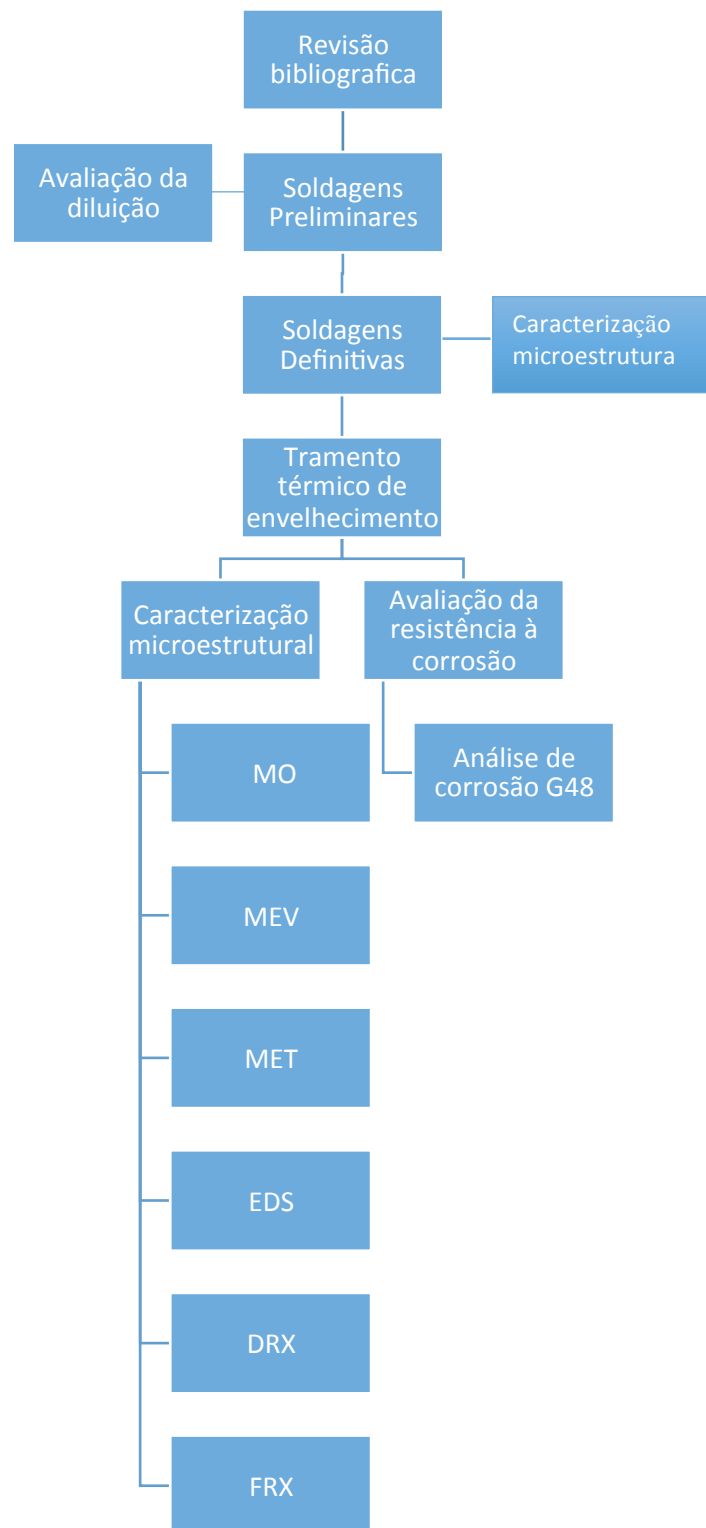


Figura 16 - Fluxograma de trabalho. MO: Microscopia ótica. MEV: Microscopia eletrônica de varredura. MET: Microscopia eletrônica de transmissão. EDS: Espectroscopia de raios X por dispersão em energia. DRX: Difração de raios X. FRX: Fluorescência de raios X.

4.6 Soldagens preliminares

As soldagens preliminares foram realizadas com o objetivo de verificar e adequar as condições de soldagem de baixa diluição do trabalho Silva, 2010. As soldagens foram realizadas utilizando o processo TIG com alimentação de arame frio.

A tensão e a corrente foram monitoradas durante a soldagem, por meio do sistema de aquisição de dados. A aquisição foi realizada 10 s após o início da soldagem, com o objetivo de obter dados do arco já estável, e todas as aquisições foram feitas durante 5 segundos e com uma taxa de aquisição de 9,6 kHz.

Durante esta etapa os aspectos visuais dos cordões de solda foram observados, juntamente com a geometria da seção transversal do cordão de solda, que foi analisada após preparação metalográfica, com o objetivo de determinar a geometria (reforço, penetração e largura) do cordão. Os cordões tiveram 15 mm do início e do fim descartado e as análises foram feitas no meio do cordão, onde foi retirado um corpo de prova de 10 mm de espessura Figura 17.

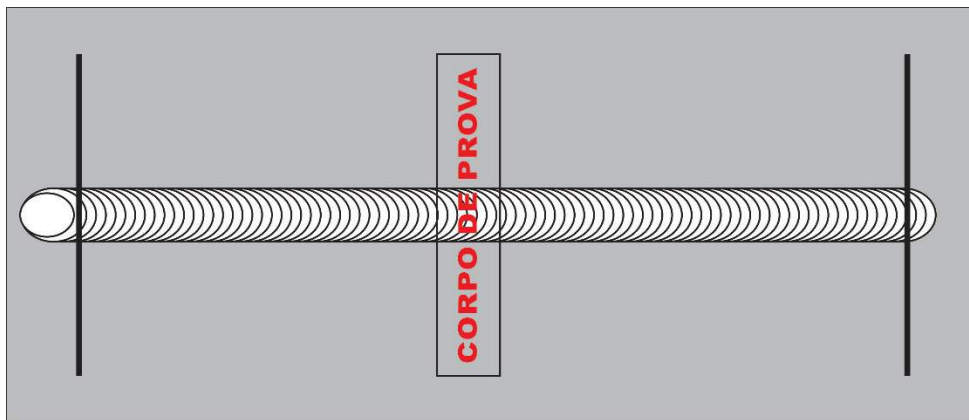


Figura 17 - Posição do corpo de prova

A diluição representa a fração de participação do metal de base na poça fundida e o cálculo realizado para medir esta influência do metal de base sobre a composição da zona fundida foi calculado pela equação 2. A Figura 18 apresenta as características geométricas do cordão. A geometria e o cálculo da diluição foram realizados por meio de um programa de análise de imagens (imageJ).

$$D(\%) = \frac{A_{MB}}{A_{MB} + A_{MA}} \times 100$$

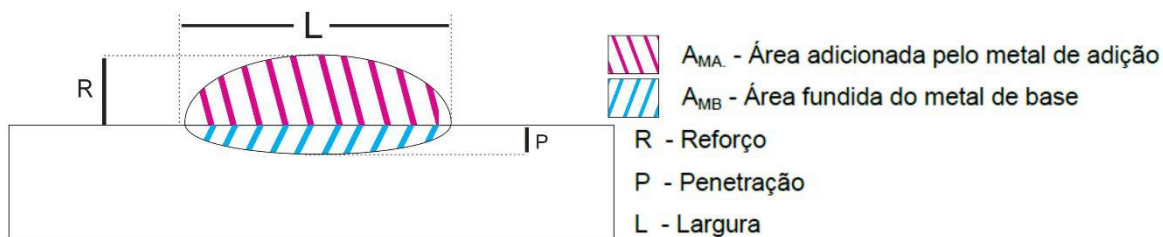


Figura 18 - Desenho esquemático da geometria e diluição do cordão

Após analisar os resultados do trabalho Silva, 42010, no qual extensos testes de exploração de parâmetros de soldagem para varias ligas, dentre as quais a liga Inconel 686, foram realizados. Foram selecionados os parâmetros a serem aplicados no presente trabalho e estes estão apresentados na Tabela 7 e esquematizados na Figura 19 e Figura 20.

Tabela 7 - Parâmetros de soldagem

Parâmetros de soldagem	
Modo de Alimentação	Na Frente do arco
Ângulo de alimentação	50°
Distância do arame ao metal de base	3 mm
Distância do eletrodo ao metal de base	10 mm
Ângulo de afiação da ponta do eletrodo	50°
Vasão de Gás	15 l/min
Tensão	21 V
Corrente	380 A
Energia de Soldagem	23 kJ/cm
Tipo de Tecimento	Triangular
Amplitude de tecimento	8 mm
Velocidade de soldagem	21 cm/min
Diâmetro do arame	1,2 mm

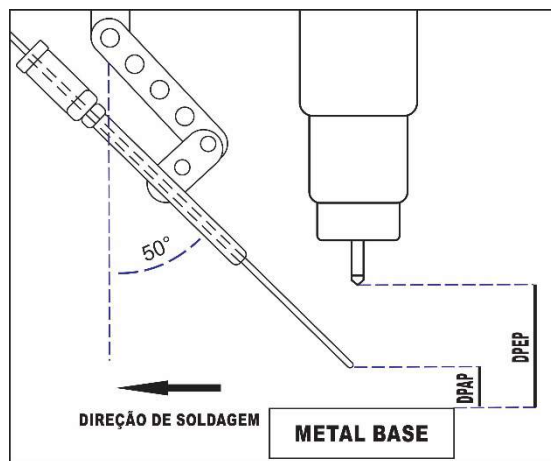


Figura 19 - Desenho esquemático da tocha e da alimentação de arame.

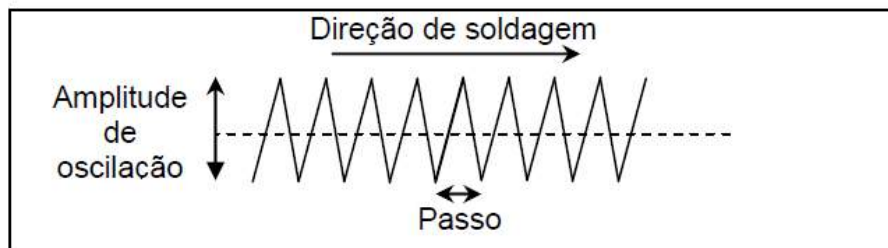


Figura 20 - Representação do tecimento utilizado.

4.7 Soldagens definitivas e tratamento térmico

Após definir os parâmetros foram realizadas as soldagens de revestimento, utilizando um processo multipasse para a formação de uma camada de, aproximadamente, 340 mm por 130 mm. Os cordões foram sobrepostos com deslocamento de 50% da sua largura, como mostrado na Figura 21.

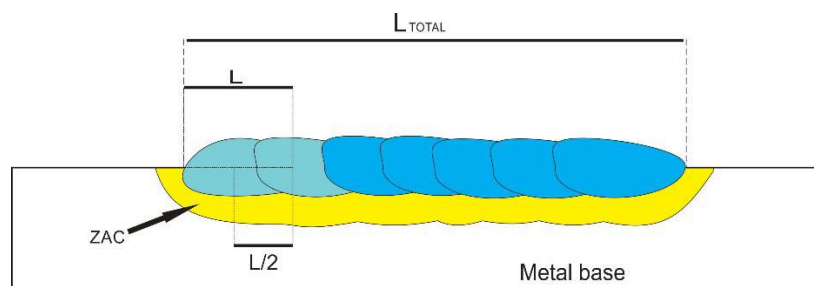


Figura 21 - Superposição dos cordões de soldagem.

Quando soldadas, as chapas passaram por inspeções visuais para verificar possíveis defeitos como trincas, mordeduras e outros. Verificada a qualidade da soldagem estas foram marcadas e cortadas para a realização dos tratamentos térmicos de envelhecimento, Figura 22.

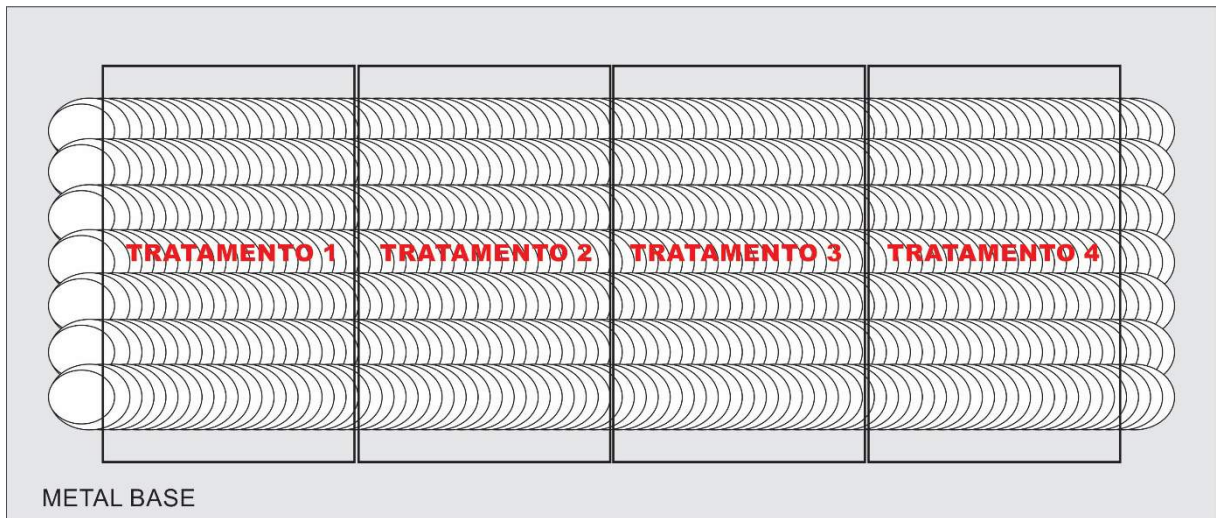


Figura 22 - Cortes para os tratamentos térmicos.

A partir do diagrama de fases elaborado via termodinâmica computacional usando a plataforma de simulação Thermo-Calc para a liga Inconel 686, considerando a composição da liga como fornecida, foram selecionadas as condições de envelhecimento. O diagrama está apresentado na Figura 23. Com base no diagrama fica clara a presença de um campo sigma, um P e um de carboneto $M_{23}C_6$ entre as temperaturas de 600 e 1000 °C. A partir destas observações optou-se por explorar as temperaturas de 650 °C e 950 °C, as quais haviam também sido selecionadas em um outro estudo para a liga Inconel 625.

Tabela 8 - Dados dos Tratamentos térmicos

Tratamentos	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	650	10
2		50
3		100
4		200
Tratamentos	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	950	10
2		50
3		100
4		200

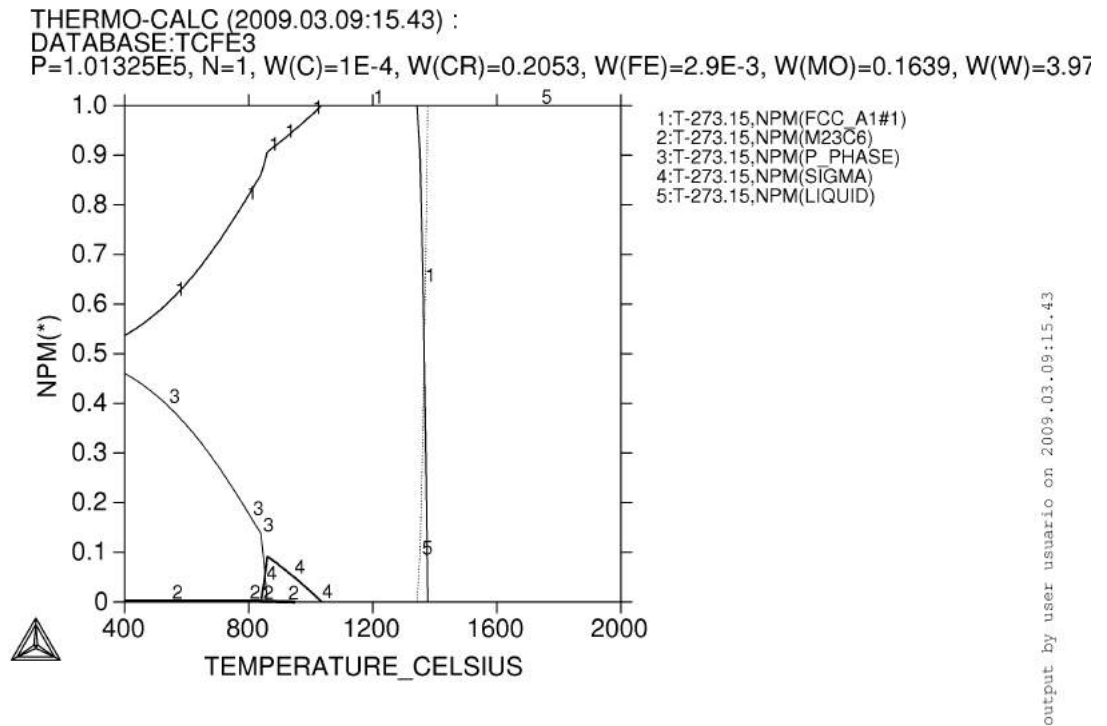


Figura 23 - THERMO - CALC realizado a partir da composição da liga INCONEL 686.

Com o termino dos tratamentos térmicos as amostras foram novamente marcadas e cortadas para a caracterização microestrutural (MEV, microscopia ótica) e microdureza, difração de raios-X, ensaios de corrosão por imersão e microscopia eletrônica de transmissão e varredura, Figura 24.

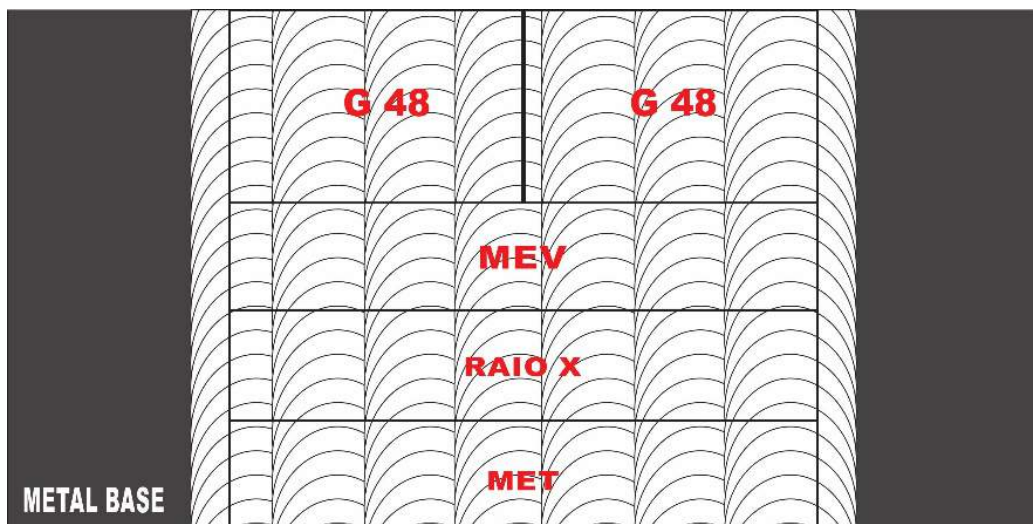


Figura 24 - Cortes para as diversas análises

4.8 Caracterização microestrutural.

4.8.1 Preparação de amostras

As amostras foram preparadas para análises macrográficas, onde foram determinadas as características geométricas e diluição das soldagens. Nesta etapa as amostras foram lixadas utilizando uma lixadeira rotativa em lixas com granulometria de 80, 120, 220, 320, 400, 600, 1200 *mesh*. Após o lixamento foi realizado um polimento mecânico com pastas de diamante de granulometria de 3 μm e 1 μm . Este procedimento de preparação macrográfica foi realizado de forma similar para as análises metalográficas.

Devido a soldagem ser dissimilar, o ataque químico para as análises metalográficas foi realizado em duas etapas. Primeiro foi feito um ataque com nital 2% (98% de álcool e 2% ácido nítrico), necessário para revelar a estrutura do aço ASTM A36. O segundo ataque realizado foi um ataque eletrolítico com ácido crômico (H_2CrO_4) 10% em água deionizada, aplicando uma tensão de 2 V.

4.8.2 Difração de raios-X

As difrações de raios-X foram realizadas nos precipitados presentes na matriz de níquel. Para a extração dos precipitados, o metal de solda (liga Inconel 686) foi separado do metal de base (aço C-Mn, ASTM A36) e lixado para garantir que o metal de base seja completamente removido. As amostras com apenas liga de níquel foram submetidas a uma extração eletroquímica, no qual a matriz de níquel foi dissolvida em um eletrólito de álcool e ácido clorídrico 10%, por meio de uma densidade de corrente de 0,1 A/cm^2 , conforme a norma ASTM E963-00 (ASTM STANDARD E963, 2010).

O difratômetro utilizado para a realização das difrações de raios-X foi o modelo Phillips X'Pert e a aquisição de dados foi realizada pelos softwares X'Pert Graphics and identify, X'Pert Organizer e X'Pert Data Collector. Todos os gráficos foram construídos no intervalo de ângulo de 20° a 120° a um passo de $0,02^\circ$ a cada 3s.

A identificação das fases referentes aos picos apresentados nos difratogramas foram feitas por meio do software X'Pert High Score Plus utilizando banco de dados ICDD (International Center for Diffraction Data).

4.8.3 Microscopia

As primeiras caracterizações foram realizadas por microscopia ótica, no microscópio ótico CARL ZEISS Axio Observer do laboratório de soldagem na universidade federal do

Ceará e por microscopia eletrônica de varredura, no MEV Phillips XL30 e no FEI Quanta-FEG 250, da central analítica da Universidade Federal do Ceará. Posteriormente foram realizadas imagens e difrações de raios-X por microscopia eletrônica de transmissão, no microscópio CM20 Philips, pertencente a Universidade Livre de Bruxelas (ULB).

Foram realizadas análises química por EDS (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia) nos microscópios eletrônicos utilizados neste projeto. Onde foram realizadas quantificações e mapeamentos em diversas amostras.

As amostras analisadas no MEV foram preparadas de forma convencional, como descrito na seção 4.8.1. Porém, as amostras de transmissão apresentaram uma preparação diferente. O metal de solda novamente foi separado do metal de base (aço C-Mn) e posteriormente foram cortadas laminas de metal, que foram lixadas a uma espessura de 100 μm . Após preparação das laminas de metal foram cortados discos de 3 mm, no equipamento Isomet 1000 da Buehler, que foram novamente lixados a uma espessura de 60 μm .

Todos os discos foram submetidos a um polimento eletrolítico, para obtenção de amostras finas, em solução alcoólica de ácido perclórico (10 % de etanol + 90 % ml HClO_4) a 30 V e -20°C .

4.8.4 Ensaio de corrosão seguindo a norma ASTM G48.

Após as amostras serem soldadas e tratadas estas foram usinadas com o objetivo de extrair todo o metal de base, restando assim somente a liga 686. Esta foi usinada em dimensões de 20x10 mm. Quando usinadas nas dimensões necessárias estas foram submetidas ao lixamento onde estas foram lixadas nas granulometrias de 80, 100 e 120, possibilitando um acabamento superficial adequando.

O ensaio, para cada amostra, foi realizado em 600 ml de solução aquosa com 68,72 g de cloreto férrico hexaidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e 16 ml de ácido clorídrico concertado (HCl 36,5-38,0 %) (ASTM G48, 2009). Cada amostra foi imersa na solução e a temperatura do meio foi realizada pelo equipamento de ultratermostático microprocessado com circulador.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas soldagens de revestimento e envelhecimento térmico, bem como a sua caracterização por meio das análises de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microanálise por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), difração de elétrons (SAED) e ensaios de corrosão por imersão.

5.1 Soldagens de cordão isolado

Os parâmetros escolhidos nas soldagens preliminares, baseados no extenso trabalho de soldagem realizado no trabalho SILVA,2010, foram soldados em cordões isolados, com o objetivo de avaliar a geometria deste cordão e a sua diluição. A secção transversal do cordão está apresentada na Figura 25 e os valores de largura, penetração, reforço e diluição, foram calculados utilizando o software de análise de imagem ImageJ, estão apresentados na Tabela 9.



Figura 25 – Amostra de cordão isolado

Tabela 9 – Características geométricas do cordão

Largura	16,57 mm
Reforço	3,49 mm
Penetração	0,64 mm
Diluição	13,4 %

5.2 Soldagens de revestimento

As chapas soldadas apresentaram um bom aspecto visual, não apresentando mordeduras, trincas ou falta de alimentação durante a soldagem de revestimento, conforme mostrado na Figura 26. A partir da condição de cordão isolado foram produzidos os

revestimentos pela deposição de vários cordões dispostos lado a lado com superposição de 50%.

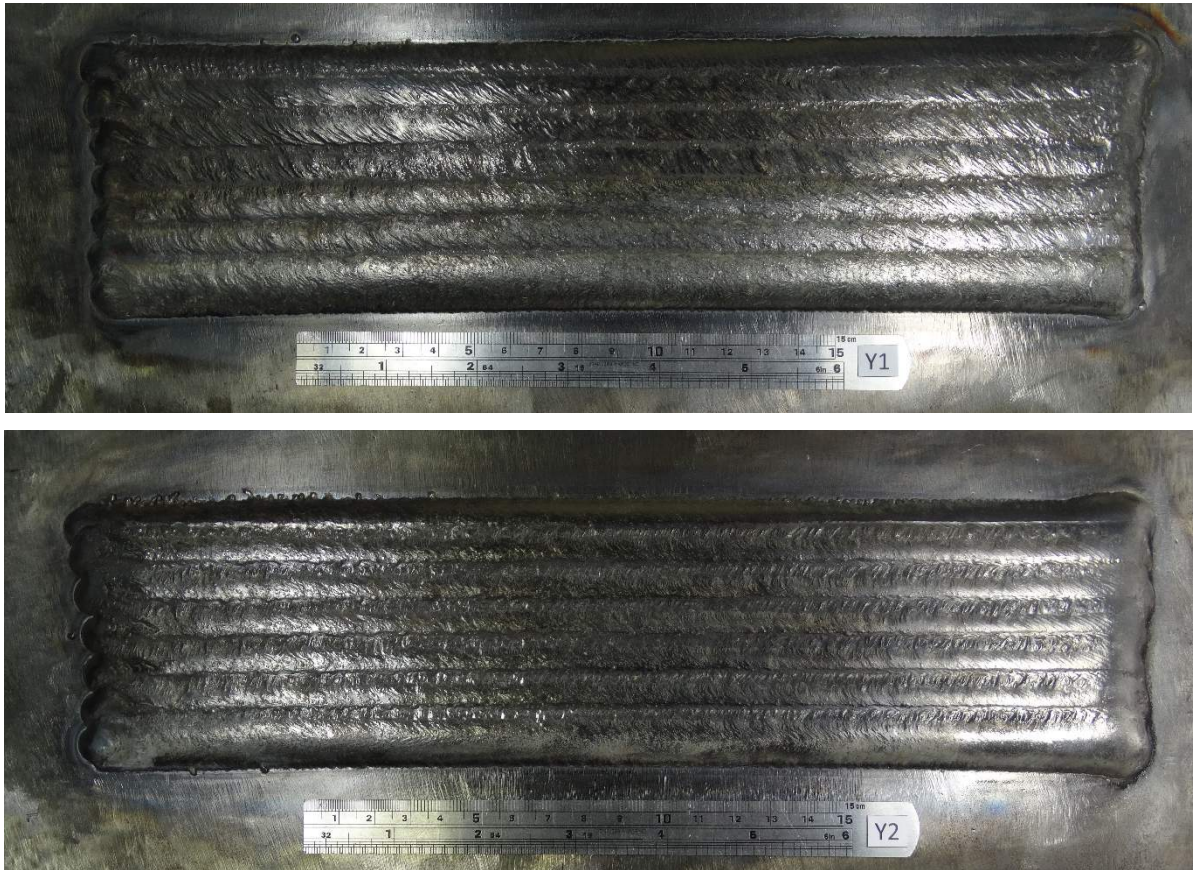


Figura 26 - Revestimentos soldados

As chapas soldadas apresentaram uma pequena distorção no centro da chapa (Figura 27). Essas distorções são normais devido as energias empregadas. A distorção é um mecanismo de alívio de tensão do material, inerente ao processo de soldagem.

