



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

**ÉMERSON MENDONÇA MINÁ**

**EFEITO DA DILUIÇÃO SOBRE A MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA À**  
**CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DA LIGA AWS ER NICRMO-14**  
**DEPOSITADOS PELO PROCESSO TIG COM ALIMENTAÇÃO DE ARAME FRIO.**

**FORTALEZA**

**2015**

**ÉMERSON MENDONÇA MINÁ**

**EFEITO DA DILUIÇÃO SOBRE A MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA À  
CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DA LIGA AWS ER NICRMO-14  
DEPOSITADOS PELO PROCESSO TIG COM ALIMENTAÇÃO DE ARAME FRIO.**

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

Orientador: Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva.

**FORTALEZA**

**2015**

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

- 
- M615e Miná, Émerson Mendonça.  
Efeito da diluição sobre a microestrutura e resistência à corrosão de revestimentos da liga AWS ER NiCrMo-14 depositados pelo processo TIG com alimentação de arame frio / Émerson Mendonça Miná. – 2015.  
117 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: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.  
Orientação: Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva.
1. Ciência dos materiais. 2. Soldagem. 3. Ligas – Corrosão. I. Título.

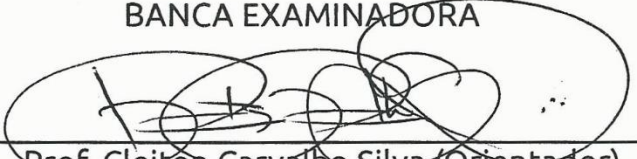
**ÉMERSON MENDONÇA MINÁ**

**EFEITO DA DILUIÇÃO SOBRE A MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA À  
CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DA LIGA AWS ER NICRMO-14  
DEPOSITADOS PELO PROCESSO TIG COM ALIMENTAÇÃO DE ARAME FRIO.**

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

Aprovado em: 29/05/ 2015.

BANCA EXAMINADORA



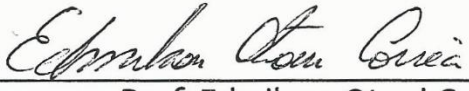
---

Prof. Cleiton Carvalho Silva (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



---

Prof. Hélio Cordeiro de Miranda  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



---

Prof. Edmilson Otoni Corrêa  
Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)

A Deus  
Aos meus pais  
À minha irmã  
À minha namorada

## AGRADECIMENTO

À Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais Maria Rosali Mendonça Miná e Giovanni Mendonça Miná pela imensa dedicação, amor e incentivo nesta jornada de estudos.

A minha irmã Natália Mendonça Miná pela carinho e apoio sempre que necessário.

A minha namorada Kelvia Sena de Santana pelo amor, apoio e motivação para a conclusão desta etapa.

Ao Professor e orientador Dr. Cleiton Carvalho Silva pela orientação desde a graduação, pelos incentivos em avançar na área da microscopia e sobretudo pela grande amizade.

Ao professor Dr. Lindberg de Lima Gonçalves por ter me concedido uma bolsa para realizar medidas de microscopia na Universidade Livre de Bruxelas.

Ao Dr. Jean Dille da Universidade Livre de Bruxelas, pelos ensinamentos teórico e prático de microscopia eletrônica de transmissão e pela dedicação durante os três meses em que estive em Bruxelas.

Aos professores do laboratório de engenharia da soldagem o Dr. Marcelo Ferreira Motta, Dr. Hélio Cordeiro de Miranda e Dr. Willys Machado Aguiar, pelos ensinamentos e contribuições para a execução e discussão deste trabalho.

Aos professores participantes da banca examinadora Prof. Dr Edmilson Otoni Corrêa e o Prof. Dr Hélio Cordeiro de Miranda pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

A todos os Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), em especial ao Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu e ao Dr. Flávio Herculano.

Ao Laboratório de Difração de Raio-X na pessoa do Prof. Dr. José Marcos Sasaki, pelo apoio e contribuições referentes às análises de difração de raio-X.

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

Ao doutorando Yuri Cruz por estar presente em todas as etapas de realização deste trabalho, sobretudo pela grande amizade.

A todos os colaboradores do laboratório Engesolda que contribuíram para a conclusão deste estudo.

À FUNCAP, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio aos bolsistas do laboratório, que contribuíram para a realização deste trabalho.

À FINEP, pelo apoio financeiro para a aquisição dos equipamentos utilizados para a realização das soldagens.

À PETROBRAS pelo apoio ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas da turma de mestrado pela grande amizade.

“O processo de descoberta científica é, na verdade, um voo contínuo de admiração.”  
(Albert Einstein)



## RESUMO

A soldagem de revestimentos é uma alternativa para a fabricação de materiais que necessitam de propriedades específicas em sua superfície. Normalmente, busca-se um baixo nível de diluição para minimizar as variações químicas que alteram as propriedades do revestimento. A norma ISO 10423, estabelece um critério de qualidade para a liga AWS ER NiCrMo-3, que define um revestimento apto a condições de corrosão severas aqueles com uma concentração de até 5% de Fe na zona fundida, já para aplicações de corrosão mais branda é recomendado um teor de ferro de até 10%. No entanto, não há critérios de qualidade para revestimentos de ligas mais nobres como a liga AWS ER NiCrMo-14. O objetivo do presente estudo foi avaliar o efeito da diluição sobre a microestrutura, a microsegregação e a resistência a corrosão dos revestimentos da liga AWS ER NiCrMo-14 depositados pelo processo TIG com a adição de arame frio. Os revestimentos foram depositados sobre um substrato de aço ASTM A36 com uma única de liga AWS ER NiCrMo-14. A microestrutura foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e não foram identificadas alterações significativas com a variação da diluição. Foram observados em todos os revestimentos uma matriz  $\gamma$ -CFC com precipitados dispersos nas regiões interdendríticas. A microsegregação foi avaliada por medidas de composição química de energia dispersiva de raios X (EDS), que revelaram um aumento no potencial de incorporação ao sólido ( $k > 1$ ) com o acréscimo da diluição para o Fe. Já o Mo segregou para o líquido ( $k < 1$ ) em níveis maiores com o aumento da diluição. O Cr e o W apresentaram uma pequena queda no coeficiente de partição  $k$  com o aumento da diluição. Os precipitados foram caracterizados por difração de raios X, análises química de EDS utilizando a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e MEV e por difração de elétrons (MET). Foram identificadas fases  $\sigma$ ,  $\mu$  e P. Os revestimentos foram submetidos ao ensaio de corrosão segundo o método C da norma ASTM G48 para a obtenção da temperatura crítica de pites (TCP) de cada revestimento. O revestimento com diluição de aproximadamente 6% suportou a temperatura máxima estipulada pela norma, 85°C. Já os revestimentos com diluições de aproximadamente 12% e 13% apresentaram TCP de 55 e 50°C, respectivamente. Os demais revestimentos com diluições acima de 20% falharam na temperatura de 45°C. O mecanismo de corrosão aparentemente deu início pelos contornos de grãos de solidificação e/ou na interface matriz/precipitados.

**Palavras-chave:** Soldagem; liga AWS ER NiCrMo-14; microestrutura; corrosão.

## ABSTRACT

The overlay welding is a way for manufacture of materials that need specific properties on the surface. Typically, a low level of dilution is required to minimize the chemical changes that modify the overlay properties. The standard ISO 10423 establishes means for assessing the quality for the alloy AWS ER NiCrMo-3, that set a suitable overlay to severe conditions of corrosion those clads that have until 5% wt of iron content in the fusion zone, while for applications of moderate corrosion the criteria is required iron content until 10% wt. However, it is not known what quality criteria should be applied for coatings using noble alloys such as alloy AWS ER NiCrMo-14. The aim of this study was evaluate the effect of dilution on the microstructure, microsegregation and corrosion resistance of AWS ER NiCrMo-14 alloy overlay welded by GTAW cold wire feed process. Each clad was welded on ASTM A36 steel by GTAW process with the addition of a single cold wire layer of alloy AWS ER NiCrMo-14. The microstructure was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and have not identified significant changes to the variation of dilution. It was observed on all overlays a  $\gamma$ -CFC matrix with dispersed precipitates in interdendritic regions. The microsegregation of the overlays was measured by energy dispersive of X-ray spectroscopy (EDS) chemical composition analysis, which showed that the Fe incorporation potential into the solid ( $k > 1$ ) increased for increments in dilution. The Mo showed a high potential to segregate to liquid and your coefficient  $k$  increased with increments in dilution. The Cr and W showed a small drop in  $k$  partition coefficient with increases in the dilution. The precipitates were characterized by X-ray diffraction (XRD), EDS analysis using the transmission electron microscopy (TEM) and SEM and electron diffraction analysis. It were identified the phases  $\sigma$ ,  $\mu$  and P. The overlays were subjected to the corrosion test according to ASTM G48 C method to obtaining the critical pitting temperature (TCP) of each clad. The overlay with dilution of about 6% supported the maximum temperatures stipulated by the standard, 85 °C. While clads with dilutions of about 12% and 13% showed 55°C and 50°C TCP, respectively. Other overlays with dilutions over 20% failed in 45 °C. The corrosion mechanism apparently was initiated along solidification grain boundaries and/or in the interface between the precipitates and the matrix.

**Keywords:** Welding; AWS ER NiCrMo-14; microstructure; corrosion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desenho esquemático da acomodação de átomos em solução sólida. Átomos substitucionais em (a) e (b). Átomos intersticiais (c). .....	7
Figura 2. Elevada densidade de discordâncias ao redor do precipitado (a). Discordâncias onduladas na interface $\gamma$ - $\gamma'$ (b). Difração de elétrons de área selecionada (c). .....	8
Figura 3. Precipitado coerente (a), precipitado com parâmetro de rede menor (b) e maior (c) que o da matriz. ....	8
Figura 4. Microestrutura da liga endurecida por dispersão de óxidos PM 1000. ....	10
Figura 5. Tabela periódica destacando os principais elementos presentes nas superligas de níquel. ....	11
Figura 6. Micrografia ótica da matriz $\gamma$ -CFC obtida na microestrutura da liga Inconel 625 forjada. ....	12
Figura 7. Imagem de transmissão no modo campo escuro da Fase $\gamma''$ e $\gamma'$ com tamanhos diferentes .....	13
Figura 8. Carboneto de cromo $Cr_{23}C_6$ (a). Padrão de difração de elétrons de área selecionada do carboneto $Cr_{23}C_6$ . ....	13
Figura 9. Fase $\sigma$ (morfologia nodular e em placas) e $\eta$ . ....	15
Figura 10. Fase $\mu$ com morfologia agulhada em a). Três morfologias da fase $\mu$ , grosseira, esférica e agulhada em b) e c) .....	16
Figura 11. Colônias de fase P com morfologia lamelar. ....	17
Figura 12. Digrama de equilíbrio para o sistema ternário Ni-Cr-Mo com a projeção líquida (a) e isotermas a 600 °C (b), 1200 °C (c) e 1250 °C (d). ....	18
Figura 13. Mapeamento químico de precipitados obtidos na zona fundida da liga 686 soldada. ....	22
Figura 14. Micrografia de MEV da superfície do corpo de prova de liga 686 após ensaio de polarização. ....	22
Figura 15. Representação esquemática de dois diagramas de equilíbrio de ligas binárias. O primeiro sistema em que há segregação de soluto para o líquido (a) e segundo sistema em que o sólido não absorve todo o soluto (b). ....	25
Figura 16. Diagrama de fases para o sistema Ni-W. ....	26
Figura 17. Diagrama de fases para o sistema Fe-W. ....	27

Figura 18. Desenho esquemático das características geométricas de uma soldagem de simples deposição. ....	28
Figura 19. Efeito da potência e da taxa de alimentação de arame na diluição para soldagem o aço inoxidável 308.....	30
Figura 20. Efeito do teor de Fe na formação de fases secundárias (ligas C276 e 686). ....	32
Figura 21. Efeito do teor de Mo na formação de fases secundárias (ligas C276 e 686). ....	32
Figura 22. Robô industrial. ....	35
Figura 23. Tocha TIG, mecanismos de adição de arame e o dispositivo de alinhamento.....	36
Figura 24. Microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30. ....	37
Figura 25. Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 3D. ....	37
Figura 26. Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta FEG 250. ....	38
Figura 27. Microscópio eletrônico de transmissão Philips CM20. ....	38
Figura 28. Difratoômetro de raios-X Philips X'Pert. ....	39
Figura 29. Banho ultra termostático com circulador de água, modelo Q214M3. ....	40
Figura 30. Fluxograma da metodologia. MEV:microscopia eletrônica de varredura, MET: microscopia eletrônica de transmissão. ....	41
Figura 31. Desenho esquemático da alimentação de arame. ....	43
Figura 32. Desenho esquemático da sobreposição entre passes.....	45
Figura 33. Cortes realizado no revestimento E85. ....	45
Figura 34. Diversos defeitos superficiais no cordão soldado na etapa preliminar com tecimento espiral e amplitude de tecimento de 8 mm. ....	48
Figura 35. Seção transversal da sobreposição de dois cordões soldados na etapa preliminar com tecimento espiral e amplitude de tecimento de 6 mm. ....	49
Figura 36. Seção transversal do cordão soldado na etapa preliminar com tecimento triangular e amplitude de tecimento de 8 mm.....	49
Figura 37. Aspecto do acabamento superficial do revestimento E85.....	51
Figura 38. Aspecto do acabamento superficial do revestimento T85.....	51
Figura 39. Aspecto do acabamento superficial do revestimento T75.....	51
Figura 40. Revestimento T65. ....	52
Figura 41. Aspecto do acabamento superficial do revestimento T55.....	52
Figura 42. Aspecto do acabamento superficial do revestimento T45.....	52
Figura 43. Perfil transversal dos revestimentos a) E85, b) T85, c) T75, d) T65, e) T55 e f) T45. ....	53

Figura 44. Macrografia da amostra E85 (a) e a sua respectiva análise geométrica (b). .....	54
Figura 45. Análise de EDS da composição global da amostra T85. ....	55
Figura 46. Varredura de composição química de EDS em linha através das regiões dendrítica e interdendrítica localizadas na zona fundida do revestimento T75. ....	57
Figura 47. Análise de composição química de EDS em pontos localizados no centro de uma dendritas localizada na zona fundida do revestimento T65.....	58
Figura 48. Representação gráfica da variação dos elementos químicos presente no centro das dendritas dos revestimentos soldados.....	59
Figura 49. Representação gráfica da variação do Cr, Mo e W presentes no centro das dendritas dos revestimentos soldados. ....	60
Figura 50. Gráfico comparativo entre a composição química das dendritas e percentual de elementos global dos revestimentos. Fe-D: percentual de Fe na dendrita. Ni-D: percentual de Ni na dendrita. Fe-G: percentual de Fe global no revestimento. Ni-G: percentual Ni global no revestimento. ....	62
Figura 51. Gráfico comparativo entre a composição química das dendritas e o percentual de elementos global dos revestimentos. Cr-D: percentual de Cr na dendrita. Mo-D: percentual de Mo na dendrita. W-D: percentual de W na dendrita. Cr-G: percentual de Cr global do revestimento. Mo-G: percentual de Mo global do revestimento. W-G: percentual de W global do revestimento. ....	62
Figura 52. Gráfico de regressão linear do coeficiente de segregação ( $k$ ) do elemento ferro com 95% de confiança.....	64
Figura 53. Gráfico de regressão linear do coeficiente de segregação ( $k$ ) do elemento níquel com 95% de confiança.....	65
Figura 54 Gráfico de regressão linear do coeficiente de segregação ( $k$ ) do elemento molibdênio com 95% de confiança.....	65
Figura 55. Gráfico de regressão linear do coeficiente de segregação ( $k$ ) do elemento cromo com 95% de confiança.....	66
Figura 56. Gráfico de regressão linear do coeficiente de segregação do elemento tungstênio com 95% de confiança.....	67
Figura 57. Microestrutura da interface (a) e do centro da zona fundida (b), ambos para a condição T65. ....	68
Figura 58. Microestrutura da zona fundida dos revestimentos soldados. Revestimento E85 nas ilustrações (a) e (b), T85 (c) e (d), T75 (e) e (f), T65 (g) e (h), T55 (i) e (j), T45 (l) e (m). ....	69

Figura 59. Micrografias referentes a interface de solidificação entre o metal de base (MB) e a zona fundida (ZF) do revestimento T65, com a presença de fases secundárias (a) e uma ampliação de um precipitado do tipo filme próximo a interface de solidificação (b). .....	71
Figura 60. Nas imagens (a) e (b) há em destaque os precipitados do tipo filme presentes na microestrutura da zona fundida presente no centro do revestimento T65. Já as imagens (c) e (d) apresentam em destaque precipitação de fases disformes. ....	72
Figura 61. Fases lamelar na amostra T85 nas imagens (a) e (b). ....	73
Figura 62. Fase P com morfologia de lamelas alternadas. ....	73
Figura 63. Presença de protuberâncias nucleadas nos precipitados de contornos de grão do tipo filme.....	74
Figura 64. Microestruturas da zona fundida do revestimento E85, com diversas fases lamelar próxima a outras fases disformes, com uma orientação de crescimento de aproximadamente 45° com a direção de solidificação. ....	75
Figura 65. Fases disformes com pequenas estruturas na superfície observado nas amostras T55 (a e b) e T45 (c) e (d).....	76
Figura 66. Morfologia da fase $\sigma$ obtida por microscopia eletrônica de varredura no modo SE (a). Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do precipitado de fase $\sigma$ e a difração de elétrons de área selecionada da fase secundária. ....	77
Figura 67. Mapeamento de químico de EDS na zona fundida da amostra T75. Microestrutura no modo SE (a) e os mapas de composição química dos elementos Cr (b), Mo (c), Ni (d), W (e) e Fe (f). ....	78
Figura 68. Análise de composição química de EDS nos precipitados presentes na zona fundida do revestimento T55. ....	79
Figura 69. Representação gráfica da composição química dos precipitados presentes na zona fundida dos revestimentos. ....	80
Figura 70. Precipitado de fase $\mu$ caracterizado na amostra E85. Imagem de MET obtida no modo campo claro (a); Padrão de difração de área selecionada do precipitado (b). ....	81
Figura 71. Precipitado de fase $\mu$ caracterizado na amostra E85. Imagem de MET obtida no modo campo claro (a); Padrão de difração de área selecionada do precipitado (b); Análise química de EDS do precipitado. ....	83
Figura 72. Precipitado de fase $\mu$ caracterizado na amostra T65. Imagem de MET obtida no modo campo claro (a); Padrão de difração de área selecionada do precipitado (b); Análise química de EDS do precipitado (c).....	85

Figura 73. Fase P obtida na amostra T45. Imagem de MET obtida no modo campo claro (a); Análise química de EDS do precipitado (b); Padrões de difração de área selecionada do precipitado (c) e (d); .....	86
Figura 74. EDS em linha do precipitado e da sua matriz adjacente. ....	87
Figura 75. O precipitado de fase P caracterizado na amostra T45. Imagem de MET obtida no modo campo claro (a); Padrão de difração de área selecionada do precipitado (b); Análise química de EDS do precipitado (c).....	89
Figura 76. Precipitado de fase P caracterizado na amostra T45. Imagem de MET obtida no modo campo claro (a); Padrão de difração de área selecionada do precipitado (b); Análise química de EDS do precipitado (c).....	90
Figura 77. Precipitado de fase $\sigma$ caracterizado na amostra T45. Imagem de MET obtida no modo campo claro (a); Padrão de difração de área selecionada do precipitado (b); Análise química de EDS do precipitado (c). ....	92
Figura 78. Difratoograma de raios-X do pó dos precipitados extraídos da zona fundida do revestimento E85. ....	93
Figura 79. Difratoograma de raios-X do pó dos precipitados extraídos da zona fundida do revestimento T85. ....	94
Figura 80. Difratoograma de raios-X do pó dos precipitados extraídos da zona fundida do revestimento T75. ....	94
Figura 81. Difratoograma de raios-X do pó dos precipitados extraídos da zona fundida do revestimento T65. ....	95
Figura 82. Difratoograma de raios-X do pó dos precipitados extraídos da zona fundida do revestimento T55. ....	95
Figura 83. Difratoograma de raios-X do pó dos precipitados extraídos da zona fundida do revestimento T45. ....	96
Figura 84. Amostra T45 após a aplicação do ensaio de corrosão, segundo o método C da norma ASTM G48 na temperatura de 45°C. ....	97
Figura 85. Amostra T55 após a aplicação do ensaio de corrosão, segundo o método C da norma ASTM G48 a temperatura de 45°C. ....	98
Figura 86. Amostra T65 após a aplicação do ensaio de corrosão, segundo o método C da norma ASTM G48 a temperatura de 45°C. ....	98
Figura 87. Amostra T75 após a aplicação do ensaio de corrosão, segundo o método C da norma ASTM G48 a temperatura de 50°C. ....	99

Figura 88. Amostra T85 após a aplicação do ensaio de corrosão, segundo o método C da norma ASTM G48 a temperatura de 55°C. ....	100
Figura 89. Amostra E85 após a aplicação do ensaio de corrosão, segundo o método C da norma ASTM G48 a temperatura de 85°C. ....	100
Figura 90. Gráfico com a temperatura crítica de pites referente a cada revestimento. ....	101
Figura 91. A) Microestrutura do pite observado no revestimento T85 após o ensaio regido pelo método C da norma ASTM G48 na temperatura de 55°C. b) Caminho preferencial da corrosão na região interdendrítica e c) nos contornos dos precipitados.....	103
Figura 92. A) Microestrutura do pite observado no revestimento T75 após o ensaio regido pelo método C da norma ASTM G48 na temperatura de 50°C. b) Caminho preferencial da corrosão na região interdendrítica e c) nos contornos dos precipitados.....	104
Figura 93. A) Microestrutura do pite observado no revestimento T65 após o ensaio regido pelo método C da norma ASTM G48 na temperatura de 45°C. b) Caminho preferencial da corrosão na região interdendrítica e c) nos contornos dos precipitados.....	105
Figura 94. A) Microestrutura do pite observado no revestimento T55 após o ensaio regido pelo método C da norma ASTM G48 na temperatura de 45°C. b) Caminho preferencial da corrosão na região interdendrítica e c) nos contornos dos precipitados.....	106
Figura 95. A) Microestrutura do pite observado no revestimento T45 após o ensaio regido pelo método C da norma ASTM G48 na temperatura de 45°C. b) Caminho preferencial da corrosão na região interdendrítica e c) nos contornos dos precipitados.....	107



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Faixa de composição química para a liga 686 segundo a norma ASTM B 574-10...	20
Tabela 2. Propriedades mecânicas da liga 686 segundo a norma ASTM B 547 (2010a). .....	20
Tabela 3. Composição química do arame AWS ER NiCrMo-14 (Similar à liga Inconel 686). .....	34
Tabela 4. Composição química do substrato ASTM A36. ....	34
Tabela 5. Parâmetros da soldagem preliminar.....	42
Tabela 6. Condições de soldagem aplicadas em termos de variação da velocidade de alimentação de arame. ....	44
Tabela 7. Principais parâmetros variados para a deposição dos revestimentos definitivos. ....	44
Tabela 8. Média da diluição geométrica.....	55
Tabela 9. Resultados de diluição por análise de EDS de área selecionada. ....	56
Tabela 10. Média e desvio padrão da composição química do centro das dendritas dos revestimentos. ....	59
Tabela 11. Média e desvio padrão da composição química global dos revestimentos, utilizando a técnica de microanálise química de EDS.....	61
Tabela 12. Média e desvio padrão do coeficiente de segregação ( $k$ ) dos principais elementos que compõem os revestimentos soldados.....	63
Tabela 13. Composição química dos precipitados. ....	79
Tabela 14. Perda de massa por área após a aplicação do ensaio de corrosão, segundo o método C da norma ASTM G48 na temperatura de 45°C. A: Aprovado; R: Reprovado. ....	97
Tabela 15. Perda de massa por área após a aplicação do ensaio de corrosão, segundo o método C da norma G48 a temperatura de 50°C. A: Aprovado; R: Reprovado. ....	99
Tabela 16. Perda de massa por área após a aplicação do ensaio de corrosão, segundo o método C da norma G48 a temperatura de 55°C. A: Aprovado; R: Reprovado. ....	99
Tabela 17. Temperatura crítica de pites dos revestimentos e os seus respectivos teores de ferro e diluição. TCP: Temperatura crítica de pites; Diluição: Calculada por análise química de EDS; T. Ferro: Valor médio do teor de ferro por análise de EDS. ....	101

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivo geral.....	3
1.2	Objetivos específicos.....	3
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1	Superligas.....	4
2.2	Superligas de níquel.....	5
2.3	Classificação das superligas de níquel.....	5
2.3.1	<i>Endurecimento por solução sólida.....</i>	<i>6</i>
2.3.2	<i>Endurecimento por precipitação.....</i>	<i>7</i>
2.3.3	<i>Endurecimento por dispersão de óxidos.....</i>	<i>9</i>
2.4	Metalurgia das superligas de níquel.....	10
2.4.1	<i>Fases Topologicamente compactas.....</i>	<i>14</i>
2.4.1.1	<i>Fase <math>\sigma</math>.....</i>	<i>14</i>
2.4.1.2	<i>Fase <math>\mu</math>.....</i>	<i>15</i>
2.4.1.3	<i>Fase P.....</i>	<i>16</i>
2.5	Ligas Ni-Cr-Mo.....	18
2.5.1	<i>Liga 686.....</i>	<i>19</i>
2.5.1.1	<i>Resistencia a corrosão da liga 686.....</i>	<i>21</i>
2.6	Metalurgia da Soldagem.....	23
2.6.1	<i>Micross segregação.....</i>	<i>24</i>
2.6.2	<i>Diluição.....</i>	<i>28</i>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>34</b>
3.1	Materiais de consumo.....	34
3.2	Equipamentos.....	35
3.2.1	<i>Equipamentos para soldagem.....</i>	<i>35</i>
3.2.2	<i>Equipamentos para caracterização.....</i>	<i>36</i>
3.2.3	<i>Equipamentos para testes de resistência a corrosão.....</i>	<i>39</i>
3.3	Metodologia.....	40
3.3.1	<i>Soldagens preliminar.....</i>	<i>42</i>

3.3.2	<i>Soldagem dos revestimentos</i> .....	43
3.3.3	<i>Caracterização microestrutural</i> .....	45
3.3.3.1	<i>Microscopia</i> .....	45
3.3.3.2	<i>Raios-X</i> .....	46
3.3.4	<i>Ensaio de corrosão</i> .....	47
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	48
4.1	<b>Soldagens preliminares</b> .....	48
4.2	<b>Soldagem dos revestimentos</b> .....	50
4.2.1	<i>Diluição</i> .....	54
4.2.2	<i>Caracterização microestrutural</i> .....	56
4.2.2.1	<i>Microsegregação</i> .....	56
4.2.2.2	<i>Microestrutura dos revestimentos</i> .....	67
4.2.2.3	<i>Fases secundárias</i> .....	77
4.2.3	<i>Ensaio de corrosão</i> .....	96
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	110
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	112
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	113

## 1 INTRODUÇÃO

A deposição de revestimentos por soldagem é uma alternativa a construção de equipamentos que necessitam de propriedades específicas na superfície, diferentes daquelas que o material de base apresenta. Um exemplo desse procedimento é a aplicação de revestimentos metálicos a partir de ligas de níquel sobre a superfície de um dado equipamento fabricado com aço estrutural, conferindo à esta superfície uma resistência à corrosão elevada, podendo acrescentar ainda excelentes propriedades mecânicas.

As ligas de níquel são materiais que apresentam um elevado desempenho em ambientes de corrosão agressiva. Isso se deve aos percentuais elevados de elementos de liga como o cromo e o molibdênio, além do próprio níquel, bem como outros elementos em menor quantidade, como é o caso do tungstênio, do cobre e do alumínio.

Apesar do excelente desempenho das ligas de níquel em ambientes corrosivos, ainda assim requer atenção em mecanismos específicos de degradação, como a corrosão por pites em meios contendo cloretos. A temperatura crítica de pites (TCP) representa a temperatura na qual o material passa a sofrer corrosão por pites.

Em muitos casos, a literatura destaca que estas ligas apresentam elevada resistência à corrosão por pites. No entanto, essas informações muitas vezes são para condições tratadas termicamente, nas quais os elementos de liga estão distribuídos uniformemente na liga. Alterações na distribuição de elementos químicos que promovem a resistência à corrosão da liga, como o cromo e o molibdênio, são frequentes em condições processadas por soldagem. Além disso, a diluição do revestimento à base de níquel com uma liga estrutural promove uma nova liga com percentuais acentuados de ferro, que pode vir a prejudicar a resistência à corrosão.

A norma ISO 10423 (2003) define o teor de ferro em revestimentos depositados por soldagem para construção de equipamentos voltados para o setor do petróleo e gás. Segundo a norma os teores de ferro podem ser enquadrados em duas categorias, a primeira para revestimentos com teor de ferro menor ou igual a 5% em massa e uma segunda categoria para teores de ferro entre 5% e 10%. Contudo, estas especificações são referentes a revestimentos com a liga Inconel 625, medidos a 3 mm da superfície original do metal de base.

Recentemente, estudos de revestimentos a base de ligas de níquel realizados no Laboratório de Engenharia de Soldagem da UFC mostraram que a liga Inconel 686 apresentou um desempenho muito superior às demais ligas avaliadas. A liga Inconel 686 é classificada

como uma liga Ni-Cr-Mo da 3ª geração, ou seja, uma liga de desenvolvimento recente cujas informações sobre o seu desempenho ainda são escassas ou de domínio restrito. Seu alto desempenho torna esta liga uma alternativa bastante atraente para setores que sofrem com corrosão, mas o alto custo da liga pode ser um fator limitante à sua aplicação.

Apesar do elevado custo associado à liga Inconel 686, o investimento pode ser minimizado caso a liga possibilite em conjunto um aumento na produtividade com uma redução do volume de metal a ser depositado. Essa possibilidade remete à produção de um revestimento com apenas uma camada que, ainda assim, atenda às propriedades requeridas, que são normalmente obtidas por outras superligas de níquel com a aplicação de no mínimo duas camadas. Portanto, a utilização de uma liga mais nobre visando a fabricação de um revestimento composto por apenas uma camada de material depositado, pode tornar o projeto economicamente viável.

No entanto, a utilização de apenas uma camada remete a revestimentos com uma diluição elevada, que no caso de revestimentos soldados sobre ligas de aço estrutural significa, em termos práticos, uma inserção de ferro na zona fundida. Inexiste na literatura detalhes sobre qual teor de Fe máximo é permitido para esta liga, que pode comprometer o seu desempenho em termos de resistência à corrosão por pites em meios contendo cloretos. Esta informação é fundamental para a escolha da melhor liga a ser usada em revestimentos resistentes à corrosão, considerando aspectos como custo e desempenho. Além disso, compreender os efeitos da adição do ferro na metalurgia da soldagem destas ligas é outro fator importante, tendo em vista que alterações metalúrgicas como microsegregação e precipitação de fases podem comprometer o desempenho destes revestimentos.

Portanto, avaliar o efeito da diluição e, conseqüentemente, da adição de ferro na liga de níquel Inconel 686, e os seus reflexos sobre aspectos metalúrgicos, como a microestrutura e distribuição microquímica dos elementos de liga, além do efeito destes fenômenos na resistência à corrosão desta liga é fundamental para aplicações na indústria do petróleo e gás.

## **1.1 Objetivo geral**

O objetivo geral deste estudo é avaliar revestimentos soldados pelo processo TIG com adição de arame frio de liga Inconel 686 sobre um substrato de aço carbono ASTM A36, com diversos níveis de diluição, observando os seus reflexos sobre aspectos metalúrgicos como a microestrutura e distribuição microquímica dos seus elementos de liga, além do efeito destes fenômenos na resistência à corrosão desta liga.

## **1.2 Objetivos específicos**

- a) Avaliar o efeito do teor de Fe na zona fundida sobre a microestrutura resultante;
- b) Investigar o comportamento da microsegregação de elementos de liga em função da diluição;
- c) Avaliar a resistência à corrosão por pites de revestimentos produzidos com diferentes níveis de diluições, conseqüentemente para os diversos graus de teor de Fe;
- d) Identificar os mecanismos de ataque de corrosão referente à cada nível de diluição.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os principais temas que cercam esse estudo serão abordados neste capítulo, a fim de construir o conhecimento necessário para o melhor aproveitamento da pesquisa, extraindo assim novos conceitos e definições relacionadas à proposta.

### 2.1 Superligas

As superligas são materiais que normalmente são baseados em sistemas nos quais o elemento majoritário pertence à família VIIA (níquel, cobalto e ferro). São ligas especiais desenvolvidas para suportar elevadas temperaturas com a presença de severas tensões em suas condições habituais de trabalho. Além disso elas conseguem manter a sua alta estabilidade superficial nestas condições (SIMS *et al.*, 1987). Outra definição destaca que as superligas remetem a materiais com um alto desempenho em ambientes que requerem elevada resistência à corrosão com a presença de elevadas tensões (DURAND-CHARRE, 1998). Elas podem ser divididas em três classes, nas quais a matriz de cada uma delas se diferem uma das outras pelo elemento de maior abundância, sendo assim temos os sistemas à base de níquel, cobalto e níquel-ferro (SIMS *et al.*, 1987).

A família das superligas como um todo apresenta uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) em pelo menos alguma faixa de temperatura, mas apenas os sistemas à base de níquel se mantêm como CFC em temperatura ambiente, o mesmo não se observa com as superligas à base de cobalto que estão na forma hexagonal compacta (HCP), e as superligas de ferro que sob temperatura ambiente estão na forma cúbica de corpo centrado (CCC) (GEDDES *et al.*, 2010).

As aplicações das superligas são diversas e, normalmente, por decorrência da sua superior capacidade de trabalhar em elevadas temperaturas quando comparada a outros grupos de materiais (SIMS *et al.*, 1987). A princípio estas ligas foram desenvolvidas para compor a fabricação de turbinas de aviões a jato, no entanto é comum a sua presença em componentes submetidos a ambientes marinhos, em submarinos, em veículos espaciais, na indústria bélica mais especificamente na fabricação de foguetes, em reatores nucleares, em trocadores de calor, em plantas petroquímicas e em dispositivos biomédicos (GEDDES *et al.*, 2010; POLLOCK e TIN, 2006; SIMS *et al.*, 1987).

## 2.2 Superligas de níquel

As superligas de níquel são materiais especiais com uma ampla variedade de aplicações industriais, e isso é reflexo das suas propriedades peculiares. A definição proposta a seguir reúne as principais características desse grupo de ligas: *Superligas à base de níquel constituem uma importante classe de materiais de engenharia, por combinarem elevada resistência mecânica à alta temperatura com excelente resistência à oxidação, o que as tornaram especialmente destinadas a aplicações em alta temperatura, notadamente na construção de turbinas a jato* (SILVA, AFONSO, *et al.*, 2012).

A grande aplicação desses materiais é em sistemas que trabalham em elevadas temperaturas, como dispositivos destinados a turbinas de aviões a jato e turbinas a gás em geral. Essa tendência se deve à necessidade de se manter a elevada resistência mecânica, à corrosão e à oxidação nessas condições de serviço tão severas (BROOKS, 1982). Podemos ainda destacar outras aplicações, por exemplo, componentes para a indústria de energia nuclear, aeronaves, turbinas geradoras de energia, mísseis para indústria bélica, plantas de processamento químico, petroquímica e de petróleo e gás (POLLOCK e TIN, 2006).

As superligas de níquel possuem uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), mesmo em temperatura ambiente (GEDDES *et al.*, 2010). A matriz de níquel tem como característica a capacidade de solubilizar por completo o cobre, além de uma ampla faixa de solubilização de ferro e cromo (SILVA, 2010). A complexidade dessa família é em parte decorrente da presença de inúmeros elementos químicos compondo a liga. Dentre os diversos elementos podemos citar o cromo, molibdênio, tungstênio, ferro, cobalto, alumínio, boro, titânio, carbono e a zircônia (SIMS *et al.*, 1987). Com uma enorme variedade de elementos de liga é de se esperar uma microestrutura resultante bastante complexa, com a precipitação de fases secundárias, além de boretos, carboneto e óxidos.

## 2.3 Classificação das superligas de níquel

As superligas de níquel podem ser classificadas a partir do seu mecanismo de aumento de resistência, que podem ser por solução sólida, por precipitação ou por dispersão de óxidos (GEDDES *et al.*, 2010).



### 2.3.1 Endurecimento por solução sólida

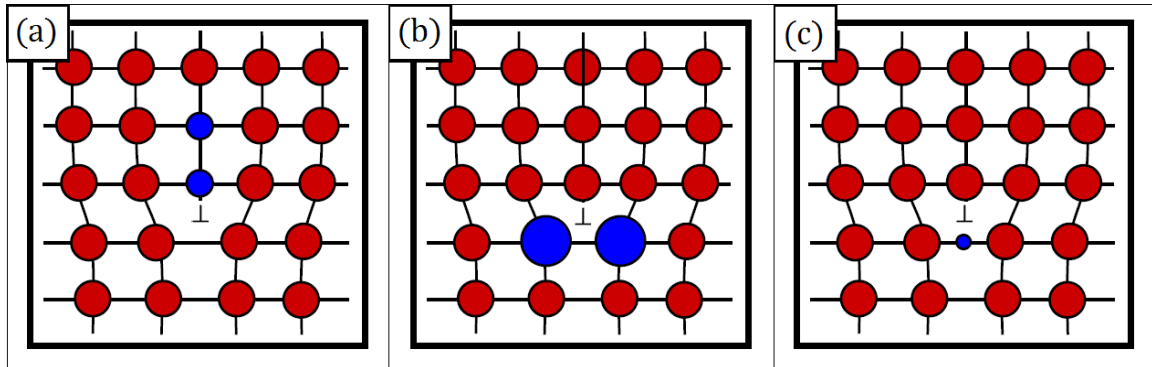
Para a melhor compreensão do mecanismo de endurecimento, será disposto a seguir alguns conceitos de solução sólida. O mecanismo de aumento de resistência por solução sólida é um importante técnica de fabricação de componentes destinados a serviços em altas temperaturas, no qual um dado soluto é adicionado em um solvente até o seu limite de solubilidade, mantendo assim uma única fase com estruturas eletrônicas similares capazes de formar uma estruturas cristalinas próprias (GRAF, 2004). A solução sólida pode ser intersticial ou substitucional (BROOKS, 1982; GRAF, 2004; REED-HILL, 1982; SIMS *et al.*, 1987).

A solução sólida intersticial é caracterizada quando alguns elementos por decorrência do tamanho dos seus raios atômicos se acomodam entre os átomos da matriz do solvente em regiões chamadas de interstícios. Os principais elementos que normalmente compõem este fenômeno são átomos pequenos como o carbono, nitrogênio, hidrogênio e, por vezes, até mesmo o oxigênio (BROOKS, 1982).

Quando átomos da matriz do solvente são substituída por átomos de soluto, temos então um caso de solução sólida substitucional (BROOKS, 1982). Normalmente são elementos que apresentam um raio atômico similar ao do solvente, por exemplo, para uma matriz  $\gamma$ -Ni, há a possibilidade de se estabelecer uma solução sólida com o cobalto, que por sua vez tem um raio cerca de 1% maior que o elemento níquel, de forma análoga o W também pode substituir o níquel na célula unitária, mesmo apresentando um raio aproximadamente 13% maior (SIMS *et al.*, 1987). Os principais elementos substitucionais são o alumínio, ferro, tungstênio, titânio, cromo, cobalto e molibdênio (GEDDES *et al.*, 2010; REED-HILL, 1982; SIMS *et al.*, 1987)

As propriedades da mistura terão, por exemplo, uma densidade que diferente tanto do solvente como do soluto (BROOKS, 1982). Além disso, a rede cristalina do solvente ganhará um aumento na resistência que normalmente está relacionada ao bloqueio do movimento das discordâncias (SILVA, 2010). Este fenômeno se deve a acomodação do soluto em regiões mais energéticas da rede, normalmente, em torno das discordâncias. Desse modo, o soluto reduz a energia acumulada na rede e por consequência disso será necessário fornecer uma energia maior para que as discordâncias se movimentem na rede cristalina (BROOKS, 1982; GRAF, 2004).. A Figura 1 apresenta alguns modelos de acomodação de soluto que ilustram o alívio de tensões promovido pelos átomos substitucionais (Figura 1a e Figura 1b) e intersticiais (Figura 1c).

Figura 1. Desenho esquemático da acomodação de átomos em solução sólida. Átomos substitucionais em (a) e (b). Átomos intersticiais (c).



Fonte: Adaptado de SILVA (2010).

Outra teoria propõe que as alterações no limite de escoamento estão relacionadas a diferença que há entre o número de elétrons da camada de valência do soluto e do solvente (PELLOUX e GRANT, 1960).

### 2.3.2 Endurecimento por precipitação

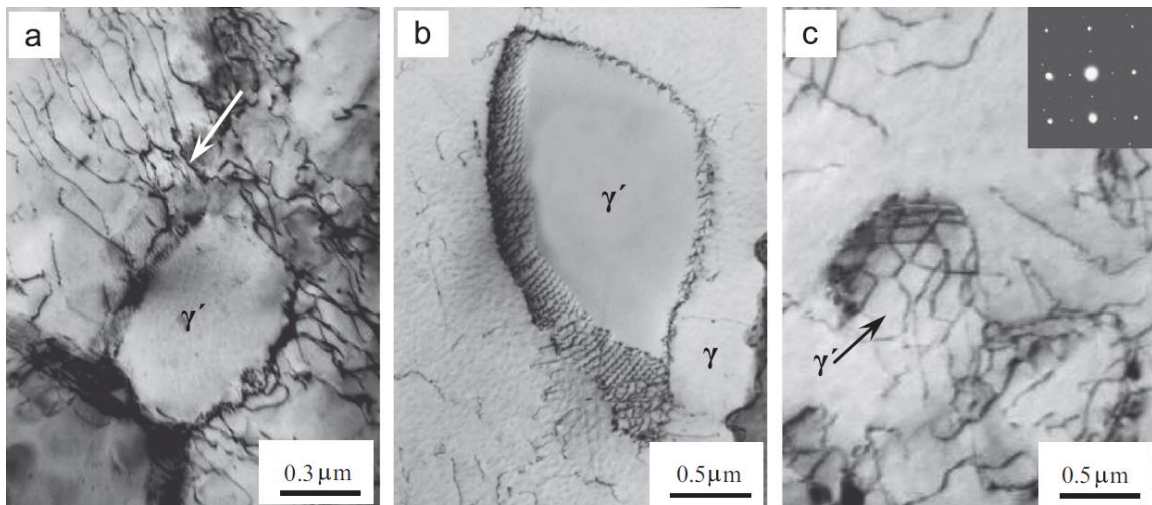
O endurecimento por precipitação, como o próprio nome sugere, está relacionado com o aumento da resistência a partir de outras fases dispersas na matriz que bloqueiam o movimento das discordâncias. A precipitação destas fases se deve a uma supersaturação de soluto na matriz, ou seja, quando se ultrapassa a capacidade do solvente em solubilizar aquele dado elemento (BROOKS, 1982; SILVA, 2010). Normalmente, estas partículas são mais duras que a matriz, isso exige uma tensão elevada para que as discordâncias se movam através delas ou as contorne por outro plano de deslizamento (BROOKS, 1982).

As duas principais fases que promovem o endurecimento por precipitação nas superligas de níquel são os compostos intermetálicos denominados  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>(Al,Ti) e  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Nb. Ambos demonstram uma relação de coerência com a matriz (SIMS *et al.*, 1987). Normalmente, estes precipitados são obtidos por tratamentos térmicos. Diversos fatores potencializam ou não o ganho de resistência obtido por estas fases, por exemplo, a fração percentual, o tamanho, a morfologia, a distribuição na matriz, e todas estas características irão depender da temperatura e do tempo de exposição no tratamento térmico, além do histórico das propriedades mecânicas anteriores ao tratamento (REED, 2006).

XIE *et al.* (2014) observaram o ancoramento de discordâncias na liga FGH95. A Figura 2ª apresenta uma alta densidade de discordâncias acumuladas em torno da fase  $\gamma'$ , do mesmo

modo, na Figura 2b, destaca-se discordâncias onduladas circundando o precipitado  $\gamma'$  exatamente na interface  $\gamma-\gamma'$ . Já a Figura 2c apresenta uma análise por difração de elétrons que destaca a relação de orientação cristalográfica entre o precipitado ( $\gamma'$ ) e a matriz ( $\gamma$ ). Tais precipitados coerentes apresentam um endurecimento maior que outras partículas que não possuem qualquer relação de orientação com a matriz

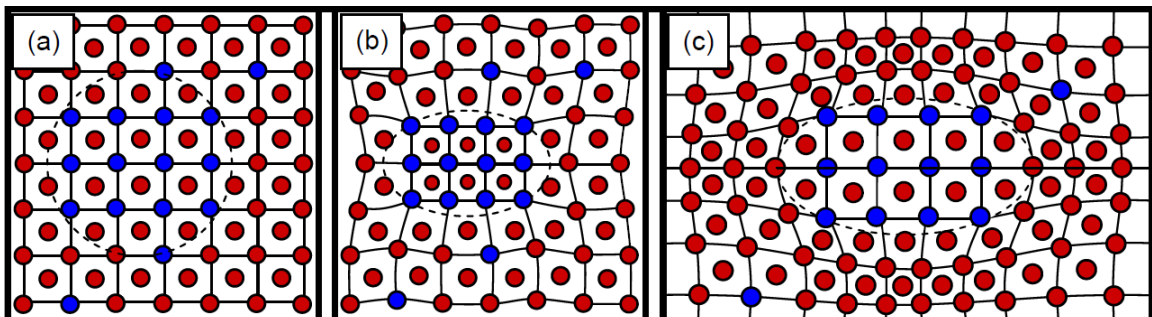
Figura 2. Elevada densidade de discordâncias ao redor do precipitado (a). Discordâncias onduladas na interface  $\gamma-\gamma'$  (b). Difração de elétrons de área selecionada (c).



Fonte: XIE *et al.* (2014).

Dependendo da deformação causada pela diferença de parâmetros de rede entre matriz ( $\gamma$ ) e precipitado ( $\gamma'$  e  $\gamma''$ ) irá provocar tensões trativas ou compressivas na rede cristalina. Quando a fase secundaria apresenta um parâmetro de rede semelhante ao da matriz (Figura 3a) a deformação na rede é muito baixa. Já para precipitados com parâmetros de rede menor (Figura 3b) ou maior (Figura 3c) a estrutura cristalina do sistema irá apresentar uma deformação mais acentuada (BROOKS, 1982).

Figura 3. Precipitado coerente (a), precipitado com parâmetro de rede menor (b) e maior (c) que o da matriz.



Fonte: Adaptado de SILVA (2010).

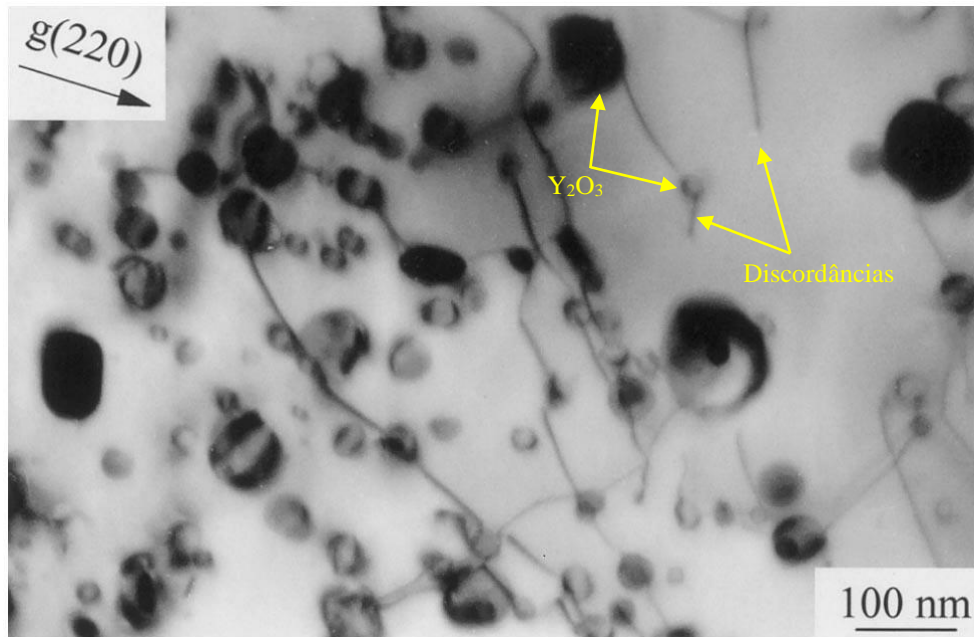
### 2.3.3 Endurecimento por dispersão de óxidos

O mecanismo de endurecimento por dispersão de óxidos se assemelha bastante com o endurecimento por precipitação, pois ambos bloqueiam o movimento das discordâncias na rede via partículas presentes na matriz. Contudo, há algumas diferenças a começar pela fabricação, já que, diferentemente dos precipitados, os óxidos são adicionados e não nucleados, além de serem incoerentes com a matriz da superliga (GEDDES *et al.*, 2010). Por serem dispersóides incoerentes com a rede cristalina, o movimento das discordâncias só se dá contornando as partículas. Portanto, não é possível observar o fenômeno de deslizamento das discordâncias que cortam as fases secundárias, como foi visto anteriormente nas ligas endurecidas por precipitação (SIMS *et al.*, 1987). Outro detalhe importante se deve à sua densidade que normalmente é muito baixa, com isso processos de fabricação como a soldagem não são recomendados, pois as partículas de cerâmicas tendem a flutuar sobre a superfície da zona fundida (GEDDES *et al.*, 2010).

A partícula de óxido mais utilizada para este mecanismo de endurecimento é o Ítrio  $Y_2O_3$ . Normalmente, apresenta um tamanho de 10 a 50 nm dispersas na matriz, com um espaçamento de uma partícula para outro variando de 50 a 300 nm (GEDDES *et al.*, 2010). Atualmente, algumas superligas de níquel foram endurecidas por óxido de tório ( $ThO_2$ ), contudo, por se tratar de um elemento radioativo, optou-se por manter o óxido de ítrio nos processos de fabricação (DONACHIE e DONACHIE, 2002; GEDDES *et al.*, 2010). Além das partículas já citadas, o óxido de titânio também é utilizado (SILVA, 2010).

HEILMAIER *et al.* (2000) observaram a microestrutura da superliga de níquel PM 1000, endurecida com 0,6% óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ), após uma taxa de deformação de  $10^{-3}$  na temperatura de  $900^\circ C$ . A Figura 4 apresenta as discordâncias bloqueadas pelos óxidos dispersos na matriz.

Figura 4. Microestrutura da liga endurecida por dispersão de óxidos PM 1000.