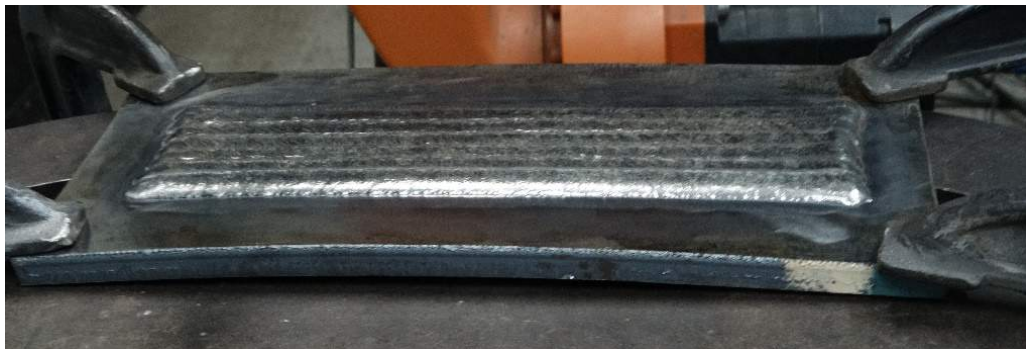


Figura 27 - Distorção decorrente do processo de soldagem

Após a soldagem, uma amostra foi cortada de cada chapa, onde o aspecto da seção transversal da solda foi avaliado e a diluição global do revestimento foi calculada. Os cordões apresentaram uma largura média de 18 mm e a diluição do revestimento foi de 13,17 %. A amostra analisada esta apresentada na Figura 28.

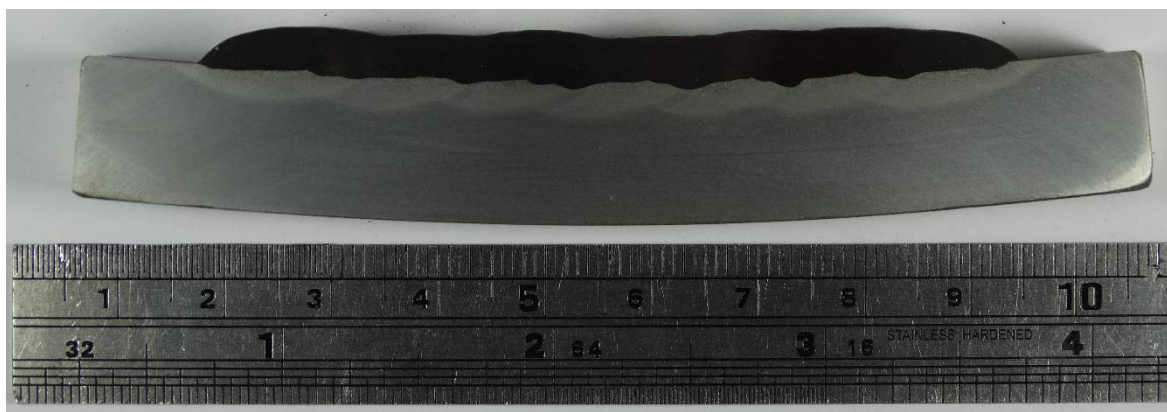


Figura 28 – Macrografia da seção transversal do revestimento dissimilar entre a liga de níquel AWS ERNiCrMo-14 (INCONEL 686) e o aço baixo carbono

5.3 Microestrutura como soldada.

Este trabalho não apresentou um foco na estrutura como soldada, porque sua microestrutura já foi amplamente estudada em outros trabalhos realizados no laboratório de Soldagem da UFC (SILVA, 2010) (AGUIAR, 2010).

Os precipitados encontrados na amostra como soldada apresentavam diversas morfologias. Na Figura 29 observam-se precipitados com morfologia disforme, arredondada e raramente observa-se estes precipitados na região dendrítica.

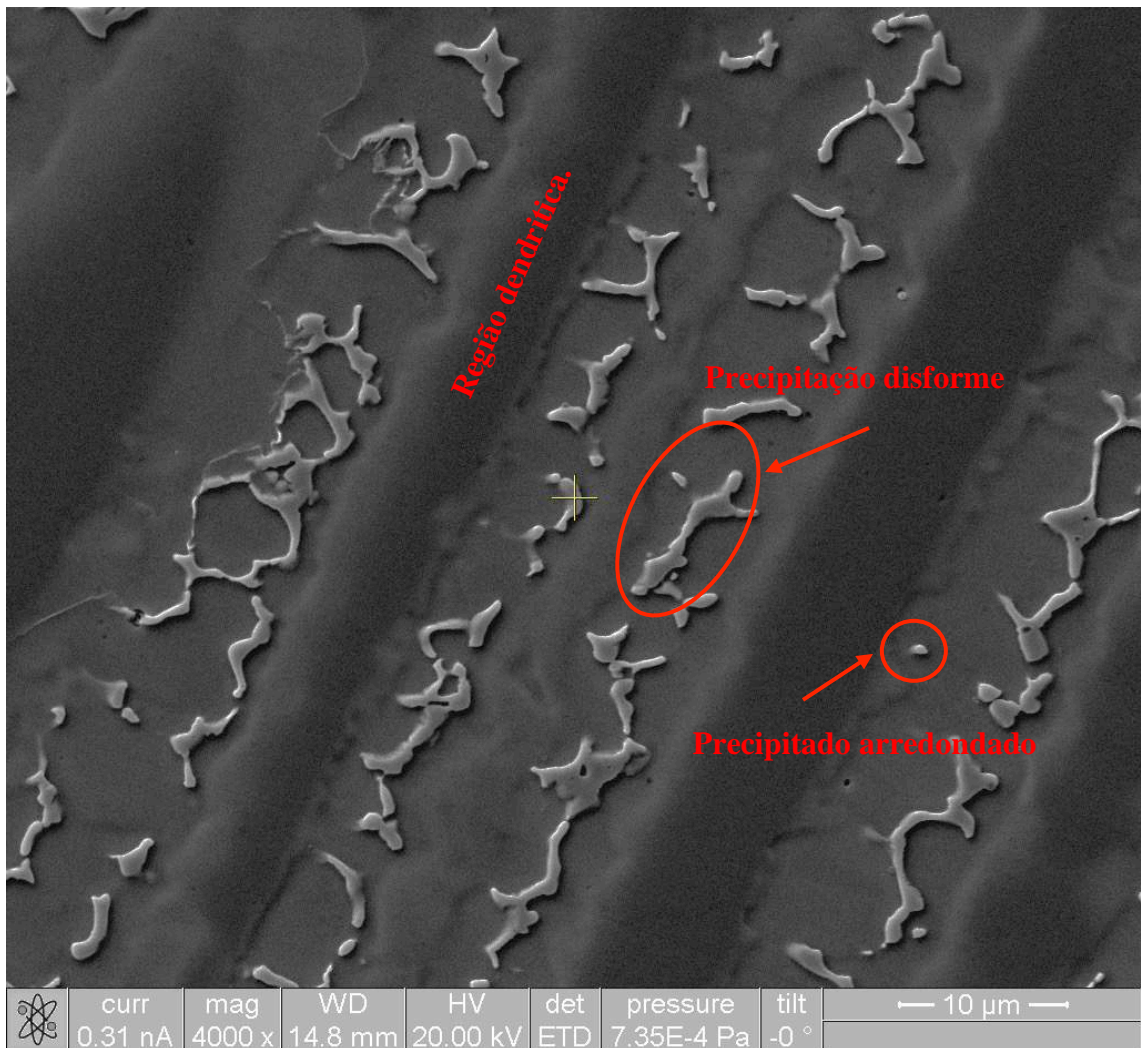


Figura 29 - Imagem de MEV operando em modo SE da amostra como soldada.

Nos trabalhos citados foram encontradas fases alongadas e precipitadas nos contornos de grão. Na Figura 30 é possível observar os precipitados encontrados na região interdendrítica da liga INCONEL 686, precipitados também presentes nas amostras tratadas e analisadas nas seções posteriores. A partir deste mapeamento é possível notar um intenso acúmulo de molibdênio nos precipitados encontrados.

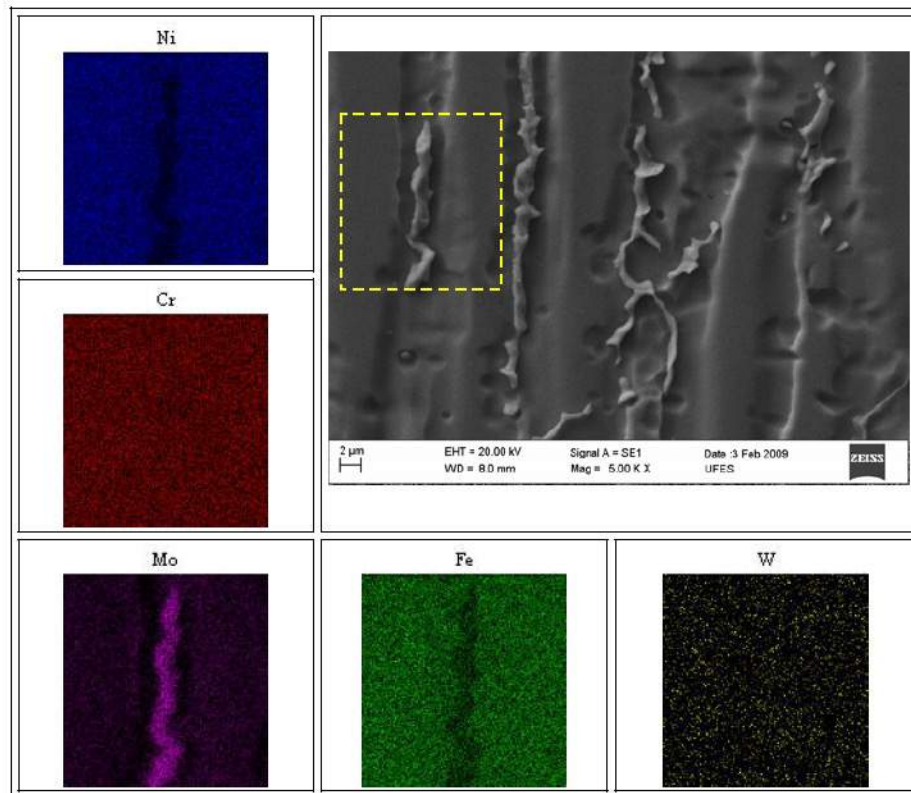


Figura 30 - Mapeamento químico de um precipitado na região Interdendrítica (SILVA, 2010).

Foram realizadas análises de MET e difração de elétrons nos precipitados encontrados e observou-se a formação de fase P, μ e σ . Porém, é possível observar uma quantidade muito menor de fase σ , onde esta foi encontrada apenas em regiões de microquímica distintas (SILVA, 2010).

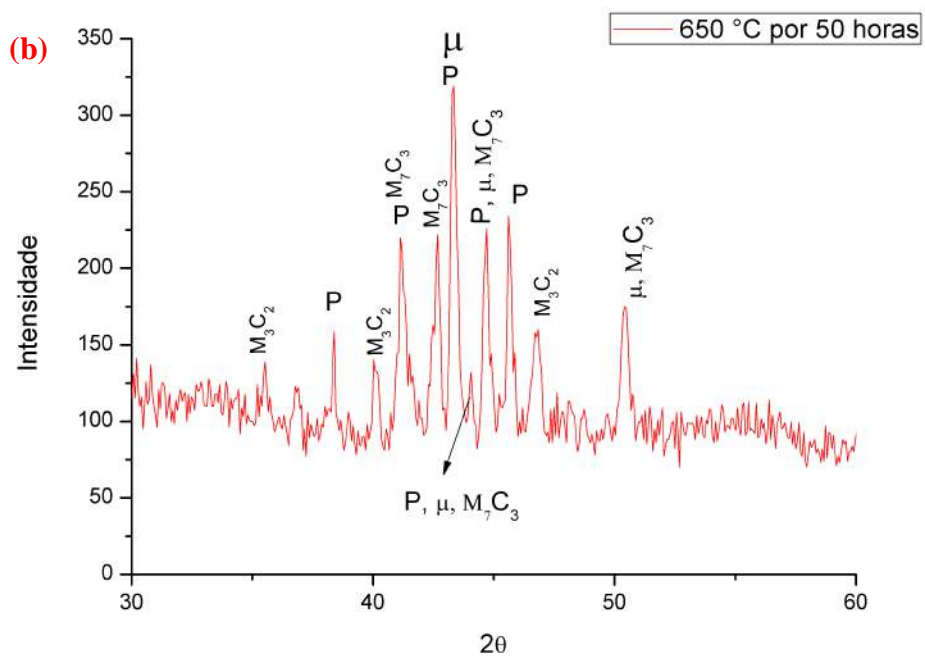
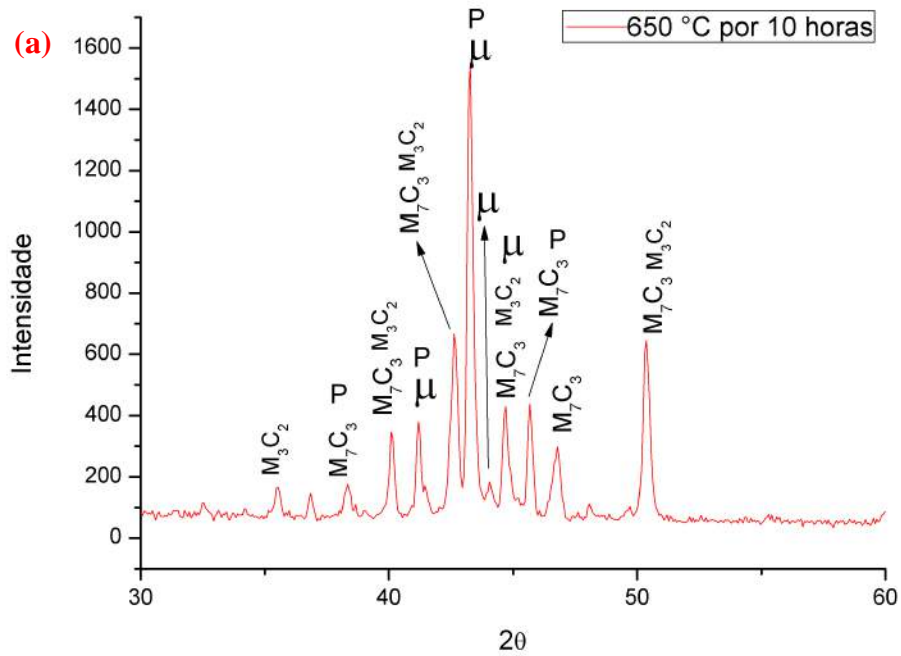
5.4 Tratamentos à 650 °C

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados referentes as análises tratadas a 650 °C por 10, 50, 100 e 200 horas.

5.4.1 Difração de raios-X

As difrações de raios-X foram realizadas nos pós extraídos da matriz de níquel, de acordo com o método descrito na seção 4.8.2. Devido à complexidade e a quantidade de fases presentes nas amostras analisadas não foi possível realizar o refinamento utilizando o método Rietveld. Porém, a identificação foi realizada de forma satisfatória por meio do programa *X'Pert High Score Plus*[®] utilizando banco de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*), os quais serão confrontadas com os resultados de difração de elétrons da seção 5.3.3.

Na Figura 31 é possível observar as fases identificadas por raios X na figura de 650 °C por 10 horas e a semelhança entre todos os espectros.



alguns tratamentos. Os carbonetos formados nestes tratamentos são comumente encontrados nas ligas de níquel (SIMS, 1987) (DURRAND-CHARRE, 1997), porque o carbono que os constitui apresenta um importante papel no mecanismo de endurecimento por solução sólida da liga, mas em grandes quantidades pode prejudicar as propriedades mecânicas e de resistência a corrosão da liga por favorecer a precipitação dos carbonetos.

Estes resultados concordam em parte com as análises de Thermo-Calc observando que a 650 °C existe a presença de fase P e Cr₂₃C₆ e nas análises de raios x ocorreu a formação de fase P e de outros carbonetos. O Thermo-Calc foi realizado na composição da liga original e a soldagem modifica a composição da liga devido a diluição, fazendo com que pequenas diferenças sejam esperadas e os carbonetos encontrados são carbonetos que com as devidas energias e com tempo suficiente podem se transformar nos carbonetos encontrados no Thermo-Calc.

De fato, para a temperatura de 650°C com tempos de tratamento tão longos quanto 200 h, houve a formação dos carbonetos Cr₂₃C₆, de acordo com a identificação nos espectros de raios-X. Isto corrobora com os resultados de simulação termodinâmica. Contudo, para tempos de tratamento mais curtos houve a formação de outros tipos de carbonetos, tais como o Cr₇C₃ e Cr₃C₂. Pelos resultados de difração de raios-X pôde-se constatar uma evolução da precipitação de carbonetos, cuja formação do carboneto Cr₂₃C₆ ocorre possivelmente a partir da transformação do carboneto metaestável Cr₇C₃, de acordo com a equação 3. Já o carboneto Cr₃C₂, mostrou-se presente em todas as análises indicando uma certa estabilidade para a temperatura de ensaio e faixa de tempo investigada.



5.4.2 Análise de MEV

As amostras soldadas e envelhecidas a 650 °C tiveram sua microestrutura inicialmente analisada via microscopia eletrônica de varredura onde estas apresentaram uma morfologia bastante homogênea por todo o metal de solda, com exceção de uma pequena área na interface metal de solda e metal de base. A Figura 32 apresenta uma micrografia obtida por MEV operando em modo SE, detalhando a transição da microestrutura ao longo da interface.

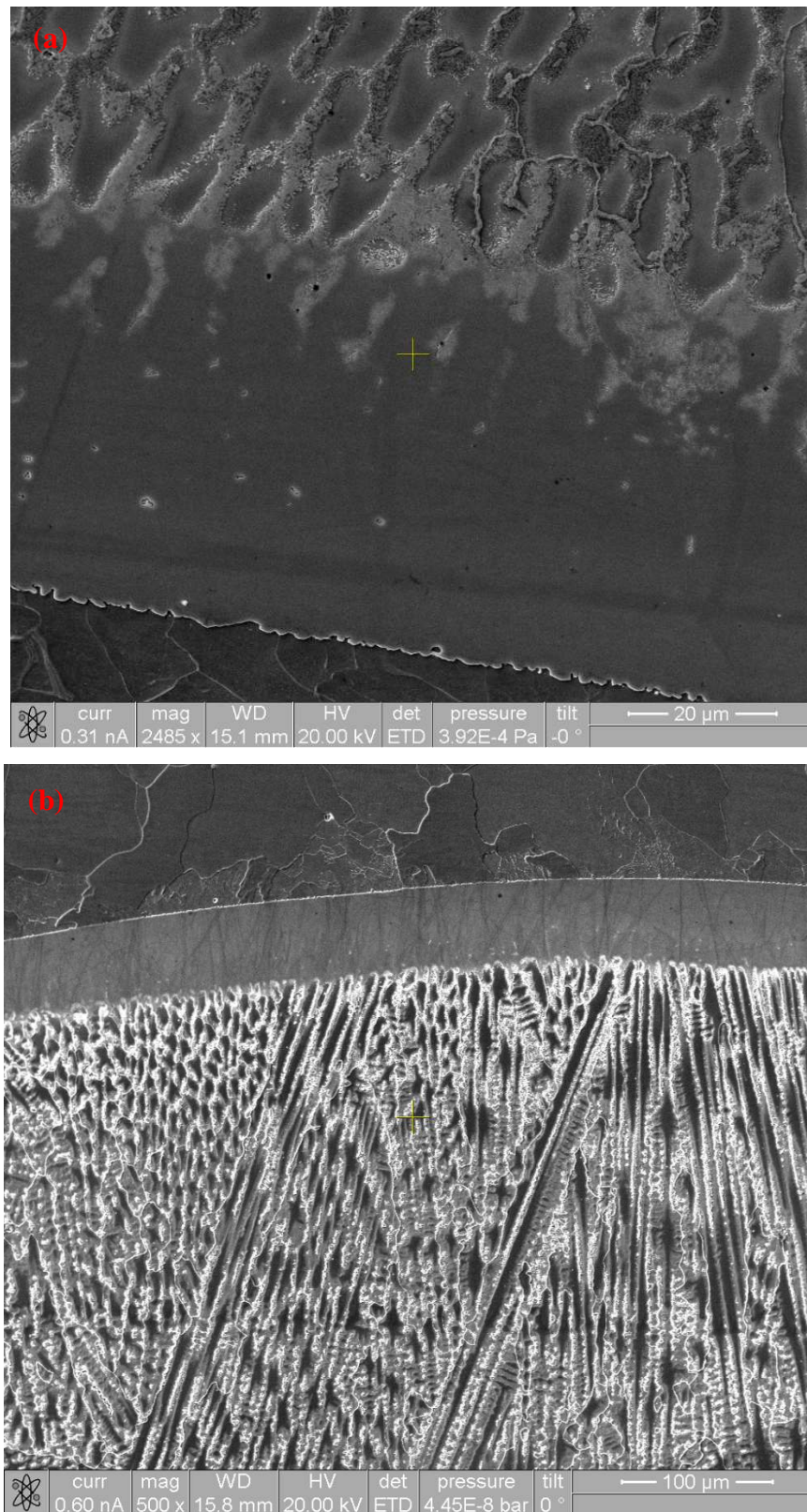


Figura 32 - Transição metal de base - metal de solda na amostra tratada a 650 °C por 200 horas (a) e 50 horas (b).

Esta diferença é decorrente do crescimento planar ocorrido nos primeiros estágios de solidificação. A região de transição entre o metal de base e o metal de solda apresenta uma estrutura lisa sem a presença de precipitados ou com uma quantidade bastante reduzida quando comparada ao restante da estrutura. Esta região representa uma zona de transição entre o metal de base e a zona fundida. Também foi observada e estudada com mais detalhes no trabalho SILVA, 2010.

Em todas as amostras, observam-se longas fases que precipitaram nos contornos de grão ou seguindo as dendritas. A Figura 33 apresenta uma micrografia foi obtida por MEV operando em modo SE na região central do cordão de solda, mostrando uma espécie de filme de precipitados alinhados nos contornos de grão. Também é possível observar a diferença de contraste entre as dendritas (região escura da Figura 33) e as regiões interdendríticas (região cinza clara da Figura 33). Estes precipitados estão presentes em todas as regiões da solda, com exceção da zona de transição apresentada na Figura 32. Estas cadeias longas de precipitados podem ser muito prejudiciais às propriedades mecânicas da solda, porque estas são fases frágeis e sua morfologia orientada pode favorecer a propagação de trincas (MALTIN; GALLOWAY; MWEEMBA, 2014).

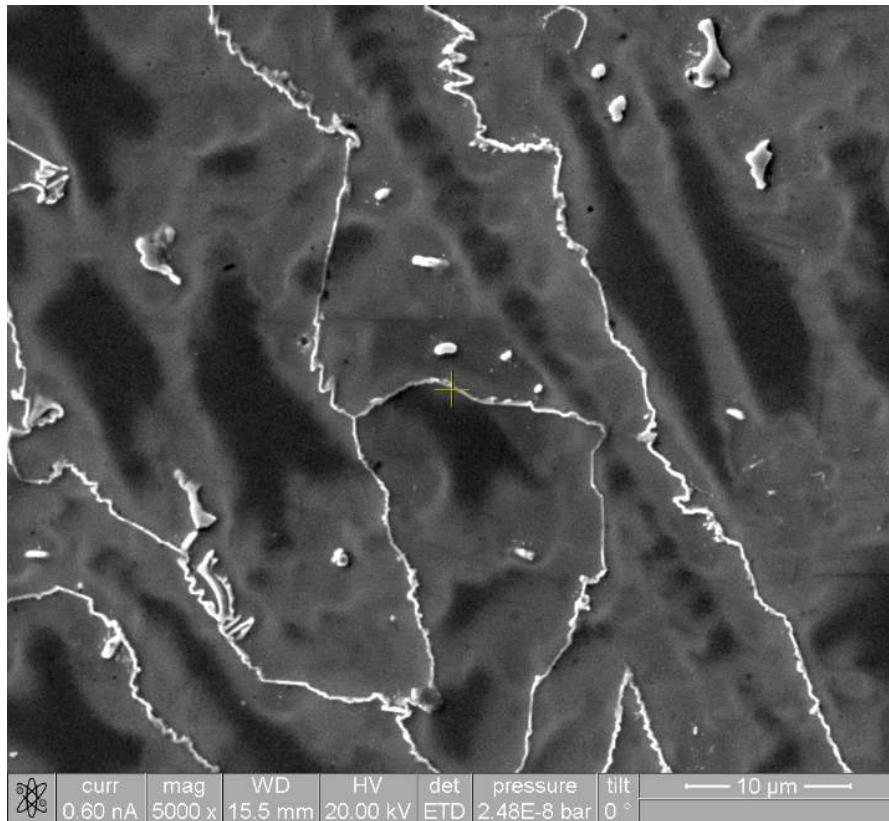


Figura 33 - Exemplo de fases alongada presentes nas amostras tratadas a 650 °C. Amostra tratada por 10 horas.

No metal de solda, estão presentes precipitados grandes e de morfologia disforme, com uma grande quantidade de precipitados finos e agulhados em torno do mesmo. A Figura 34 apresenta uma micrografia dos precipitados obtida por MEV operando em modo SE. É possível observar que os precipitados menores apresentam uma estrutura agulhada ou esférica, já os precipitados maiores não apresentam uma morfologia definida, adquirida por uma solidificação tardia na qual foi assumida a forma ocupada pelo líquido interdendrítico. A morfologia deve ser sempre observada com cuidado pois esta depende da forma em que o precipitado foi cortado.

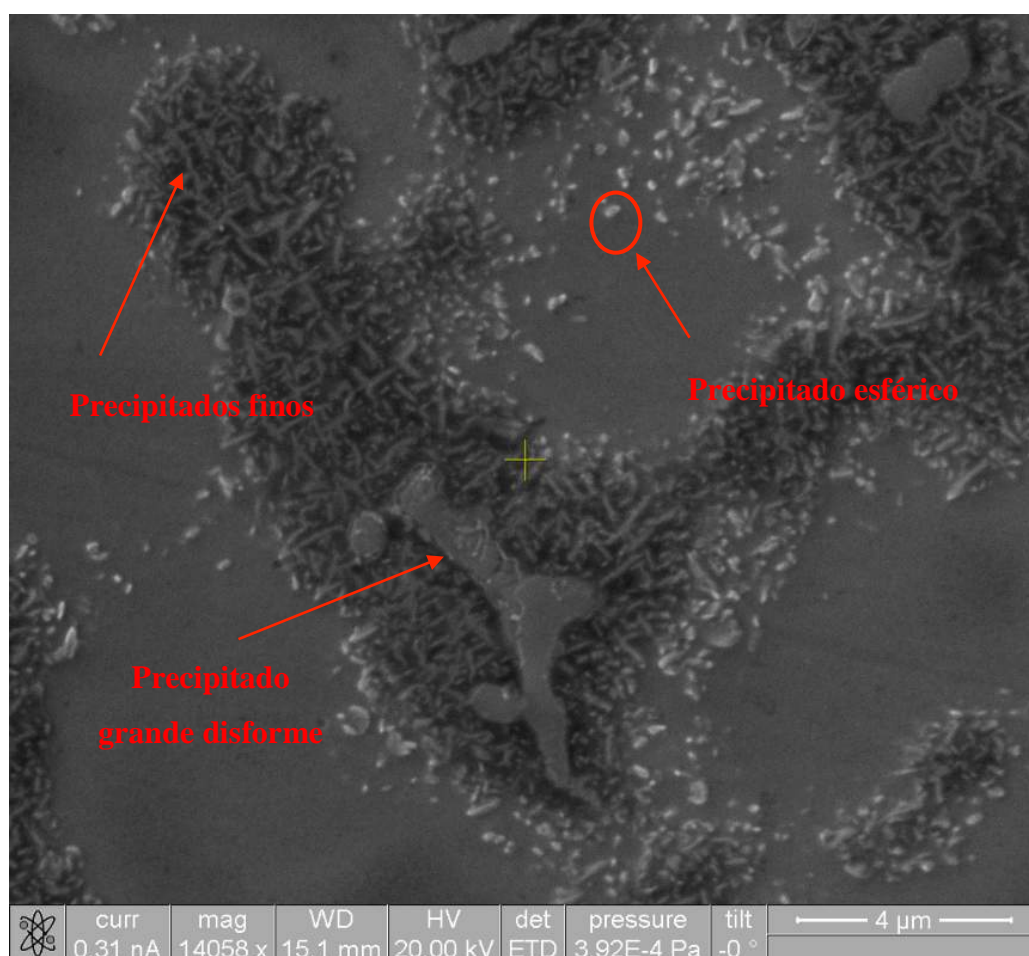


Figura 34 - Precipitados grandes com precipitados menores à volta na amostra tratada a 650 °C por 200 horas.