Fonte: Adaptado de HEILMAIER *et al.* (2000).

## 2.4 Metalurgia das superligas de níquel

As superligas à base de níquel são consideradas materiais de elevada complexidade, pois apresentam em sua composição diversos elementos de liga em fração significativa, que podem chegar até dez elementos distintos compondo a superliga. Muitas dessas ligas contêm porções elevadas de cromo, cobalto, alumínio e titânio. Outros elementos, por sua vez, surgem em menores frações, rênio, tungstênio, tântalo, ráfnio, nióbio e zircônio. Certas superligas como a Inconel 718 e 706 contêm um percentual de ferro significativo, podendo inclusive serem referenciadas como superligas Ni-Fe (REED, 2006).

Ainda com relação aos elementos de ligas e a sua influência nas fases presentes na microestrutura, podemos elencar três classes de elementos, nos quais cada uma delas promovem fases distintas. A Figura 5 destaca os principais elementos de liga que compõem as superligas de níquel, que compara o tamanho do raio atômico dos elementos com relação ao níquel, a camada de valência e classifica os elementos quanto a sua tendência a compor a matriz ( $\gamma$ ) ou a precipitação  $\gamma'$  ou até mesmo os elementos que segregam para os contornos de grãos. A primeira classe de elementos que fomentam a matriz ( $\gamma$ -CFC), é composta pelos grupos da tabela periódica (Figura 5) V, VI, e VII, representada pelos elementos cobalto, ferro, cromo, molibdênio, tungstênio e o próprio níquel. A segunda classe é constituída pelos grupos III, IV e V, nos quais os elementos alumínio, titânio, nióbio, háfnio e tântalo tendem a segregam para

formar os precipitados  $\gamma'$  do tipo  $Ni_3X$ , no qual X pode ser qualquer um dos elementos citados. A terceira classe é composta por elementos que segregam nos contornos de grãos, tais como o boro, carbono e zircônio, que pertencem aos grupos III e IV da tabela periódica (SIMS *et al.*, 1987).

Figura 5. Tabela periódica destacando os principais elementos presentes nas superligas de níquel.

	-21 B	-27 C							
	+6 Al 7.66		IVB	VB	VIB	VIIIB	Diferença percentual com relação ao níquel ← $N_v$ →		
		+9 Ti 6.66	+5 V 5.66	+3 Cr 4.66		+3 Fe 2.22	+1 Co 1.71	0 Ni 0.66	
	+45 Y	+28 Zr	+18 Nb 5.66	+12 Mo 4.66		+3 Ru 2.66			
		+27 Hf	+18 Ta 5.66	+13 W 4.66	+10 Re 3.66		+1 Ir 1.66		

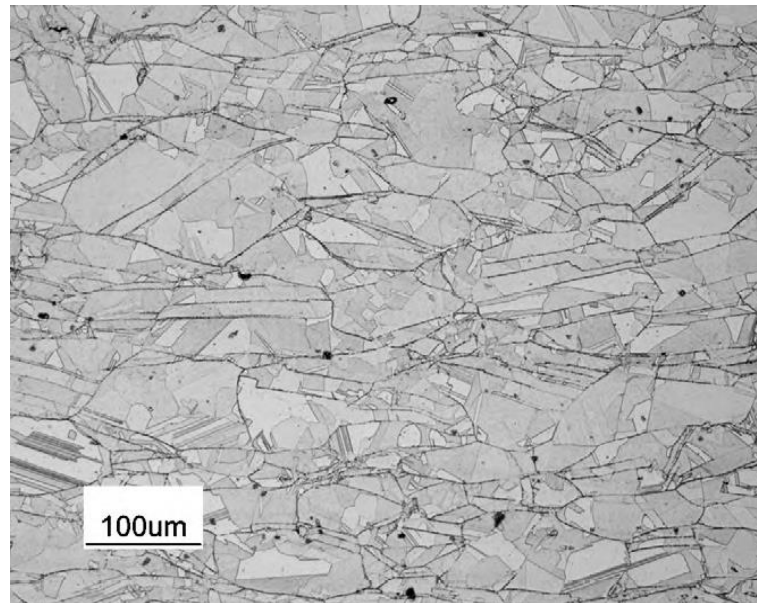
Elementos que estabilizam a matriz  $\gamma$ 
 Elementos que segregam para formar gama linha  $\gamma'$ 
 Elementos que segregam para os grãos.

Fonte: Adaptado de SIMS *et al.* (1987).

Podemos destacar as principais fases relatadas pela literatura das superligas de níquel:

- a) A matriz gama ( $\gamma$ ) exibe uma estrutura cristalina CFC e se apresenta continua homogênea, estando presente em todas as ligas de níquel. Além disso, a fase gama é magnética e possui uma grande capacidade de solubilizar concentrações significativas de elementos como o ferro, cromo, molibdênio, tungstênio e cobalto em solução sólida (SILVA, 2010). A Figura 6 apresenta uma micrografia ótica da fase  $\gamma$  caracterizada na liga Inconel 625 forjada.

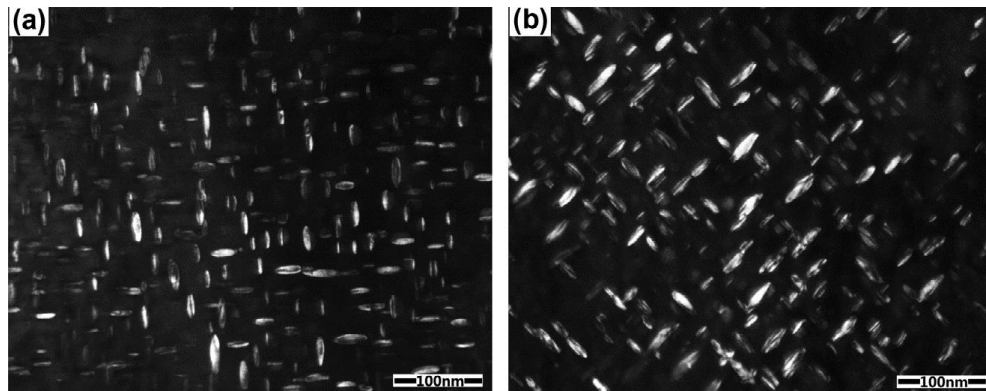
Figura 6. Micrografia ótica da matriz  $\gamma$ -CFC obtida na microestrutura da liga Inconel 625 forjada.



Fonte: BAKARE *et al.* (2010)

- b) A fase  $\gamma'$  é uma precipitação do tipo  $A_3B$ , no qual A normalmente é representada por elementos eletronegativos como o níquel, cobalto e ferro, B por sua vez é constituído por elementos eletropositivos como o alumínio, titânio, nióbio e tântalo. De forma simplificada podemos definir a estequiometria da fase  $\gamma'$  como  $(Ni,Co)_3(Al,Ti)$ . É uma fase intermetálica que eleva notavelmente a resistência mecânica da liga, por decorrência da barreira, que a fase impõe a passagem das discordâncias, exigindo assim tensões superiores para contornar ou cortar tais precipitados. A morfologia destes precipitados pode ser do tipo esférico, cúbico e alongado (REED, 2006).
- c) Nas novas superligas de níquel endurecidas por precipitação, vêm sendo utilizado o elemento Nb para a formação de fases que elevam a resistência mecânica. (NAFFAKH MOOSAVY *et al.*, 2013). Isto resulta em uma fase metaestável denominada  $\gamma''$  ( $Ni_3Nb$ ), na qual apresenta uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado em forma de agulhadas. (VANDER VOORT e COMMITTEE, 2004). A Figura 2 apresenta alguns grãos de fase  $\gamma'$ . A Figura 7a apresenta a morfologia em forma de discos da fase  $\gamma''$  com um tamanho médio de  $23,7 \pm 6,4$  nm obtida na microestrutura do Inconel 718. A Figura 7b por sua vez apresenta a mesma fase agora com tamanho médio de  $30,0 \pm 7,7$  nm por consequência do envelhecimento térmico aplicado (CHANG *et al.*, 2014).

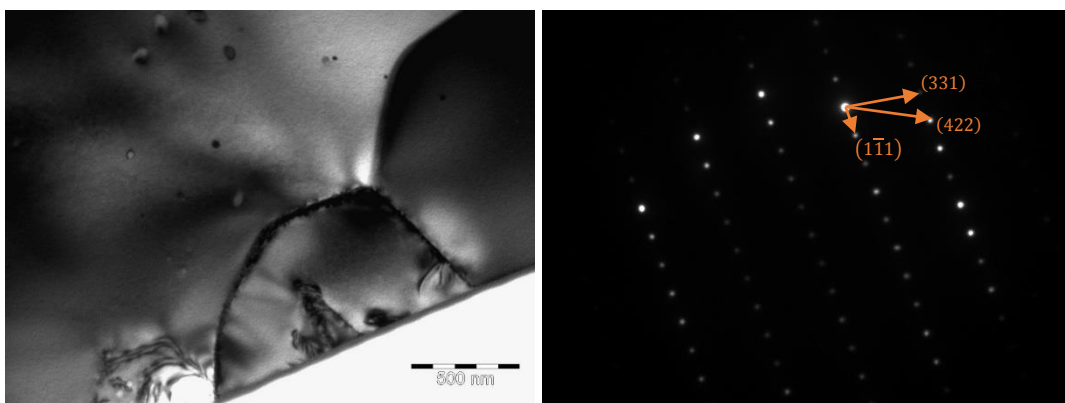
Figura 7. Imagem de transmissão no modo campo escuro da Fase  $\gamma''$  e  $\gamma'$  com tamanhos diferentes



Fonte: CHANG *et al.* (2014)

- d) Carbonetos e boretos são frequentemente presentes em concentrações acima de 0,2% em peso, combinado com alguns elementos reativos, tais como titânio, tântalo e háfnio, para formar carbonetos do tipo MC. Durante o processamento ou serviço, estes podem decompor-se para precipitados do tipo  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$  em torno dos contornos de grãos  $\gamma$ , sendo estes normalmente ricos em elementos como o cromo, o molibdênio e o tungstênio. Já o boro pode combinar-se com elementos como cromo ou molibdênio para formar boretos ao longo dos contornos de grão  $\gamma$  (REED, 2006). A Figura 8a apresenta uma imagem de TEM operando em modo campo claro de um carboneto  $Cr_{23}C_6$  identificado na microestrutura da liga Inconel 686 depositada em um substrato de aço ASTM A36 e posteriormente envelhecida a 950 °C por 200h. A Figura 8b apresenta o padrão de difração de elétrons de área selecionada do carboneto  $Cr_{23}C_6$

Figura 8. Carboneto de cromo  $Cr_{23}C_6$  (a). Padrão de difração de elétrons de área selecionada do carboneto  $Cr_{23}C_6$ .



Fonte: SILVA (2015)



- e) Outras fases podem ser encontradas em certas superligas, particularmente em ligas envelhecidas, normalmente precipitadas durante operações de serviço, nos quais são denominadas fases topologicamente compactas (TCP) e representadas pelas fases  $\mu$ ,  $\sigma$ , Laves, P e etc. Estas fases são indesejáveis, pois prejudicam as principais propriedades das superligas (REED, 2006).

#### 2.4.1 Fases Topologicamente compactas

As fases topologicamente compactas ou fases TCP (*Topologically closed-packed*) são compostos intermetálicos presentes nas superligas de níquel, no qual são notadamente indesejáveis (SIMS *et al.*, 1987). São fases formadas por camadas compactas de átomos alinhadas com o plano octaédrico da matriz ( $\gamma$ ) (DURAND-CHARRE, 1998; SIMS *et al.*, 1987).

Na soldagem de ligas Ni-Cr-Mo, quantidades excessivas de Ni, Cr, Mo, W e Nb na região interdendrítica, promovem a formação de diversas fases TCP, dentre elas a fase  $\sigma$ ,  $\mu$ , P e Laves (AGUIAR, 2010; SILVA, 2010). Além disso, estas fases têm sido associadas com perdas na ductilidade, nas propriedades mecânicas e na resistência a corrosão (DONACHIE e DONACHIE, 2002).

##### 2.4.1.1 Fase $\sigma$

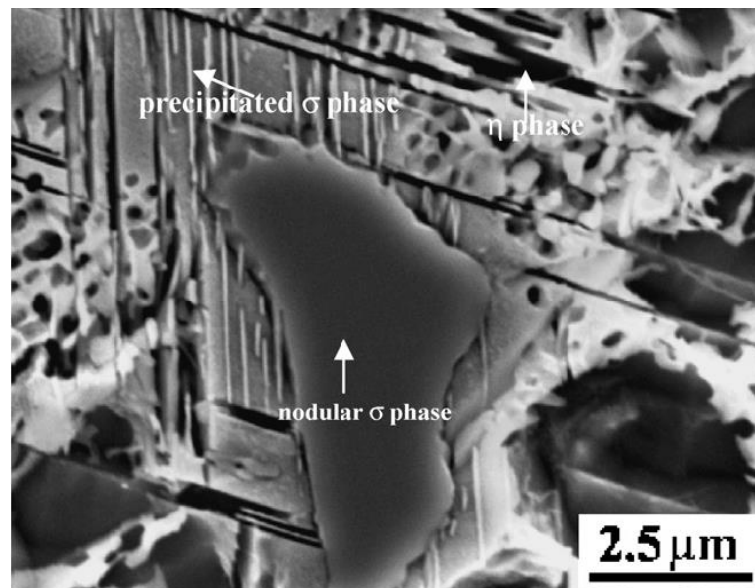
A fase sigma é um composto intermetálico observado em diversos sistemas binários. É uma fase extremamente frágil e estar presente em diversos sistemas como o Fe-Mo, por exemplo. A fase sigma mais recorrente possui uma estequiometria do tipo AB, no qual A são elementos químicos que possuem um grande raio atômico, com estrutura cristalina tetragonal, com uma preferência por sítios com grande número de coordenação e que apresentam poucos elétrons no subnível d. Já o B por sua vez são elementos de raio pequeno, com estrutura cristalina CFC, com uma preferência por sítios com pequeno número de coordenação e que apresentam muitos elétrons no subnível d. A fase  $\sigma$  baseia-se na estequiometria AB, mas também pode apresentar uma estrutura mais complexa, FeCr, FeCrMo, FeCrMoNi, CrNiMo, CoCrNi, CoCrMo (JOUBERT, 2008).

A fase  $\sigma$  apresenta alta dureza e uma elevada fragilidade, que associado a sua morfologia (normalmente agulhas ou longas placas) promovem a propagação de trincas

(DURAND-CHARRE, 1998). Além disso, a fase sigma reduz o limite de resistência a ruptura, pois a formação da fase  $\sigma$  se dar com o consumo de elementos refratários, que por sua vez são os responsáveis pelo mecanismo de ganho de resistência por solução sólida (ASM; 1993a).

LONG *et al.* (2009) realizaram análises em uma liga Ni-Cr-Co com adições de tungstênio, alumínio, titânio e molibdênio, no qual foi aplicado um tratamento térmico de solubilização à 1100°C por 2 horas e um posterior envelhecimento térmico à 850°C por 5 horas. Os autores puderam observar na Figura 9 duas morfologias da fase  $\sigma$ . A primeira morfologia com aparência nodular e a segunda com o formato de placas. Os autores destacaram que a fase  $\sigma$  na forma de placas foi formada a partir da dissolução da fase  $\sigma$  do tipo nodular.

Figura 9. Fase  $\sigma$  (morfologia nodular e em placas) e  $\eta$ .



Fonte: LONG *et al.* (2009)

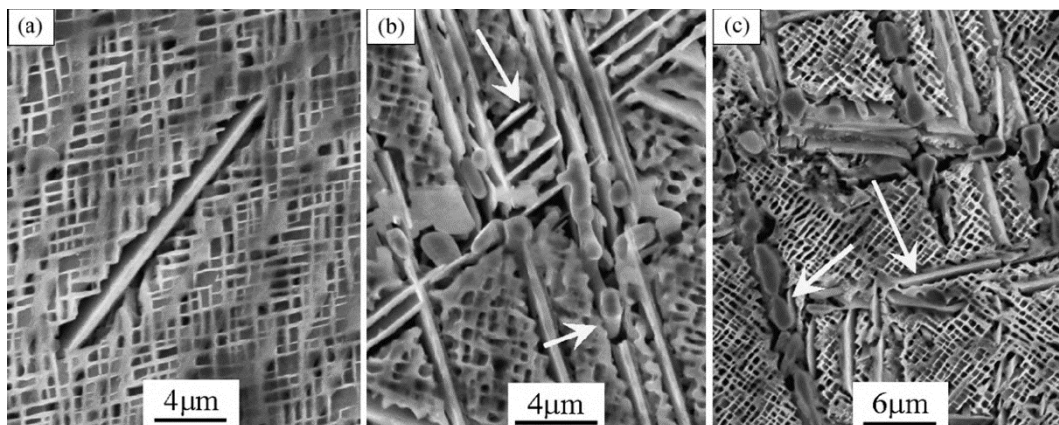
#### 2.4.1.2 Fase $\mu$

A fase  $\mu$  é um composto intermetálico duro e frágil, presente em muitos sistemas envolvendo metais de transição. É uma fase observadas em ligas a base de níquel, cobalto ou ferro, nos quais são adicionados metais refratários (W, Mo, Nb e Ta), a fim de aumentar a resistência destas ligas, mecanismo de solução sólida de elementos. A formação da fase  $\mu$  incorpora os citados (Ni, Co, Fe, W, Mo, Nb e Ta), empobrecendo desse modo a matriz. Com isso, há uma redução da resistência mecânica por conta da ausência dos elementos que promovem a solução sólida, que associada a morfologia na forma de agulhas da fase  $\mu$  tornam a liga suscetível a ruptura (JOUBERT e DUPIN, 2004).

A fase  $\mu$  possui uma estrutura cristalina romboédrica, com estequiometria do tipo  $A_6B_7$  (DURAND-CHARRE, 1998). Para compor a estequiométrica da fase  $\mu$ , A é representada por elementos que apresentam elétrons no subnível 4d ou 5d, sendo eles o W, Mo, Nb e Ta, já o B por sua vez pode ser composta por elementos que possuem elétrons no subnível 3d, é caso do Fe, Ni, Co e Zn (JOUBERT e DUPIN, 2004).

SUGUI *et al.* (2010) avaliaram uma superliga de níquel com adições de cromo, cobalto, alumínio, tântalo, tungstênio e rênio. A superliga avaliada foi fabricada em um forno de solidificação direcional a vácuo, desse modo, um único cristal foi solidificado na orientação [001], na qual posteriormente foi submetida a um tratamento de envelhecimento. A Figura 6 apresenta a microestrutura da mesma liga em três tempos distintos de envelhecimento térmico, em 50 (Figura 10<sup>a</sup>), 100 (Figura 10b) e 150 horas (Figura 10c). Os autores relataram três morfologias da fase  $\mu$ , a primeira delas na forma de agulhas (Figura 10<sup>a</sup>), a segunda com aspecto grosseiro (Figura 10b e Figura 10c) e a terceira delas foi sugerida como esférica (Figura 10b e Figura 10c). Os autores destacaram que a fase  $\mu$  grosseira se decompôs em fase  $\mu$  com morfologia esférica e que este fenômeno aumentava com tempo de envelhecimento térmico. Além disso os autores apontaram a fase  $\mu$  na forma de agulhas como a responsável pela redução da resistência a fluência e por promover o início e a propagação de trincas.

Figura 10. Fase  $\mu$  com morfologia agulhada em a). Três morfologias da fase  $\mu$ , grosseira, esférica e agulhada em b) e c)



Fonte: SUGUI *et al.* (2010).

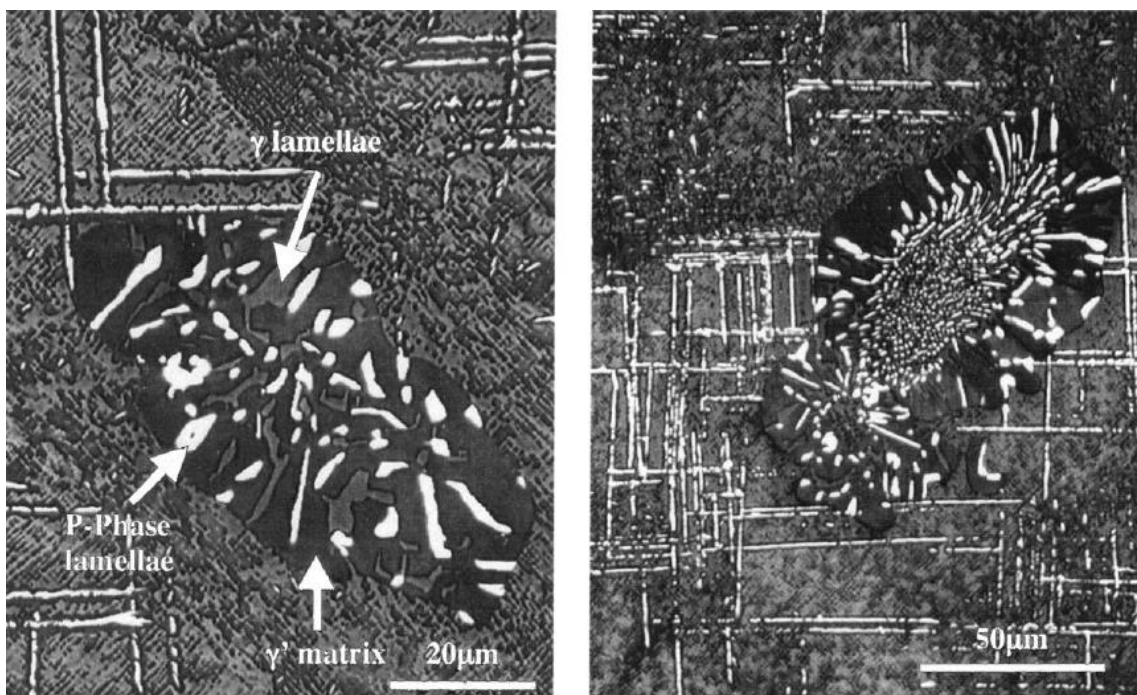
#### 2.4.1.3 Fase P

A fase P apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica, com estequiometria  $Cr_9Mo_{21}Ni_{20}$ . Além disso, fase P apresenta uma grande semelhança com a fase  $\sigma$ , sendo a fase

P denominada uma variação da fase  $\sigma$  (DURAND-CHARRE, 1998). A composição química tanto da fase P como da fase sigma se assemelham, pois em ambas as fases possuem teores elevados de W, Mo, Cr, Co e Ni (KONG e CHEN, 2004).

Estudos tem apresentado uma microestrutura na forma de colônias de fase P com uma morfologia lamelar (Figura 11) rica em Re (NYSTROM *et al.*, 1997; TIN e POLLOCK, 2003). Os relatos ainda sugerem que a interface entre as dendritas e estas colônias são pontos favoráveis ao início de trincas. Para minimizar a formação destas fases deletérias, normalmente, é adicionado carbono para reduzir a segregação de elementos refratários responsáveis pela formação destas colônias de fase P. Desse modo, o carbono reage formando carbonetos ao em vez de fase P. (TIN e POLLOCK, 2003).

Figura 11. Colônias de fase P com morfologia lamelar.



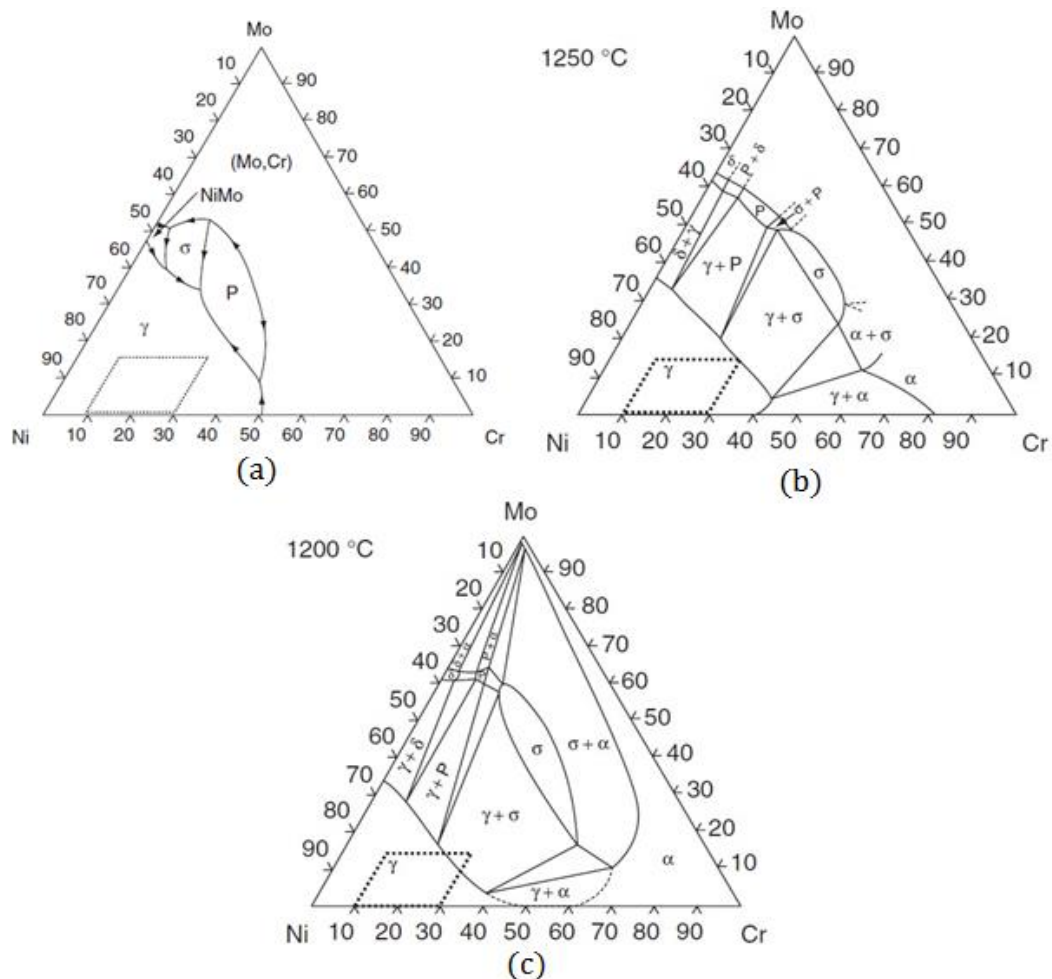
Fonte: TIN e POLLOCK (2003).