Este aspecto foi encontrado nas amostras tratadas a 650 °C por 50, 100 e 200 horas, variando apenas na quantidade de precipitados finos em torno dos maiores. Esta análise foi realizada de forma empírica porque a quantificação não foi possível devido a semelhança entre os tons de cores dos precipitados finos, precipitados disformes e a matriz. Para a amostra de 10 horas não foi observado a presença de precipitados finos em torno dos maiores.

A Figura 35 foi realizada no centro dos cordões de solda e estas estruturas se repetem por todo o metal de solda. Na Figura 35, é possível observar de forma qualitativa o aumento da quantidade de precipitados finos em torno dos precipitados maiores. Observa-se que ocorre primeiro a precipitação dos precipitados disformes durante a solidificação e posteriormente a precipitação e crescimento de novos precipitado nos contornos de grão. Após a precipitação no contorno de grão ocorre o crescimento destes precipitados nos contornos e a precipitação e crescimento dos precipitados menores preferencialmente no volume intercelular e interdendrítico. Isto ocorre por que o molibdênio formador destas fases apresenta um

coeficiente de partição $k < 1$, fazendo com que este elemento não seja incorporado pelo sólido durante a solidificação (OGBORN; OLSON; AL., 1995) (DUPONT, 1996) (BANOVIC, 2002).

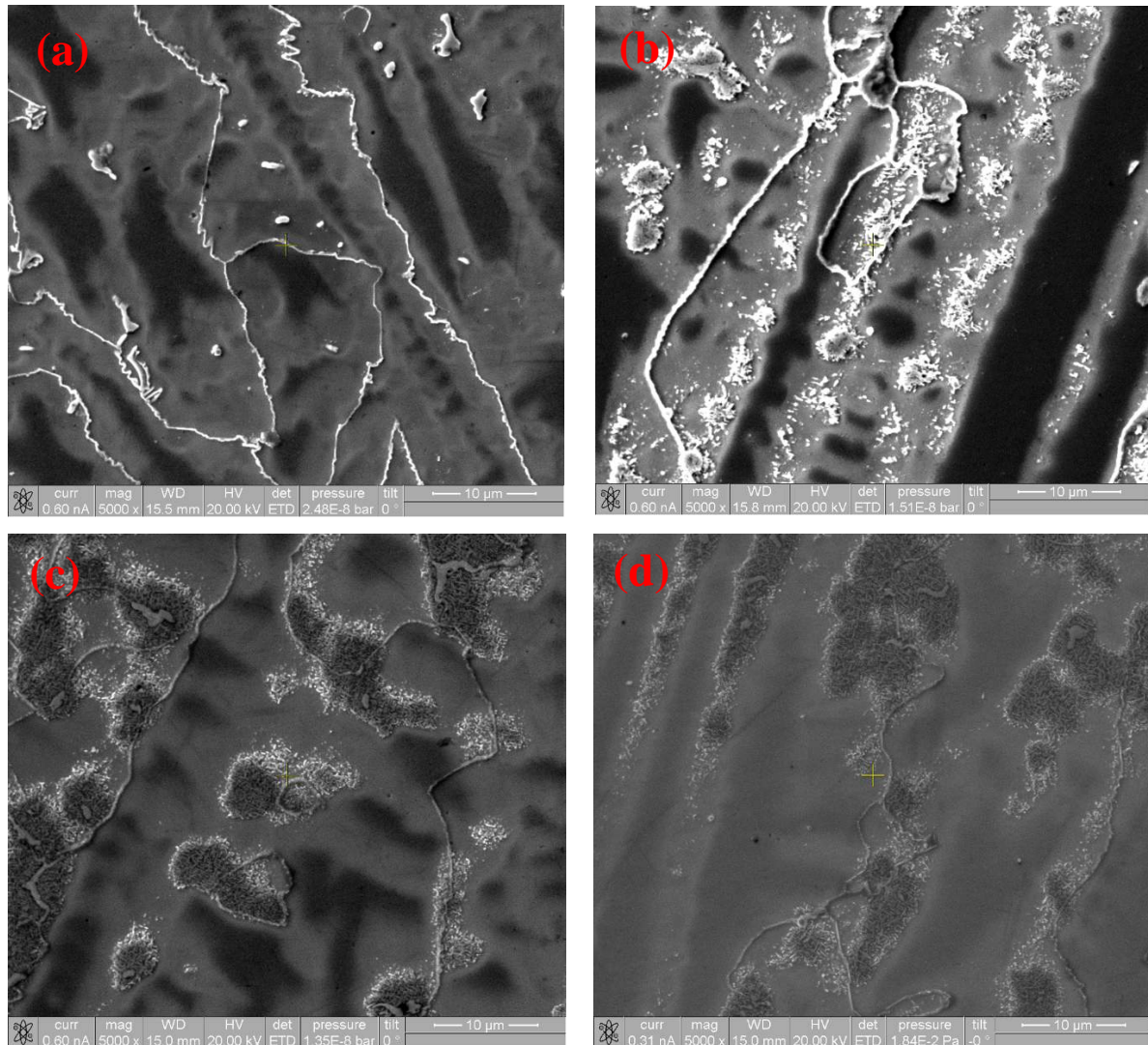


Figura 35 - Evolução dos precipitados finos com o aumento do tempo de envelhecimento – (a): 10 horas, (b): 50 horas, (c): 100 horas, (d) 200 horas

Na Figura 36 está representado o mapeamento realizado na precipitação da amostra tratada por 200 horas. Na imagem é possível observar que nos precipitados existe uma maior concentração de molibdênio mas em relação ao cromo não é possível observar grandes diferenças em relação a matriz, com exceção de pequenas áreas escuras que provavelmente foi causada por efeitos de sombra devido a posição do EDS. Esta imagem apresenta uma morfologia diferente das imagens anteriores devido ao ataque químico. Observa-se que na

região de precipitação o ataque químico causou pequenas crateras que causaram a diferença de morfologia.

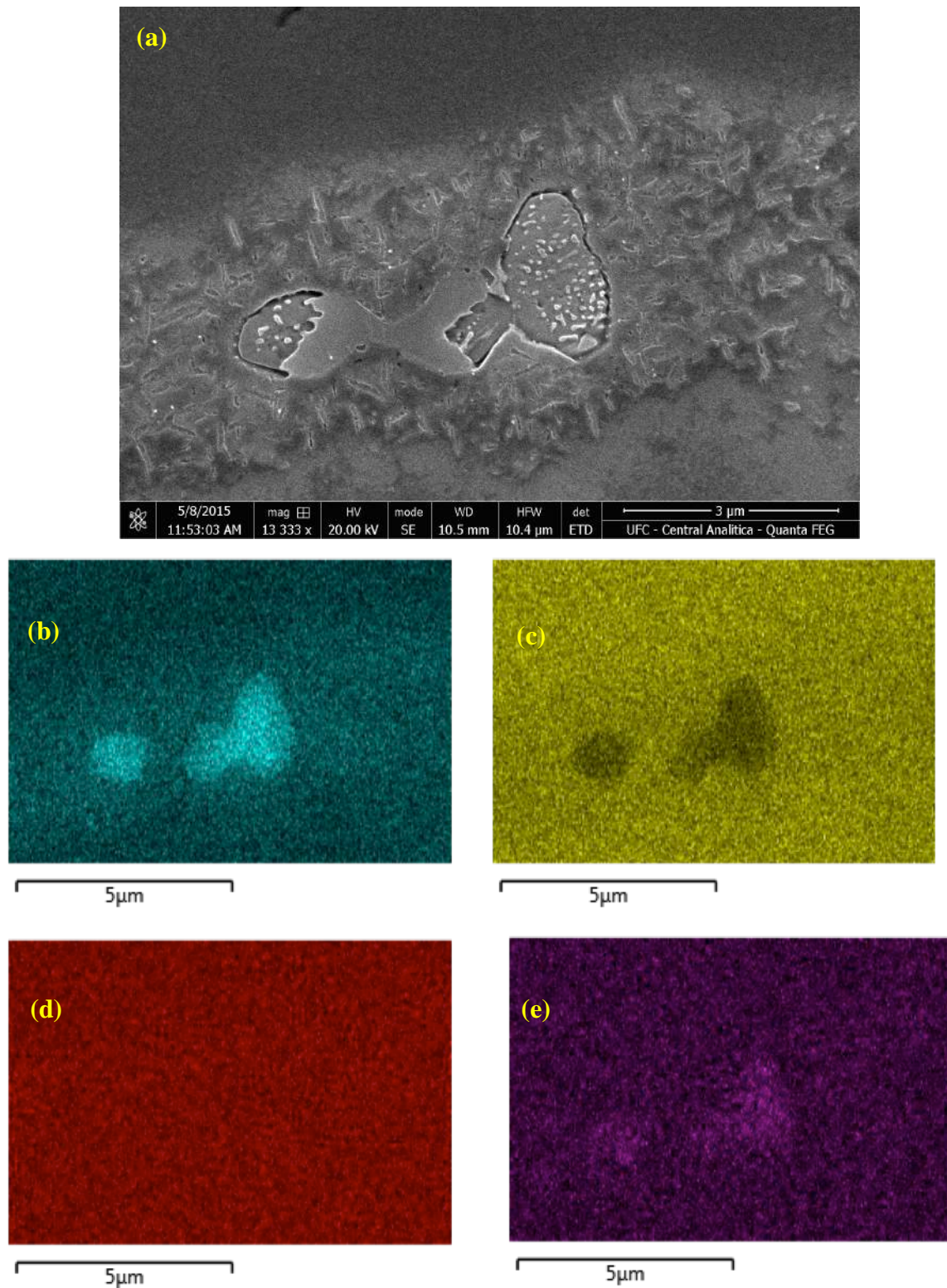


Figura 36 – Mapeamento químico, obtido por análise EDS, da precipitação na amostra tratada a 650°C e 200 horas – (a) Imagem de MEV operando em modo SE; (b) Mo; (c) Ni; (d) Cr; (e) W.

Também foi observado a presença de precipitados ricos em titânio em torno inclusões de óxidos de magnésio e alumínio. Na Figura 37 é possível observar que existe um núcleo de oxido de magnésio e alumínio. Este núcleo de oxido fornece uma interface favorável ao crescimento do precipitado rico em titânio. Não foi possível observar o elemento ligado ao titânio mas provavelmente este deve estar ligado ao nitrogênio ou ao carbono, resultado semelhantes foram encontrados em SILVA, 2010.

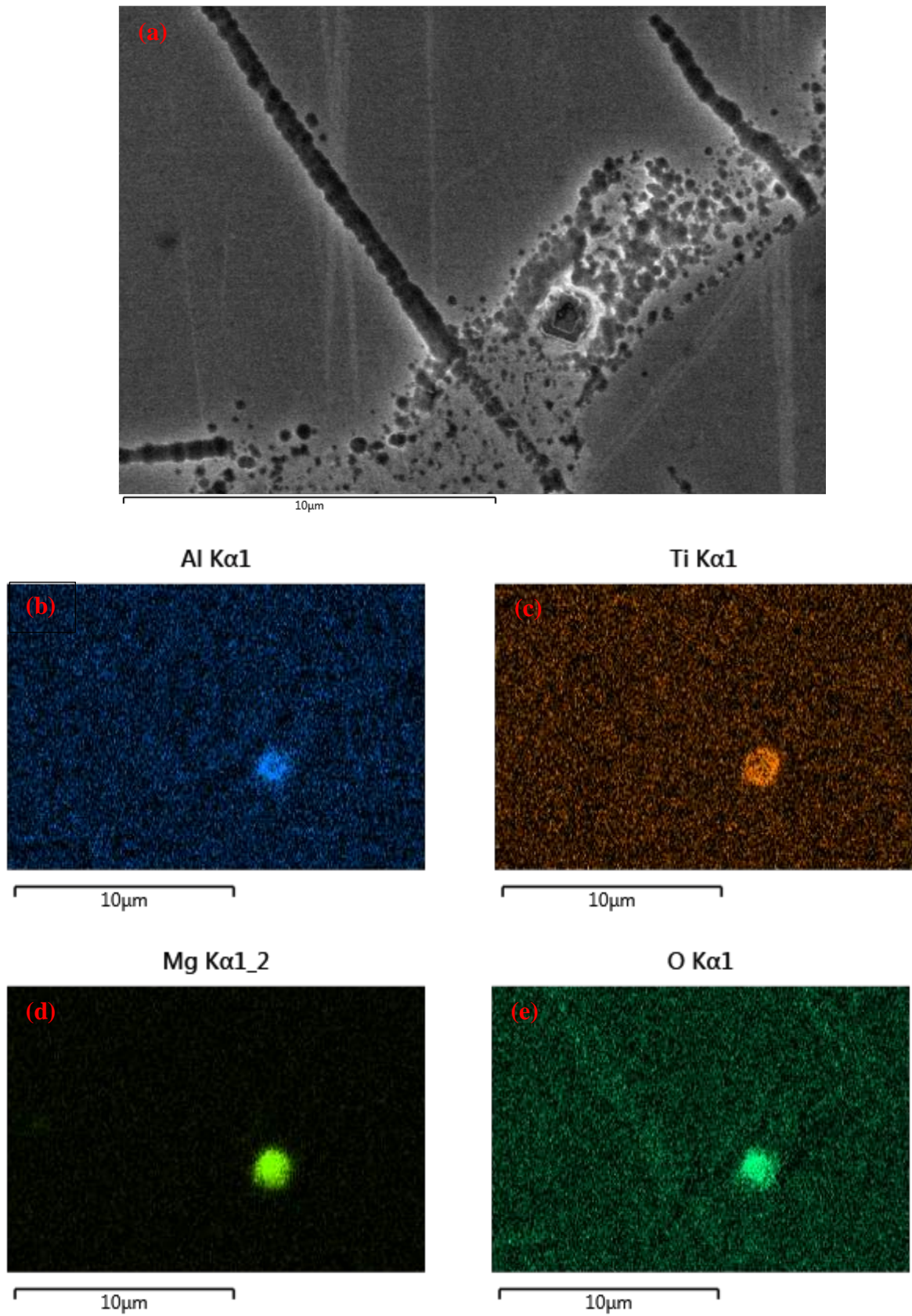


Figura 37 - Mapeamento químico, obtido por mapeamento EDS, do precipitado rico em titânio da amostra tratada a 650 °C e 200 horas – (a) Imagem de MEV operando em modo SE; (b) Al; (c) Ti; (d) Mg; (e) O.

Em um mapeamento de menor magnificação, realizado na amostra tratada por 10 horas, é possível observar que os precipitados de titânio, geralmente, estão associados a inclusões de magnésio. A **Figura 38** apresenta o mapeamento de titânio e é possível observar a presença de precipitados ricos em titânio ligados a precipitados ricos em magnésio e também é possível observar estes de forma isolada. Estes precipitados geralmente apresentam um ponto de fusão muito elevado e podem ser adicionados no processo de fabricação da liga e, conseqüentemente, serem adicionados na poça fundida durante a soldagem (**SILVA, 2010**).

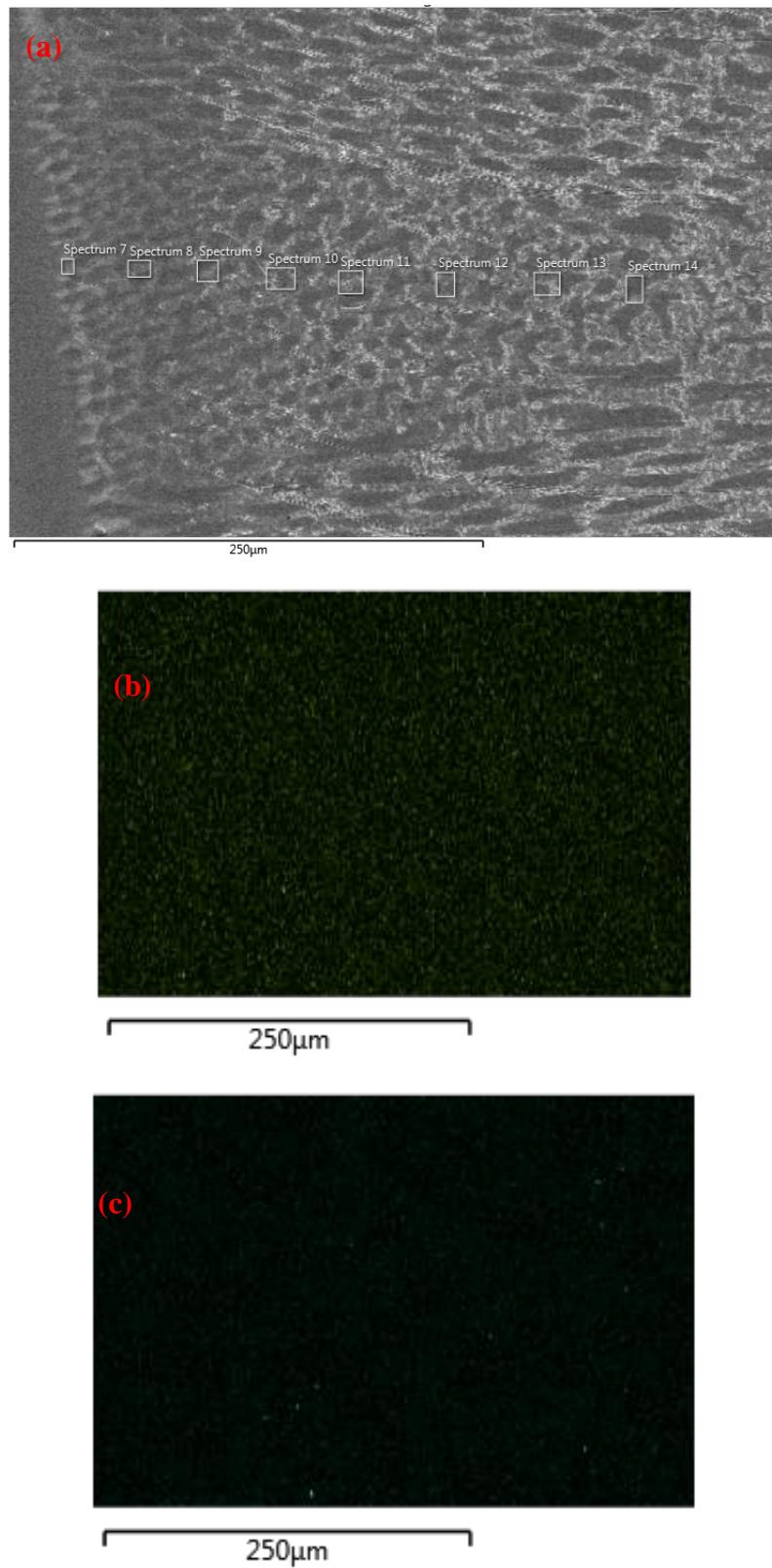


Figura 38 - Mapeamento químico, obtido por mapeamento EDS, do precipitado rico em titânio em uma grande região da amostra tratada a 650 °C e 200 horas – (a) Imagem de MEV operando em modo SE; (b) Ti; (c) Mg.

5.4.3 Análise de TEM

As análises de microscopia eletrônica de transmissão têm como principal objetivo identificar os precipitados observados nas análises de MEV, as quais mostraram haver uma evolução na precipitação, embora mudanças significativas nas morfologias dos precipitados não tenham sido observadas. Por este motivo, optou-se por analisar as duas condições extremas em termos de tempo de envelhecimento, ou seja, as condições de 10 e 200 horas.

Nas amostras tratadas por 10 horas observa-se os mesmos precipitados disformes observados em MEV em todos os tempos de tratamento. Foi realizado EDS e os precipitados disformes são compostos de molibdênio, cromo, níquel e tungstênio. Porém, nesta condição não ocorre a formação de precipitados finos em torno dos maiores.

Na imagem também é possível observar a presença de pequenos precipitados no interior dos precipitados maiores, como circulado na Figura 39, mas devido ao seu tamanho reduzido não foi possível realizar a identificação do mesmo.

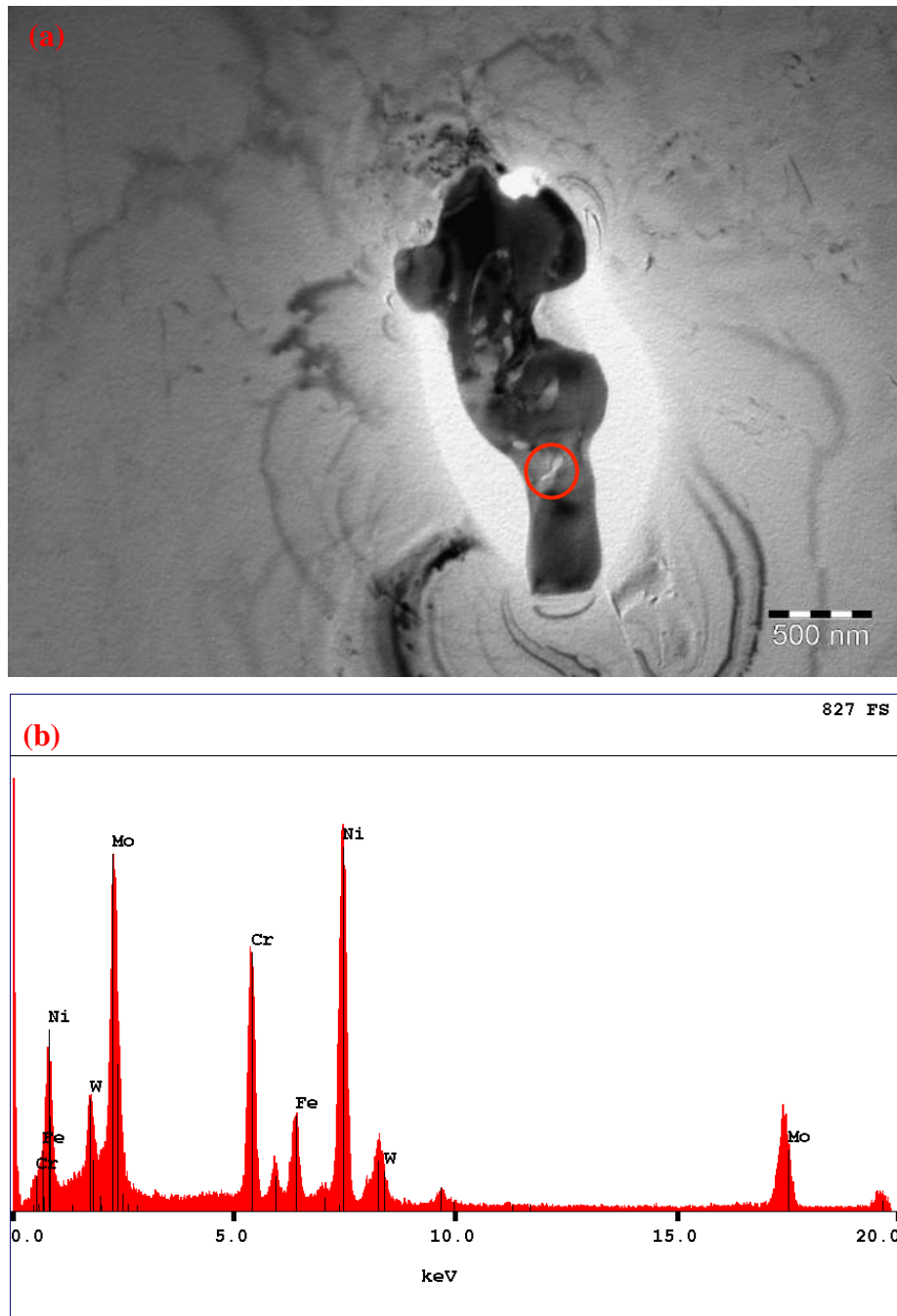


Figura 39 - Imagem obtida por MET operando em modo campo claro. (a) Exemplo de precipitado encontrado nas amostras tratadas a 650 °C e 10 horas; (b) EDS do precipitado.

Por meio das análises de microscopia eletrônica de transmissão, foi possível observar com maior detalhe os precipitados mais finos, presentes na amostra tratada por 200 horas. Na Figura 40 é possível observar os diversos precipitados finos de morfologia, geralmente, agulhada e o precipitado maior no meio destes precipitados.

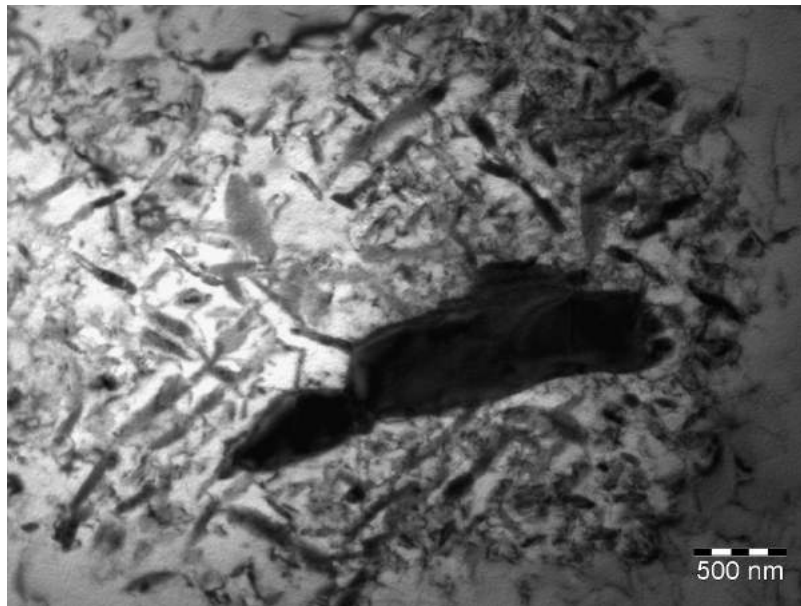


Figura 40 – Imagem de TEM operando em campo claro. Micrografia apresenta um exemplar de precipitado disforme e diversos precipitados na forma de agulha dispersos ao redor do precipitado disforme. Amostra envelhecida a 650°C por 200 horas.

A composição química dos precipitados menores foi obtida por meio do EDS. A Figura 41 apresenta a composição química dos precipitados menores, estes são compostos por níquel, cromo, molibdênio, tungstênio e ferro.

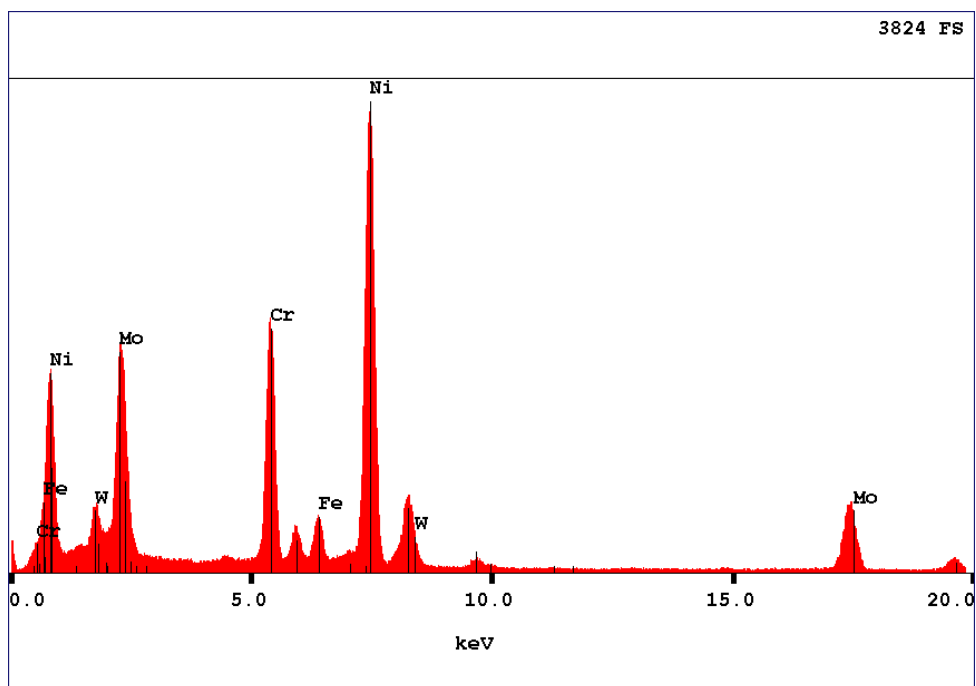


Figura 41 - EDS dos precipitados pequenos e alongados

O pico alto de níquel é decorrente da pera de interação, que adquire informação da matriz de níquel. A matriz de níquel, representada na Figura 42, apresenta um espectro de EDS com um grande pico de níquel e picos menores de cromo, molibdênio e tungstênio, quando comparados com os picos do precipitado.

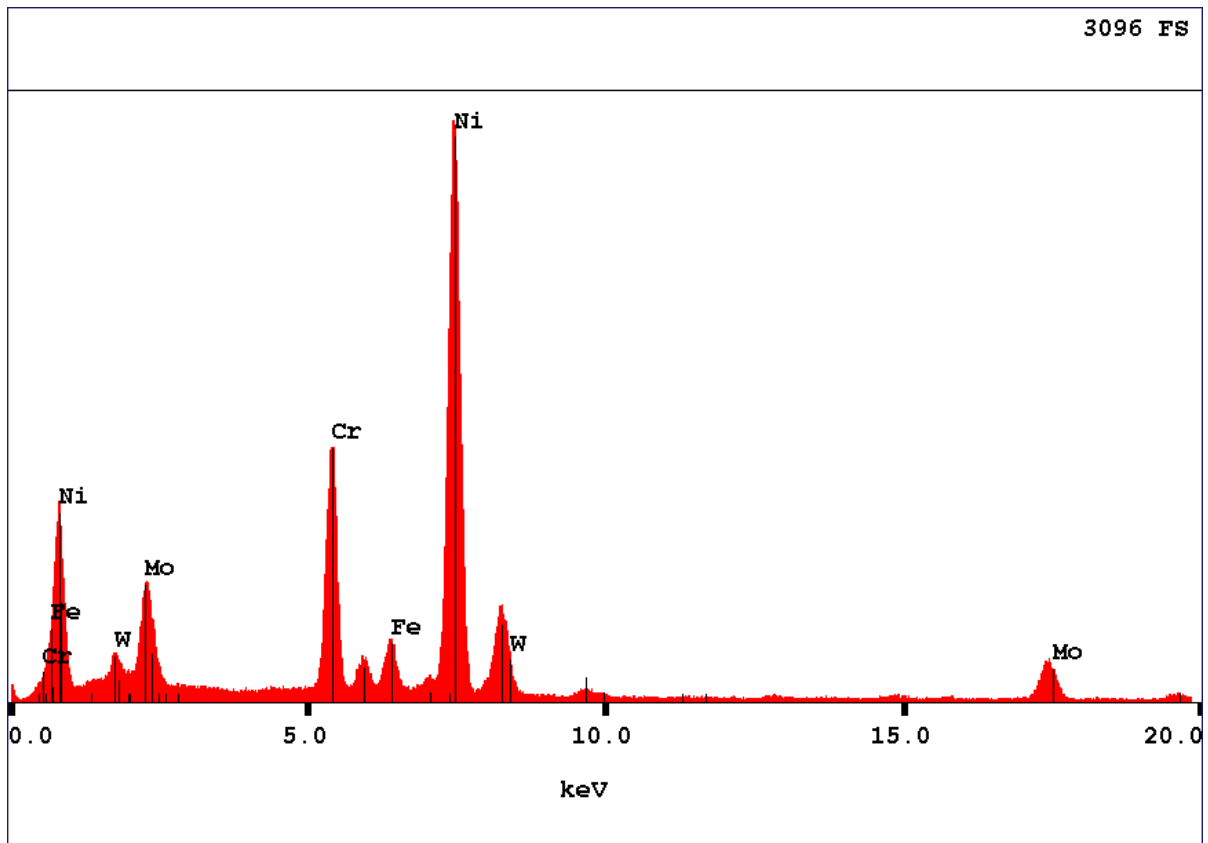


Figura 42 – Exemplo de EDS da Matriz da Liga INCONEL 686 tratada a 650 °C por 200 horas

A pera de interação é algo praticamente inevitável nas análises de microscopia eletrônica, decorrente da interação elétron matéria, como mostrado na Figura 43. O sinal de EDS é obtido na parte inferior da pera e devido ao pequeno tamanho dos precipitados torna-se inevitável que a análise não apresente influência da matriz.

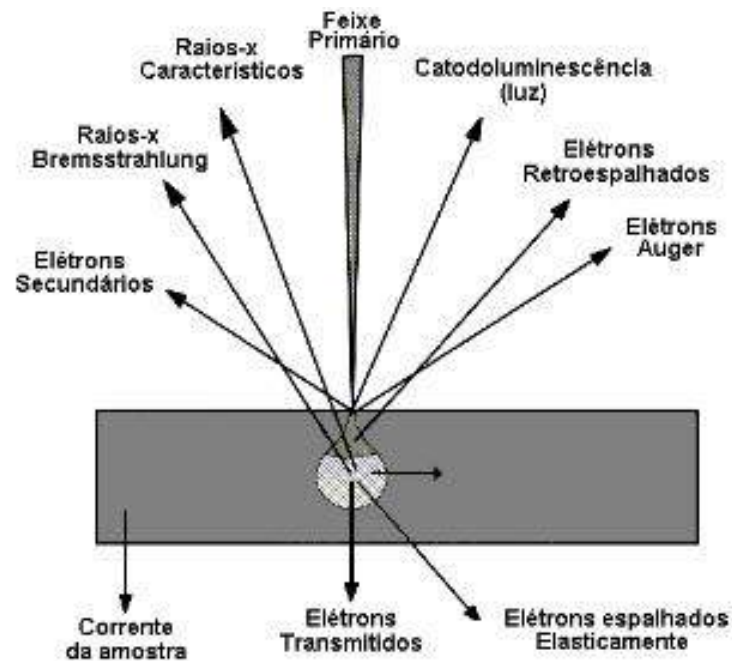


Figura 43 - Pera de interação decorrente das diversas interações elétron matéria (MALISKA).

Nos precipitados maiores foi possível realizar uma análise de EDS sem maiores influências da matriz. Todos os precipitados grandes apresentaram uma composição química similar, apresentando cromo, níquel, molibdênio e tungstênio em sua composição química (Figura 44).

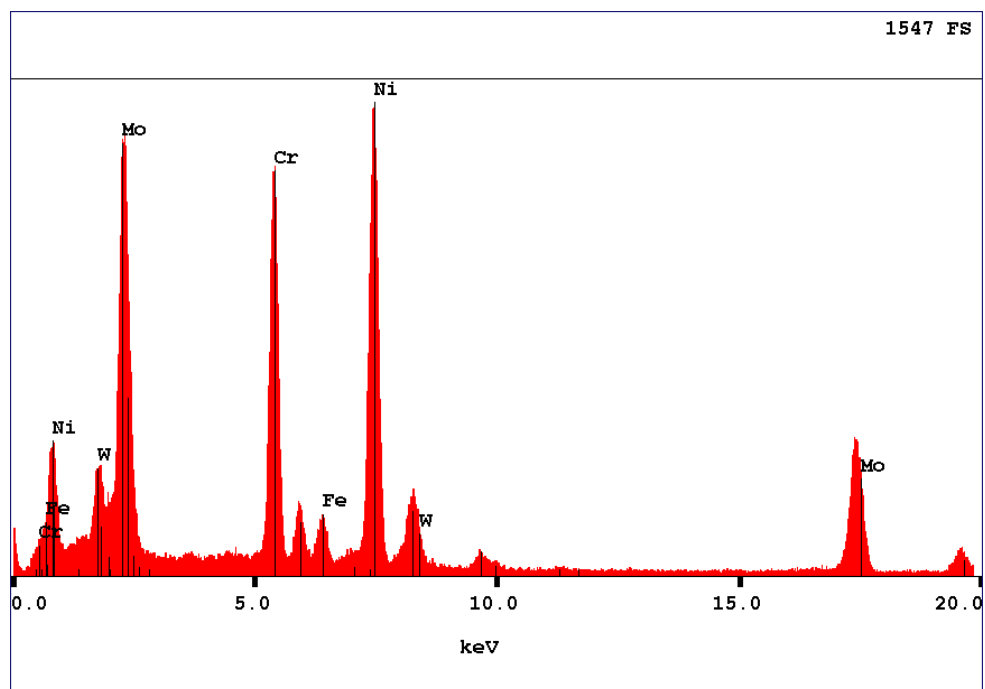


Figura 44 - EDS referente ao precipitado de fase P da figura 45-a.

Estes precipitados foram identificados por difração de elétrons de área selecionada, sendo identificadas fases como P nas duas amostras analisadas. O precipitado de fase P teve seu padrão de difração comparado com o padrão de difração da fase da P ortorrômbica com estequiometria $\text{Cr}_9\text{Mo}_{21}\text{Ni}_{20}$ e com parâmetros de rede: $a = 9,07\text{Å}$, $b = 16,983\text{Å}$ e $c = 4,752\text{Å}$.

A fase P encontrada está de acordo com diversos trabalhos reportados na literatura científica. Em 2011, SILVA et. al. identificou esta fase, além das fases μ e σ , em um trabalho de investigação sobre a migração de molibdênio na interface matriz/precipitados em metais de solda da liga 686 (SILVA *et al.*, 2011). Os autores identificaram fases de morfologia disforme mas a presença de fases agulhadas e crescendo em torno dos precipitados maiores não foram observadas.

A exemplo da formação destas fases após tratamento de envelhecimento, em 1982 RAGHAVAN et. al. realizaram um estudo pioneiro sobre a estrutura da liga C276, no qual os autores envelheceram esta liga a 923 °C e 1173 °C e também verificaram a formação da fase P e μ , observando uma grande quantidade de níquel e molibdênio em ambas as fases. (RAGHAVAN; BERKOWITZ; SCANLON, 1982).

Na amostra de 650 °C tratada por 200 horas foram identificados alguns precipitados que aparentam ter crescido em torno de inclusões, isto ocorre porque a inclusão pode fornecer um local favorável de crescimento.

Na Figura 45 é possível observar o precipitado de fase P com morfologia disforme encontrado na amostra tratada por 200 horas e que apresenta mais de um grão, no qual apresenta a mesma composição química por todo o precipitado. Também é possível observar uma inclusão arredondada junto ao precipitado. A presença de inclusões no meio de precipitados não é algo incomum, porque muitas vezes as inclusões podem fornecer um núcleo para o crescimento do precipitado, como observado e discutido nos precipitados ricos em titânio.

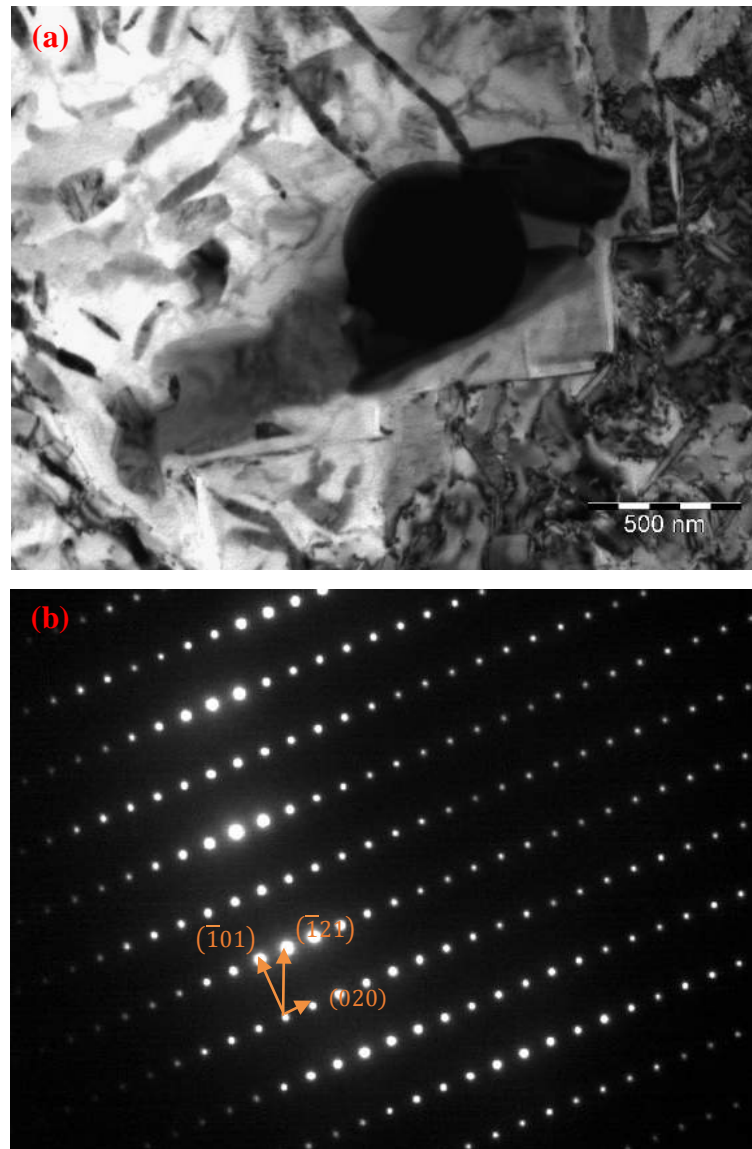


Figura 45 – (a): precipitado de fase P com inclusão próxima identificada na amostra tratada a 650 °C 200h, (b): Difração de elétrons do precipitado de fase P

A inclusão presente na Figura 45 distingue-se do restante devido a sua composição química que apresenta elementos incomuns a composição química do material. Estas inclusões podem ocorrer devido ao processo de fabricação do material ou pelo processo de soldagem. A inclusão observada provavelmente é uma estrutura complexa contendo de cloreto de cálcio (Ca) e magnésio (Mg), visualizados no EDS (Figura 46).

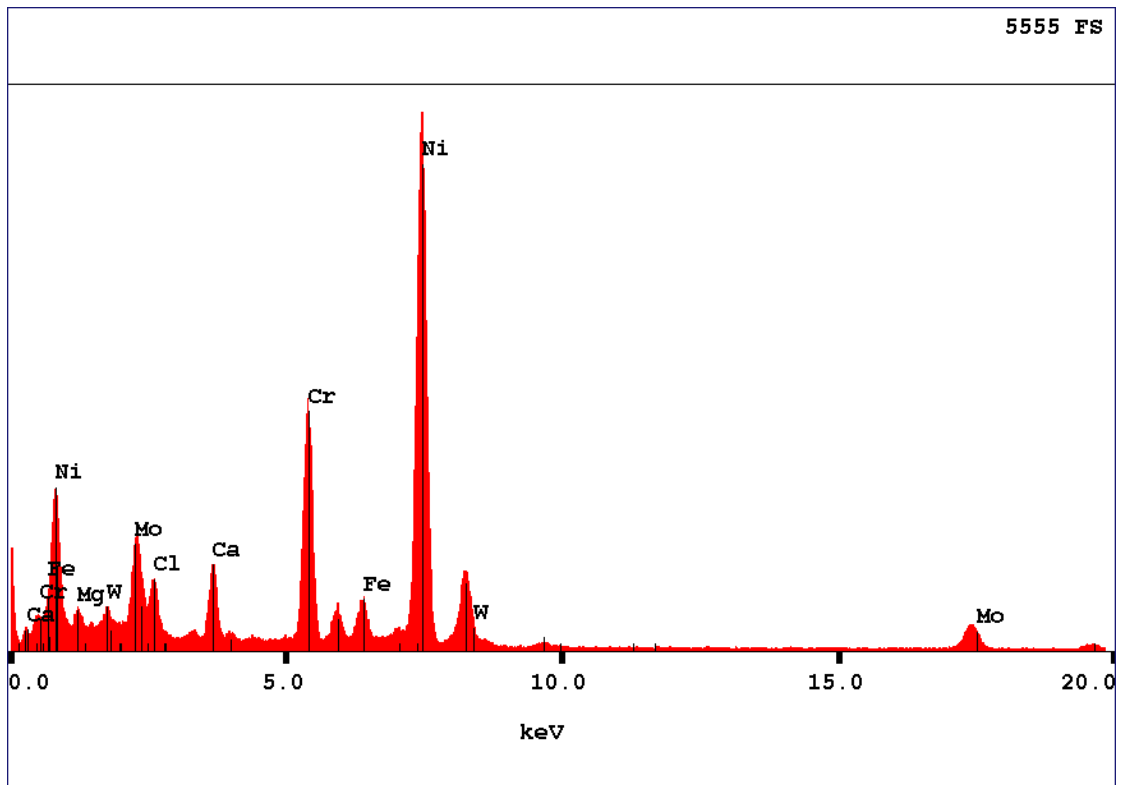


Figura 46 - EDS da inclusão

Devido a semelhança entre as amostras, foi realizada análise de difração na amostra tratada por 10 horas. Nesta amostra, também foram identificados precipitados de fase P e a Figura 47 apresenta um exemplo de precipitado com morfologia disforme. O padrão de difração deste precipitado, apresentada na Figura 48, foi comparado com o padrão de difração da fase da P ortorrômbica com estequiometria $\text{Cr}_9\text{Mo}_{21}\text{Ni}_{20}$ e com parâmetros de rede: $a = 9,07\text{Å}$, $b = 16,983\text{Å}$ e $c = 4,752\text{Å}$.

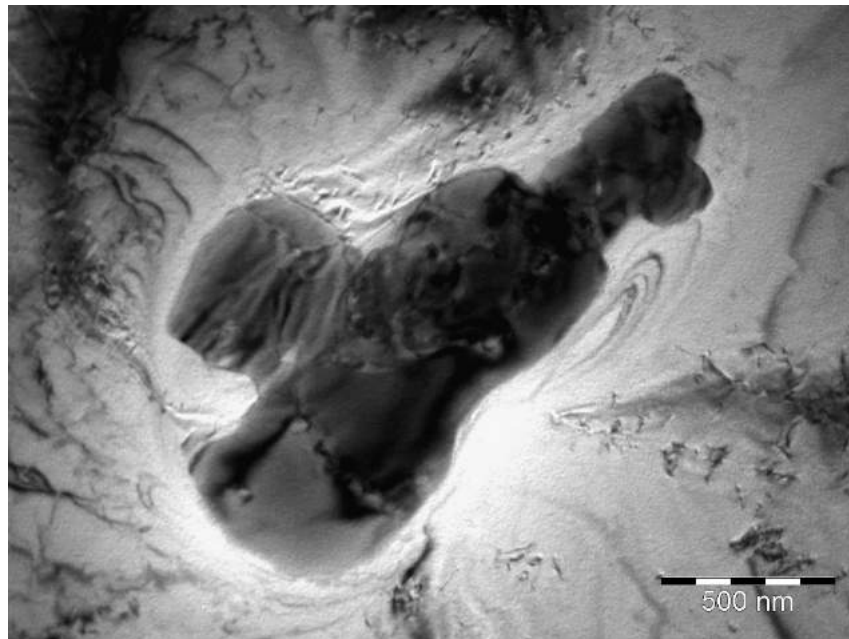


Figura 47 - Imagem de MET operando em modo campo claro do precipitado de Fase P da amostra tratada por 10 horas.

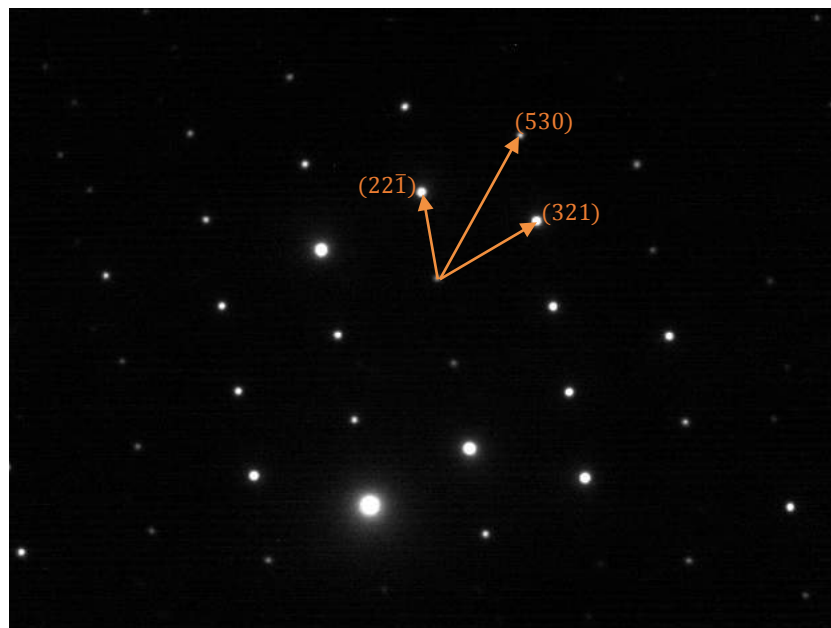


Figura 48 - Padrão de difração do precipitado de fase P da amostra tratada por 950 °C 10 horas

A presença destas fases em excesso pode ser bastante prejudicial as propriedades de resistência à corrosão da matriz. Como observado na Figura 44 estas fases têm molibdênio, cromo e tungstênio, importantes elementos para a resistência a corrosão que são retirados da matriz na formação da fase, principalmente o molibdênio e o tungstênio têm fundamental importância na proteção, consolidação e manutenção do filme de óxido de cromo. Nas

análises realizadas por MET não foi possível observar o empobrecimento de cromo e molibdênio em torno dos precipitados, mas na literatura existem trabalhos que demonstram este fenômeno (SILVA, 2010).

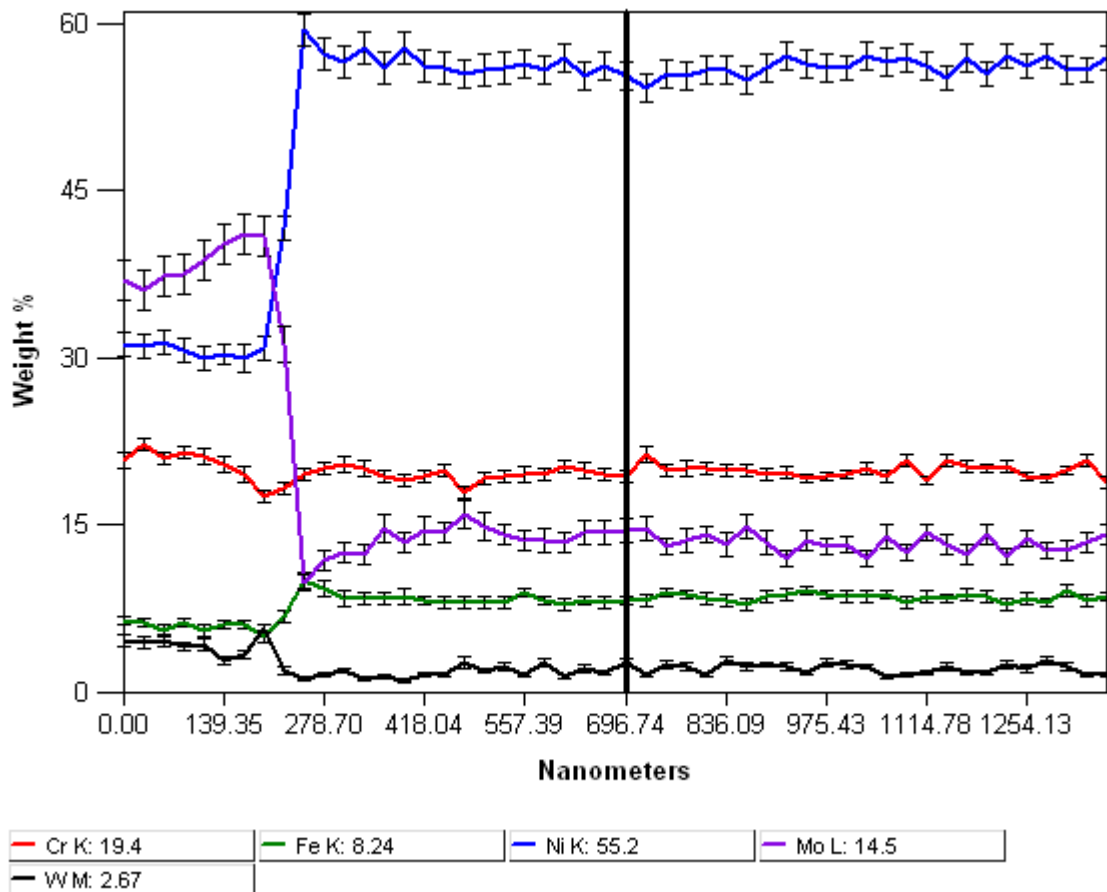


Figura 49 - Análise do empobrecimento de molibdênio e tungstênio na interface do precipitado. (SILVA, 2010)

Existem trabalhos que observaram a sensibilização em ligas de níquel ricas e molibdênio, que atribuíram a sensibilização da liga ao empobrecimento ao molibdênio na interface das fases TCP, diferente do que ocorre nas ligas Ni-Cr-Fe, cuja sensibilização se dá pela falta do cromo nestas interfaces de carbonetos. Neste trabalho e no trabalho SILVA, 2010 é possível observar que os precipitados são ricos em cromo e molibdênio e que na interface ocorre o empobrecimento de ambos os elementos.