TIN e POLLOCK (2003) Observaram a formação da fase P em lamelas ao envelhecer a liga SX-2 na temperatura de 1125°C por 100 horas. A Figura 11 apresenta estas colônias de fase P em dois aumentos distintos, nos quais é possível observar a fase P em lamelas alternadas com a matriz. Os autores destacaram que a composição química para esta morfologia de fase P apresenta elevados teores de W e Re.

## 2.5 Ligas Ni-Cr-Mo

As ligas Ni-Cr-Mo são classificadas como superligas que apresentam elevada resistência mecânica, por decorrência da solução sólida majoritariamente promovida pelos elementos destacados no sistema ternário (cromo e molibdênio). A Figura 12 destaca a projeção da região *liquidus* do diagrama ternário para o sistema Ni-Cr-Mo (a) e as isothermas do mesmo sistema nas temperaturas 1250°C (b) e 1200°C (c). Foi inserido uma área pontilhada em cada diagrama restringindo a composição química para a mais usual destas ligas (cromo entre de 10-30% e o molibdênio de 0-15% em peso) (LIPPOLD *et al.*, 2009).

Figura 12. Diagrama de equilíbrio para o sistema ternário Ni-Cr-Mo com a projeção líquida (a) e isothermas a 600 °C (b), 1200 °C (c) e 1250 °C (d).



Fonte: Adaptado de LIPPOLD *et al.* (2009).

Na Figura 12 nota-se um vasto campo contendo apenas a fase  $\gamma$ , sendo possível a sua estabilidade em uma imensa variedade de concentrações de níquel, cromo e molibdênio.

Além da matriz  $\gamma$ , as fases  $\sigma$  e P também estão presentes em um campo de estabilidade menor. Observa-se que para uma dada composição é possível estabilizar outras fases em temperaturas diferentes, por exemplo a 1200°C nota-se o potencial de nucleação de fase  $\sigma$ , ao passo que em temperaturas mais elevadas como 1250°C há apenas a matriz  $\gamma$  compondo a microestrutura. Se analisarmos isoladamente a área selecionada nas isotermas referentes a 1250°C e 1200°C percebe-se que pequenas variações na temperatura tornam possível a estabilidade de fases deletérias e isso se deve levar em consideração ao optar-se por algum tratamento térmico ou processamento de fabricação que utilize elevadas temperaturas como é o caso da soldagem.

Ainda analisando os diagramas, o molibdênio atua na estabilidade das fases deletérias e para agravar este fenômeno, ele apresenta uma forte tendência a segregar para as regiões interdendrítica durante a solidificação, principalmente na soldagem (BANOVIC *et al.*, 2002; PERRICONE e DUPONT, 2006; SILVA, 2010).

As superligas da família Ni-Cr-Mo foram desenvolvidas a fim de resistirem à corrosão em meios aquosos. Pode-se destacar nesta família, as ligas que contêm tungstênio e níveis mais elevados de molibdênio, pois são ligas que foram projetadas para conferir uma elevada resistência à corrosão por pites e por frestas, a exemplo disso têm-se as ligas C276, C22 e 686, que apresentam excelente resistência à corrosão por pites e por frestas. Essas características as tornam aptas a serem aplicadas em plantas de processamento de gases oriundos da queima de combustíveis fósseis (HODGE, 2006; SILVA, 2010). Estas aplicações representam ambientes de corrosão com concentrações de cloro acima de 100.000 ppm, além de espécies oxidantes tais como o cloreto férrico e cúprico em níveis de baixo pH e uma grande variedade de concentrações de ácido sulfúrico (LIPPOLD *et al.*, 2009).

### **2.5.1 Liga 686**

Ao final da década de oitenta, o mundo passou a se preocupar com o tratamento dos gases oriundos da queima de carvão, e imediatamente para solucionar este problema foram utilizadas algumas ligas da primeira e da segunda geração de superligas. Optou-se nesta situação por aplicar as liga 625 (primeira geração), C276 (segunda geração) e C22 (segunda geração). No entanto, para algumas aplicações em que havia a necessidade de ligas mais resistentes à corrosão, foi então que em 1992 foi desenvolvido a liga 686 (Ni-21Cr-16Mo-4W), sendo esta uma das primeiras ligas da nova geração (HODGE, 2006).

A liga 686 possui uma composição química semelhante a liga C-276, pois ambas apresentam um percentual de molibdênio de 15 a 17% e tungstênio de 3 a 4,5%, sendo o fator que as diferenciam uma fração percentual de cromo maior presente na liga 686, entre 19 e 23% (AGUIAR, 2010). Na Tabela 1 temos a composição química da liga 686 segundo a norma ASTM B 574 (2010a) referente a barras redondas fabricadas com a mesma liga.

Tabela 1 Faixa de composição química para a liga 686 segundo a norma ASTM B 574 (2010a).

Cr	Mo	W	Ti	Fe	C	Mn	S	Si	P	Ni
19.0- 23.0	15.0- 17.0	3.0- 4.4	0.02- 0.25	2.0 máx.	0.01 máx.	0.75 máx.	0.02 máx.	0.08 máx.	0.04 máx.	Bal.

Fonte: Norma ASTM B 574 (2010a).

A liga 686 foi desenvolvida com o objetivo de resistir em meios oxidantes, redutores ou, até mesmo, pela mistura dos dois meios. Ela demonstra elevada resistência à corrosão em ambientes marinhos, em plantas de processamento químico e em torres de dessulfuração (AGUIAR, 2010). Também pode ser utilizada para a soldagem dissimilar de dutos, por decorrência do seu elevado limite de escoamento e resistência à corrosão em meios agressivos (MALTIN *et al.*, 2014). A Tabela 2 apresenta as principais propriedades mecânicas desta liga extraído da norma ASTM B 574 (2010a).

Tabela 2. Propriedades mecânicas da liga 686 segundo a norma ASTM B 547 (2010a).

Propriedades mecânicas	
Limite de resistência a tração	690 Mpa mín.
Limite de escoamento	310 Mpa mín.
Alongamento percentual após a ruptura a 50mm	45% mín.

Fonte: Norma ASTM B 574 (2010a).

Apesar de ser uma liga desenvolvida há pouco mais de 20 anos, a sua microestrutura quando soldada ainda não está bem relatada na literatura, sobretudo quanto a segregação dos principais elementos de liga (MALTIN *et al.*, 2014).

### 2.5.1.1 Resistência a corrosão da liga 686

A liga 686 é uma superliga de níquel com a presença de Mo, Cr e W em solução sólida e com uma fração de Fe controlada de até 5%. Estes elementos além de promoverem um aumento de resistência por solução sólida, eles são responsáveis por elevar a resistência a corrosão da liga. No entanto, o Mo, Cr e W, quando segregados para as regiões interdendrítica, são os formadores de fases TCP, que por sua vez são fases deletérias que diminuem a resistência a corrosão localmente (AGUIAR, 2010; SILVA, 2010; SILVA, 2015).

O cromo é o principal elemento responsável pela resistência a corrosão. A partir do cromo é formado uma camada de óxido ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) com elevada aderente na superfície do material. O cromo aumenta resistência a corrosão em meios contendo ácidos nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e ácido crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ). Além disso, percentuais de cromo acima de 20% na liga, aumentam a resistência a corrosão em elevadas temperaturas (TANCRET *et al.*, 2003).

O molibdênio e o tungstênio são relatados como os elementos que aumentam a resistência à atmosferas ácidas não oxidante e corrosão localizadas, tais como pites e frestas (MISHRA e SHOESMITH, 2014).

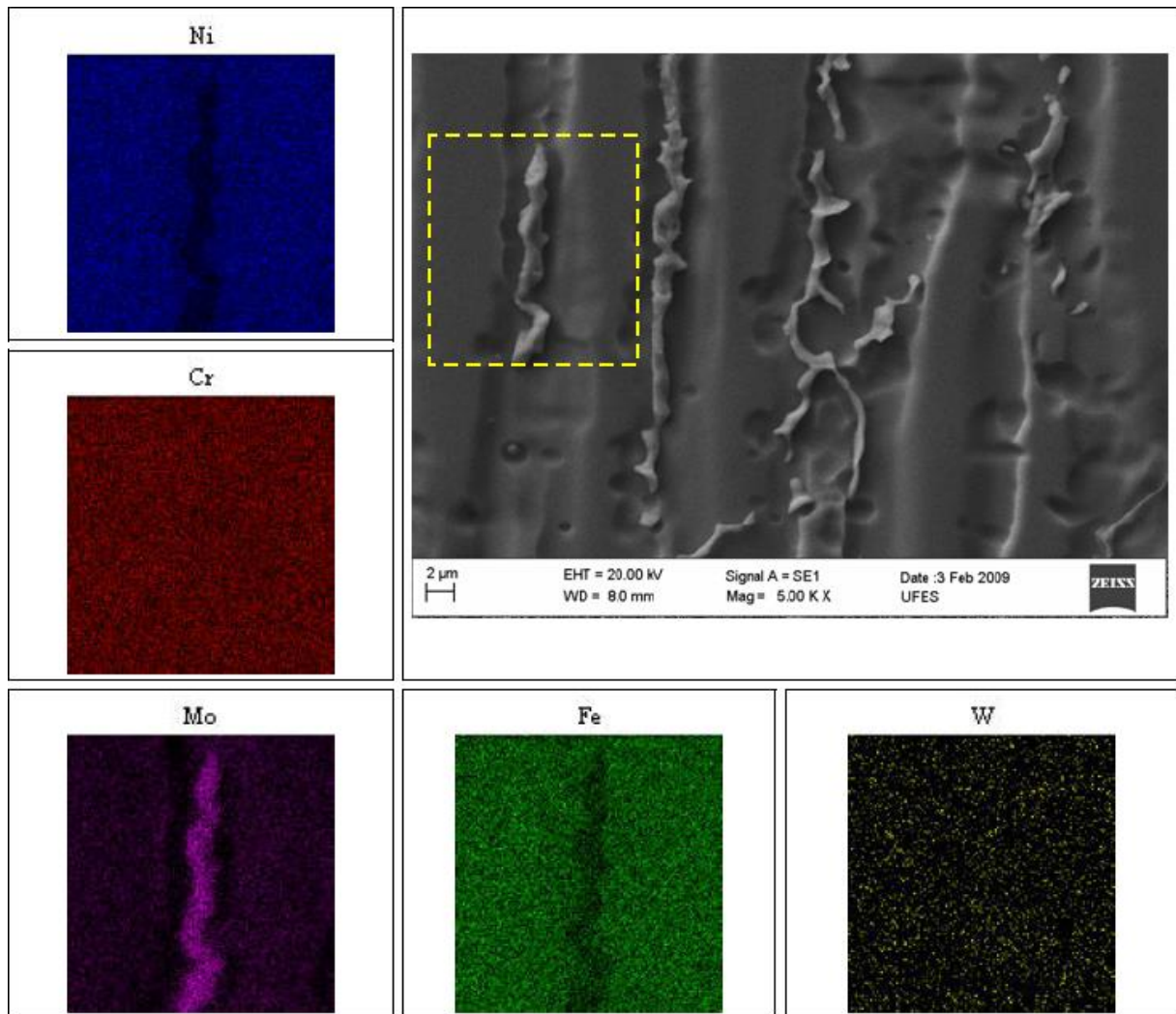
A Figura 13 apresenta um mapeamento químico de alguns precipitados observado na microestrutura de um dado revestimento soldado com liga 686. O molibdênio apresentou uma elevada concentração no centro da fase TCP, ao passo que na interface entre precipitado e matriz há um drástico empobrecimento. Também é possível observar um empobrecimento de Ni e Fe no precipitado. O cromo e o tungstênio por sua vez não apresentaram alterações significativas (SILVA, 2010).

Estas regiões de empobrecimento e enriquecimento de elementos de liga alteram as propriedades localmente, podendo reduzir a resistência a corrosão nestas regiões.

SILVA (2010), realizou polarização cíclica com solução de 3,56% de NaCl em um revestimento de liga 686 soldada sobre um substrato de aço ASTM A516 GR60. A Figura 14 apresenta a micrografia das amostras após o ensaio de corrosão, no qual é possível observar uma corrosão localizada ao redor das fases TCP presentes na região interdendrítica.

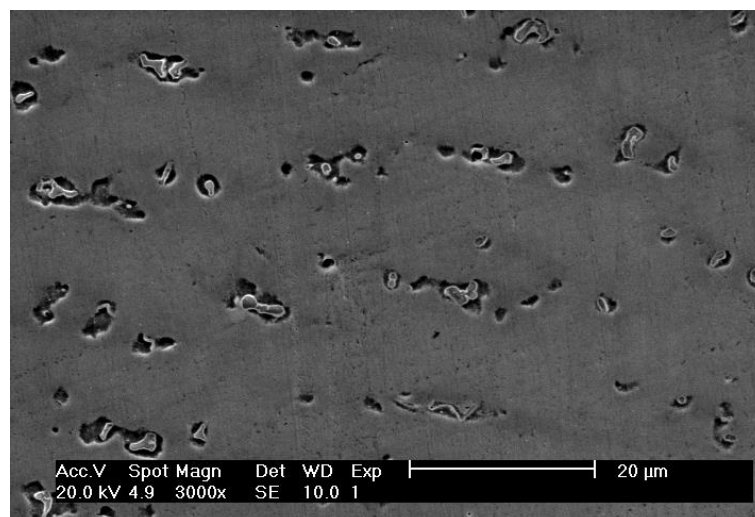


Figura 13. Mapeamento químico de precipitados obtidos na zona fundida da liga 686 soldada.



Fonte: SILVA (2010).

Figura 14. Micrografia de MEV da superfície do corpo de prova de liga 686 após ensaio de polarização.



Fonte: SILVA (2010)

Para a avaliação da resistência a corrosão por pites das ligas a base níquel como a 686, o método C da norma ASTM G48 tem sido reportado como adequado (AGUIAR, 2010). É um teste de imersão que submete a liga a uma solução de 6% cloreto férrico com 1% ácido clorídrico sob uma temperatura que inicialmente pode ser estimada segundo a equação (ASTM G48, 2011):

$$TCP(^{\circ}C) = (2.5 \times \%Cr) + (7.6 \times \%Mo) + (31.9 \times N) - 41.0 \quad \text{Equação 1}$$

A avaliação após o ensaio é visual e caso a amostra não apresente falha na primeira temperatura estabelecida, é então proposto um acréscimo de 5°C progressivo até atingir 85°C. Nota-se que para a liga 686 fundida, que possui 19% de Cr e 15% Mo, a temperatura inicial deveria ser aproximadamente 120°C, portanto, muito acima da temperatura máxima imposta pela norma (ASTM, 2011). Isso pode explicar a razão na qual a liga 686 não apresenta falha nem mesmo na condição mais extrema proposta pela norma (AGUIAR, 2010). No entanto, condições de solidificação fora do equilíbrio, como é o caso da soldagem, a microestrutura resultante apresenta gradientes composicionais que reduzem a resistência a corrosão. Além disso, a diluição com o metal de base reduz o percentual global dos principais elementos de liga responsáveis pela resistência a corrosão, desse modo, tornando o material susceptível à corrosão, ao ponto de falhar sob ensaio controlado, a baixo da temperatura estipulada como teto da norma.

AGUIAR (2010) avaliou revestimentos depositados utilizando o processo MIG/MAG com eletrodo de liga 686. O autor realizou testes de imersão em cloreto férrico com adição de HCl de acordo com as especificações da norma ASTM G48, com o objetivo de avaliar a resistência à corrosão por pites dos revestimentos. O autor constatou que o metal de solda depositado com a liga AWS ER NiCrMo-14 não falhou mesmo com a aplicação da máxima temperatura (85°C) recomendada pela norma.

## 2.6 Metalurgia da Soldagem

A soldagem é um processo de fabricação amplamente utilizado nas indústrias em geral, apesar dos desafios metalúrgicos que são inerentes ao método. Soldar ligas à base de níquel é, por sua vez, um desafio metalúrgico ainda maior. Isso porque há uma vasta possibilidade de variáveis a serem empregadas na fabricação, além do elevado resfriamento que

torna a solidificação fora do equilíbrio. Todos esses fatores fazem com que microestrutura esteja sujeita a alterações. Sabe-se que a microestrutura é quem rege as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do metal de solda, e que ela é dependente da evolução durante a solidificação. Por esse motivo vêm sendo realizados estudos extensivos do comportamento dos metais de solda à base de níquel, bem como o efeito da soldagem dissimilar no comportamento da microsegregação dos elementos de liga (MALTIN *et al.*, 2014).

### 2.6.1 Microsegregação

O desenvolvimento da microestrutura na soldagem está intimamente relacionado com a segregação dos elementos de liga durante a solidificação (CIESLAK, 1991). A solidificação dendrítica conduz a diferentes composições químicas entre o centro das dendritas e a sua região adjacente, isso se deve a rejeição de soluto para o interior do líquido conforme a solidificação vai avançando, sendo este fenômeno denominado segregação (DURAND-CHARRE, 1998). Essa distribuição de soluto entre sólido e líquido depende da termodinâmica e da cinética do sistema (CIESLAK, 1991).

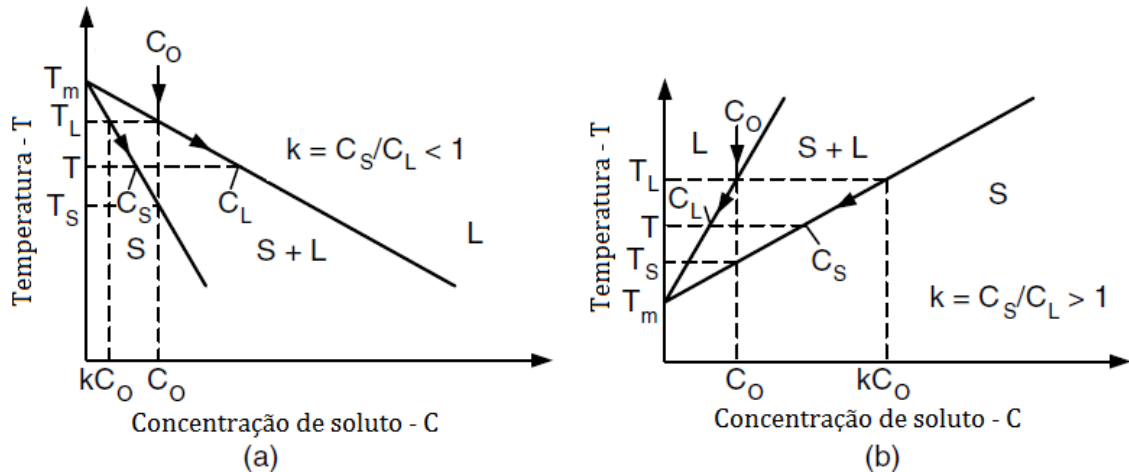
O fenômeno de distribuição de soluto é regido pelo coeficiente de segregação ( $k$ ) e pode ser definido pela Equação 2 (BANOVIC *et al.*, 2002; KOU, 2003). Nos quais  $C_S$  e  $C_L$  são respectivamente a concentração do sólido e do líquido na interface de solidificação Sólido/Líquido. Apesar do coeficiente de segregação ser normalmente simplificado para uma constante, na realidade esse parâmetro varia frequentemente com a temperatura em sistemas fora do equilíbrio, como é o caso da soldagem. Além disso, o fator de partição,  $k$ , pode ser maior ou menor que 1 (Figura 15), configurando assim duas situações distintas de distribuição de soluto.

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad \text{Equação 2}$$

A Figura 15 apresenta de forma esquemática dois diagramas de equilíbrio de ligas binárias, nos quais há as duas situações de redistribuição de soluto. Analisando o sistema apresentado na Figura 15<sup>a</sup>, ao resfriar um dado volume de líquido com composição  $C_0$ , na temperatura *liquidus* ( $T_L$ ), os primeiros sólidos a se formar terão uma concentração de soluto menor que a do líquido, rejeitando assim o soluto para o líquido ( $k < 1$ ). Já para o sistema da

Figura 15b, os primeiros a sólidos obtidos na tempera *liquidus* apresentarão uma concentração de soluto maior do que a de líquido que os originaram, caracterizando assim uma incorporação de soluto pelo sólido ( $k > 1$ ) (GARCIA, 2001; KOU, 2003).

Figura 15. Representação esquemática de dois diagramas de equilíbrio de ligas binárias. O primeiro sistema em que há segregação de soluto para o líquido (a) e segundo sistema em que o sólido não absorve todo o soluto (b).



Fonte 1. Adaptado de KOU (2003).

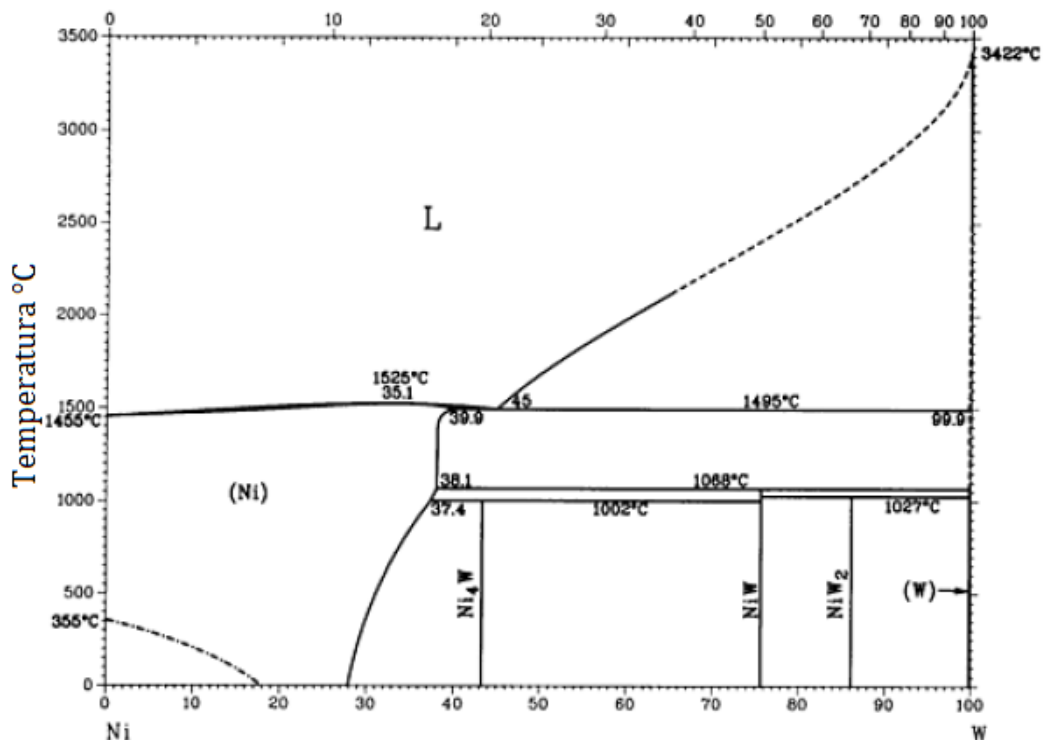
Cada elemento de liga possui um coeficiente de distribuição ( $k$ ), ou seja, se um dado elemento apresentar um coeficiente de segregação menor que 1, ele tenderá a ser segregado do centro da dendrita para a região interdendrítica (BANOVIC *et al.*, 2002; CIESLAK, 1991). Ainda analisando a Equação 2 é possível calcular a partir dela o coeficiente de distribuição dos principais elementos de liga de uma dada poça de fusão, utilizando apenas a composição global do sólido e a concentração de elementos do centro da dendrita. Nesse contexto, a concentração do sólido ( $C_S$ ) será representado pelos primeiros sólidos a solidificar, ou seja, pela composição do centro da dendrita, que por sua vez é resultado da diluição da liga com o substrato, já a concentração do líquido ( $C_L$ ) será a concentração global da mistura (SILVA, AFONSO, *et al.*, 2012).

Normalmente os elementos Mo e Nb apresentam coeficiente de partição  $k < 1$ , sendo estes os principais formadores de fases TCP nas superligas de níquel (AGUIAR, 2010; PERRICONE e DUPONT, 2006; SILVA, 2010). O cromo e o ferro por sua vez seguem um comportamento inverso ( $k > 1$ ), sendo assim incorporados aos primeiros sólidos (AGUIAR, 2010; SILVA, 2010). Já quanto ao tungstênio a literatura reporta as duas possibilidades, em alguns estudos apontam um  $k < 1$  (MALTIN *et al.*, 2014; PINHEIRO, 2014; SILVA, 2010), já em outros autores apontaram  $k > 1$  para o tungstênio (AGUIAR, 2010).