Estudos em ligas Ni-Cr-Mo-W tratadas entre 700 e 760 °C de 1 a 24 horas mostraram que, apesar do empobrecimento ocorrer no centro das dendritas devido segregação durante a solidificação, não ocorreu uma sensibilização significativa da liga. Porém, quando existiam

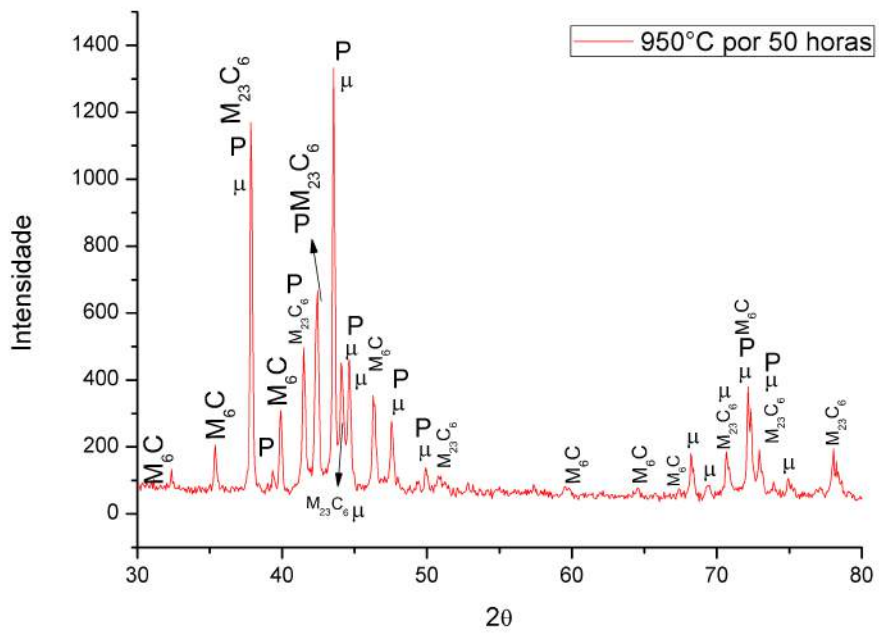
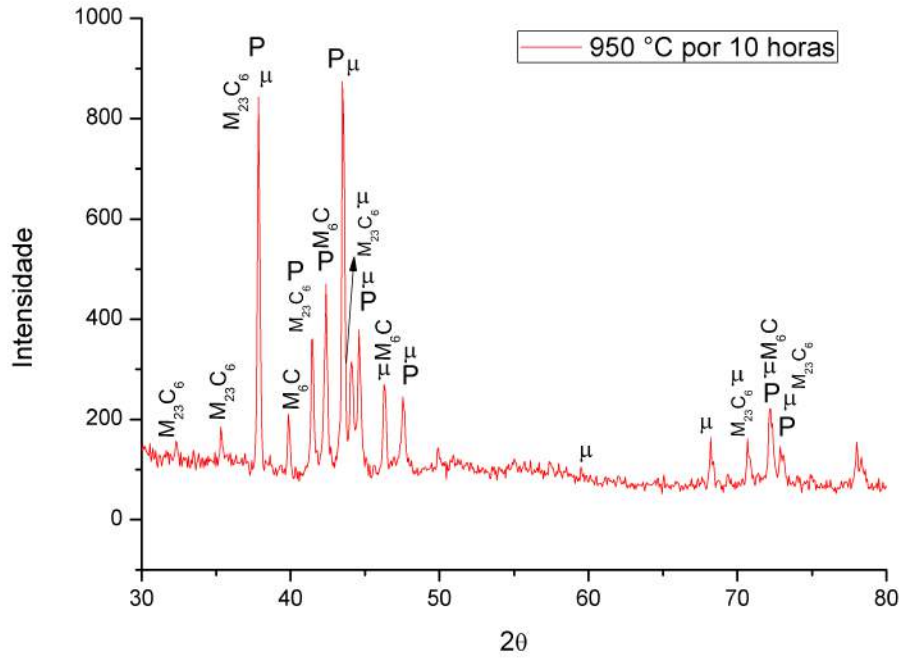
fases TCP e carbonetos nestas regiões ocorreu uma corrosão localizada, atribuída ao empobrecimento causado por estas fases (GORHE *et al.*, 2004).

5.5 Tratamento a 950 °C

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados observados nas amostras tratadas a 950 °C por 10, 50, 100 e 200 horas.

5.5.1 Difração de raios X

Os parâmetros utilizados na análise de raios X destas amostras foram os mesmos apresentados nas seções anteriores. Neste tratamento foi observada a presença de carbonetos de cromo de fórmula Cr_{23}C_6 em todas as amostras, Figura 50.



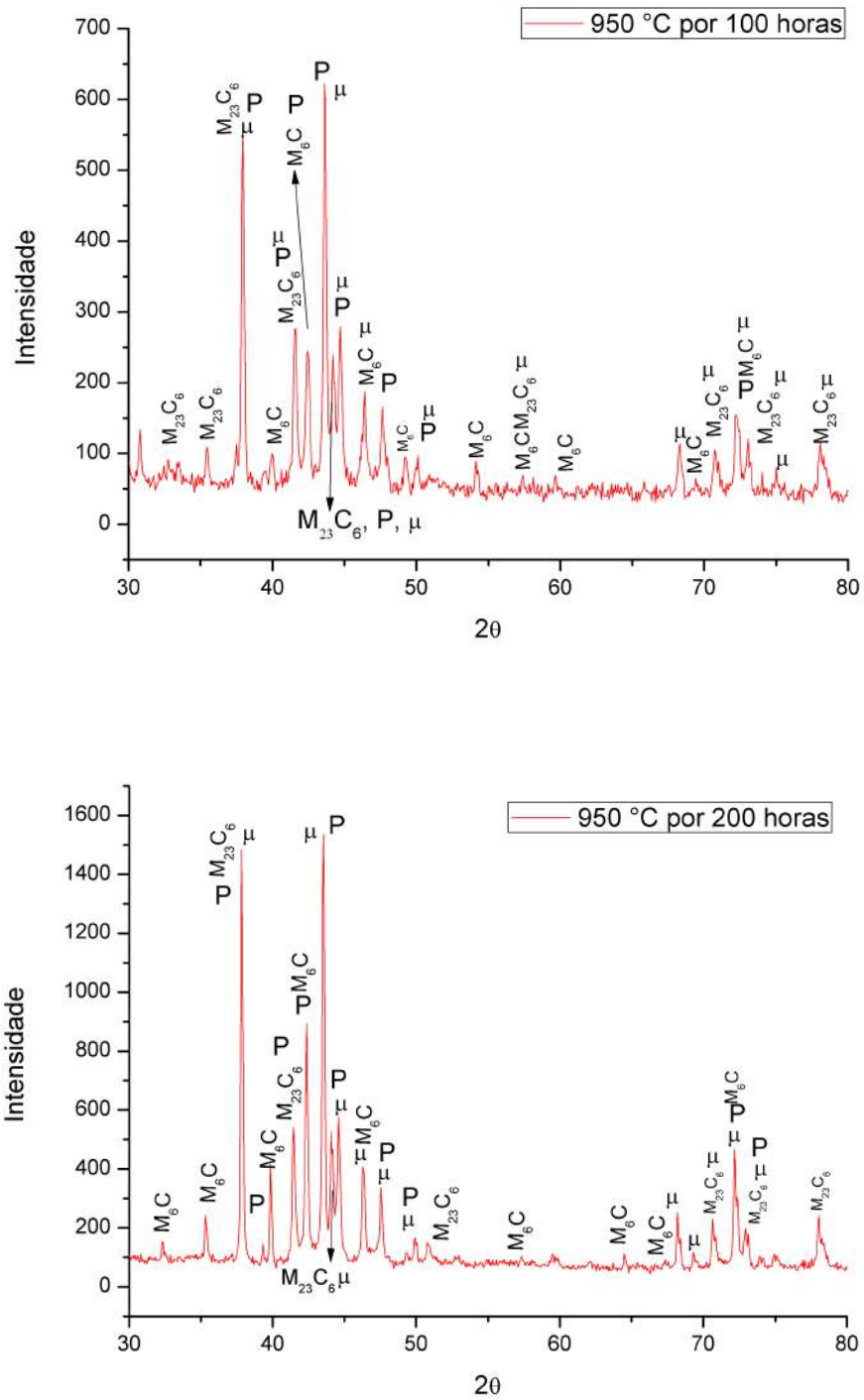


Figura 50 - Espectros de difração de raios x das amostras tratadas a 950 °C

Este resultado é satisfatório visto que a formação destes carbonetos ocorreu, exclusivamente nas amostras tratada a 950 °C. Este resultado confirma outros trabalhos que mostram a formação deste carboneto apenas em temperaturas acima de 750 °C (SIMS, 1987).

Nestas amostras, também foram observadas a formação de fases P e fases μ em todos os tempos de tratamento. Estes resultados são compatíveis como reportado em outros estudos, visto que a estas fases são formadas até mesmo em condições como soldadas (SILVA, 2010).

5.5.2 Análise de MEV

No tratamento de 950 °C observou-se a mesma morfologia (agulhada, disforme e arredondada) em todos os tempos de tratamento e também a formação de três zonas de precipitação distintas. Uma zona próxima a interface com o metal de base, uma zona de transição entre a primeira zona e o restante no metal de solda e a terceira zona que constitui a maior parte do metal de solda. Estas zonas serão detalhadas no decorrer das próximas seções.

Na Figura 51 é possível observar apenas uma pequena evolução no tamanho dos precipitados. As morfologias encontradas nas amostras tratadas a 650 °C também são encontrados nas amostras tratadas a 950 °C, com exceção dos precipitados finos acumulados em torno dos precipitados maiores, que provavelmente coalesceram para a formação de precipitados maiores.

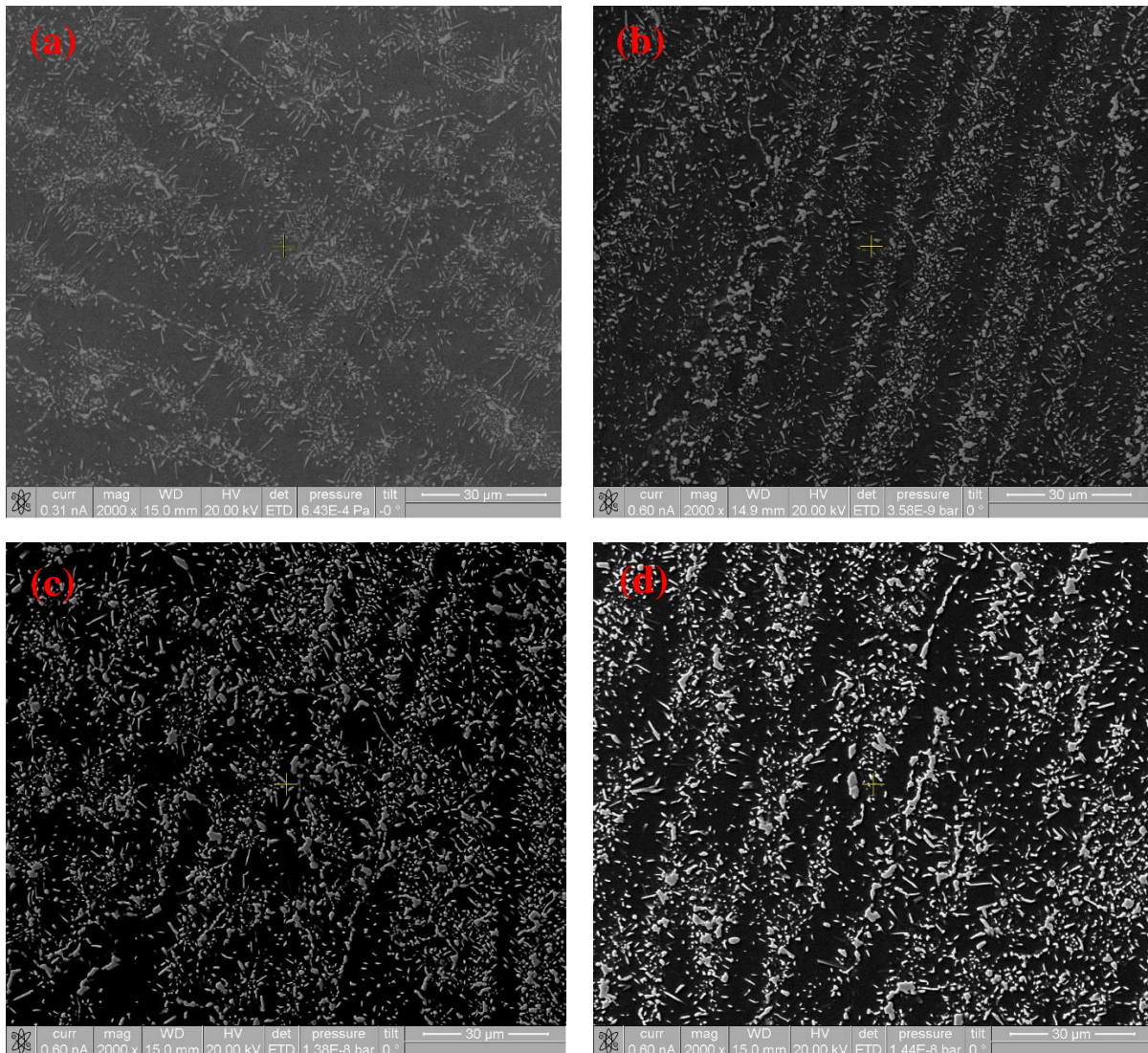


Figura 51 - (a): Amostra tratada por 10 horas, (b): Amostra tratada por 50 horas, (c): Amostra tratada por 100 horas, (d): Amostra tratada por 200 horas.

Na Figura 52 são apresentados exemplos de precipitados com as principais morfologias presentes neste trabalho. Observamos precipitados com morfologia alongada, disforme e equiaxial. É importante sempre lembrar que a morfologia é algo a ser analisado com cuidado por que dependendo de como este precipitado for cortado podemos ter uma falsa ideia de sua morfologia.

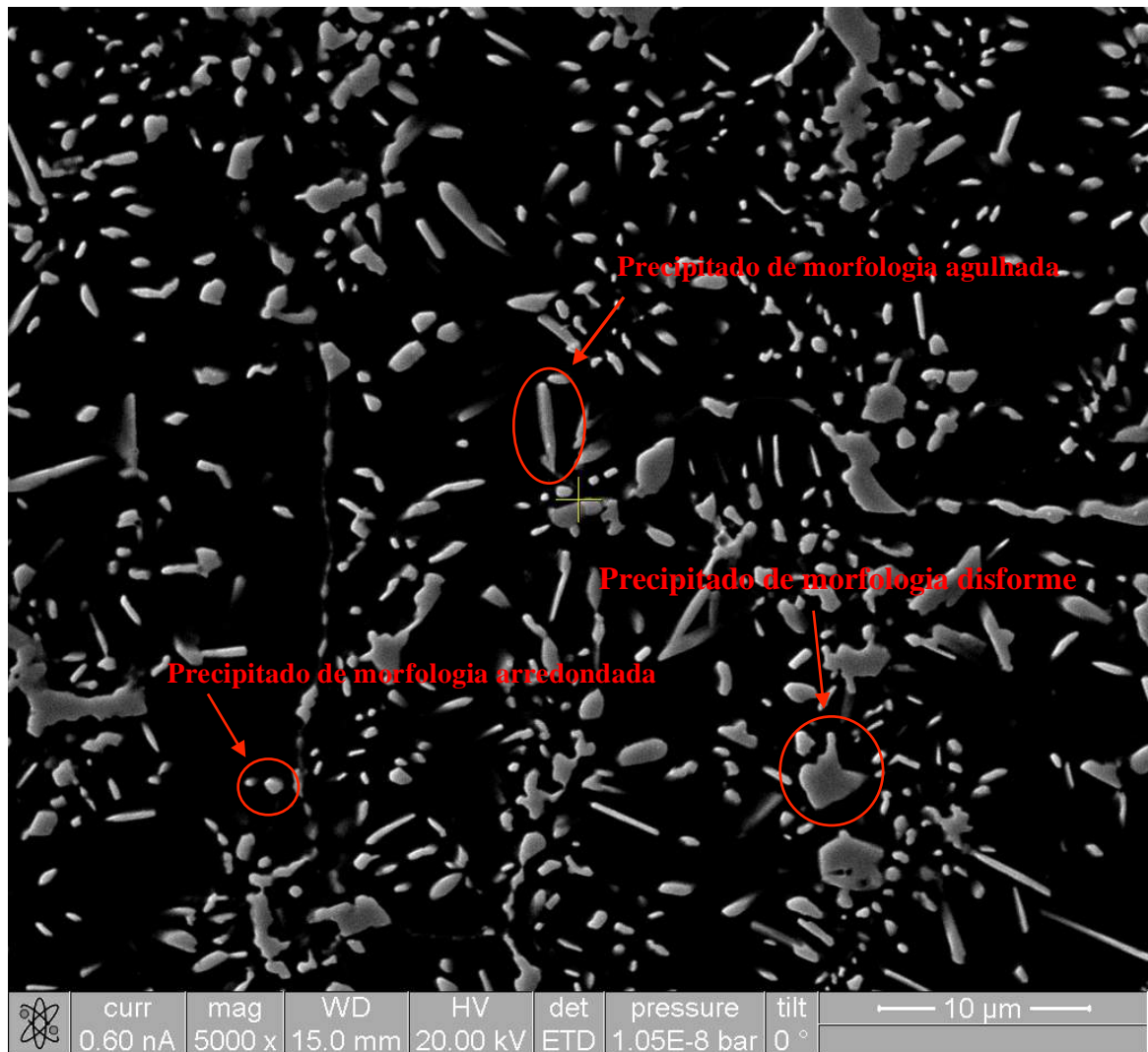


Figura 52 - Imagem de MEV operando em modo SE – Exemplo de precipitados de diferentes morfologias na amostra tratada a 950 °C por 100 horas.

Com o objetivo de obter uma relação entre os tempos de envelhecimento e a quantidade de precipitados formados foi realizada a quantificação das fases presentes em cada uma das amostras. A análise foi realizada a partir de 60 imagens de cada amostra e utilizando o programa de análise de imagens (programa SRVNA) desenvolvido por ALBUQUERQUE e colaboradores, que utiliza uma rede neural para segmentar e quantificar as imagens (ALBUQUERQUE *et al.*, 2009). Os resultados obtidos apresentaram uma confiança de 95 % e estão apresentados na Figura 53 e na Tabela 10.

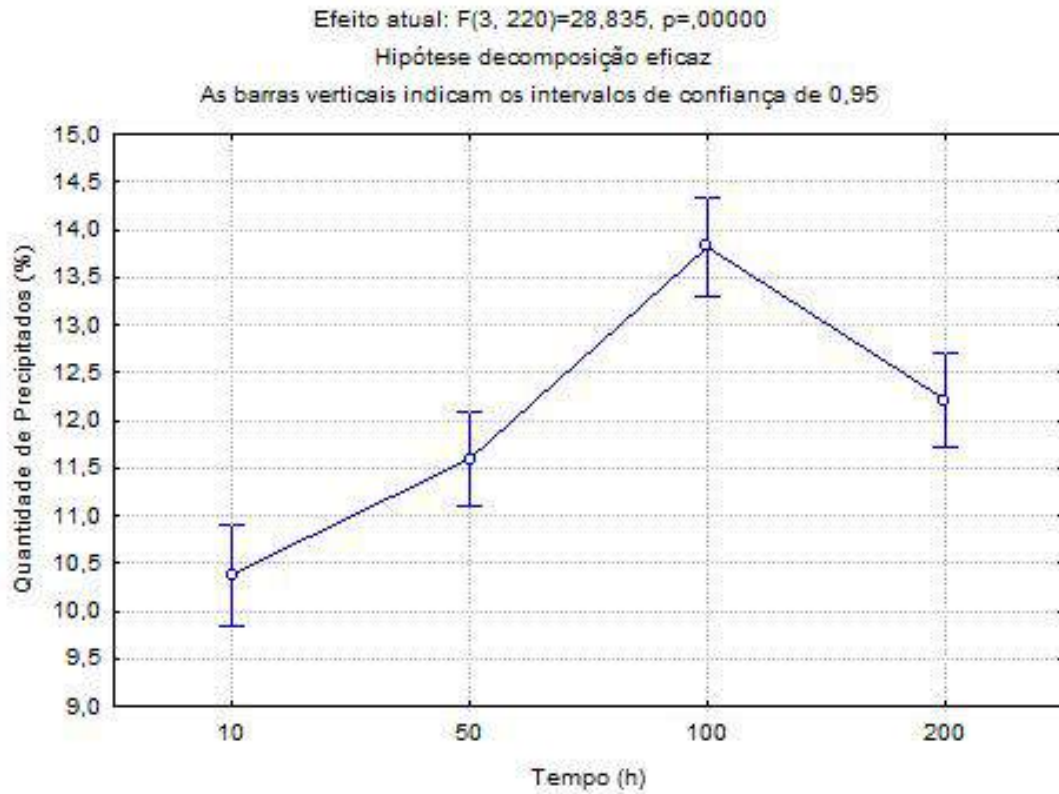


Figura 53 - Gráfico estatístico da quantificação precipitados das amostras tratadas a 950 °C

Tabela 10 - Quantificação da condição de tratamento a 950 °C

Condições	Porcentagem de Precipitados
Como soldado	≈ 3,5 %
10 horas	10,38 % ± 0,95
50 horas	11,79 % ± 0,95
100 horas	13,82 % ± 0,95
200 horas	12,21 % ± 0,95

O SVNAR apresentou uma boa distinção entre o precipitado e uma facilidade na realização da quantificação, como foi observado na Figura 54. Com a quantificação observou-se que a partir de 100 horas de tratamento térmico inicia-se uma dissolução dos precipitados, no qual a 200 horas existe uma menor fração.

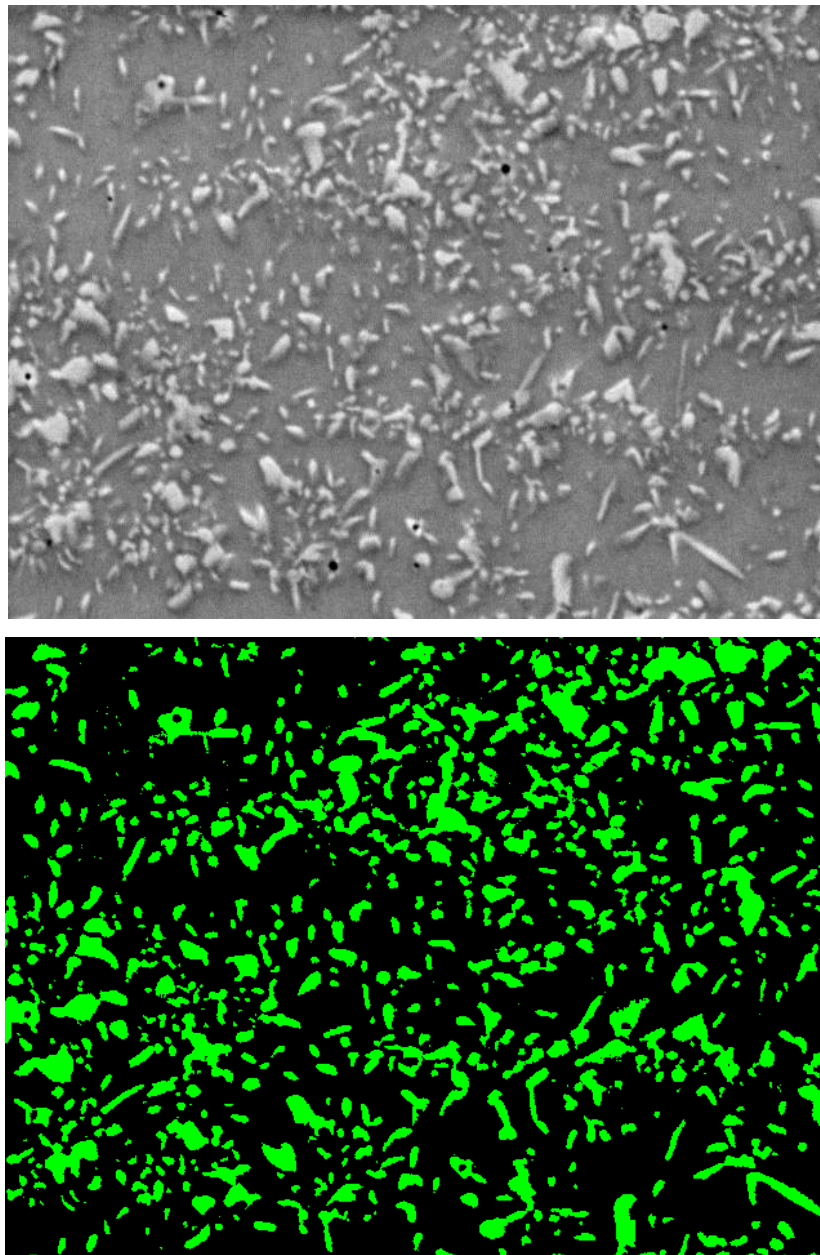


Figura 54 - Exemplo de Micrografia realizada no MEV e suas respectivas imagens de segmentação realizadas pelo software SRVNA. Amostra tratada a 950 °C por 100 horas

As amostras como soldadas apresentam em média 3,5% de precipitação. Como discutido na seção 5.3.2 estas fases são ricas em elementos de liga, que são retirados da matriz e, conseqüentemente, diminuem a resistência a corrosão da matriz e além disso as fases TCP's são, em geral, frágeis e prejudicam, significativamente, as propriedades mecânicas.

Os precipitados estão em maior concentração na região interdendrítica, devido ao coeficiente de partição do molibdênio ($k < 1$), como destacado na Figura 55. Apesar do

tratamento possibilitar a precipitação em diferentes regiões, devido a difusão dos elementos no estado sólido ainda é possível observar as dendritas a partir dos precipitados.

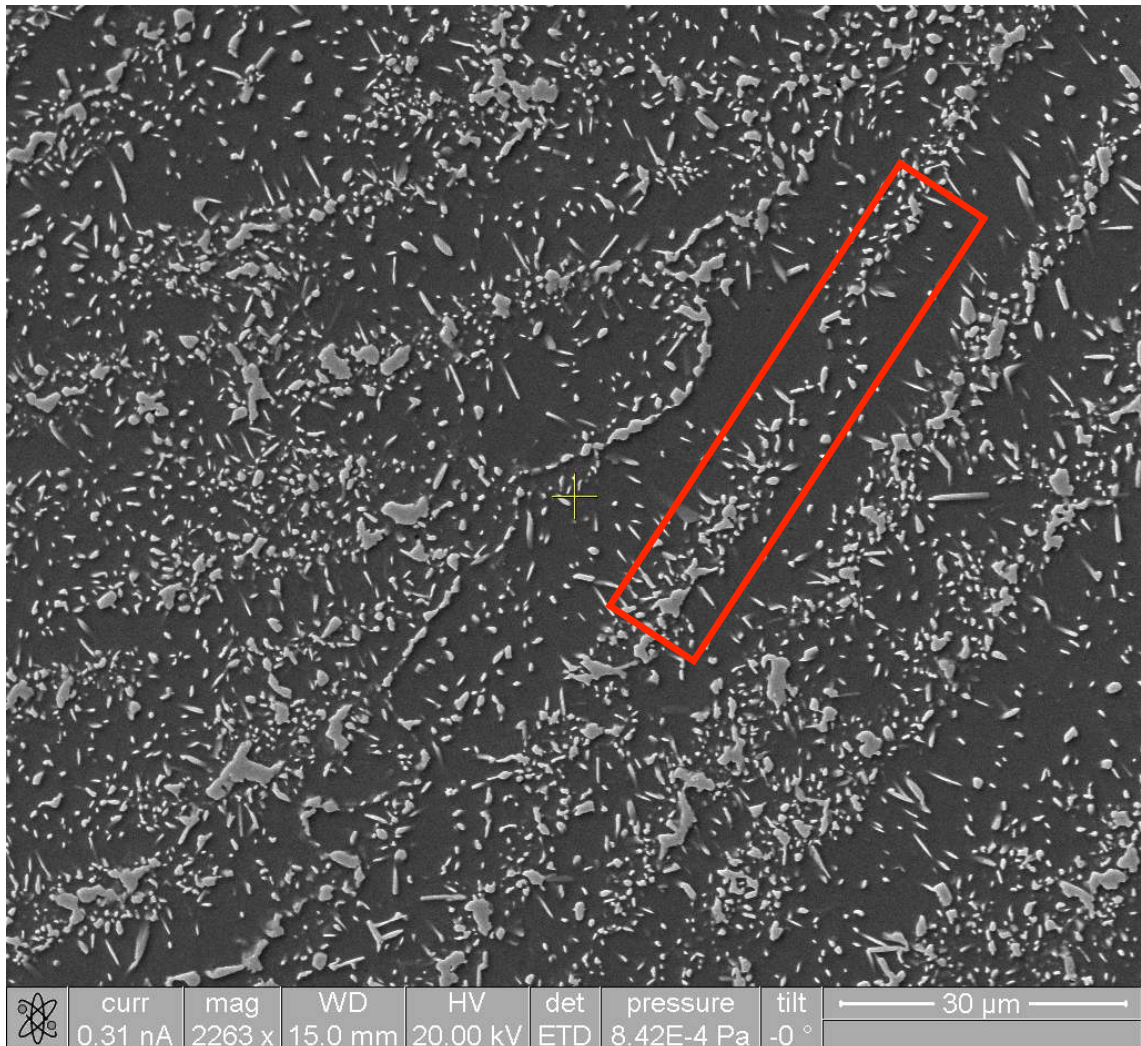


Figura 55 – Imagem de MEV operando em modo SE – Exemplo da precipitação interdendrítica na amostra tratada a 950 °C por 200 horas.

Nestas amostras foi possível observar a presença de três regiões de precipitação com morfologias distintas. Uma região próxima a interface onde ocorreu uma maior migração de carbono do metal de base em direção à zona fundida. Uma pequena região de transição distingue-se da maior (terceira região) por não apresentar precipitados finos em torno dos maiores, como mostrado na Figura 56.

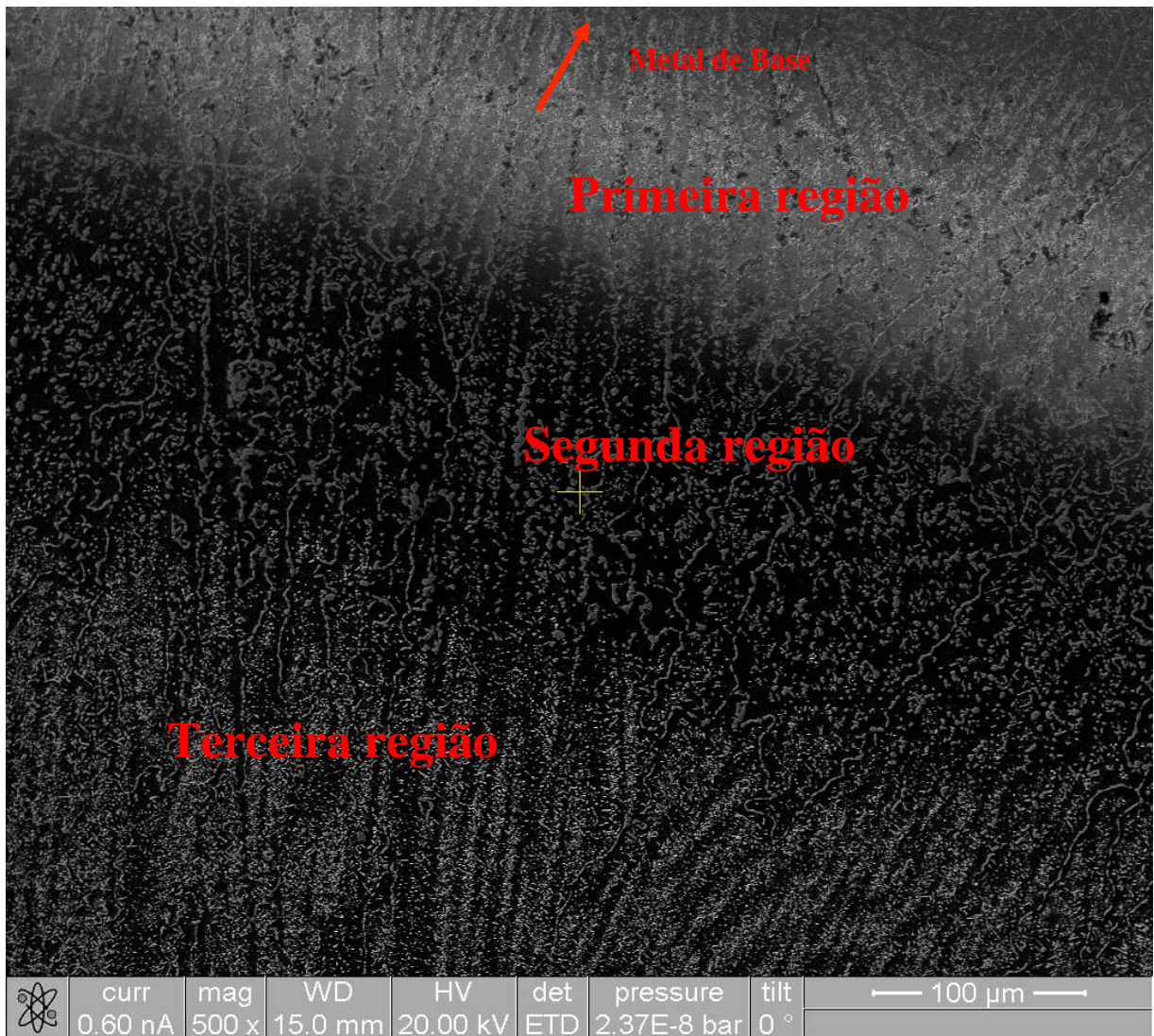


Figura 56 – Imagem de MEV em modo SE três regiões presentes nas amostras tratadas a 950°C por 200 horas.

Na primeira região quando atacada observa-se a presença de precipitados com morfologia disforme e com uma aparência de estar mais profundo que a matriz após o ataque. Provavelmente a mudança na composição química, devido a diluição, ocasionou uma mudança no ataque químico, que é preferencial na matriz de níquel. A morfologia apresentada é possível ser observada na Figura 57.

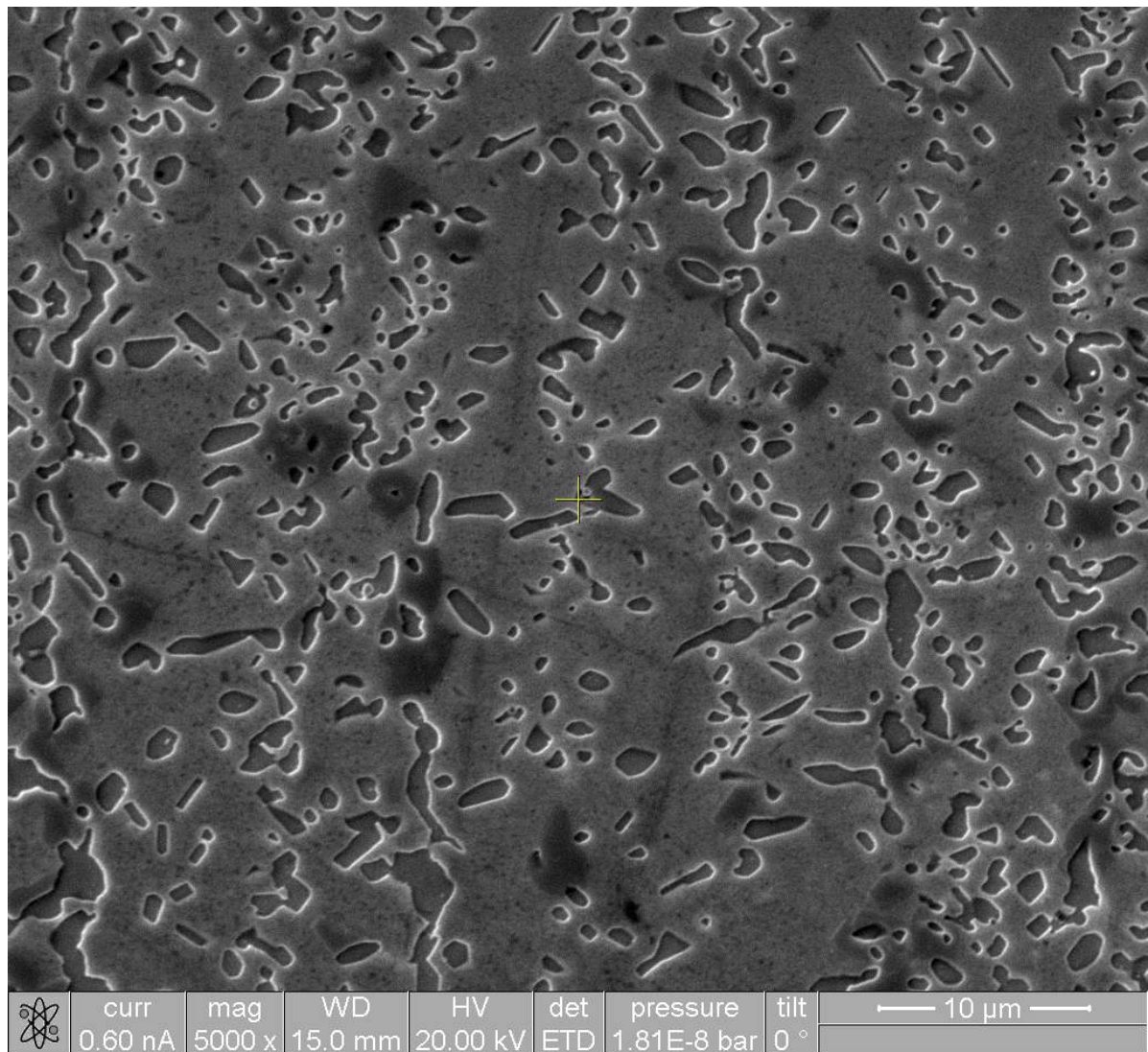


Figura 57 - Imagem de MEV operando em modo SE da primeira região próxima a interface solda/metal de base nas amostras tratadas a 950 °C. Imagem adquirida da amostra tratada por 200 horas.

Na primeira região foi observado a partir de mapeamento químico por EDS que existem precipitados ricos em cromo dispersos entre os precipitados de molibdênio. Estes precipitados são pouco visíveis em imagens de MEV operando em modo SE, por não serem revelados pelo ataque químico. A Figura 58 apresentou um precipitado rico em cromo que cresceu próximo ao precipitado rico molibdênio, provavelmente este precipitado também é rico em tungstênio quando comparado com a matriz, mas o EDS não consegue detectar -lô de forma clara.

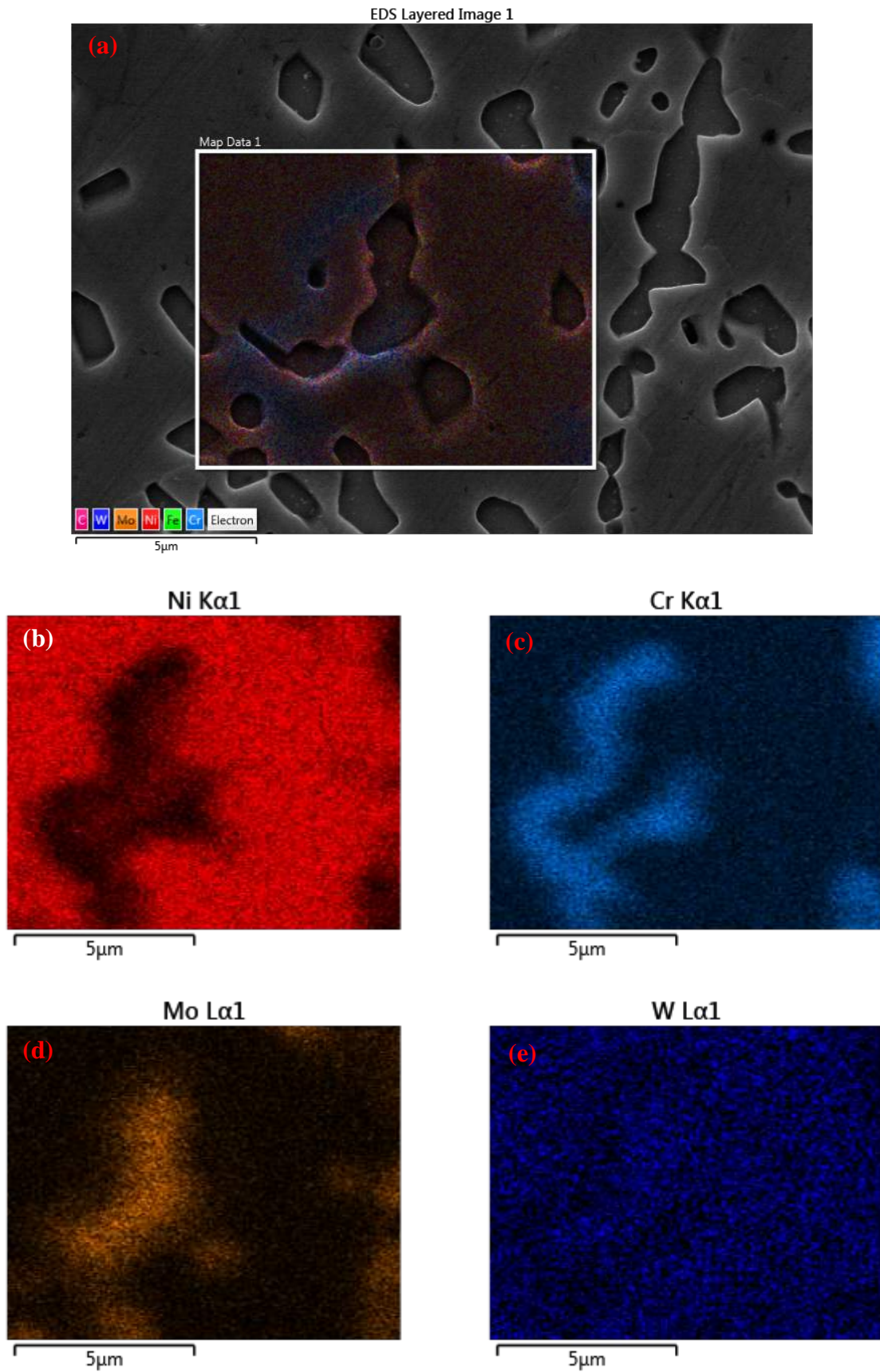


Figura 58 - Mapeamento químico do precipitado rico em cromo e do precipitado rico em molibdênio. (a): Imagem de MEV operando em modo SE. (b) Ni. (c): Cr. (d): Mo. (e): W.

Na segunda região observa-se a presença de precipitados disformes, precipitados nos contornos de grão e precipitados arredondados, mas não existe a precipitação mais fina presente na terceira região. As precipitações alongadas no contorno de grão não são contínuas, são formadas por diversos precipitados alinhados. Esta região tem um tamanho reduzido e aparece apenas na transição entre terceira e primeira região. As diferentes morfologias existentes nesta região são observadas na Figura 59.

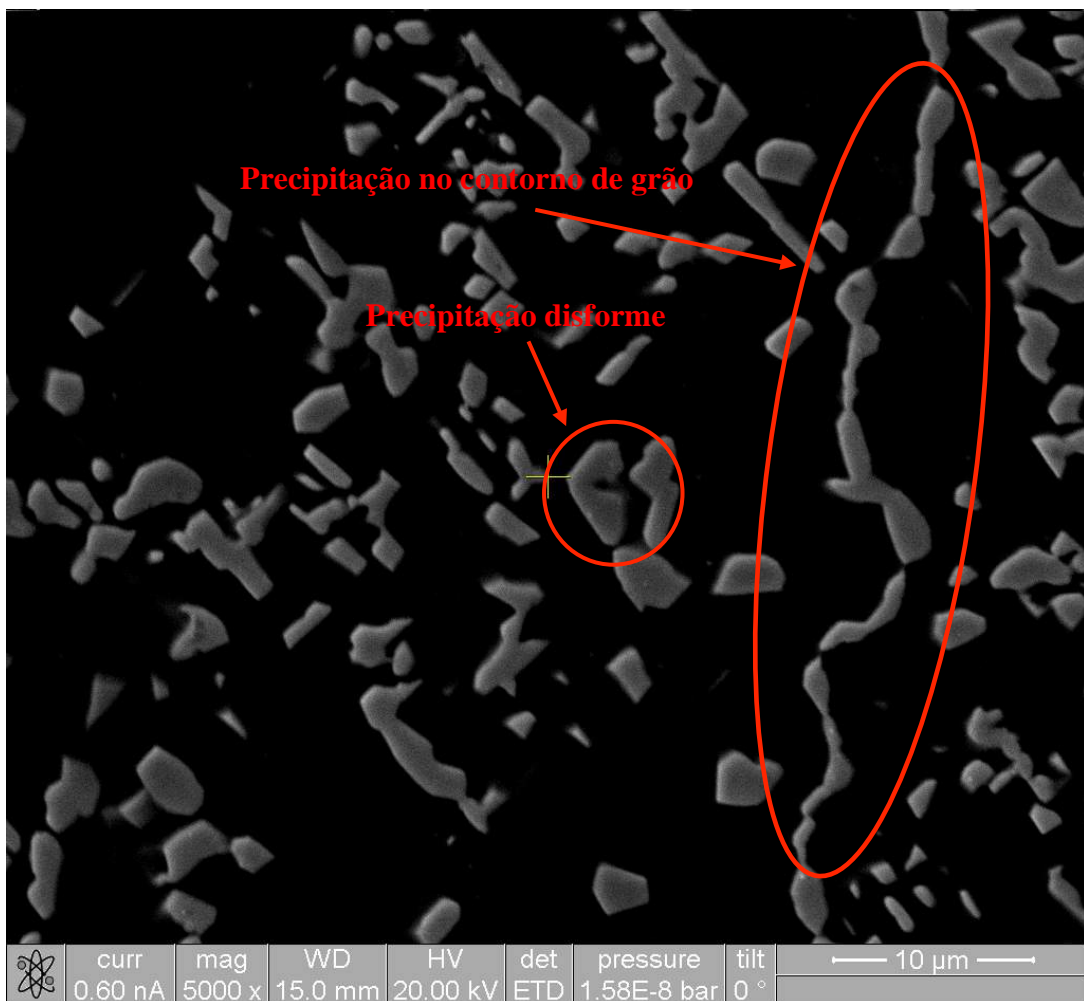


Figura 59 - Imagem de MEV operando em modo SE – Exemplo de precipitados presentes na segunda região da amostra tratada a 950 °C por 50 horas.

Na terceira região está presente todos os precipitados observados na segunda região. Porém, esta região apresenta uma grande quantidade de precipitados menores e dispersos por toda a matriz. Também é possível notar, de forma qualitativa, que os precipitados são menores

que na região anterior. A Figura 60 apresenta exemplos das precipitações encontradas na terceira região.

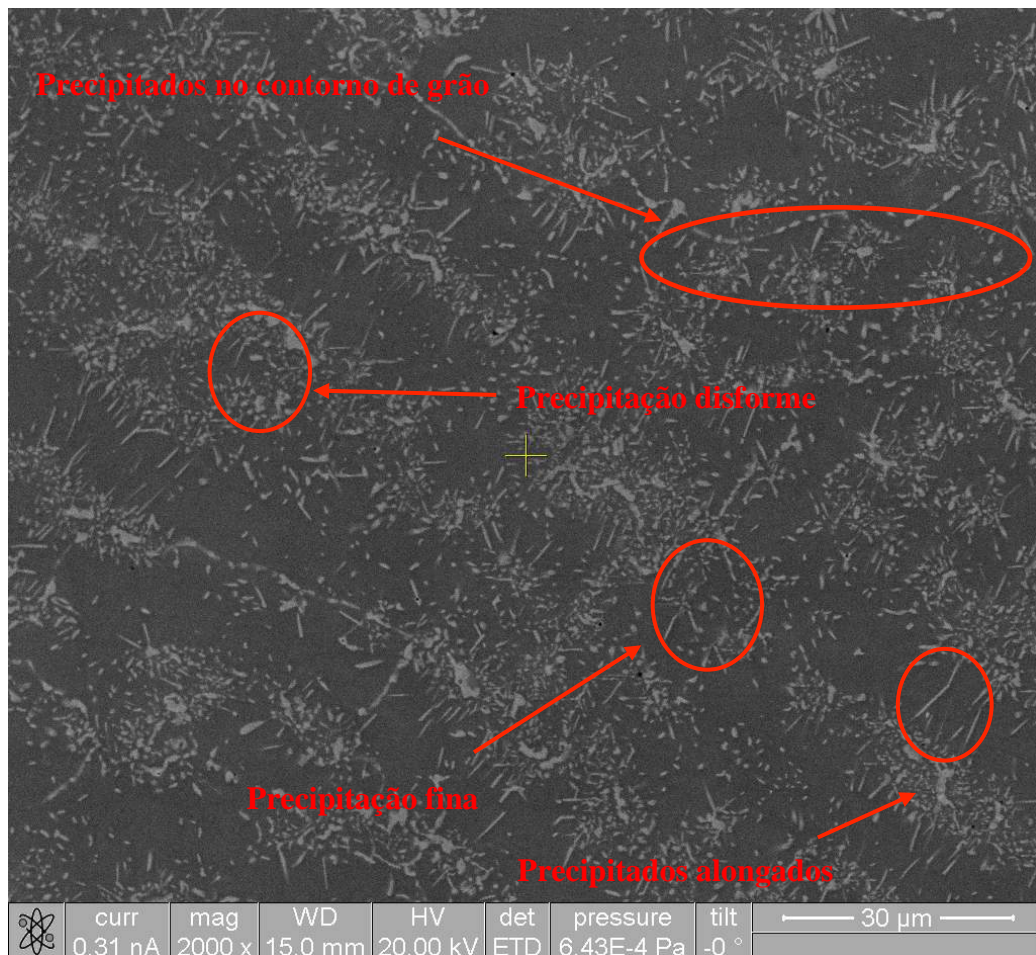


Figura 60 - Imagem de MEV operando em modo SE da terceira região da amostra tratada a 950 °C por 50 horas.

Foi realizado um mapeamento nestas regiões e foi possível observar claramente que a primeira região é caracterizada pela presença de partículas de carboneto de cromo, observado via mapeamento EDS. O mapeamento foi realizado em uma amostra não atacada, onde não é possível distinguir a transição entre a primeira e segunda zona na imagem de MEV. Porém na amostra atacada, provavelmente, a diferença de contraste nas regiões é causada pela mudança de composição química da liga, consequência da diluição e da migração de carbono decorrente da matriz para o metal de base. Apesar da amostra não estar atacada, os precipitados são claramente observados devido a estes serem mais duros que a matriz, porque durante o polimento a microestrutura acaba por ser revelada, devido a matriz ser mais desgastada durante o polimento.

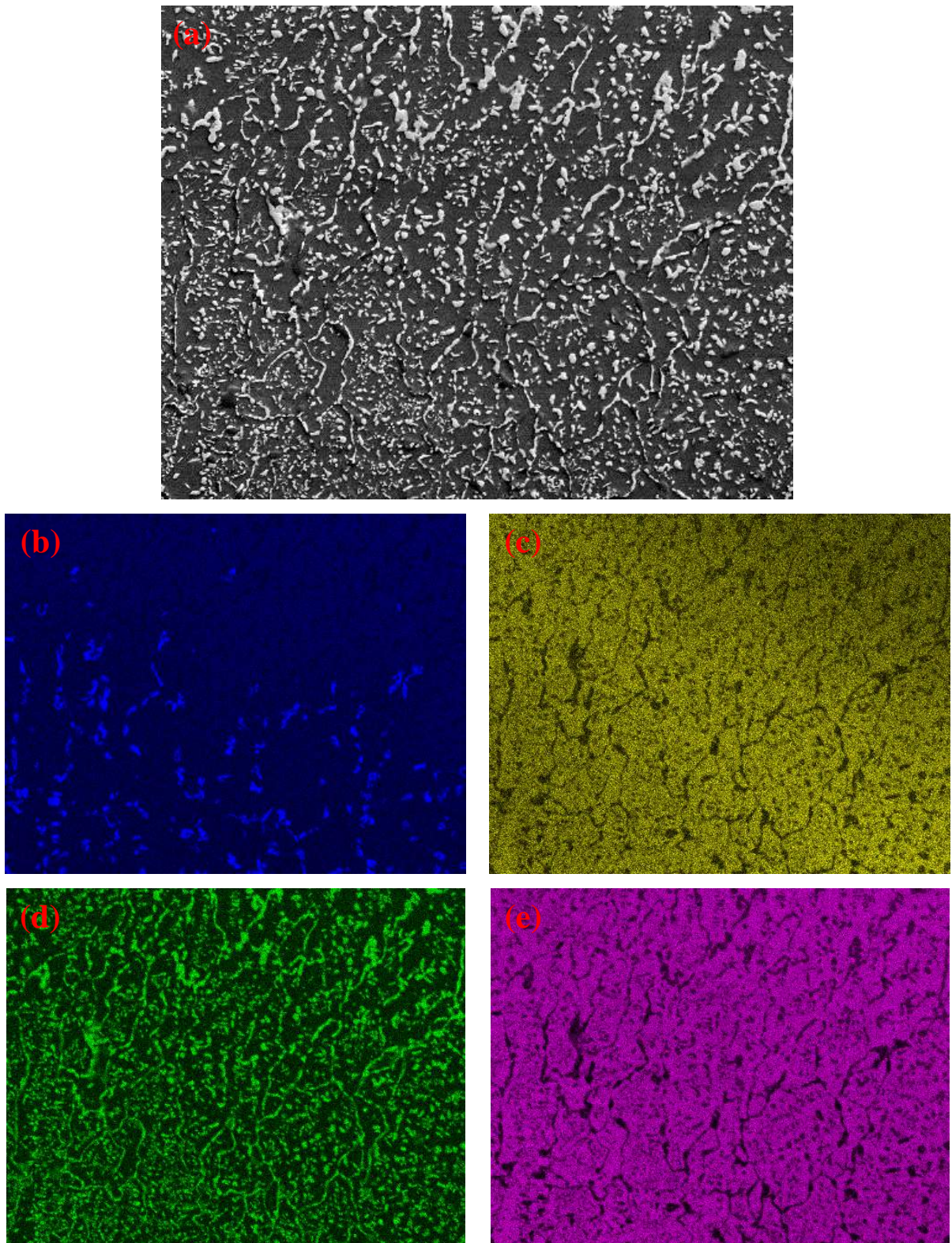


Figura 61 - Mapeamento químico, obtido por análise EDS com MAG 500X, da precipitação na amostra tratada a 950°C e 200 horas – (a) Imagem de MEV operando em modo SE; (b) Cr; (c) Fe; (d) Cr; (e) Níquel

O aumento do tempo de tratamento aumentou a extensão das zonas. Para verificar este aumento foi realizado EDS em linha na amostra tratada a 10 horas e a 200 horas.

A partir dos EDS em linha nestas duas amostras foi possível observar que a contagem de ferro permanece em queda em uma região de aproximadamente 100 μm , visto na Figura 62, e na amostra tratada por 200 horas o ferro permanece em queda por uma região de aproximadamente 400 μm , visto na Figura 63. Esta região na qual o ferro possui uma queda equivale a região de precipitação do carboneto de cromo.