O tungstênio tem sido adicionado em superligas de níquel, a fim de induzir um endurecimento por solução sólida. Mesmo com um raio atômico cerca de 10% maior que o níquel e uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), o tungstênio ainda assim apresenta pouca tendência em segregar para o líquido (LIPPOLD *et al.*, 2009). Contudo, o incremento do ferro na matriz pode causar alterações no potencial de segregação. A Figura 16 e Figura 17 apresentam os diagramas de fase para os sistemas Ni-W e Fe-W, respectivamente (ASM, 1992). Analisando os diagramas de fases binários pode-se observar que na matriz  $\gamma$ -Ni o tungstênio apresenta uma grande solubilidade, atingindo uma fração percentual de aproximadamente 39,9% em peso, a temperatura de 1445°C, sem a presença de outras fases. Já a matriz  $\gamma$ -Fe não solubiliza o tungstênio em temperaturas abaixo de 500°C. Portanto em elevados teores de ferro inseridos na zona fundida, o potencial de segregação do tungstênio pode passar a ser menor que um (MALTIN *et al.*, 2014).

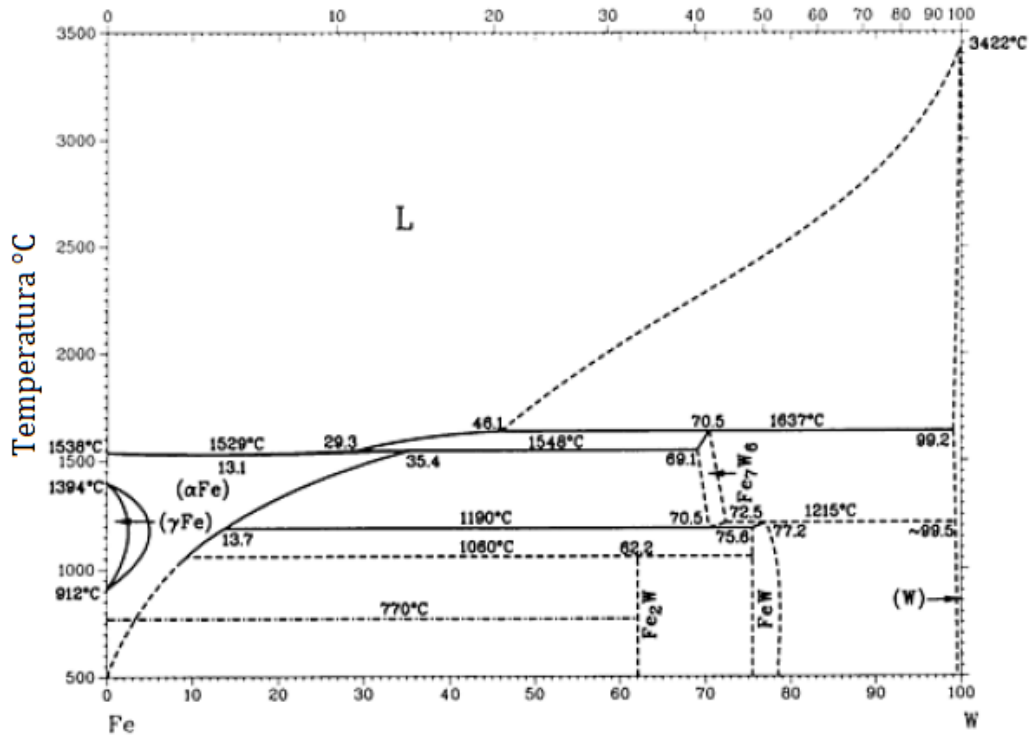
Ainda com relação aos diagramas de fases Ni-W e Fe-W (Figura 16 e Figura 17 respectivamente), nota-se a presença da fase  $\mu$  apenas no diagrama Fe-W, para elevados teores de ferro. Esta análise sugere que em revestimentos de ligas de níquel depositadas em substratos de aço carbono, há uma tendência a formação de fase  $\mu$  para elevados graus de misturas entre as ligas, devido a maior partição de Fe na composição da zona fundida.

Figura 16. Diagrama de fases para o sistema Ni-W.



Fonte: Adaptado de ASM (1992).

Figura 17. Diagrama de fases para o sistema Fe-W.



Fonte: Adaptado de ASM (1992).

MALTIN *et al.* (2014) fabricaram juntas com a deposição de liga 686 sobre um substrato de aço API 5L X65 e avaliou o fator de partição do tungstênio em diversas regiões da zona fundida. Os autores observaram que o coeficiente de partição do tungstênio variou de 0,86 a 0,96 e que o mesmo aumentava com a redução da diluição, contudo em todos os casos esse fator demonstrou a tendência do tungstênio de segregar para as porções interdendrítica do metal de solda. Também foi sugerido que o tungstênio foi o responsável pela alteração na morfologia dos precipitados. Para regiões de menor diluição foi observado precipitados com morfologia globular, já para regiões com uma maior diluição foi relatado uma precipitação contínua com a presença de outras fases finas.

SILVA, AFONSO, *et al.* (2012) avaliaram a soldagem de revestimentos de liga 625 sobre um substrato de aço ASTM A36 e puderam constatar um fator de partição  $k < 1$  para os elementos Nb e Mo, sendo estes os responsáveis pela intensa precipitação de fases deletérias. Outros elementos como o Fe, Cr e Ni se demonstraram solúveis pelos primeiros sólidos a se formar, ou seja,  $k > 1$ .

SILVA (2010) avaliou o coeficiente de partição do W ao soldar a ligas 686 e C276 e pôde observar um enriquecimento de tungstênio no líquido durante a solidificação. Além disso

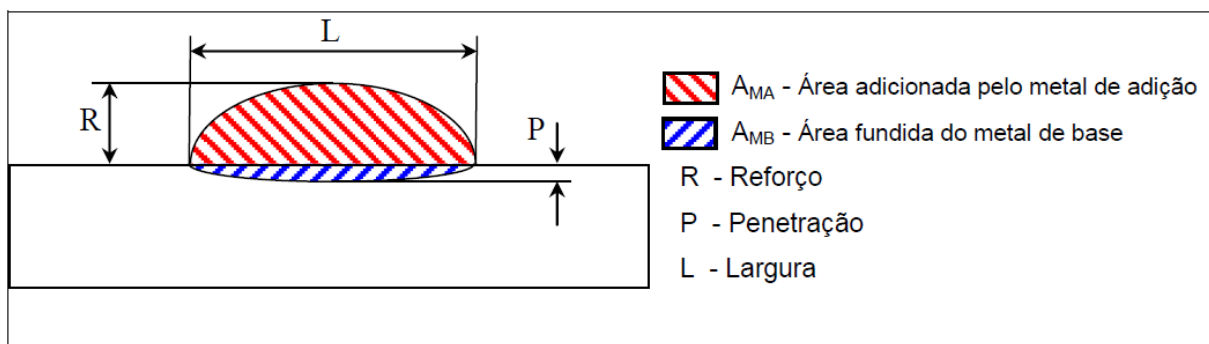
o autor observou teores de W no interior dos precipitados acima do valor nominal da liga, que corrobora com os seus resultados de coeficiente de segregação  $k < 1$ .

### 2.6.2 Diluição

A diluição é um conceito, que normalmente está em destaque na soldagem de revestimentos e na soldagem de materiais dissimilares. A diluição do depósito com o substrato resulta em uma nova liga com uma composição química intermediária das ligas utilizadas. A composição química da mistura irá depender do percentual inicial de cada elemento químico das ligas e principalmente do grau de mistura entre elas (BANOVIC *et al.*, 2002; DUPONT e MARDER, 1996). De um modo mais simplificado a diluição pode ser definida como o grau de contribuição percentual do substrato na formação da zona fundida (SILVA, 2010). A zona fundida será em parte o reflexo do grau de diluição que há entre o metal adicionado e o substrato (DUPONT e MARDER, 1996), portanto a grau de mistura irá influenciar na microestrutura da zona fundida e conseqüentemente nas suas propriedades mecânicas, além da soldabilidade e da resistência à corrosão (LIPPOLD *et al.*, 2009).

A Figura 18 demonstra esquematicamente as principais características geométricas para uma soldagem de simples deposição (SILVA, 2010), na qual a área  $A_{MA}$  representa o metal adicionado e  $A_{MB}$  é a área do substrato que fundiu e misturou com o metal de adição para formar a zona fundida. Além disso, a Figura 18 destaca os aspectos geométricos como o reforço (R), penetração (P) e largura (L).

Figura 18. Desenho esquemático das características geométricas de uma soldagem de simples deposição.



Fonte: SILVA (2010).

Na Equação 3 temos o equacionamento para o cálculo da diluição geométrica (BANOVIC *et al.*, 2002; DUPONT e MARDER, 1996; SILVA, 2010). Nos quais  $A_{MB}$

representa a área do metal de base que participa da zona fundida e  $A_{MA}$  é a área do metal adicionado. É um cálculo geométrico simples que permite uma estimativa da diluição para aquela condição soldada em uma dada seção transversal. É importante ressaltar que a soldagem não é um processo linear e que dependendo da seção transversal selecionada o cálculo geométrico irá revelar um resultado de diluição maior ou menor.

$$D = \frac{A_{MB}}{A_{MB} + A_{MA}} \quad \text{Equação 3}$$

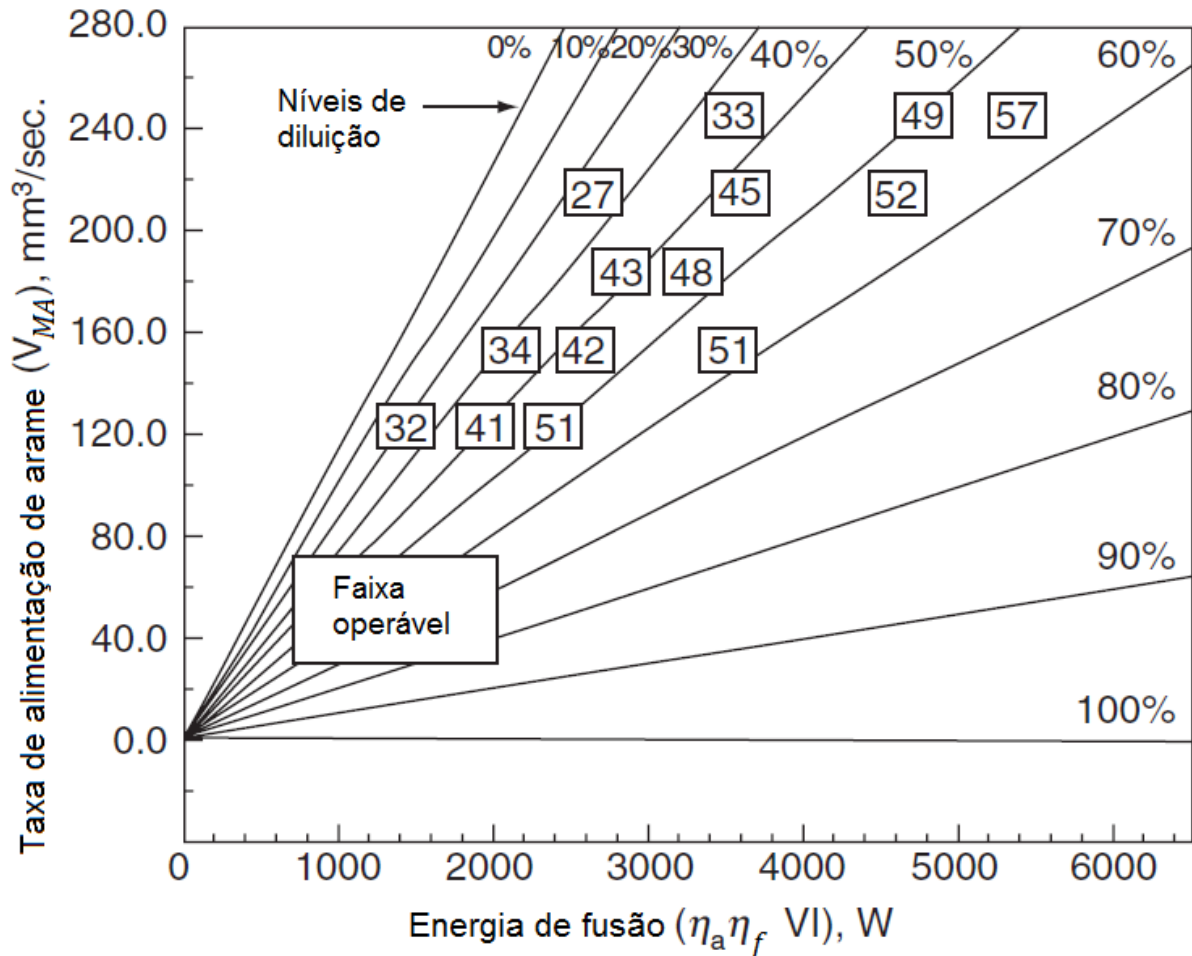
DUPONT e MARDER (1996) sugeriram uma equação para estimar a diluição para a soldagem de simples deposição utilizando apenas os principais parâmetros de soldagem como tensão, corrente, taxa de alimentação de arame, eficiência do arco e de fusão, além das entalpias de fusão do substrato e do metal adicionado. Para a validação da equação os autores depositaram a liga inoxidável 308 sobre um aço carbono de 6,4 mm de espessura utilizando diversas técnicas de soldagem a arco elétrico (MIG/MAG, TIG, plasma pó e arco submerso). A Equação 4 foi proposta pelos autores bem como a Figura 19, nos quais é possível avaliar o efeito da taxa de alimentação de arame e da potência utilizada na diluição. Os parâmetros  $\eta_a$  e  $\eta_f$  são respectivamente as eficiências da energia do arco e de fusão. Já  $E_{MB}$  e  $E_{MA}$  são as entalpias de fusão do metal de base e do metal de adição. Por sua vez  $V_{MA}$  representa a taxa de alimentação de arame de adição.

$$D = \frac{1}{1 + \frac{V_{MA}E_{MB}}{\eta_a\eta_f VI - E_{MA}V_{MA}}} \quad \text{Equação 4}$$

A Figura 19 demonstra de forma didática a influência da potência e da taxa de alimentação de arame para cada grau de mistura entre as ligas. Se fixarmos a alimentação de arame e acrescentarmos mais energia, a diluição irá aumentar em virtude de um maior aporte térmico sobre o metal de base, aumentando assim o seu volume de participação na zona fundida. Já para uma mesma potência, o aumento da velocidade de alimentação implicaria em um volume maior de metal de adição para fundir, conseqüentemente menos energia para a fusão do metal de base estaria disponível e por decorrência disto, haverá uma menor diluição entre as ligas (BANOVIC *et al.*, 2002; DUPONT e MARDER, 1996).



Figura 19. Efeito da potência e da taxa de alimentação de arame na diluição para soldagem o aço inoxidável 308.



Fonte: Adaptado de DUPONT e MARDER (1996)

Além disso, cada processo de soldagem possui a sua eficiência característica que afeta diretamente na diluição. A escolha do metal de base e de adição também resultam em alterações na diluição por consequência da entalpia de fusão de cada material. É importante ressaltar também que a soldagem multipasses reduz a diluição pela simples sobreposição entres passes, pois diminui a porção de metal de base a ser fundido. Ainda podemos considerar outros parâmetros operacionais como a temperatura de preaquecimento ou interpasses, que reduzem a energia necessária para a fusão do metal de base (BANOVIC *et al.*, 2002; DUPONT e MARDER, 1996).

A Equação 5 permite calcular a diluição a partir da concentração de um dado elemento químico na zona fundida, no metal de base e no metal de adição. Nos quais,  $C_{ZF}^i$  é a concentração do elemento na zona fundida,  $C_{MB}^i$  é a concentração do elemento no metal de base,  $C_{MA}^i$  é a representam a concentração do elemento presente no metal de adição e D por sua vez é a diluição.

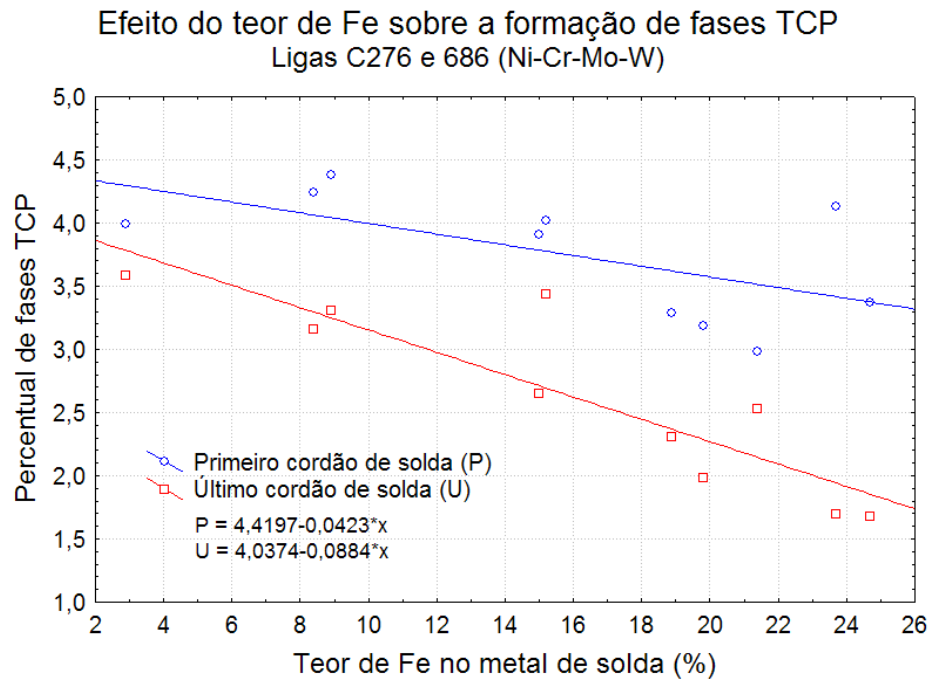
$$C_{ZF}^i = DC_{MB}^i + (1 - D)C_{MA}^i \quad \text{Equação 5}$$

BANOVIC *et al.* (2002) avaliou a diluição adicionando as ligas 625 e 622 sobre uma liga superaustenítica AL-6XN utilizando o processo TIG e observou o efeito da taxa de alimentação de arame e da energia do arco. Foi sugerido uma maximização da taxa de alimentação de arame para uma dada energia utilizada, a fim de obter um menor grau de mistura possível. Nesse mesmo contexto SILVA, MIRANDA, *et al.* (2012) realizaram soldagens pelo processo TIG com alimentação de arame frio de liga 686 e concluíram que a barreira que há entre o substrato e o arco elétrico, barreira essa imposta pelo metal de adição, atuou impedindo uma maior incidência da energia do arco diretamente sobre o substrato, e desse modo foi possível observar uma redução na diluição e na penetração (SILVA, MIRANDA, *et al.*, 2012).

AHN *et al.* (2002) avaliaram revestimentos soldados a partir das ligas 625 e 718 depositadas sobre um substrato de liga Nimonic 80A utilizando o processo plasma pó. Neste estudo foram realizados três níveis de diluição (10%, 20% e 30%), que foram controlados através da taxa de alimentação do pó. Os autores observaram que o aumento progressivo da diluição reduziu o comprimento máximo das trincas, bem como o total de trincas presentes nos revestimentos. A redução percentual de Nb e Mo por consequência da diluição foram determinantes na redução da suscetibilidade a trincas de solidificação. Ainda no mesmo estudo foi observado uma redução na fração de fases secundárias com o aumento da diluição, sendo este fenômeno explicado pela diminuição total de Mo e Nb disponíveis na liga para segregar e naturalmente nuclear estes compostos. Outras estruturas como os carbonetos de nióbio foram possíveis de se obter com níveis altos de diluição devido a inserção de carbono via diluição do substrato.

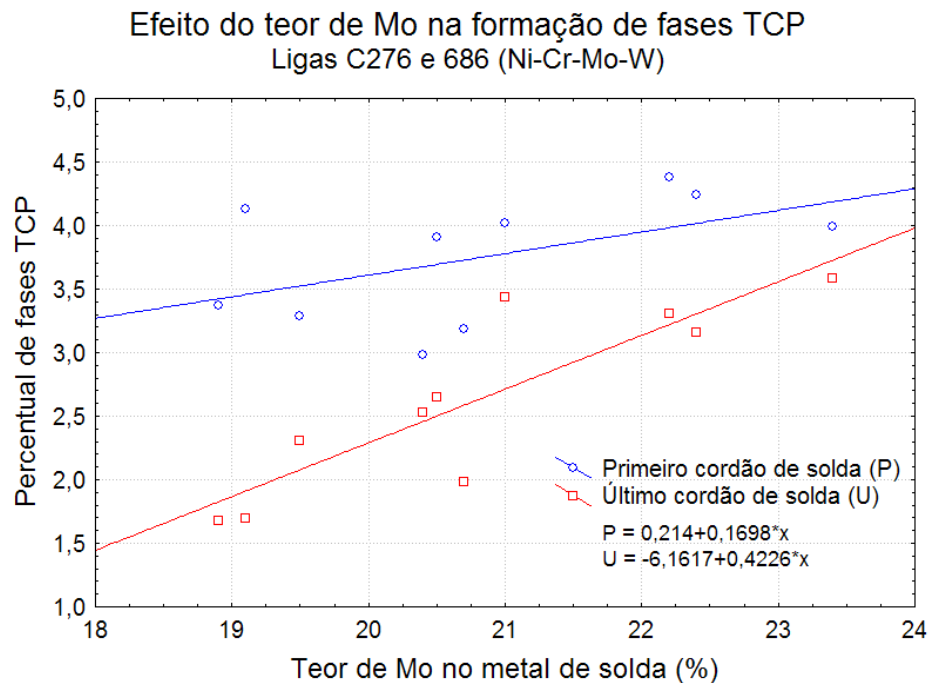
SILVA (2010) realizou soldagens de revestimentos por processo TIG com alimentação de arame frio de liga 625, 686 e C276, em substratos de aço ASTM A516 GR60, no qual o autor observou o efeito da diluição na fração de fases TCP. Quanto maior a diluição menor foi a fração de fases TCP medida, este resultado está intimamente relacionado com a redução da concentração dos principais elementos de liga responsáveis por compor as fases TCP, como o Mo, W e o Nb. Na Figura 20 é possível identificar a redução da fração de fase secundárias com o aumento da fração de Fe nas ligas 686 e C276, já na Figura 21 pode-se observar o aumento das mesmas fases com o acréscimo de Mo nas ligas 686 e C276.

Figura 20. Efeito do teor de Fe na formação de fases secundárias (ligas C276 e 686).



Fonte: SILVA (2010).

Figura 21. Efeito do teor de Mo na formação de fases secundárias (ligas C276 e 686).



Fonte: SILVA (2010).

Ainda analisando as Figura 20 e Figura 21, SILVA (2010) destacou a relação que há entre formação de fases secundárias e os teores de Fe e Mo para o primeiro e o último cordão

do revestimento soldado. Nota-se uma variação maior na fração de fases TCP para o último cordão se comparado como o primeiro cordão. Este fenômeno pode estar relacionado com o reaquecimento sofrido pelos passes que sucederam o primeiro cordão, ao passo que o último cordão não passa por reaquecimento algum.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão descritos os materiais, equipamentos e metodologia utilizada para a realização do presente estudo.

#### 3.1 Materiais de consumo

O principal material de estudo que compõe esta pesquisa é a liga Inconel 686 depositada em diversos níveis de diluição. Logo, foi utilizada a liga Inconel 686 na forma de arame de 1,2 mm de diâmetro, a qual foi depositada em um substrato por meio do processo de soldagem TIG com alimentação de arame frio (*gas tungsten arc welding cold wire feed process*). Para a execução da soldagem foi utilizado um eletrodo de tungstênio toriado de 4 mm. A Tabela 3 apresenta a composição química do metal de adição utilizado. O gás de proteção adotado foi o argônio puro devido a sua característica de baixa penetração, aconselhável para soldagem de revestimentos.

Tabela 3. Composição química do arame AWS ER NiCrMo-14 (Similar à liga Inconel 686).

Liga	Composição química						
AWS ER NiCrMo-14 (Inconel 686)	Cr	Mo	W	Ti	Fe	C	Mn
	20,53	16,39	3,97	0,04	0,29	0,01	0,23
	S	Si	P	Al	Cu	Ni	Nb
	0,001	0,059	0,002	0,26	0,01	58,22	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

O substrato utilizado foi o aço ASTM A36 com dimensões 12 mm X 250 mm X 150 mm. A Tabela 4 mostra a composição química do metal de base.

Tabela 4. Composição química do substrato ASTM A36.

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

Fonte: (ASTM:A36/A36M, 2014)

## 3.2 Equipamentos

Os equipamentos estão divididos em equipamentos empregados na fabricação dos revestimentos e em equipamentos de análises dos corpos de prova, nos quais serão apresentados nos tópicos a seguir.

### 3.2.1 Equipamentos para soldagem

Foi utilizado um robô industrial (Figura 22) para realizar um deslocamento automático da tocha, imprimindo uma elevada precisão na execução dos revestimentos. Acoplado ao robô uma tocha robótica para o processo TIG com refrigeração a água, além da comunicação com uma fonte eletrônica. Um cabeçote para alimentação automático de arame também foi utilizado. Além disso, um sistema de alinhamento e posicionamento do arame com relação ao arco elétrico também foi utilizado. A tocha e os seus dispositivos estão dispostos na Figura 23. O controle da vazão do gás de proteção foi realizado pela fonte multiprocesso. Além disso associado a fonte utilizará um sistema de aquisição de corrente e tensão de 9600 Hz.

Figura 22. Robô industrial.



Fonte: SILVA (2010).