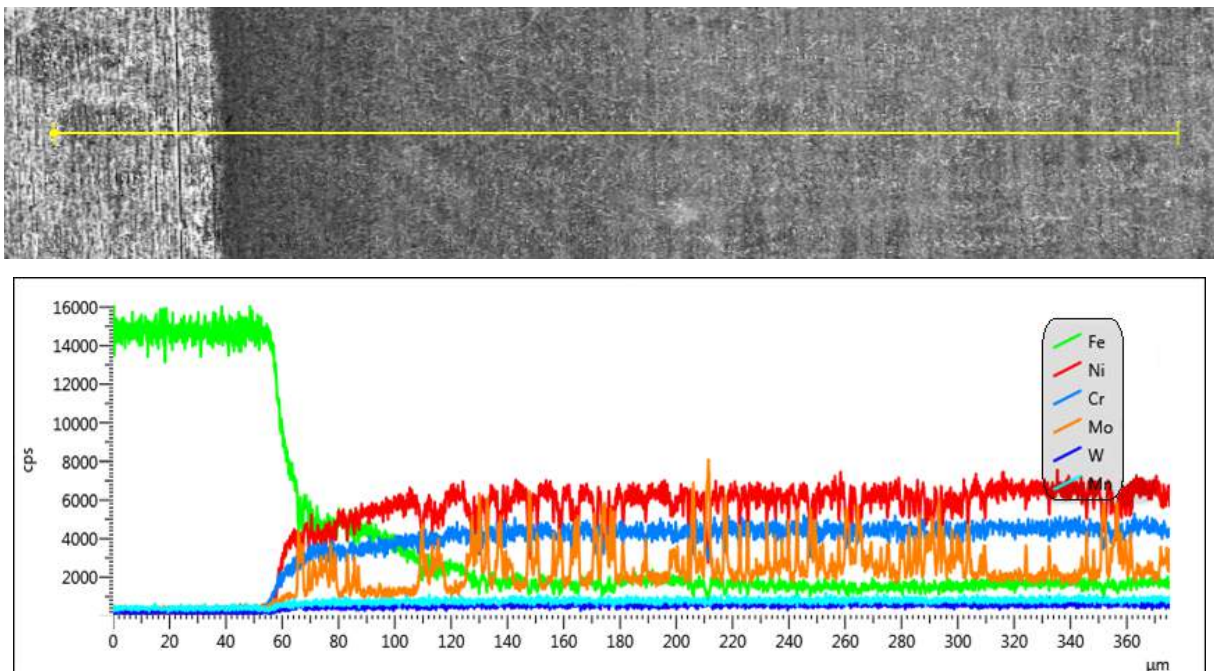


Figura 62 - Varredura em linha da amostra tratada a 950 °C por 10 horas. (a) Imagem de MEV operando em modo SE. (b) Gráfico de contagem por distância.

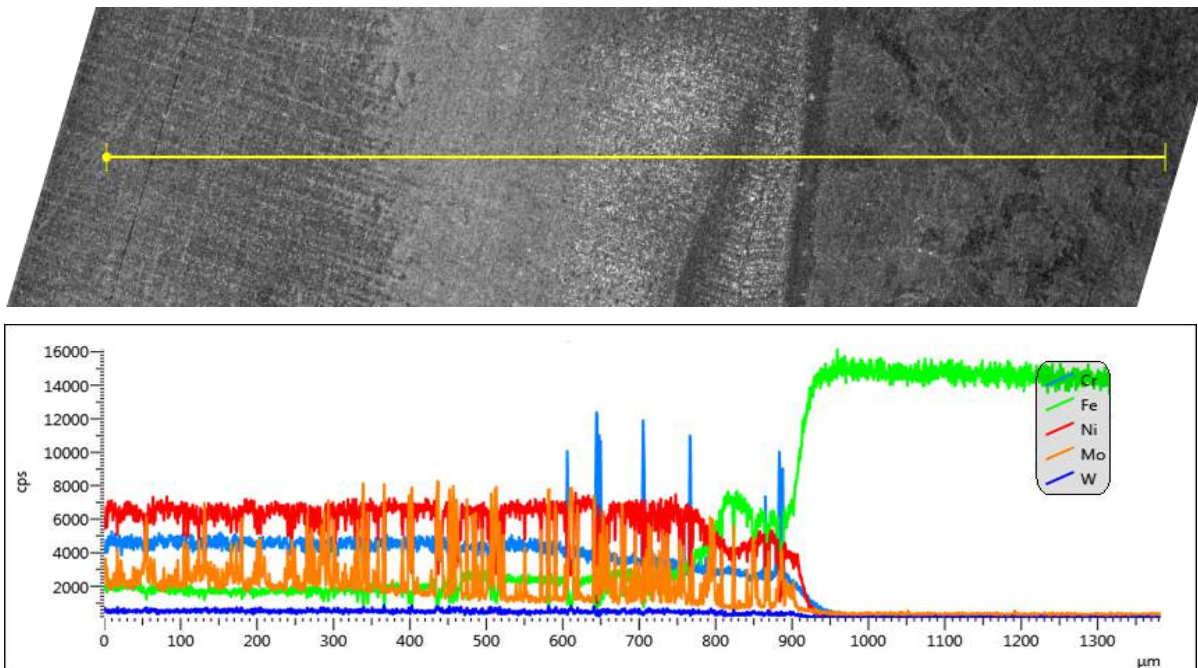


Figura 63 - Varredura em linha da amostra tratada a 950 °C por 200 horas. (a) Imagem de MEV operando em modo SE. (b) Gráfico de contagem por distância.

Observando estas análises, existe uma migração de ferro em direção à zona fundida. Isto pode ser concluído a partir do aumento da primeira zona (região com uma maior quantidade de ferro) à medida que o tempo aumenta. Na Figura 62 e Figura 63 é possível observar a partir do EDS em linha, que na amostra tratada por 10 horas tem uma região na qual a concentração de ferro ainda não estabilizou, com aproximadamente 70 μm de extensão, e na amostra tratada por 200 horas esta região tem, aproximadamente, 300 μm de extensão.

Esta migração é favorecida pelo grande gradiente de químico existente entre o metal de solda e o metal de base nesta condição de soldagem dissimilar, pela alta temperatura e pela presença de vacâncias existentes na estrutura do material, condições estas essenciais para o processo de difusão.

5.5.3 Análise de TEM

Da mesma forma que na secção 4.4.3 as amostras tratadas a 950 °C foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão, com o objetivo de identificar as fases observadas em MEV. Nas amostras tratadas a 950°C horas foram identificados precipitados de diversas morfologias, com a imagens de MET é possível observar que muitos desses são formados por mais de um grão como mostrado na Figura 64, onde observamos a presença de três grãos na

amostra tratada a 10 horas e dois grãos na imagem tratada por 200 horas, estas características também são apresentadas nas imagens de MET das amostras tratadas a 650 °C.

Em diversos precipitados é possível observar falhas de empilhamento durante o seu crescimento, tanto nas imagens das amostras tratadas a 950 °C como nas amostras tratadas a 650 °C.

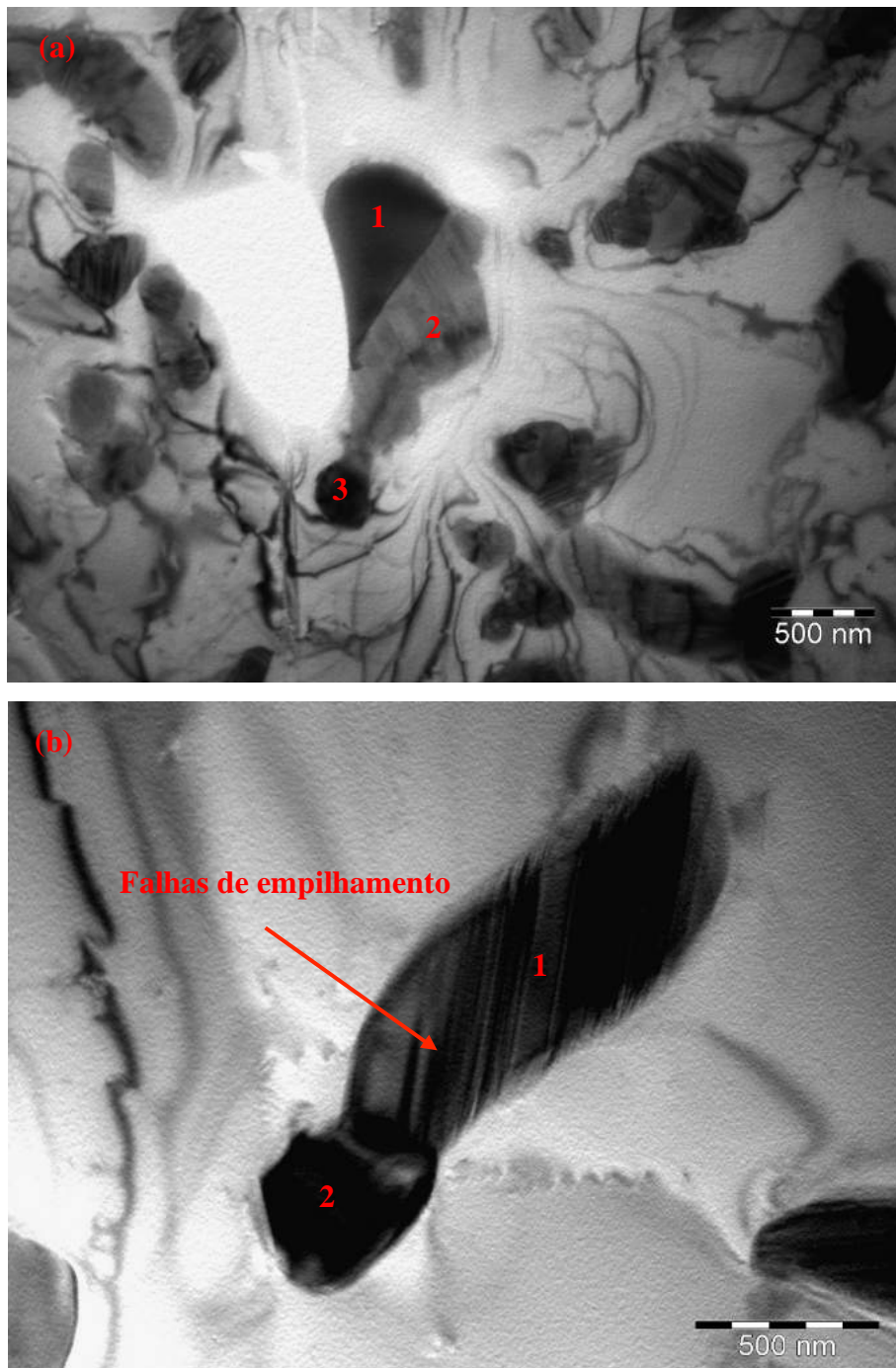


Figura 64 - Imagem de MET operando em modo campo claro. (a) Amostra tratada a 950°C por 10 horas. (b) Amostra tratada a 950 °C por 200 horas.

A composição química destes precipitados e todos apresentam uma composição similar e semelhantes a composição presente nos precipitados das amostras tratadas a 650°C. Como apresentado na Figura 65 observamos a presença de cromo, níquel e uma alta concentração de molibdênio e provavelmente de tungstênio nestes precipitados, quando comparados com a matriz.

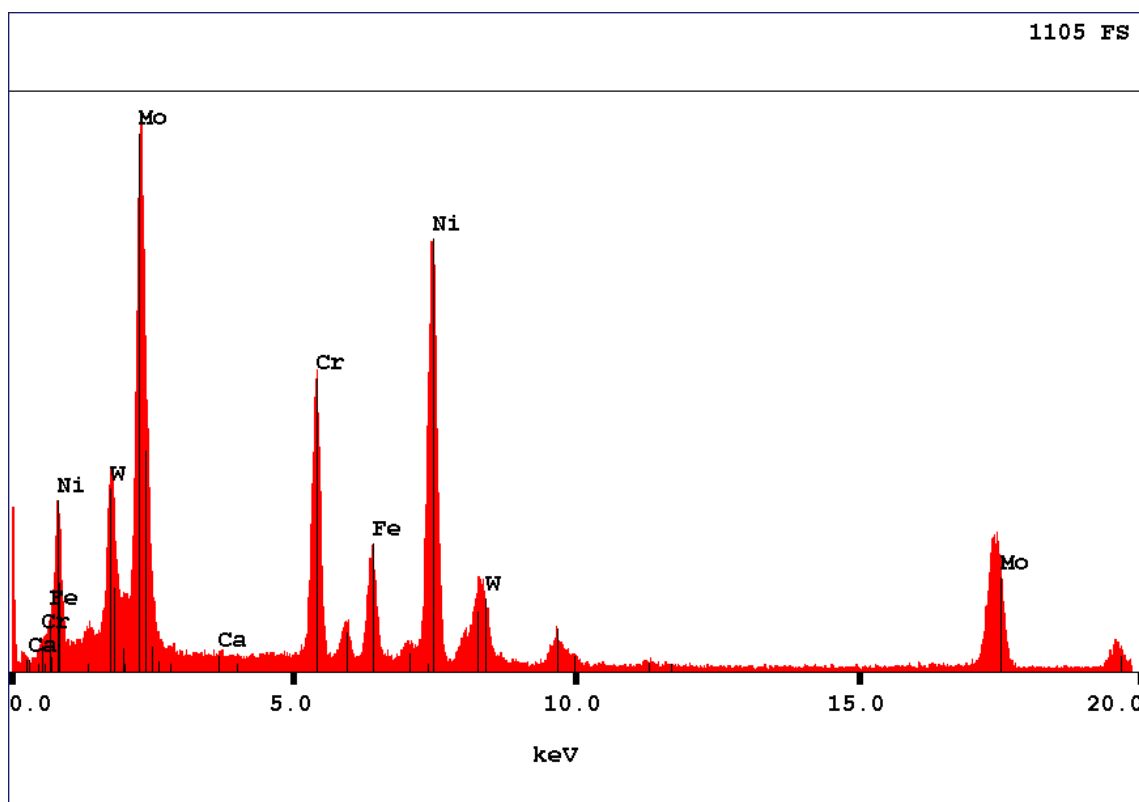


Figura 65 - Composição química do precipitado observado na amostra tratada de 950 °C por 200 horas.

Foi realizada a difração de elétrons nos precipitados da amostra de 200 horas e estes foram identificados como precipitados de fase P, Figura 66. Esta foi identificada por meio do padrão de difração da fase ortorrômbica de fórmula química $\text{Cr}_{5,04}\text{Mo}_{11,76}\text{Ni}_{11,2}$ e parâmetro de rede $a = 9,07\text{Å}$, $b = 17,01\text{Å}$ and $c = 4,74\text{Å}$ (Figura 67). A difração foi realizada no grão mais escuro, devido a impossibilidade de realizar a difração nos demais precipitados, mas foi realizado EDS em todos os precipitados e observou-se a presença dos mesmos elementos, como apresentado na Figura 65. Estes resultados são semelhantes aos encontrados na amostra tratada a 650 °C e comentados nas seções anteriores (RAGHAVAN; BERKOWITZ; SCANLON, 1982) (SILVA *et al.*, 2011).

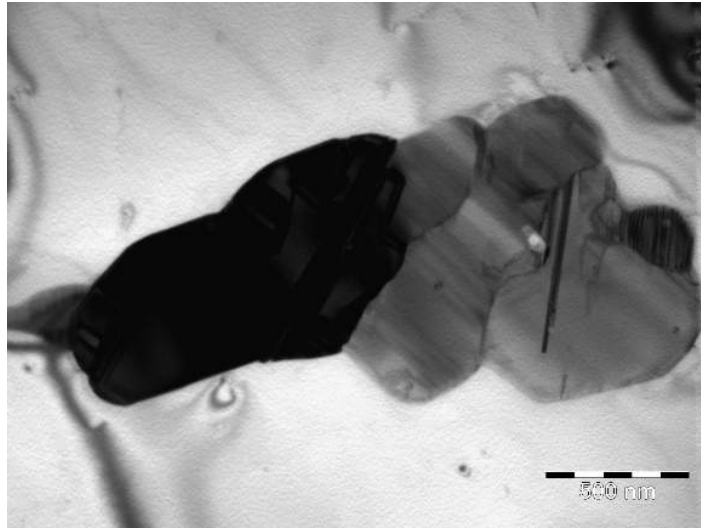


Figura 66 – Imagem de MET operando em modo campo claro do precipitado de Fase P da amostra tratada por 200 horas.

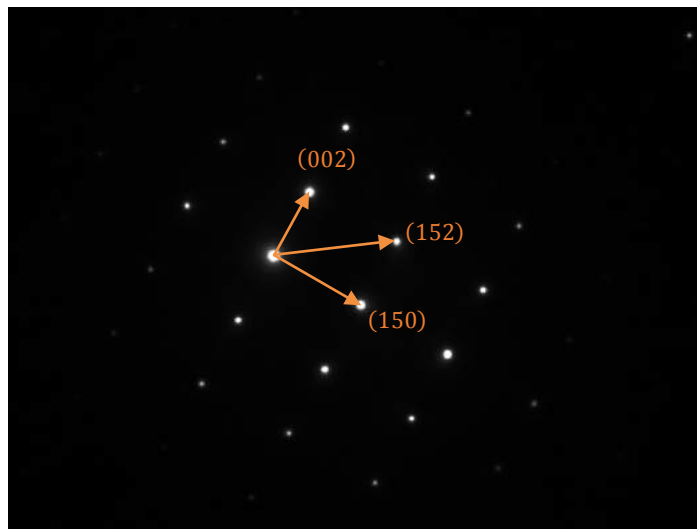


Figura 67 - Padrão de difração do precipitado de fase P da amostra tratada por 950 °C 200 horas

Para constatar a presença de fase P nas outras condições foi realizado a difração de elétrons em precipitados presentes na amostra tratada a 950 °C por 10 horas, como. Na Figura 68 observamos um precipitado de fase P na forma de um paralelepípedo e este foi identificado por difração de elétrons e seu padrão, apresentado na Figura 69, de difração foi comparado com o padrão da fase P ortorrômbica de fórmula química $\text{Cr}_{5,04}\text{Mo}_{11,76}\text{Ni}_{11,2}$ e parâmetro de rede $a = 9,07\text{Å}$, $b = 17,01\text{Å}$ and $c = 4,74\text{Å}$.

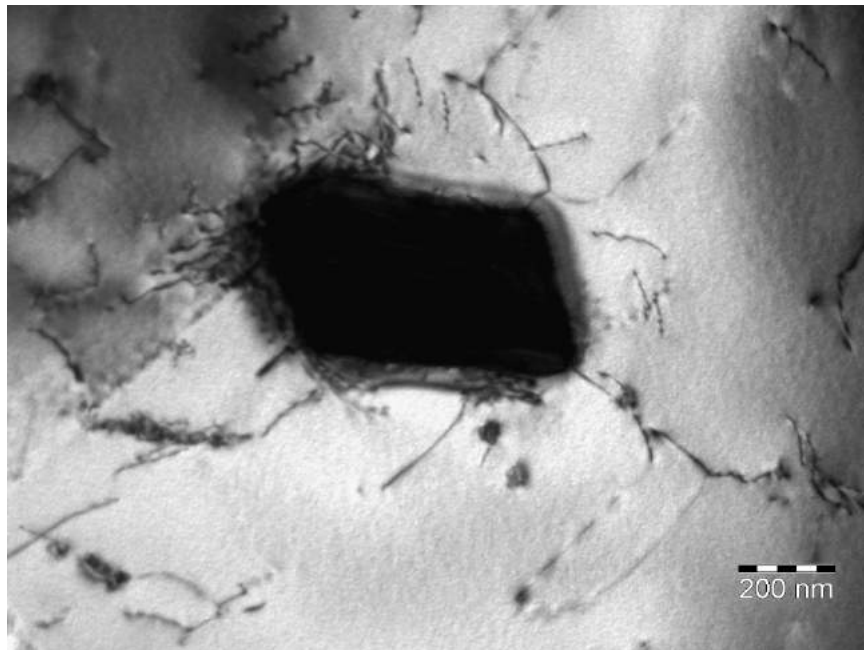


Figura 68 - Imagem de MET operando em modo campo claro do precipitado de Fase P da amostra tratada por 10 horas.

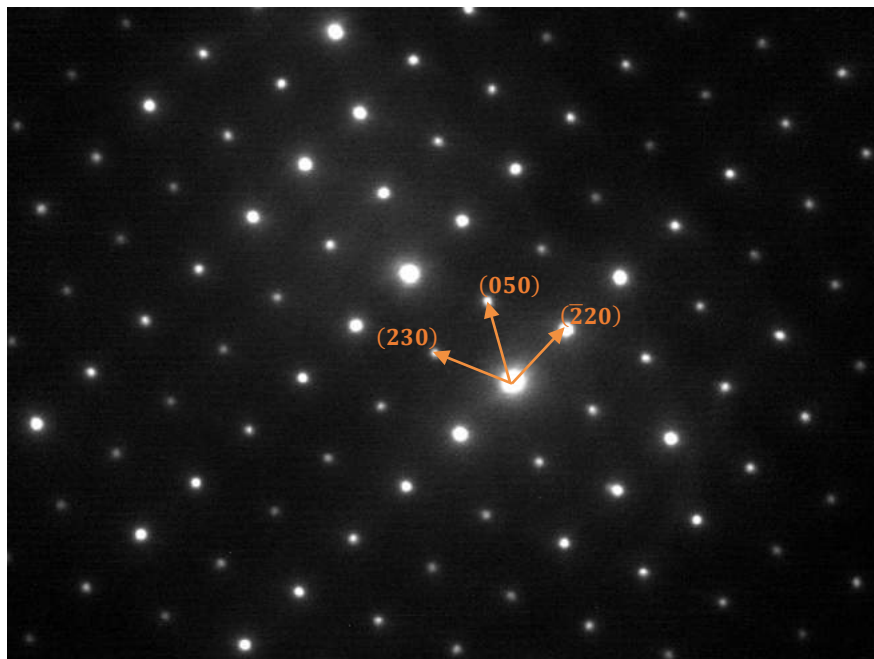


Figura 69 - Padrão de difração do precipitado de fase P da amostra tratada por 950 °C 10 horas

Também foi realizado o EDS na neste precipitado e como apresentado na Figura 70 este apresentou a mesma composição química, sendo composto basicamente por molibdênio, tungstênio, cromo e níquel.

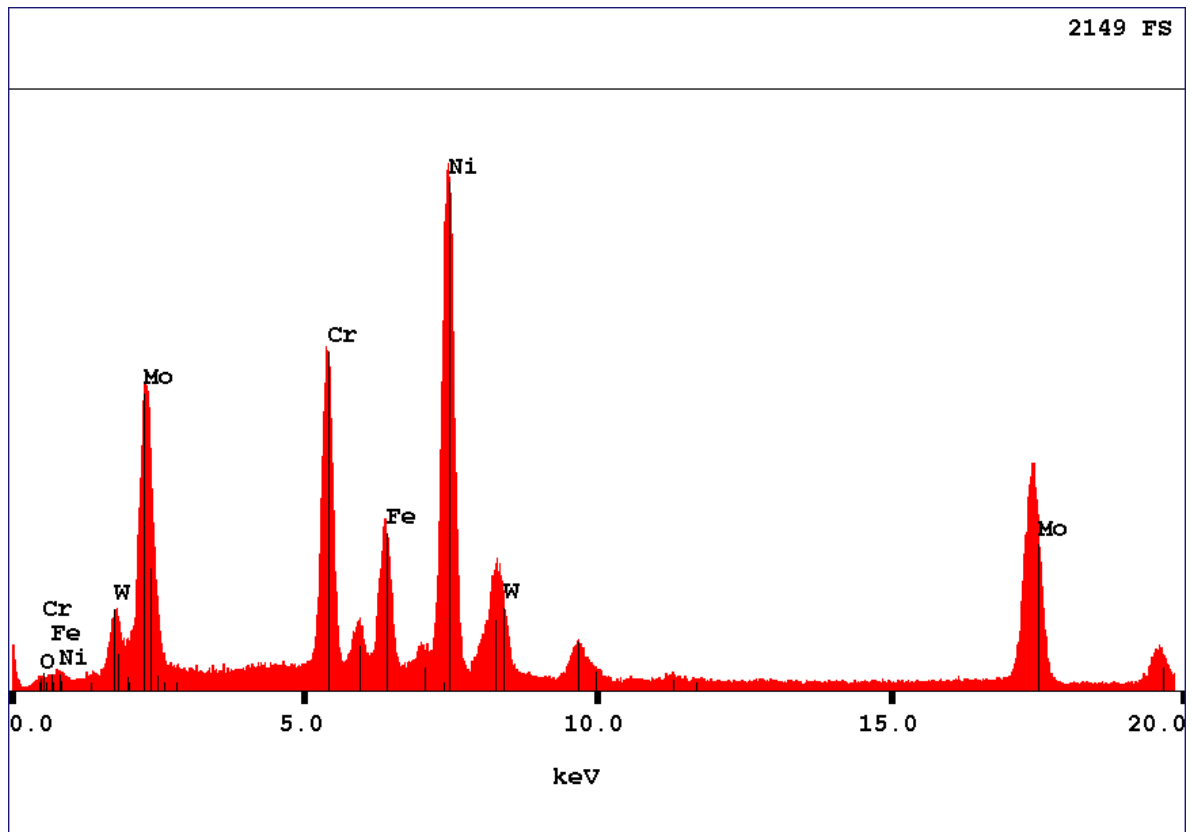


Figura 70 - Composição química do precipitado observado na amostra tratada de 950 °C por 10 horas.

Devido a região da interface revestimento/substrato ser muito estreita optou-se por realizar um corte por FIB (do inglês: Focused Ion Beam) na região de precipitados ricos em cromo, por não ser possível de extrai-la por métodos convencionais de corte.

O FIB tem um funcionamento parecido com o microscópio eletrônico de varredura, porém ao invés de emitir um feixe focalizado de elétrons é emitido um feixe de íons focalizado. O feixe de íons focalizado produz a desintegração da amostra e possibilita realizar um corte microscópico de forma precisa, que não seria possível por outros métodos.

Foi retirada uma amostra do precipitado de cromo para uma posterior identificação no microscópio de transmissão, utilizando difração de elétrons. Na Figura 71 observamos a amostra retirada por FIB.

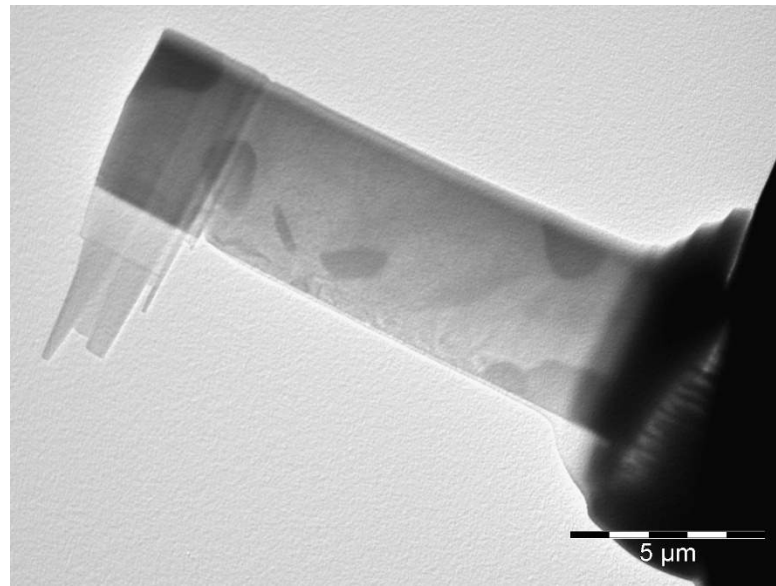


Figura 71 – Imagem de TEM operando em campo claro da amostra de FIB.

Foi realizada a difração de elétrons no precipitado de cromo presente na amostra de FIB e foi identificado carboneto de cromo de fórmula química Cr_{23}C_6 , estrutura cubica de corpo centrado e parâmetro de rede $a = b = c = 10,65990\text{Å}$, (Pattern: 00-035-0783). A Figura 72 apresenta o carboneto extraído pelo FIB e analisado por EDS (Figura 73), onde observa-se a alta concentração de cromo no precipitado, e difração de elétrons (Figura 74)

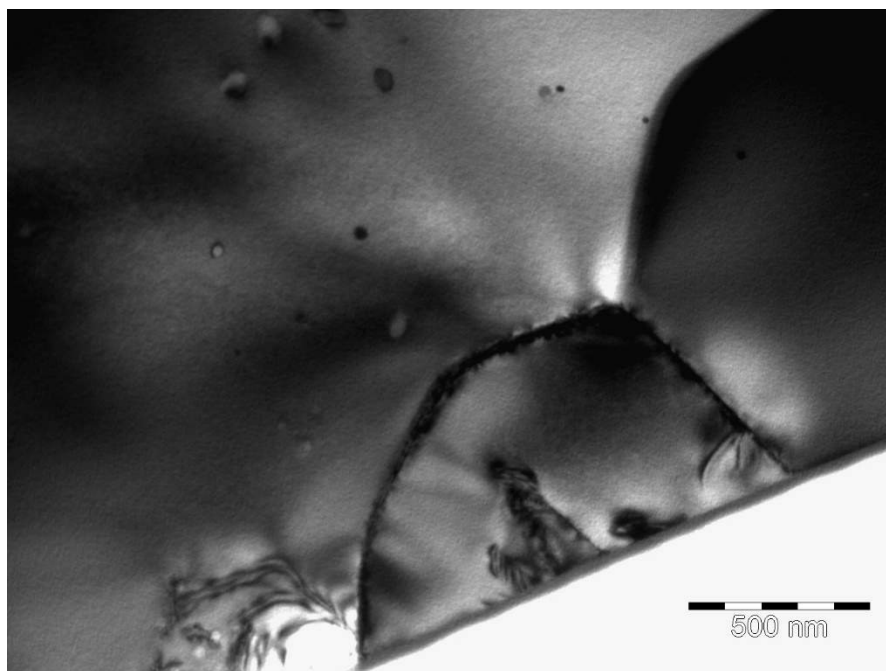


Figura 72 – Imagem de TEM operando em modo campo claro do precipitado de carboneto Cr_{23}C_6 identificado na amostra tratada a 950 °C por 200h.

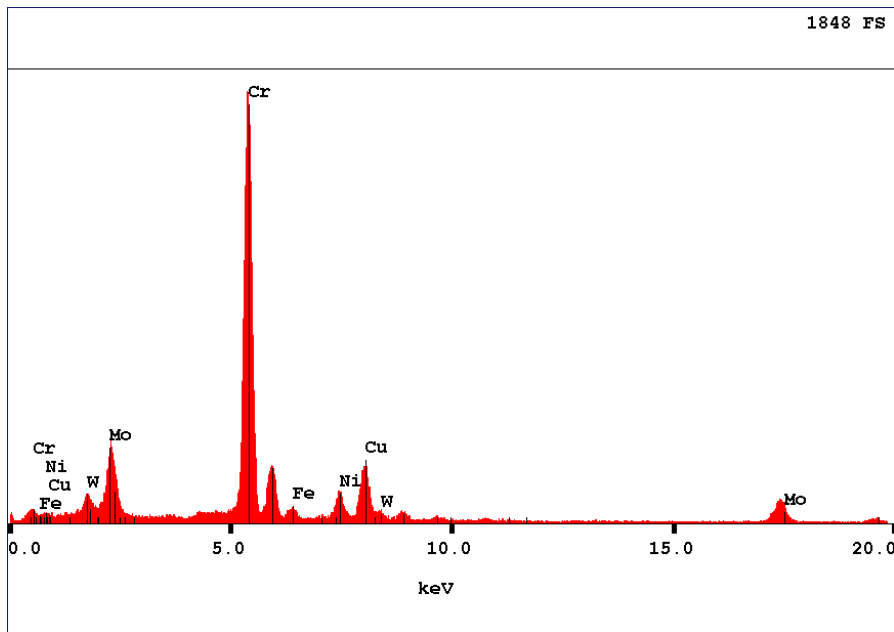


Figura 73 - EDS do Precipitado de carboneto de cromo Cr_{23}C_6 .

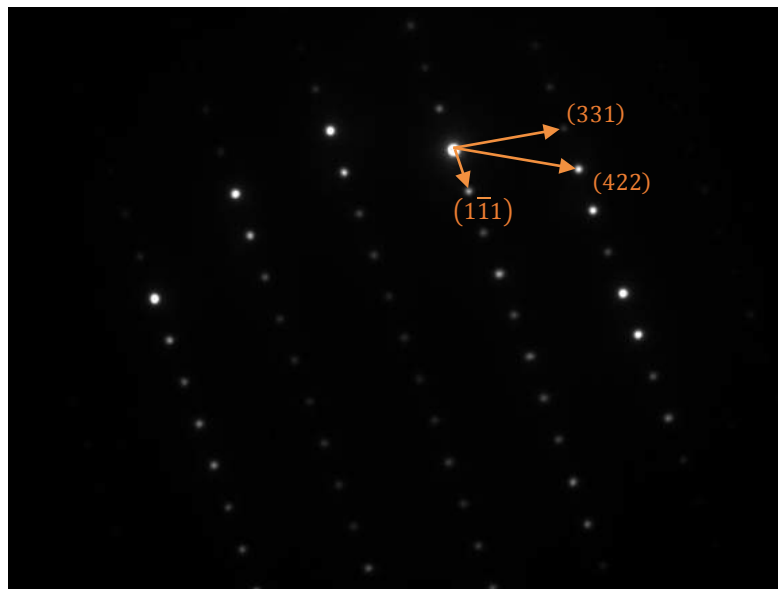


Figura 74 - Padrão de difração da fase de Cr_{23}C_6 .

A literatura destaca que os carbonetos de cromo do tipo Cr_7C_3 , os quais foram identificados na difração de raios X das amostras tratadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$, podem ser benéficos para a liga, porque podem ancorar alguns tipos de falhas (WAS; LIAN, 1998). Outro exemplo de benefício deste carboneto é que quando este precipita no contorno de grão evita um maior empobrecimento decorrente da precipitação do carboneto Cr_{23}C_6 (AGUILAR; ALBARRAN, 2007). Porém nas amostras tratadas a $950\text{ }^\circ\text{C}$ ocorreu a formação de grandes placas de carbonetos de cromo do tipo Cr_{23}C_6 .

Este carboneto forma-se em ligas com alto teor de cromo, pela decomposição térmica de carboneto MC e M_7C_3 ou pela simples difusão de carbono na matriz sólida. Devido à grande quantidade de cromo presente em sua estrutura, este carboneto causa uma grande sensibilização da matriz deixando-a susceptível a corrosão sob-tensão e corrosão intergranular (AGUILAR; ALBARRAN, 2007) (MATHEW; PARAMESWARAN; RAO, 2008) (SAHLAOU *et al.*, 2004). Estes carbonetos quando precipitados na forma celular reduzem a ductilidade da liga possibilitando a falhas no equipamento.

5.6 Ensaio de corrosão por imersão ASTM G48

Com o objetivo de avaliar a resistência a corrosão da liga Inconel 686 após os tratamentos térmicos, foi realizado o ensaio de corrosão seguindo a norma G48 – método C. Neste ensaio a amostra é imersa em uma solução aquosa de cloreto férrico e ácido clorídrico, como descrito na metodologia. O ensaio é realizado durante 3 dias a uma temperatura fixa e, não apresentando a formação de pites, a amostra é submetida a uma temperatura de 5 °C acima da anterior, até que ocorra a falha.

A temperatura de início do teste é recomendada por norma a partir da Equação 4, porém, por meio da composição química fornecida por norma da liga Inconel 686 a equação indica uma temperatura de início de 135,7 °C. Como a Equação 4 fornece uma estimativa baseada unicamente na concentração de elementos responsáveis pela resistência à corrosão em um material na condição recozida e não soldada, torna-se complicado estabelecer uma temperatura de início, considerando que metais de solda com estrutura bruta de solidificação apresentam inúmeras alterações metalúrgicas que podem prejudicar a resistência à corrosão e não são observadas na equação.

$$CPT(^{\circ}C) = (2,5 \times \%Cr) + (7,6 \times \%Mo) + (31,9 \times \%N) - 41,0 = 135,7^{\circ}C \quad 4$$

Em 1996 HIBNER e LEWIS realizaram este ensaio a 85 °C, limite sugerido pela norma, com a liga 686 e, realmente, esta não apresentou falha. Observando sua alta resistência optou-se por realizar um teste preliminar a 65 °C com o objetivo de observar os efeitos causados pelo tratamento térmico. No teste preliminar ocorreu a falha de todas as amostras testadas.

Após o teste preliminar, optou-se por iniciar o teste a 40 °C. Nos testes realizados a 40 °C observou-se visualmente que duas amostras falharam, as amostras tratadas a 650 °C por 50 e 200 horas, e o restante apresentou uma pequena perda de massa, um pouco acima do limite

de $0,001\text{g/cm}^2$ sugerido como falha pela norma, porém a perda de massa é apenas um indicio. A norma enfatiza que a falha deve ser considerada quando ocorrer a formação de pites visíveis a olho nu ou, no máximo, com um aumento de 20X.

No teste a $45\text{ }^\circ\text{C}$ ocorreu a falha das amostras tratadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 e 100 horas e também de uma amostra tratada a $950\text{ }^\circ\text{C}$ e 100 horas. O restante das amostras tratadas a $950\text{ }^\circ\text{C}$ falharam a $65\text{ }^\circ\text{C}$.

Na Figura 75 observamos os pites formados durante os ensaios das amostras tratadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Na amostra tratada por 10 horas ocorreu a formação de pites pequenos, difíceis de serem observados na imagem. Na Tabela 11 as respectivas temperaturas de falhas são apresentadas.

Tabela 11 - Temperaturas de falhas das amostras tratadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$

$650\text{ }^\circ\text{C}$	10 horas	50 horas	100 horas	200 horas
Temperatura de falha	$45\text{ }^\circ\text{C}$	$40\text{ }^\circ\text{C}$	$45\text{ }^\circ\text{C}$	$40\text{ }^\circ\text{C}$

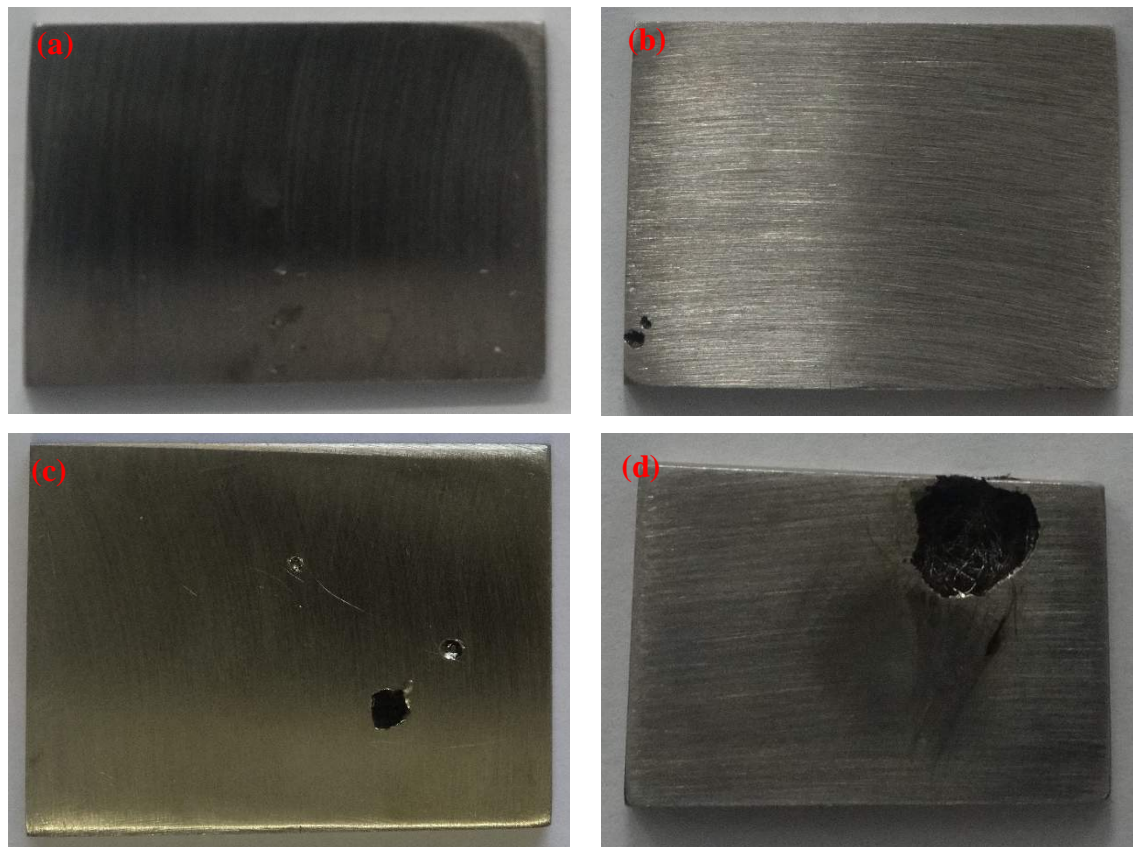


Figura 75 - Corrosão observada na amostra tratada a $650\text{ }^\circ\text{C}$. (a) 10 horas; (b) 50 horas; (c) 100 horas; (d) 200 horas

Na Figura 76 observamos os danos causados nas amostras tratadas a 950 °C e observamos que estas apresentaram falhas severas mas em temperaturas bem superiores as amostras tratadas a 650 °C, com exceção da amostra tratada a 100 horas. Na Tabela 12 são apresentadas as respectivas temperaturas de falhas das amostras tratadas a 950 °C.

Tabela 12 - Temperaturas de falhas das amostras tratadas a 950 °C

950 °C	10 horas	50 horas	100 horas	200 horas
Temperatura de falha	65 °C	65 °C	45 °C	65 °C

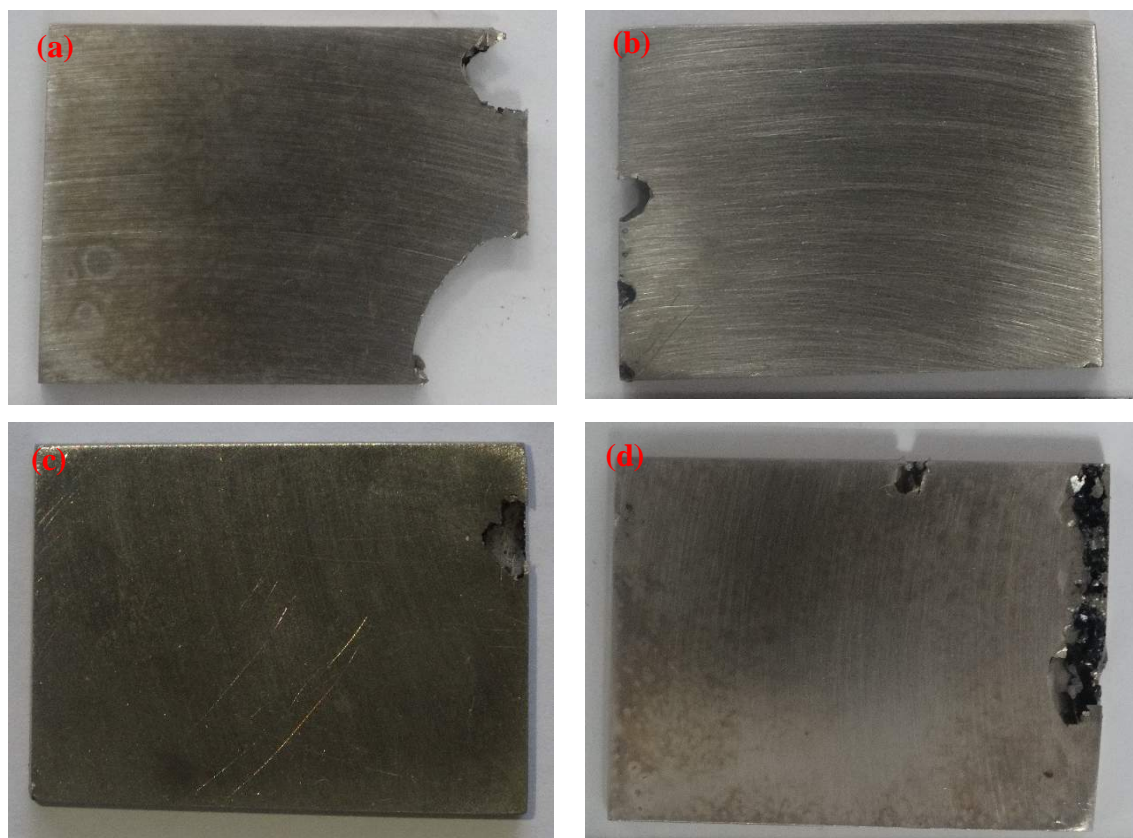


Figura 76 - Corrosão observada na amostra tratada a 950 °C. (a) 10 horas; (b) 50 horas; (c) 100 horas; (d) 200 horas

No ensaio de corrosão realizado nas amostras tratadas a 950 °C foi observado um comportamento inverso ao comportamento observado na quantificação dos precipitados. A maior quantidade de precipitados formados na amostra tratada por 100 horas, aparentemente, causou uma significativa redução da resistência a corrosão. Os precipitados ricos em

molibdênio formados nestas amostras empobrecem a matriz, localmente, de elementos de liga importantes a resistência a corrosão, como discutido nas seções anteriores. Na amostra tratada por 200 horas ocorreu uma aparente dissolução dos precipitados.

A partir destes tratamentos observamos que a precipitação fina e intensa em torno dos precipitados maiores das amostras tratadas a 650 °C prejudicaram de forma significativa a resistência a corrosão das amostras. Porém, mesmo que em proporções menores todas as amostras tratadas a 950 °C, também, tiveram as suas propriedades a corrosão prejudicadas.

Apesar da grande diminuição da resistência a corrosão, quando comparada as amostras como soldadas, a liga Inconel 686 apresentou uma boa resistência a corrosão nas amostras tratadas a 950 °C, visto que em outras ligas como a liga Inconel 625, em condições favoráveis de soldagem e sem tratamento, apresentou falhas a 55 °C (AGUIAR, 2010) e 65°C (GITTO; GOOCH, 1996). Nas amostras analisadas neste trabalho, desde que não apresente características do tratamento a 650 °C, esta pode resistir a temperaturas críticas de pite, seguindo a norma ASTM G48, de até 65 °C.

Em todos os resultados é importante observar que o método de ensaio de corrosão da norma ASTM G48 apresenta uma boa comparação entres as ligas oferecidas no mercado e possibilita analisarmos os efeitos causados pelo tratamento térmico, mas não deve ser usado de forma direta para a resistência da liga em condições de trabalho.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos e apresentados na presente dissertação sobre as características operacionais e metalúrgicas de revestimentos de ligas de níquel depositadas pelo processo TIG com alimentação automática de arame frio e envelhecidas a 650 °C e 950°C, foi possível concluir que:

- ✓ As fases presentes em amostras como soldadas e em amostras tratadas a 650 °C e 950 °C são as mesmas, com exceção dos carbonetos, sendo formada principalmente pelas fases P e μ .
- ✓ Por meio de análises de EDS foram observadas grandes quantidades de molibdênio e tungstênio nos precipitados, apesar da dificuldade em quantificá-los, mas o cromo não apresentou um grande aumento em relação à matriz.
- ✓ O tratamento térmico de envelhecimento teve como consequência na microestrutura um grande aumento da quantidade de precipitados e um significativo crescimento no tamanho dos mesmos.
- ✓ A amostra tratada a 650 °C apresentou uma intensa precipitação de partículas finas no volume interdendrítico em torno dos precipitados maiores, cuja a quantidade aumentou em função do tempo de tratamento.
- ✓ As amostras tratadas a 950 °C apresentaram intensa precipitação distribuída de forma uniforme ao longo do metal de solda, cujo tamanho e a quantidade tende a crescer com o aumento do tempo de exposição à alta temperatura até a condição de 100 horas de tratamento, a partir da qual ocorre uma dissolução.
- ✓ Na amostra tratada a 950°C observou-se a formação de três zonas de precipitação distinta decorrente da migração de carbono da matriz para o metal de solda e uma possível difusão de ferro do metal de base para o metal de solda.
- ✓ Devido a intensa precipitação a liga apresentou uma significativa redução de sua resistência a corrosão, visto que na condição como soldada a amostras resistiu a temperatura máxima sugerida na norma, 85 °C, e nas amostras tratadas, algumas amostras falharam a 40°C.

SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS

- ✓ Estudo da migração de elementos na interface de soldas dissimilantes tratadas a altas temperaturas.
- ✓ Estudar a dissolução de fases na liga Inconel 686 envelhecidas por tempos superiores a 200 horas.
- ✓ Identificar os precipitados finos formados no tratamento da liga Inconel 686 a 650 °C.

Bibliografia

AGUIAR, W. M. **Revestimento por soldagem MIG/MAG empregando ligas de níquel para aplicações em componentes do setor de petróleo e gás natural**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza - CE. 2010.

AGUILAR, A.; ALBARRAN, J. L. Microstructural response on the cracking resistance of alloy 600. **Materials Letters**, v. 61, p. 274-277, 2007.

ALBUQUERQUE, V. H. C. et al. Evaluation of multilayer perception and self-organizing map neural network topologies applied on microstructure segmentation from metallographic images. **NDT & E International**, v. 42, p. 644–651, 2009.

ALBUQUERQUE, V. H. C. et al. Thermal aging effects on the microstructure of Nb-bearing nickel based superalloy weld overlays using ultrasound techniques. **Materials in Engineering**, v. 36, p. 337-347, 2012.

ASM. Nickel and nickel alloys. In: **ASM Casting**. 10. ed. Ohio: Ed. ASM International. Metals Park, v. 15, 1993. p. 815-823.

ASM. **Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys**. ASM International. Ohio. 1993.

ASTM B 574 - 04. **Standard Specification for Low-Carbon Nickel-Chromium-Molybdenum, Low-Carbon Nickel-Chromium-Molybdenum-Tantalum, Low-Carbon Nickel-Chromium-Molybdenum-Copper, Low-Carbon Nickel-Chromium-Molybdenum-Tungsten Alloy Rod1**. ASTM. Philadelphia. 2004.

ASTM G48. **Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloy by Use of Ferric Chloride Solution**. ASTM International. [S.l.], p. 11. 2009.

ASTM STANDARD E963. **Standard Practice for Electrolytic Extraction of Phases from Ni and Ni-Fe Base Superalloys Using a Hydrochloric-Methanol Electrolyte.** ASTM International. West Conshohocken. 2010. (DOI: 10.1520/E0963-95R10).

BANOVIC, S. W. . D. J. N. E. A. Dilution and Microsegregation in Dissimilar Metal Welds between Super Austenitic Stainless Steel and Nickel Base Alloys.. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 7, n. 6°, p. 374-382, 2002.

CIESLAK, M. J.; HEADLEY, T. J.; ROMIG JR., A. D. The welding metallurgy of HASTELLOY alloys C-4, C-22, and C-276. **Metallurgical Transactions A.**, v. 17A, p. 2035–2047, 1986.

D'OLIVEIRA, A. S. C. M. **TM229 - Introdução aos materiais.** UFPR. Paraná , p. 2. 2009.

DUPONT, J. N. Solidification of an Alloy 625 Weld Overlay. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, p. 3612-3620, 1996.

DURRAND-CHARRE, M. The Microstructure of Superalloys. **The Netherlands**, Amsterdam, 1997.

GITTO, M. F.; GOOCH, T. G. Effect of iron dilution on corrosion resistance of Ni-Cr-Mo alloy cladding. **British Corrosion Journal**, v. 31, n. 4, p. 309-314, 1996.

GORHE, D. D. et al. Development of an electrochemical reactivation test procedure for detecting microstructural heterogeneity in Ni-Cr-Mo-W alloy welds. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 2257-2261, 2004.

HIBNER, E. L.; LEWIS, E. S. **High Strength Corrosion Resistant INCONEL Alloy 686 for Seawater Fastener Service.** Special Metals Corporation. [S.l.].

HODGE, F. G. History of solid-solution-strengthened Ni Alloy for aqueous corrosion service. **Metals and Materials Society**, v. 58, p. 28 - 31, September 2006. ISSN 9.

JOUBERT, J. M. Crystal chemistry and Calphad modeling of the σ phase. **Progress in Materials Science**, v. 53, p. 528-583, 2008.

JOUBERT, J. M.; DUPIN, N. Mixed site occupancies in the μ phase. **Intermetallics**, v. 12, p. 1373–1380, 2004.

KONG, Y. H.; CHEN, Q. Z. Effect of minor additions on the formation of TCP phases in modified RR2086 SX superalloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 366, p. 135-143, 2004.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**. SANTA CATARINA: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA.

MALTIN, C. A.; GALLOWAY, A. M.; MWEEMBA, M. Microstructural Evolution of Inconel 625 and Inconel 686CPT Weld Metal for Clad Carbon Steel Linepipe Joints: A Comparator Study. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 45A, p. 3519 - 3532, july 2014.

MATHEW, M. D.; PARAMESWARAN, P.; RAO, K. B. S. Microstructural changes in alloy 625 during high temperature creep. **Materials Characterization**, v. 59, p. 508 – 513, 2008.

NUNES, T. M. et al. Automatic microstructural characterization and classification using artificial intelligence techniques on ultrasound signals. **Expert Systems with Applications**, v. 40, p. 3096–3105, 2013.

OGBORN, J. S.; OLSON, D. L.; AL., E. Influence of Solidification on the Microstructural Evolution of Nickel Base Weld Metal. **Materials Science and Engineering**, v. A 203, p. 134-139, 1995.

PERRICONE, M. J.; DUPONT, J. N.; CIESLAK, M. J. Solidification of Hastelloy alloys: An alternative interpretation.. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34A, p. 1127-1132, may 2003.

RAGHAVAN, M.; BERKOWITZ, B. J.; SCANLON, J. C. Electron Microscopic Analysis of Heterogeneous Precipitates in Hastelloy C-276. **Metallurgical Transactions A**, v. 13A, p. 979–984, 1982.

REALUM. Sobre os Produtos da Empresa: Realum Soluções em Titânio e Altas Ligas. **Site da Realum**, 2012. Disponível em: <<http://www.realum.com.br/hastelloy2.php>>. Acesso em: 03 dez. 2014.

ROSS, E. W.; SIMS, C. T. Nickel-Base Alloys. In: SIMS, C. T.; STOLOFF, N. S.; HAGEL, W. C. **Superalloys II**. New York: John Wiley & Sons, 1987. p. 97-133.

SAHLAOUI, H. et al. Effects of ageing conditions on the precipitates evolution, chromium depletion and intergranular corrosion susceptibility of AISI 316L: experimental and modeling results. **Materials Science and Engineering A**, v. 372, p. 98-108, 2004.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6ª. ed. São Paulo: Pearson, 2008.

SHOEMAKER, D. P.; SHOEMAKER, C. B.; WILSON, F. C. The Crystal Structure of the P Phase, Mo-Ni-Cr. II. Refinement of Parameters and Discussion of Atomic Coordination. **Acta Chromatographica**, Massachusetts, , v. 10, p. 1-14, 1957.

SILVA, C. C. **Revestimentos de ligas de níquel depositados pelo processo tig com alimentação de arame frio – aspectos operacionais e metalúrgicos**. Tese (doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p. 326 f. 2010.

SILVA, C. C. Weld Overlay. In: WANG, Q.; JANE, C. **Encyclopedia of Tribology**. 1. ed. New York: Springer, v. 1, 2013. p. 4094-4101.

SILVA, C. C. et al. Migração de molibdênio na interface matriz/precipitado em metais de solda de ligas Ni-Cr-Mo. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 8, n. 3, p. 197-202, julho-Setembro 2011. ISSN 10.4322/tmm.2011031.

SILVA, C. C. et al. New insight on the solidification path of an alloy 625 weld overlay. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, p. 228-237, 2013.

SIMS, C. T. Superalloys: genesis and character. In: SIMS, C. T.; STOLOFF, N. S.; HAGEL, W. C. **Superalloys II**. [S.l.]: John Wiley & Sons Inc, 1987. p. 3-25.

WAS, G. S.; LIAN, K. Role of Carbides in Stress Corrosion Cracking Resistance of Alloy 600 and Controlled-Purity Ni-16% Cr-9% Fe in Primary Water at 360°C. **Corrosion**, v. 54, n. 9, p. 675-688, 1998.

YANG, J. X. et al. Formation of μ phase during thermal exposure and its effect on the properties of K465 superalloy. **Scripta Materialia**, v. 55, p. 331-334, 2006.