Figura 23. Tocha TIG, mecanismos de adição de arame e o dispositivo de alinhamento.



Fonte: SILVA (2010)

### ***3.2.2 Equipamentos para caracterização***

Para a caracterização microestrutural dos revestimentos foram utilizadas diversas técnicas, que incluíram o microscópio eletrônico de varredura (MEV), o microscópio eletrônico transmissão (TEM) e o difratômetro de Raios-X. Para cada técnica foi requerido uma preparação adequada das amostras soldada.

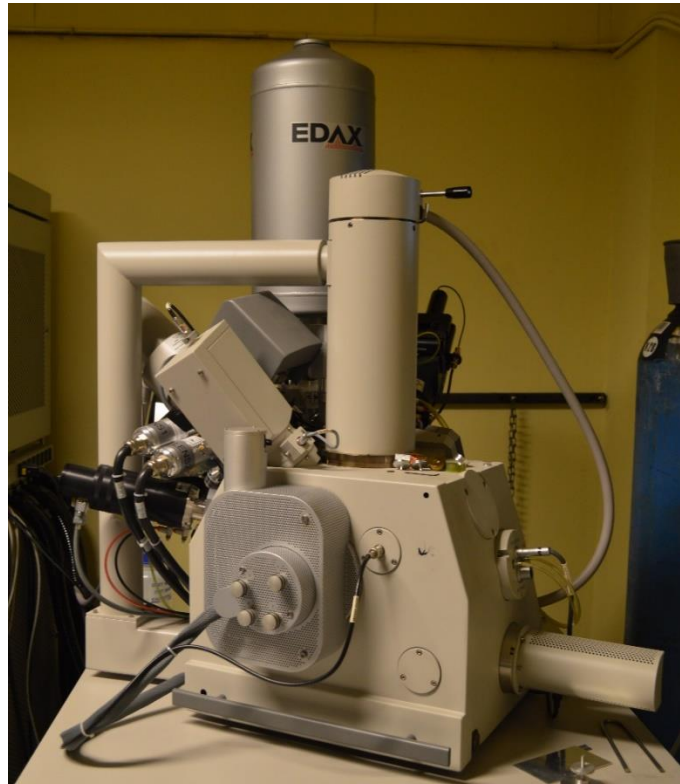
Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL 30 (Figura 24), no Laboratório de caracterização de matérias (LACAM) na Universidade Federal do Ceará (UFC), com a finalidade de realizar uma caracterização microestrutural prévia. Na Universidade Livres de Bruxelas (ULB), foi utilizado o MEV FEI Quanta 200 3D (Figura 25) do Laboratório 4MAT: Engenharia de materiais, caracterização, síntese e reciclagem, a fim de avaliar a microestrutura dos revestimentos, com o intuito de decidir a metodologia adotada posteriormente no microscópio eletrônico de transmissão. Também foi utilizado o MEV FEI Quanta FEG 250 (Figura 26), na central analítica da UFC, com a finalidade de realizar microanálises químicas de EDS.

Figura 24. Microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30.



Fonte: SILVA (2015).

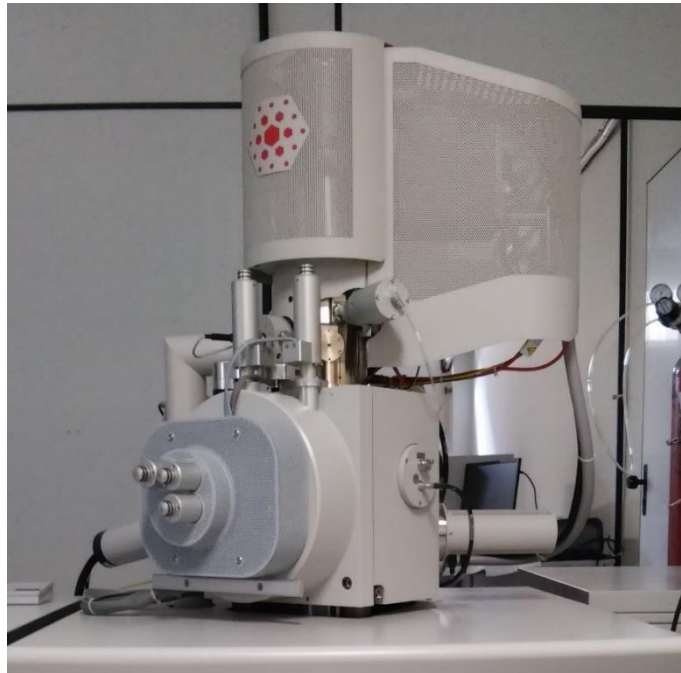
Figura 25. Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 3D.



Fonte: Elaborada pelo autor.



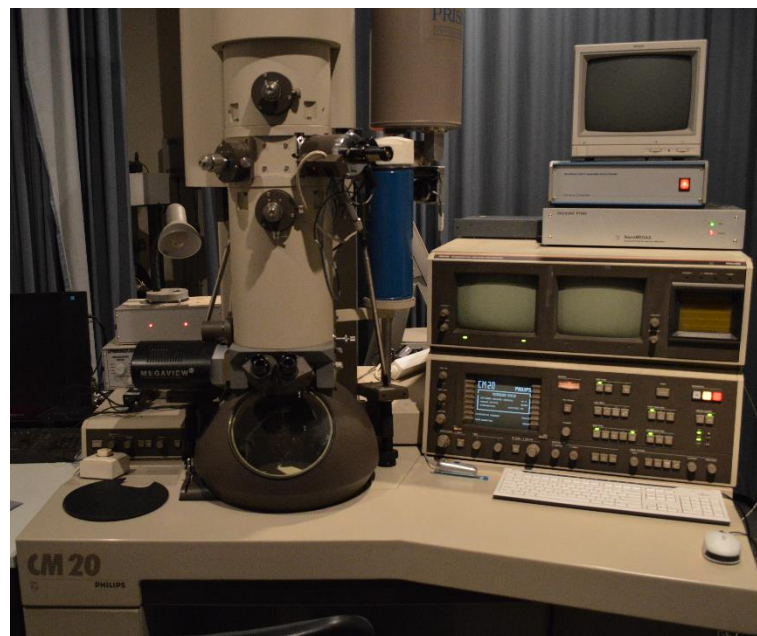
Figura 26. Microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta FEG 250.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no laboratório 4MAT da Universidade Livres de Bruxelas em um microscópio Philips CM20 (Figura 27).

Figura 27. Microscópio eletrônico de transmissão Philips CM20.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As análises de difração de Raios-X foram realizadas no Laboratório de raios-X na universidade Federal do Ceará. Foi utilizado o difratômetro Phillips X'Pert (Figura 28).

Figura 28. Difratômetro de raios-X Philips X'Pert.



Fonte: Laboratório de raios-X da Universidade Federal do Ceará.

### ***3.2.3 Equipamentos para testes de resistência a corrosão***

Para os testes de resistência a corrosão por pites segundo o método C da norma ASTM G48, foi utilizado um banho térmico ultra termostático com circulação de água como mostra a Figura 29, com a finalidade de controlar e manter a temperatura da solução durante o ensaio.

Figura 29. Banho ultra termostático com circulador de água, modelo Q214M3.



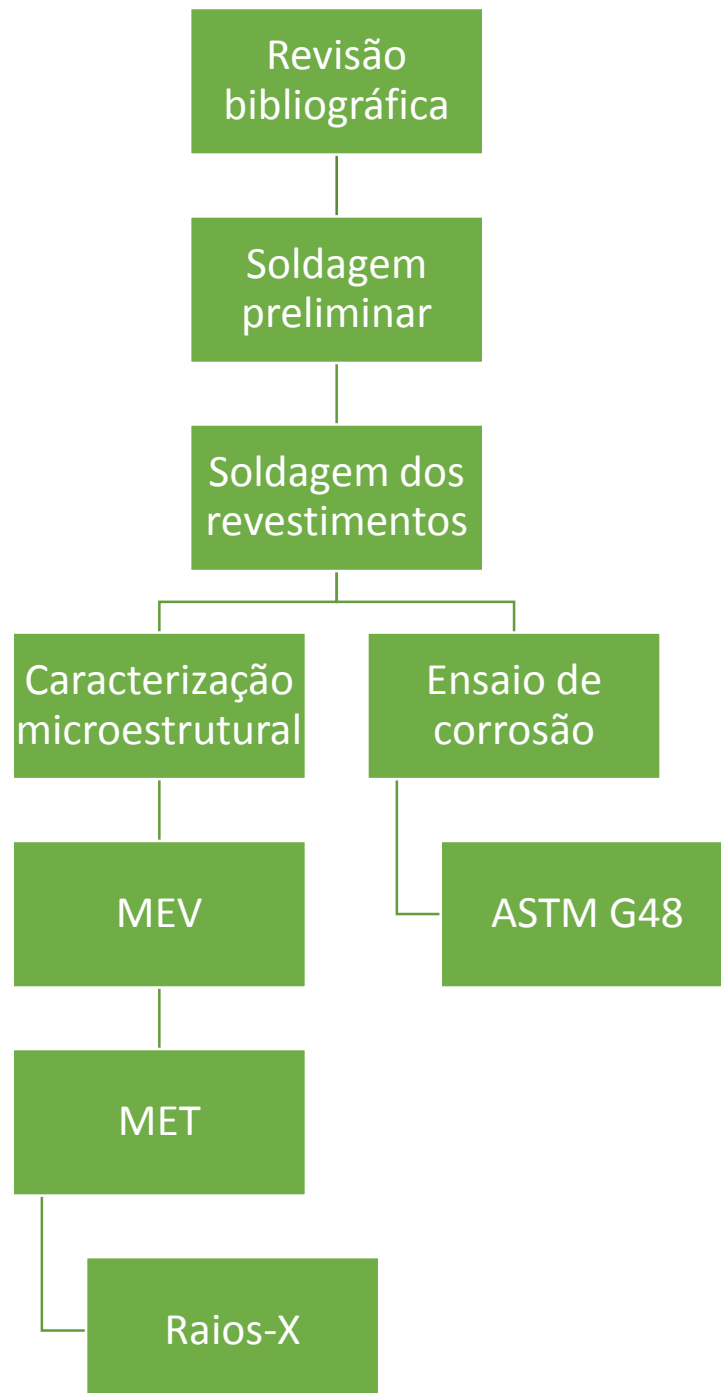
Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.3 Metodologia

A metodologia aplicada no presente estudo consistiu inicialmente da soldagem de corpos de prova com diferentes níveis de diluição. Para tal foram adotados os principais parâmetros utilizados por SILVA (2010), que desenvolveu estudo sobre a otimização de parâmetros de soldagem para a deposição de revestimentos pelo processo TIG com adição de arame frio de liga a base de níquel, dentre estas a liga 686. Foi escolhida então uma configuração de soldagem com ausência de defeitos que apresentasse uma baixa diluição, de preferência menor ou igual a 5%. A partir desse parâmetro inicial, foram realizados ajustes graduais da velocidade de alimentação de arame proporcionando assim um aumento da diluição para as demais condições soldadas. É importante ressaltar que não é tarefa fácil obter um revestimento isento de defeitos e com grau de mistura de até 5%, com apenas uma única camada de revestimento.

Após a soldagem os revestimentos foram analisados por diversas técnicas de caracterização microestrutural e por ensaio de resistência a corrosão. A Figura 9 apresenta um fluxograma com as principais etapas que abrangem a metodologia.

Figura 30. Fluxograma da metodologia. MEV:microscopia eletrônica de varredura, MET: microscopia eletrônica de transmissão.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.3.1 Soldagens preliminar

Na etapa de ensaios preliminares foram aplicados os parâmetros de soldagem extraídos do estudo de SILVA (2010), pois o autor realizou um amplo estudo utilizando o processo TIG com alimentação de arame frio da liga Inconel 686, no qual obteve baixos níveis de diluição. Nesta etapa foram soldados cordões de simples deposição pelo processo TIG com alimentação de arame frio de liga 686 sobre um substrato de aço ASTM A 36. A Tabela 5 apresenta os parâmetros utilizados na etapa de soldagens preliminar.

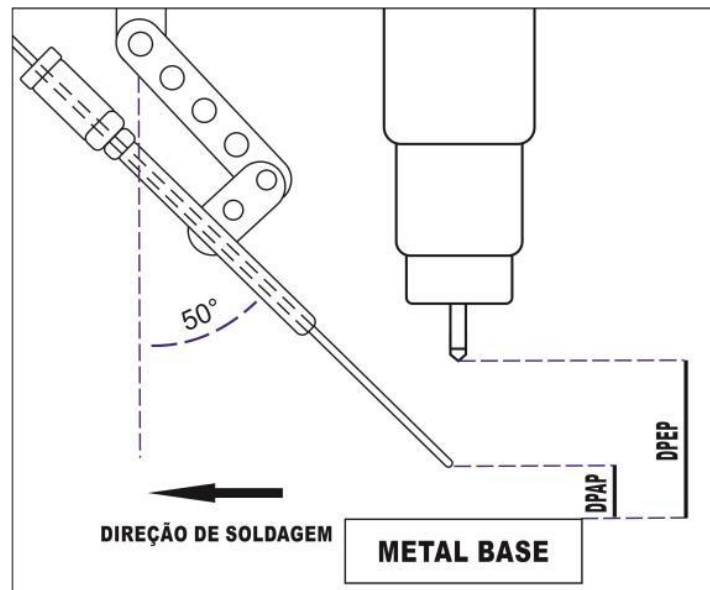
Tabela 5. Parâmetros da soldagem preliminar.

Parâmetros de soldagem	
Corrente	380 A
Tensão	21 V
Energia de soldagem	23 kJ/cm
Velocidade de soldagem	21 cm/min
Velocidade de alimentação de arame (Valim)	8,5 m/min
Temperatura de interpasse	100°C
Posição de alimentação de arame	Na frente do movimento do arco
Tipo de tecimento	Triangular e Espiral
Amplitude de tecimento	6 e 8 mm
Ângulo de alimentação de arame	50°
Distância da ponta do eletrodo à peça (DPEP)	10 mm
Distância da ponta do arame à peça (DPAP)	3 mm
Ângulo do eletrodo TIG	50°
Gás de proteção	Argônio puro
Vazão de gás de proteção	15l/min

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 31 apresenta o desenho esquemático do ângulo de alimentação de arame com relação a frente do arco elétrico. Além disso, a Figura 31 destaca a posição do arame com relação a direção soldagem, a distância da ponta do eletrodo à peça (DPEP) e a distância da ponta do arame à peça (DPAP).

Figura 31. Desenho esquemático da alimentação de arame.



Fonte: SILVA (2010).

Na etapa de soldagens preliminar foram avaliadas duas formas de tecimento: triangular e espiral, ambas com o intuito de atingir a menor diluição possível. Eventualmente, pequenos ajustes na amplitude de tecimento também foram, a fim de reduzir a diluição e evitar defeitos nos cordões.

Após a soldagem desta etapa, foi retirada uma seção transversal do centro de cada cordão de solda e em seguida foi realizada uma análise macrografia para a determinação das características geométricas, a fim de verificar a diluição do cordão soldado. Posteriormente ao corte, a amostra foi lixada em 80, 100, 220, 320, 400 e 600 *mesh* e em seguida revelada por ataque químico com solução de Nital 2%. Com a imagem da macrografia revelada foi utilizado então a Equação 3 apresentada na revisão bibliográfica para avaliar a diluição geométrica da seção transversal.

### 3.3.2 Soldagem dos revestimentos

A partir de um parâmetro de soldagem com uma baixa diluição, foi então reduzida progressivamente a velocidade de alimentação, a fim de obter diversos revestimentos soldados com níveis de diluição cada vez maiores. Foi mantido o tecimento triangular e uma amplitude de tecimento em 8 mm os demais parâmetros de soldagem apresentados na Tabela 5 também foram utilizados nesta etapa. A Tabela 6 apresenta as alterações na velocidade de alimentação.

Tabela 6. Condições de soldagem aplicadas em termos de variação da velocidade de alimentação de arame.

Velocidade de alimentação de arame					
Amostras	T85	T75	T65	T55	T45
Valim	8,5 m/min	7,5 m/min	6,5 m/min	5,5 m/min	4,5 m/min

Fonte: Elaborado pelo autor.

Adotou-se o tipo de tecimento triangular (T) e o valor da velocidade de alimentação de arame para nomear os revestimentos. Além das condições soldadas definidas na Tabela 7, mais um revestimento foi produzido com o objetivo de se obter a menor diluição possível, desta vez, utilizando um tecimento em espiral, uma amplitude de tecimento de 6 mm e velocidade de alimentação de arame de 8,5 m/min. Esta configuração se assemelha as utilizadas por SILVA, 2010, no qual o autor observou um nível de diluição menor nos revestimentos depositados com tecimento espiral se comparado aos revestimentos produzidos com o tecimento triangular. Tabela 7 apresenta os revestimentos e os seus respectivos parâmetros de soldagem.

Tabela 7. Principais parâmetros variados para a deposição dos revestimentos definitivos.

Parâmetros	Revestimentos definitivos					
	E85	T85	T75	T65	T55	T45
Valim	8,5 m/min	8,5 m/min	7,5m/min	6,5 m/min	5,5 m/mim	4,5 m/min
Tecimento	Espiral	Triangular	Triangular	Triangular	Triangular	Triangular
Amplitude do Tecimento	6 mm	8 mm	8 mm	8 mm	8 mm	8 mm

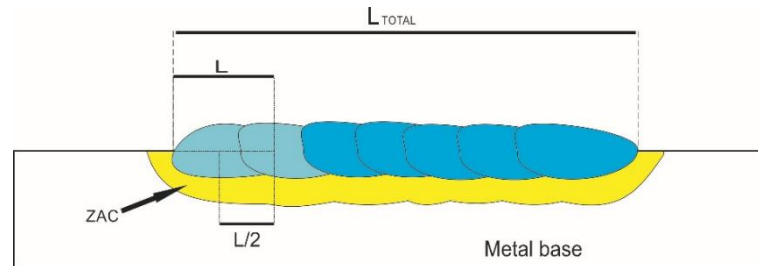
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a execução da soldagem multipasses foi utilizado um deslocamento de 2/3 a partir da posição inicial do primeiro passe para definir a posição de início do passe seguinte, totalizando sete passes para compor um único revestimento. A Figura 32 apresenta esquematicamente esta sobreposição entre os passes.

Após a soldagem dos revestimentos, as amostras foram cortadas com o auxílio de uma serra fita, a fim de fabricar os corpos de provas para as análises subsequentes. Foram descartados aproximadamente 15 mm do início e do final dos revestimentos. O primeiro e a metade do segundo passe também foram seccionados e posteriormente descartados por serem passes que apresentam uma diluição maior que a dos demais passes. A metade do último passe também foi descartado apenas para garantir o mesmo reforço. A Figura 33 apresenta como

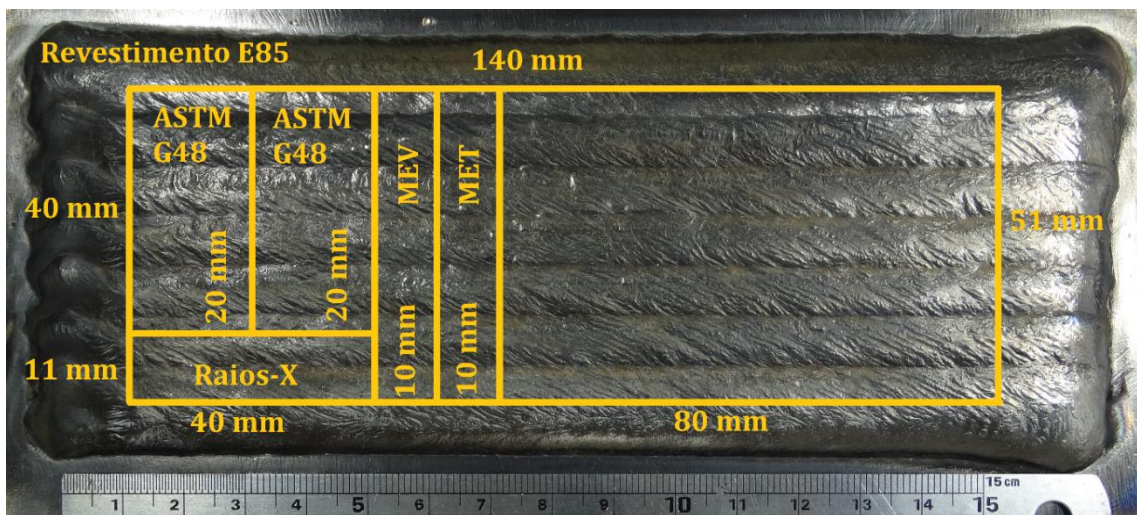
exemplo os cortes que foram realizados no revestimento E85 para a fabricação de cada corpo de prova.

Figura 32. Desenho esquemático da sobreposição entre passes.



Fonte: Adaptado de Silva (2015).

Figura 33. Cortes realizado no revestimento E85.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.3.3 Caracterização microestrutural

A metodologia da caracterização microestrutural foi dividida nas etapas de análise de microscopia eletrônica e raios-X.

#### 3.3.3.1 Microscopia

Para as análises de MEV foram utilizadas as amostras cortadas na seção transversal dos revestimentos. As amostras foram lixadas com lixas d'água nas granulometrias de 80, 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 *mesh*. Posteriormente, as amostras passaram por uma etapa de



polimento com pasta de diamante de 3 $\mu$ m e 1 $\mu$ m. Para revelar a microestrutura do metal de base foi aplicado um ataque químico com nital 2%. Para o metal de solda foi utilizado um ataque eletrolítico com solução de 10% de ácido crômico com uma tensão de 2V, para a liga soldada.

Análises de EDS de três áreas distintas da zona fundida de cada revestimento foram realizadas, a fim de obter o grau de mistura de cada revestimento. Para a realização do cálculo, foi utilizando a Equação 5 apresentada na revisão bibliográfica. Para tal, foi necessária a composição química do metal de adição (Tabela 3) e do substrato (Tabela 4).

A análise de EDS também foi utilizada para a determinação da composição química local para a avaliação da microsegregação. Foram realizadas medidas de EDS em pontos sobre três dendritas localizadas na zona fundida de cada revestimento. Em cada dendrita escolhida foram realizadas três medidas de EDS em ponto. Os resultados foram utilizados para calcular o coeficiente de segregação dos elementos utilizando a Equação 2, para a realização do cálculo foi necessário a composição química do metal de adição (Tabela 3) e a composição química global da zona fundida, que foi obtida por medidas de EDS.

Foram realizadas medidas de análise química de EDS dos precipitados presentes na zona fundida de cada revestimento. Foram escolhidos cinco precipitados presentes em cada revestimento e em seguida realizado um tratamento estatístico para cada condição.

As análises das amostras de MET foram realizadas no laboratório 4MAT da Universidade Livres de Bruxelas. As amostras foram cortadas da zona fundida de cada revestimento na forma de lâminas e lixadas até uma espessura de aproximadamente 100  $\mu$ m. As amostras lixadas foram posteriormente puncionadas na forma de discos de 3 mm de diâmetro com o equipamento Isomet 1000 da empresa Buehler. Por fim os discos foram novamente lixados até aproximadamente 60  $\mu$ m de espessura. Após atingir a espessura adequada, os discos foram submetidos a um polimento eletrolítico com uma solução de 10% de etanol e 90% de ácido perclórico com uma tensão de 30 V a uma temperatura de -20°C.

### 3.3.3.2 Raios-X

Para investigar os precipitados formados em cada revestimento, foram extraídas as fases secundárias da zona fundida de cada revestimento e posteriormente analisadas no difratômetro de raios-X. A região do metal de base foi seccionada de todos revestimentos, e a

partir do material exclusivamente da zona fundida foi extraído o pó dos precipitados seguindo a norma de extração de precipitados ASTM A963.

As medidas de raios-X foram realizadas utilizando uma tensão de aceleração de 40 kV e 35 mA. A radiação foi emitida por um alvo de cobre ( $\lambda=1,542 \text{ \AA}$ ), com um intervalo de ângulo de  $20^\circ$  a  $120^\circ$  a um passo de  $0,02^\circ$  a cada 3 segundos.

As identificações dos picos foram realizadas utilizando o programa X'Pert High Score Plus com base no banco de dados ICDD (International Center for Diffraction Data).

### ***3.3.4 Ensaio de corrosão***

Para avaliar a resistência a corrosão por pites das amostras de ligas de níquel foi aplicado segundo o método C da norma ASTM G48. Foram seccionados os substratos de cada revestimento e realizado o ensaio apenas com a zona fundida. Após o corte as amostras foram usinadas até uma dimensão aproximada de 20 X 40 mm e posteriormente lixadas todas as faces em uma granulometria de 120 *mesh*, conforme recomendações da norma.

Após preparadas as amostras, estas foram em uma solução aquosa contendo 600 ml com 68,72 g de cloreto férrico e 16 ml de ácido clorídrico por 72 horas. A temperatura inicial adotada no ensaio foi decidida com base em cálculos utilizando a Equação 1. A temperatura foi mantida pelo equipamento apresentado na Figura 29. Foi adotado um critério de falha visual.

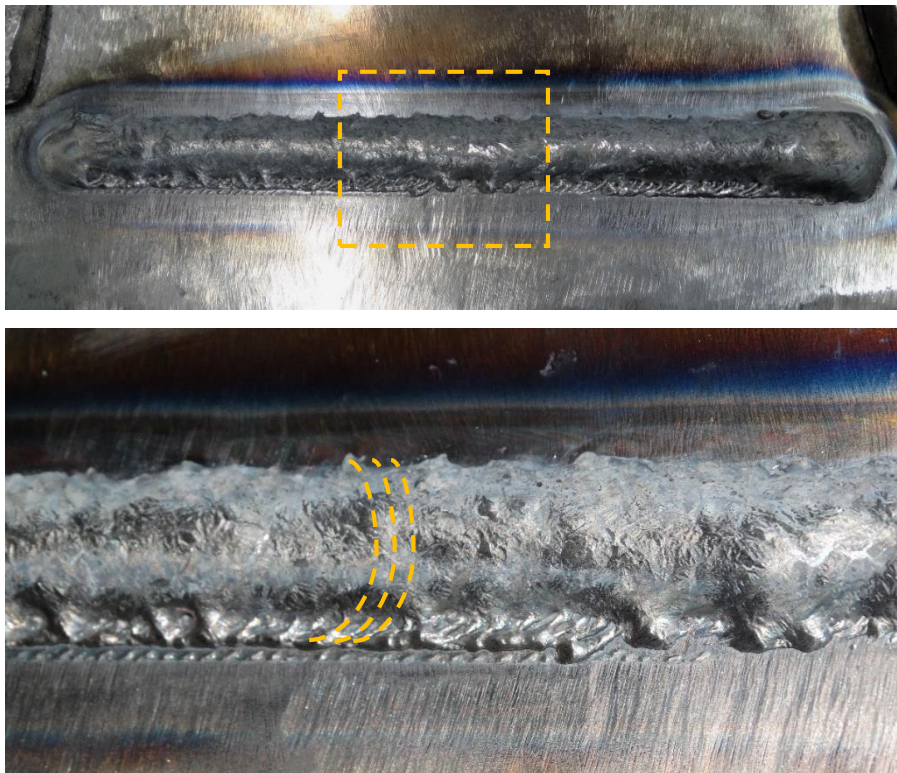
As amostras com falhas visíveis foram cortadas em uma região adjacente aos pites, a fim de realizar uma caracterização microestrutural na seção transversal dos pites. Após o corte as amostras foram lixadas até a granulometria de 1200 *mesh* e posteriormente foram polidas até a granulometria de  $1\mu\text{m}$ . Para revelar a microestrutura foi utilizado um ataque eletrolítico com 10% de ácido crômico com uma tensão de 2V.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Soldagens preliminares

Os parâmetros de soldagem utilizados na etapa de soldagem preliminar se baseou no estudo de SILVA (2010), cujo autor obteve uma baixa diluição soldando a liga 686 em um substrato de aço ASTM A516 Gr60 por meio do processo TIG com alimentação de arame frio. A Figura 34 apresenta um cordão de simples deposição, soldado utilizando o tecimento espiral e amplitude de tecimento de 8 mm. Os demais parâmetros utilizados estão na Tabela 5.

Figura 34. Diversos defeitos superficiais no cordão soldado na etapa preliminar com tecimento espiral e amplitude de tecimento de 8 mm.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 34 apresenta o aspecto visual do cordão soldado, o qual possui diversos defeitos superficiais principalmente uma falta de deposição nas bordas do cordão, que aparenta ser consequência de uma amplitude de tecimento excessiva. Ainda com relação aos defeitos na borda do cordão, é possível observar metal de adição fundido em uma trajetória circular similar ao movimento espiral. Outra sugestão para tentar solucionar o defeito, seria preencher a falta

de metal de adição das bordas do cordão reduzindo a frequência de oscilação do tecimento. SILVA (2010) relatou a presença de defeitos entre os passes ao soldar a liga 686 utilizando o tecimento espiral.

Foi realizado então outro teste com o tecimento espiral, desta vez com uma amplitude de tecimento de 6 mm. Também foi aplicado a sobreposição de um passe, a fim de avaliar se haveria defeitos entre eles. A Figura 35 apresenta a seção transversal desta condição soldada com ausência de falhas. O cálculo da diluição geométrica para esta condição revelou um grau de mistura de aproximadamente 9%. A literatura reporta a dificuldade que há em obter diluição menor ou igual a 5% em revestimentos com uma única camada depositada (AGUIAR, 2010).

Figura 35. Seção transversal da sobreposição de dois cordões soldados na etapa preliminar com tecimento espiral e amplitude de tecimento de 6 mm.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Outro ensaio preliminar foi avaliado, desta vez com tecimento triangular e amplitude de tecimento de 8 mm. A Figura 36 apresenta a seção transversal do cordão de simples deposição. O cordão soldado não apresentou falhas e a diluição geométrica revelou um grau de mistura de aproximadamente 13%.

Figura 36. Seção transversal do cordão soldado na etapa preliminar com tecimento triangular e amplitude de tecimento de 8 mm.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Optou-se então pelo tecimento espiral com amplitude de tecimento de 6 mm, para o parâmetro de menor diluição. Já para as demais condições soldadas, foi escolhido o tecimento triangular com 8 mm, pois a literatura destaca uma instabilidade ao soldar com o tecimento espiral (SILVA, 2010). Além disso, utilizar uma amplitude de tecimento de 6 mm acarreta em uma redução na produtividade e um aumento no consumo de arame de liga, se comparamos com uma amplitude de 8 mm, pois serão necessários mais passes soldados e mais arame de liga para revestir uma mesma área fabricada por uma amplitude de tecimento maior.

Após a definição dos parâmetros de soldagem foi estabelecido que a variação da diluição necessária para este estudo seria obtida tão somente pela redução da quantidade de metal de adição fundido durante a soldagem. Portanto, a velocidade de alimentação de arame foi reduzida gradativamente, utilizando o tecimento triangular e um amplitude de tecimento de 8 mm, a fim de se obter uma diluição cada vez maior. Esta metodologia já foi adotada em outros estudos que buscavam avaliar o grau de mistura, como o estudo de AHN *et al.* (2002) e BANOVIC *et al.* (2002). Pode-se destacar dois fenômenos que acarretam na diminuição da diluição ao reduzir a alimentação de metal depositado, mantendo a mesma energia de soldagem. O primeiro é por consequência do menor volume de metal adicionado a ser fundido pelo arco, desse modo, resta mais energia para a fusão de um volume maior de substrato. O segundo é por decorrência da maior atuação do arco sobre o substrato, já que há um menor volume de metal adicionado, proporcionando assim uma menor barreira entre o arco e o substrato.

## 4.2 Soldagem dos revestimentos

Os revestimentos foram soldados seguindo os parâmetros descritos nas Tabela 5 e Tabela 7. Cada revestimento foi soldado com sete passes dispostos lado a lado com uma sobreposição de um terço do passe anterior. As imagens do acabamento superficial dos revestimentos E85 (Figura 37), T85 (Figura 38), T75 (Figura 39), T65 (Figura 40), T55 (Figura 41) e T45 (Figura 42), revelaram a ausência de defeitos na superfície.

Ainda avaliando os aspectos macroscópico dos revestimentos, a Figura 43 apresenta as seções transversais de cada condição soldada, além disso, a Figura 43 dispõem as seções transversais dos corpos de prova em ordem crescente de grau de mistura, ou seja, da diluição menor (Figura 43<sup>a</sup>) para a maior (Figura 43<sup>f</sup>). Mais adiante na discussão da diluição dos revestimentos, será confirmada esta escala crescente na diluição das condições soldadas, conforme foi mencionado.

Figura 37. Aspecto do acabamento superficial do revestimento E85.



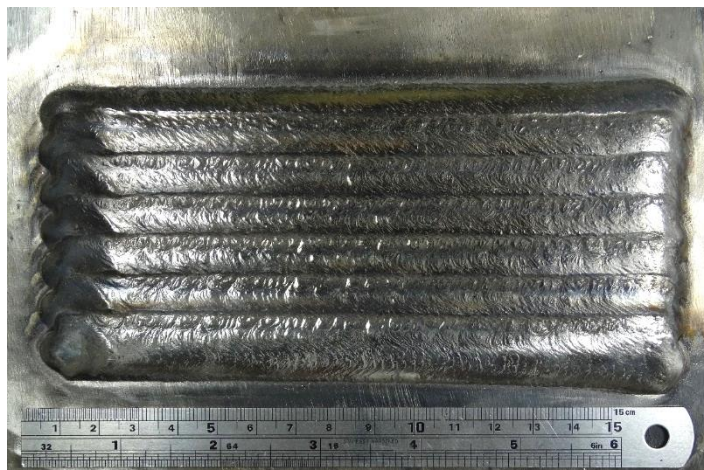
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 38. Aspecto do acabamento superficial do revestimento T85.



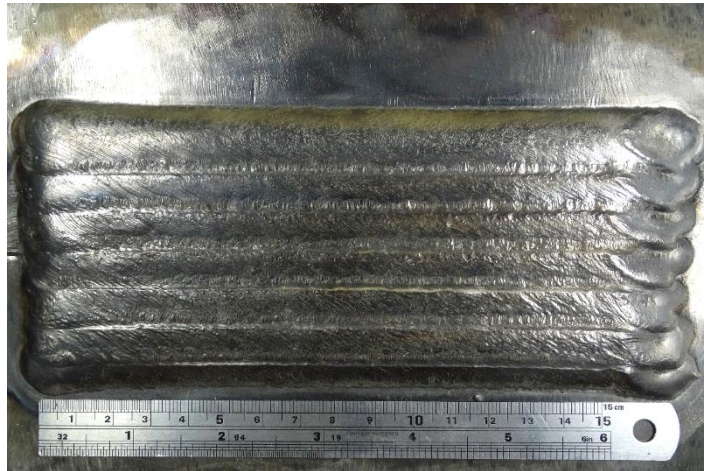
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 39. Aspecto do acabamento superficial do revestimento T75.



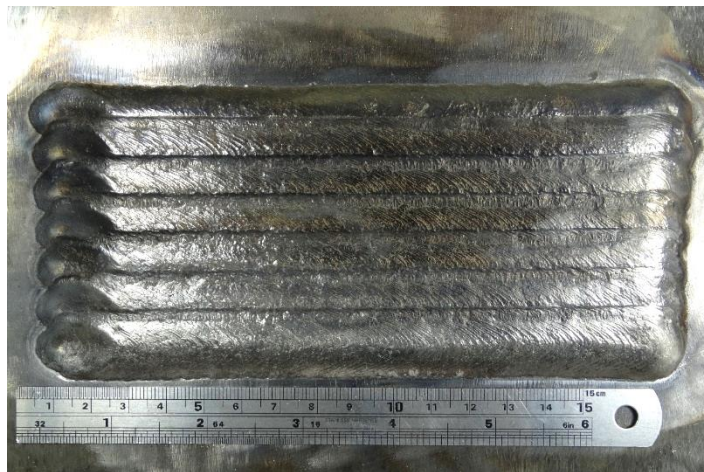
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 40. Revestimento T65.



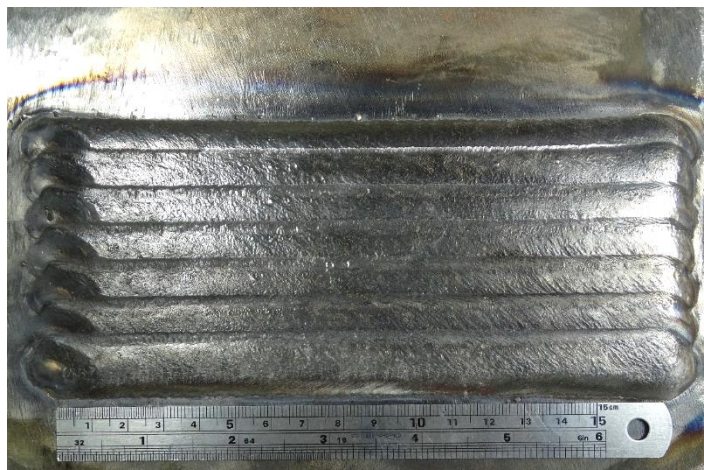
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 41. Aspecto do acabamento superficial do revestimento T55.



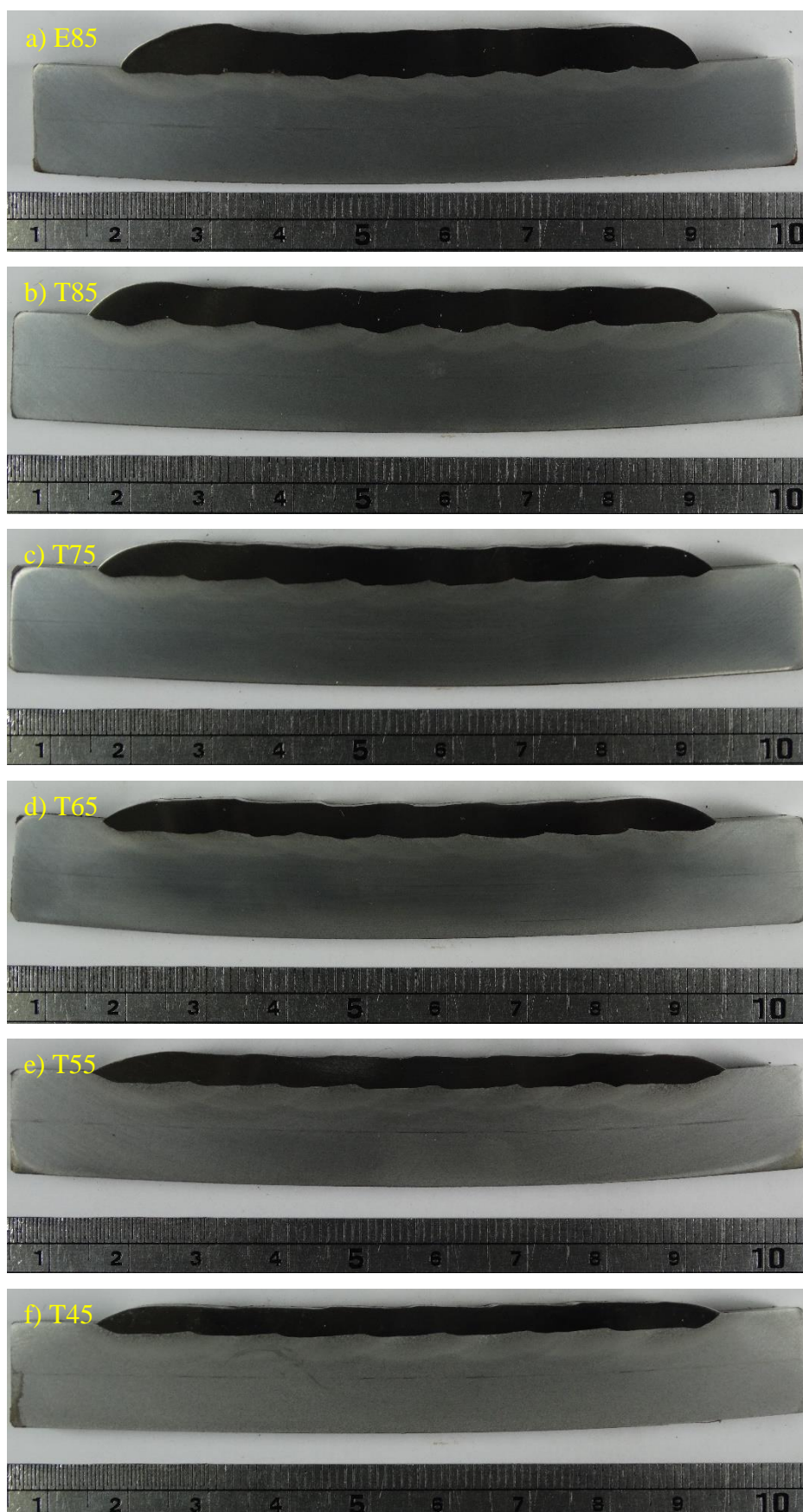
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 42. Aspecto do acabamento superficial do revestimento T45.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 43. Perfil transversal dos revestimentos a) E85, b) T85, c) T75, d) T65, e) T55 e f) T45.



Fonte: Elaborada pelo autor.

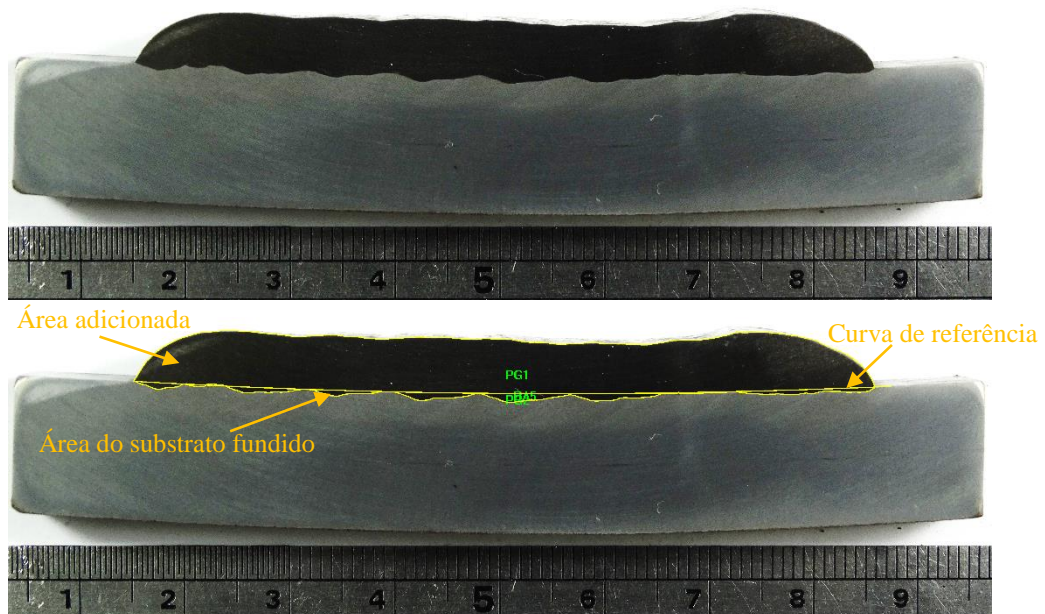


Com a ausência de defeitos tanto na superfície como no volume da zona fundida dos revestimentos, a avaliação das condições soldadas ficou por conta das análises de diluição, da microestrutura da zona fundida e pelo ensaio de corrosão.

#### 4.2.1 Diluição

O primeiro método utilizado para a avaliação da diluição foi através do cálculo que utiliza as medidas geométricas da seção transversal do revestimento. Foram utilizadas duas seções transversal de cada revestimento para obtenção do valor médio da diluição. A Figura 44 apresenta como exemplo a seção transversal da condição E85 e a sua respectiva análise geométrica.

Figura 44. Macrografia da amostra E85 (a) e a sua respectiva análise geométrica (b).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Utilizando o programa de análise de imagens ImagePro Plus®, foi inserida uma curva tomando como referência as duas extremidades do metal de base, a fim de minimizar o efeito da deformação sofrida pelo corpo de prova durante a sua fabricação. Com a curva de referência foram geradas duas áreas, a primeira delas representa o metal de adição e a segunda é referente à área do substrato que fundiu e compôs a zona fundida. Aplicando a Equação 3 o resultado revelou uma diluição de aproximadamente 7,7%. A Tabela 8 apresenta a média dos resultados de diluição obtida por análise geométrica para as demais condições soldadas.

Tabela 8. Média da diluição geométrica.

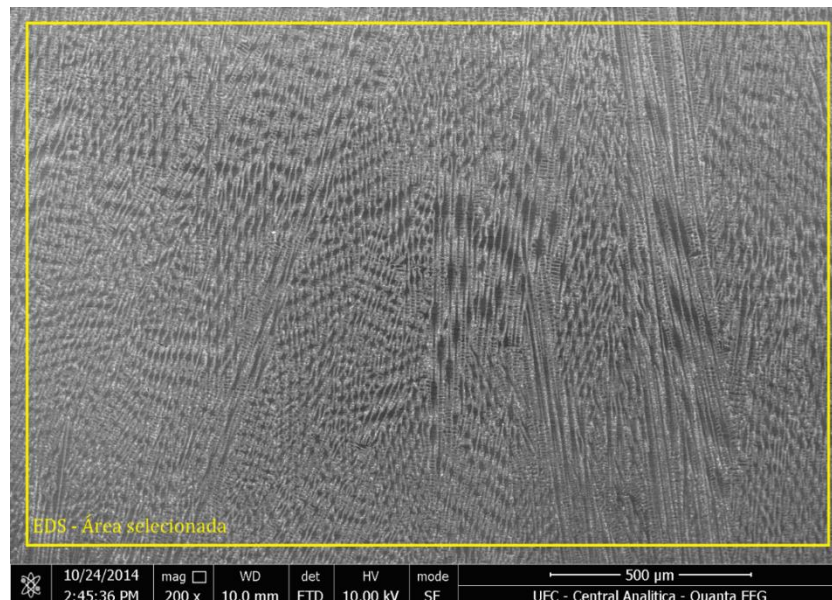
	Revestimentos					
Diluição geométrica	E85	T85	T75	T65	T55	T45
	7,2%	13,5%	13,6%	18,2%	26,8%	32,6%

Fonte: Elaborada pelo autor.

O cálculo da diluição geométrica revelou um acréscimo da diluição com a redução da taxa de alimentação de arame adicionado. Este fenômeno já foi relatado em alguns estudos (AHN *et al.*, 2002; BANOVIC *et al.*, 2002)

Outra possibilidade para a determinação do nível de diluição é por meio da determinação da composição química direta. Com base na composição química da zona fundida, do metal de adição (Tabela 3) e do substrato (Tabela 4) é possível calcular a diluição utilizando Equação 5. Para a determinação da composição química da zona fundida, foram realizadas medidas de composição química de uma dada área da zona fundida utilizando a técnica de EDS. A seguir a Figura 45 apresenta uma das medidas de EDS realizada na amostra T85.

Figura 45. Análise de EDS da composição global da amostra T85.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O EDS realizado na área acima (porção de aproximadamente 2,5 mm<sup>2</sup>) revelou uma composição química de ferro equivalente a 11,7% em peso. Tomando como base as referências de composição química do ferro para a Liga 686 (0,29% máximo em peso) e do ASTM A36 (98,9% em peso), a diluição desta dada área da zona fundida é de aproximadamente 12,3%.

Esta metodologia foi realizada três vezes para cada revestimento. A Tabela 9 apresenta a média e o desvio padrão da diluição obtida por análise de composição química de EDS.

Tabela 9. Resultados de diluição por análise de EDS de área selecionada.

	Revestimentos					
Diluição por EDS	E85	T85	T75	T65	T55	T45
	5,9% ± 0,7	12,5% ± 0,4	13,8% ± 0,9	20,1% ± 0,6	27,9% ± 1,2	34,7% ± 0,2

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados destacam um acréscimo na participação do metal de base na zona fundida do revestimento conforme a taxa de alimentação de arame foi reduzida, como já era esperado segundo os relatos da literatura. AHN et al. (2002) avaliaram revestimentos com 10%, 20% e 30% de diluição, obtidos variando apenas a taxa de alimentação de pó utilizando o processo plasma pó. BANOVIC et al. (2002) obtiveram diversos revestimentos com níveis crescentes de diluição, nos quais em alguns dos revestimentos em que foram utilizados a mesma energia com diferentes volumes de metal adicionado, os autores observaram alterações significativas na diluição.

#### ***4.2.2 Caracterização microestrutural***

Na caracterização microestrutural foi avaliada a microsegregação, a caracterização microestrutural dos revestimentos e uma análise mais detalhada das fases secundárias.

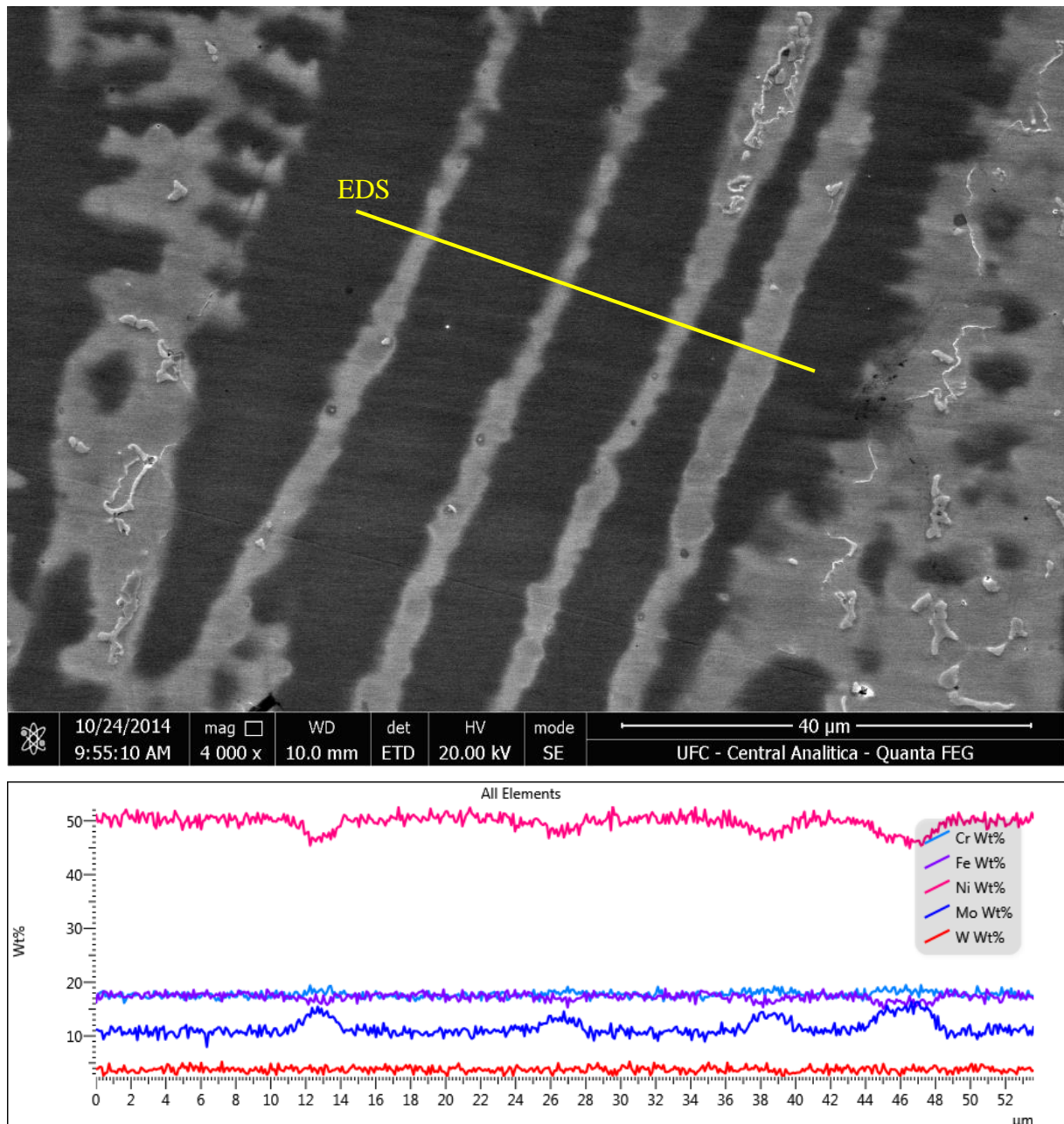
##### ***4.2.2.1 Microsegregação***

Outro fator importante na análise de metais de solda de ligas a base de níquel é a avaliação da microsegregação durante a solidificação conforme apresentado anteriormente, a microsegregação pode ser avaliada quantitativamente por meio do coeficiente de partição, conforme a Equação 2.

A Figura 46 apresenta uma análise composição química por EDS em linha através de algumas dendritas e das suas respectivas regiões interdendrítica. A análise ilustra as alterações nas concentrações dos principais elementos presentes na zona fundida da amostra T75. Alguns elementos como o Ni e Mo apresentaram alterações mais acentuadas. No caso do

Ni há um empobrecimento nas regiões interdendrítica, ao passo que o Mo apresenta uma fração percentual maior na mesma região. O cromo e o tungstênio não apresentaram alterações perceptíveis. O ferro apresentou pequenas reduções percentuais nas regiões interdendrítica

Figura 46. Varredura de composição química de EDS em linha através das regiões dendrítica e interdendrítica localizadas na zona fundida do revestimento T75.



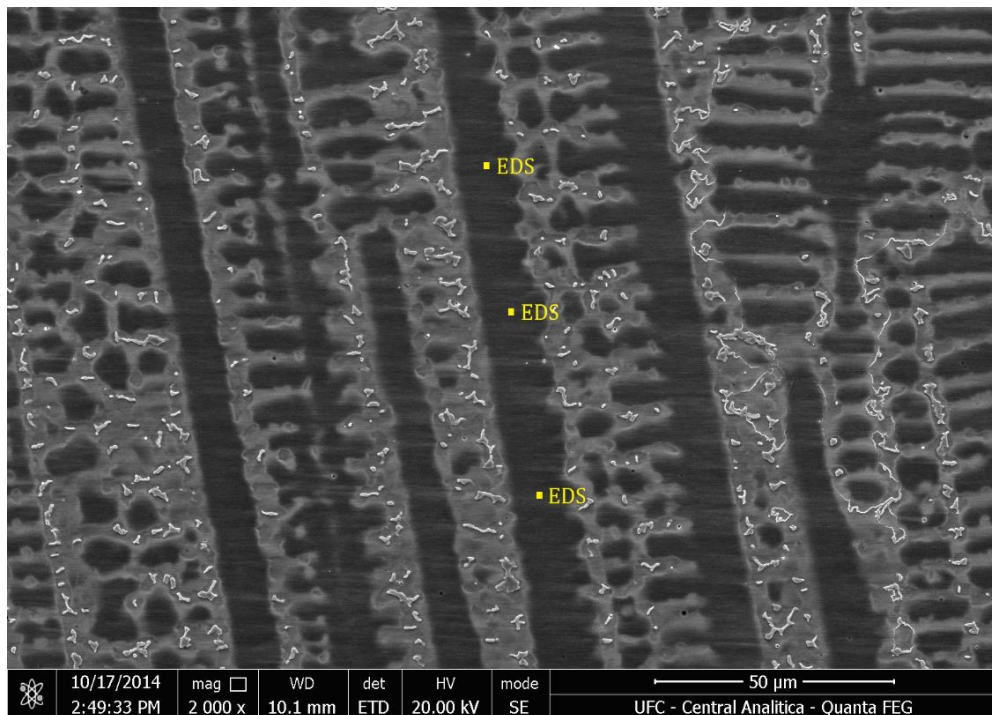
Fonte: Elaborada pelo autor.

A fim de avaliar com mais detalhes as alterações nas concentrações dos elementos presentes na zona fundida dos revestimentos, foram calculados os coeficientes de segregação

(k) dos principais elementos que compõem o metal de solda dos revestimentos. Para o cálculo foram realizadas medidas de microanálise química de EDS. Para simplificação dos cálculos admite-se que as dendritas são os primeiros sólidos a se formarem, sendo assim consideradas como a composição do sólido ( $C_S$ ) na Equação 2. Já para a composição química do líquido ( $C_L$ ), admite-se que seja a composição química global do revestimento.

Optou-se por três medidas de EDS ao longo de uma dendrita localizada na zona fundida dos revestimentos. Essa metodologia se repetiu em outras três dendritas totalizando nove medidas pontuais de composição química. A Figura 47 apresenta um exemplo das medidas realizadas na condição T65.

Figura 47. Análise de composição química de EDS em pontos localizados no centro de uma dendritas localizada na zona fundida do revestimento T65.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 10 apresenta a média e o desvio padrão da composição química das dendritas de cada revestimento. Conforme a diluição aumentou o ferro também ampliou a sua participação na zona fundida, ao passo que o níquel reduziu com aumento do grau de mistura. Já os elementos Cr, Mo e W, aparentemente também apresentaram um leve decréscimo em seus valores médios, por terem sido diluídos com o metal de base, que por sua vez não apresenta teores significativos destes elementos em sua composição.

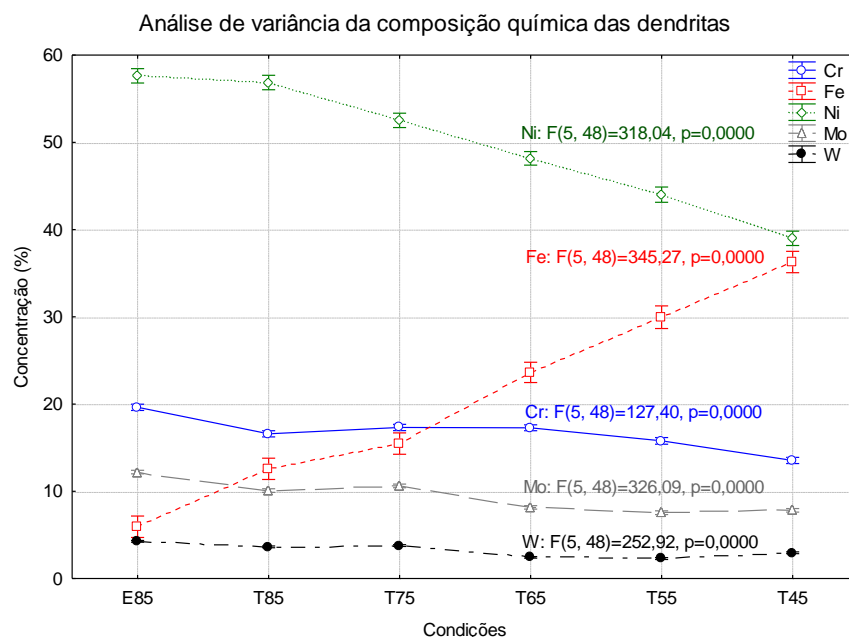
Tabela 10. Média e desvio padrão da composição química do centro das dendritas dos revestimentos.

Composição química do centro das dendritas						
Elementos	E85	T85	T75	T65	T55	T45
Cr	19,6 ± 0,4	16,6 ± 0,3	17,3 ± 0,8	17,5 ± 0,2	15,7 ± 0,3	13,5 ± 0,1
Fe	5,9 ± 0,8	12,6 ± 0,9	15,5 ± 1,5	22,6 ± 0,7	30,3 ± 1,8	36,3 ± 0,6
Ni	57,6 ± 0,5	56,8 ± 0,5	52,5 ± 1,1	48,9 ± 0,4	43,8 ± 1,2	39,0 ± 0,5
Mo	12,2 ± 0,3	10,1 ± 0,1	10,6 ± 0,5	8,2 ± 0,1	7,5 ± 0,2	7,8 ± 0,1
W	4,3 ± 0,1	3,6 ± 0,1	3,8 ± 0,2	2,5 ± 0,1	2,3 ± 0,1	3,0 ± 0,1
Mn	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 48 apresenta o resultado da análise de variância das alterações microquímicas dos principais elementos que compõem as dendritas de cada condição soldada. A técnica estatística utilizada garante 95% de confiabilidade de que o fenômeno esteja representado dentre as barras de dispersão. Foi possível observar que a medida que a diluição aumentava o ferro também crescia e o níquel diminuía em fração percentual, ambos em taxas elevadas. Já os elementos cromo, molibdênio e tungstênio, por apresentarem pequenas alterações microquímicas, a escala do gráfico não foi favorável a análise.

Figura 48. Representação gráfica da variação dos elementos químicos presente no centro das dendritas dos revestimentos soldados.

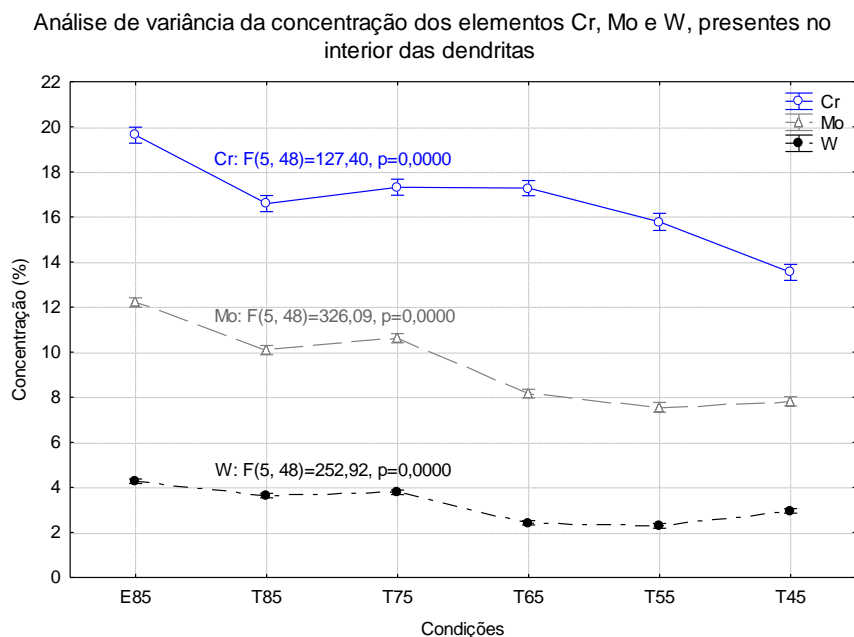


Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 49 apresenta a variação da concentração dos elementos Cr, Mo e W, em função da diluição, a fim de investigar se houve ou não alterações significativas. Foi possível observar a redução da fração dos elementos com o aumento da diluição, cujo resultado foi estatisticamente significativo ( $p < 0,05$ ). No entanto, alguns revestimentos apresentaram um acréscimo na fração de elementos quando supostamente não deveriam, por exemplo, o W apresentou teores mais elevados na condição T45 do que na T55. Este fenômeno pode ter sido efeito da interação do feixe de elétrons do microscópio com alguma microestrutura rica em tungstênio, por exemplo, um precipitado de fase  $\mu$ , que normalmente é rica em tungstênio.

As composições químicas globais utilizadas para calcular o coeficiente de partição foram extraídas dos resultados de composição química de EDS da área selecionada conforme a Figura 45, na qual foram realizadas três medidas. A Tabela 11 apresenta a média e o desvio padrão da composição química de todos os revestimentos. Novamente os principais elementos seguiram o mesmo comportamento observado na Tabela 10, ou seja, o Fe aumentou com o acréscimo da diluição, ao passo que os demais elementos reduziram. Esta semelhança entre as composições químicas das dendritas e o percentual global dos revestimentos, destaca o quão sutil é o fenômeno da microsegregação.

Figura 49. Representação gráfica da variação do Cr, Mo e W presentes no centro das dendritas dos revestimentos soldados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 11. Média e desvio padrão da composição química global dos revestimentos, utilizando a técnica de microanálise química de EDS.

Composição química global						
Elementos	E85	T85	T75	T65	T55	T45
Cr	20,2 ± 0,1	16,9 ± 0,2	17,3 ± 0,2	18,4 ± 0,1	16,6 ± 0,3	14,3 ± 0,0
Fe	5,8 ± 0,7	12,3 ± 0,4	13,6 ± 0,9	19,9 ± 0,6	27,5 ± 0,5	34,3 ± 0,2
Ni	54,4 ± 0,5	54,3 ± 0,3	52,5 ± 0,6	48,0 ± 0,5	43,1 ± 0,7	37,7 ± 0,0
Mo	14,9 ± 0,1	12,5 ± 0,1	12,7 ± 0,2	10,7 ± 0,1	9,8 ± 0,2	10,3 ± 0,2
W	4,2 ± 0,0	3,6 ± 0,1	3,6 ± 0,1	2,6 ± 0,0	2,4 ± 0,1	3,1 ± 0,1
Mn	0,3 ± 0,0	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,2	0,4 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,4 ± 0,0

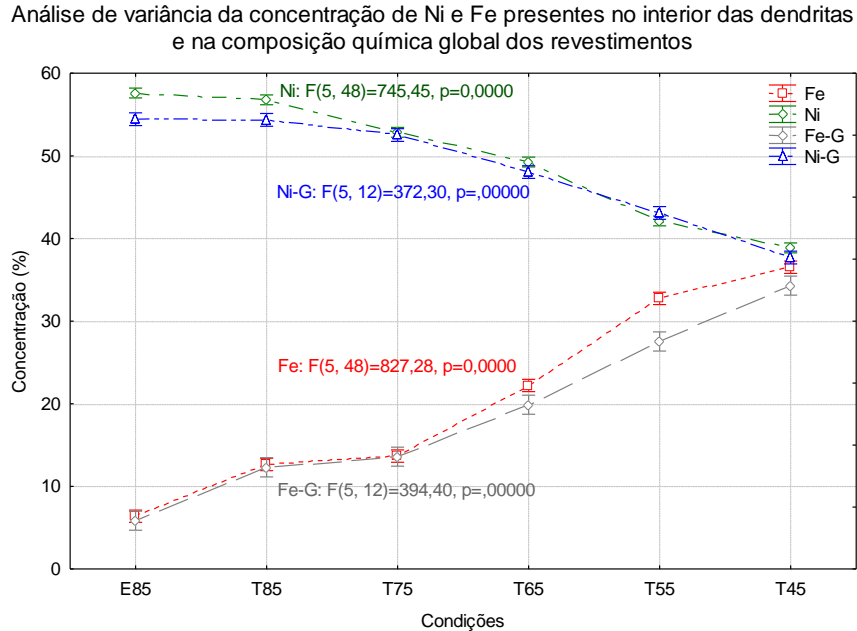
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 50 apresenta de forma gráfica um comparativo entre a composição química das dendritas e a composição química global dos revestimentos, apenas com os elementos níquel e ferro. As curvas comparativas não apresentaram alterações significativas. No entanto, há uma leve redução da fração percentual do níquel presente na composição química global (Ni-G) se comparado ao níquel presente nas dendritas (Ni-D), sendo a microsegregação a responsável por este fenômeno. O ferro também apresentou uma pequena redução na composição química global (Fe-G) se comparado ao percentual de ferro presente nas dendritas (Fe-D).

A Figura 51 destaca o comparativo entre percentual de Cr, Mo e W presentes nas dendritas e na composição química global dos revestimentos. As análises comparativas não apresentaram alterações significativas na inclinação das curvas. Contudo, o molibdênio apresentou uma fração percentual maior na composição química global (Mo-G), portanto, houve um enriquecimento de molibdênio no líquido. Já o cromo apresentou uma concentração maior no percentual global (Cr-G) do que nas dendritas (Cr-D). Já o W não apresentou alterações relevantes nos percentuais.

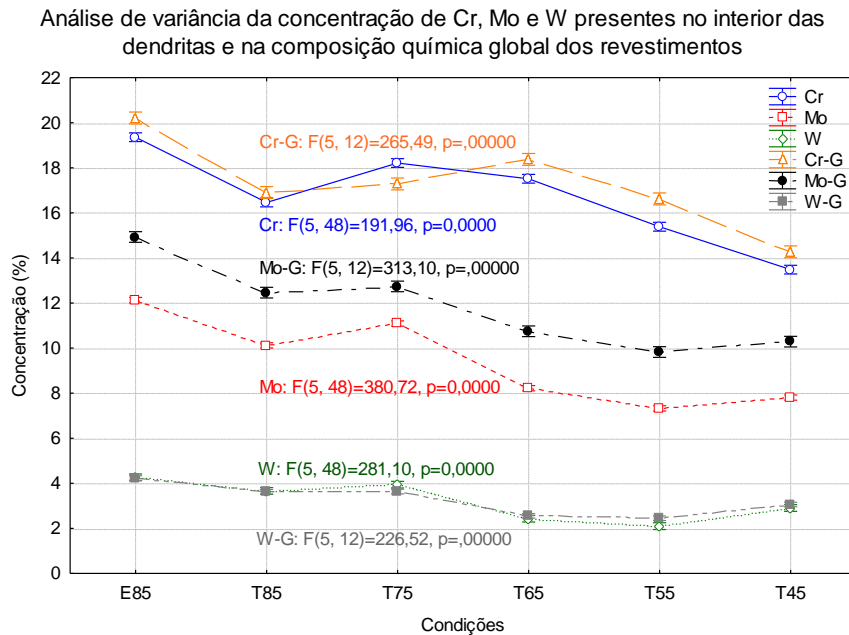


Figura 50. Gráfico comparativo entre a composição química das dendritas e percentual de elementos global dos revestimentos. Fe-D: percentual de Fe na dendrita. Ni-D: percentual de Ni na dendrita. Fe-G: percentual de Fe global no revestimento. Ni-G: percentual Ni global no revestimento.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 51. Gráfico comparativo entre a composição química das dendritas e o percentual de elementos global dos revestimentos. Cr-D: percentual de Cr na dendrita. Mo-D: percentual de Mo na dendrita. W-D: percentual de W na dendrita. Cr-G: percentual de Cr global do revestimento. Mo-G: percentual de Mo global do revestimento. W-G: percentual de W global do revestimento.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 12 apresenta a média e o desvio padrão do coeficiente de partição dos elementos Cr, Ni, Fe, Mo e W para as diversas condições soldadas. O coeficiente de segregação dos elementos Ni e Fe apresentaram aparentemente uma predisposição a compor os primeiros sólidos ( $k > 1$ ), já o Mo demonstrou uma tendência a segregar para o líquido ( $k < 1$ ), ambos os resultados já foram observados em estudos relatados pela literatura, nos quais avaliaram revestimentos soldados com adição de liga 686 (AGUIAR, 2010; SILVA, 2010).

Tabela 12. Média e desvio padrão do coeficiente de segregação ( $k$ ) dos principais elementos que compõem os revestimentos soldados.

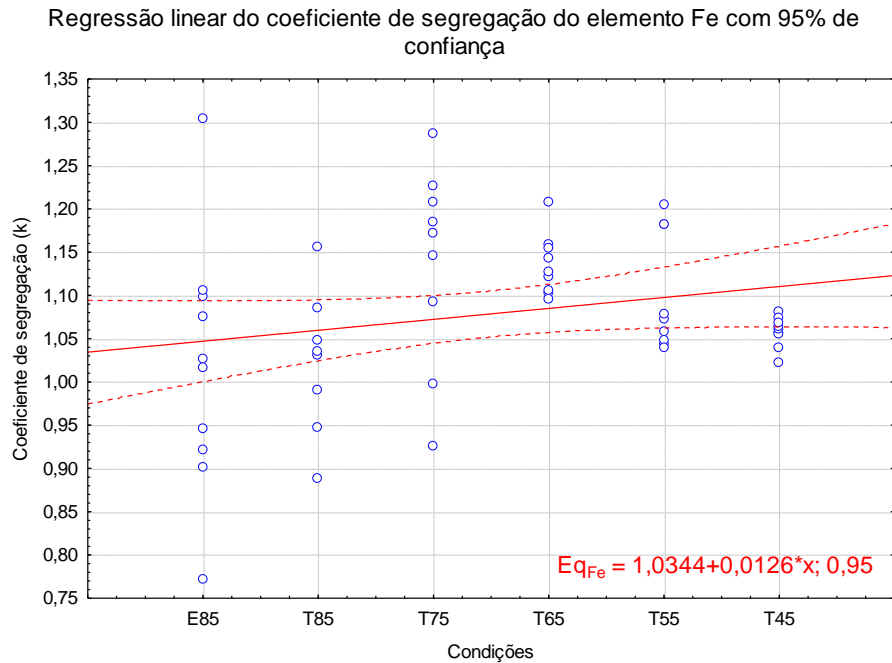
Coeficiente de segregação ( $k$ )						
Elementos	E85	T85	T75	T65	T55	T45
Cr	$0,97 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,05$	$0,95 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,01$
Fe	$1,02 \pm 0,14$	$1,02 \pm 0,07$	$1,14 \pm 0,11$	$1,13 \pm 0,03$	$1,10 \pm 0,06$	$1,06 \pm 0,02$
Ni	$1,06 \pm 0,01$	$1,05 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,02$	$1,02 \pm 0,01$	$1,02 \pm 0,03$	$1,03 \pm 0,01$
Mo	$0,82 \pm 0,02$	$0,81 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,04$	$0,77 \pm 0,01$	$0,77 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,01$
W	$1,01 \pm 0,03$	$1,00 \pm 0,03$	$1,04 \pm 0,05$	$0,97 \pm 0,04$	$0,93 \pm 0,06$	$0,97 \pm 0,04$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para facilitar a discussão dos resultados da partição de soluto durante a solidificação dos revestimentos, foram gerados gráficos por meio do método de regressão linear com 95% de confiança para os elementos Fe, Ni, Cr, Mo e W. A Figura 52, a Figura 53, a Figura 54, a Figura 55 e a Figura 56 apresentam os gráficos da regressão linear dos elementos Fe, Ni, Mo, Cr e W, respectivamente. Cada gráfico apresenta uma reta contínua que indica a tendência do fenômeno, dependendo da inclinação desta reta. Além disso, há uma área delimitada por duas curvas tracejadas, na qual representa 95% de confiança de que o fenômeno esteja ocorrendo dentro daquela área.

Analisando o gráfico referente ao comportamento da microsegregação do ferro apresentado na Figura 52, pode-se afirmar que o elemento ferro teve uma tendência a ser incorporado pelo sólido ( $k > 1$ ) praticamente em todas as condições soldadas, inclusive o mesmo apresentou um acréscimo no valor de  $k$  conforme a diluição aumentava.

Figura 52. Gráfico de regressão linear do coeficiente de segregação ( $k$ ) do elemento ferro com 95% de confiança.



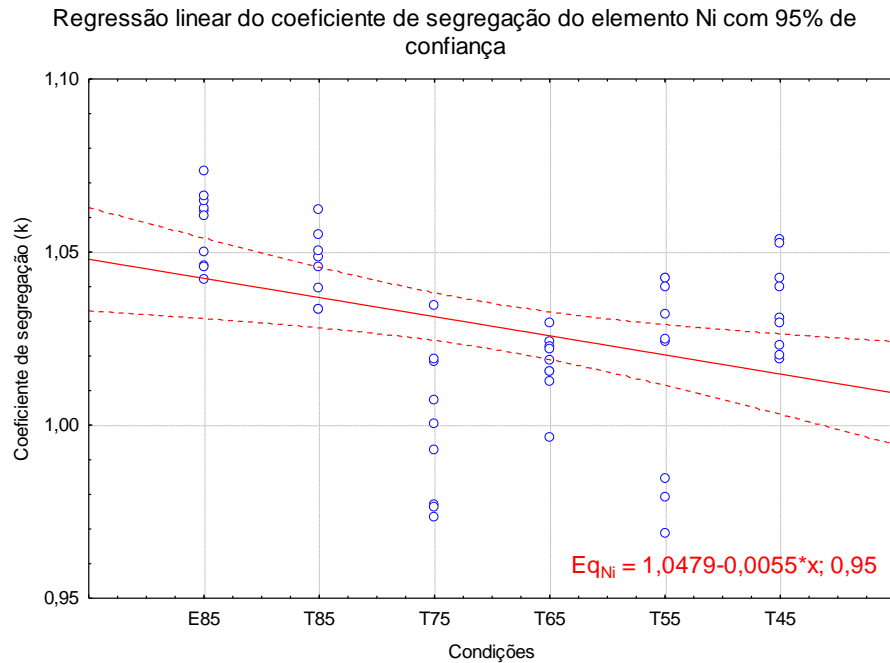
Fonte: Elaborada pelo autor.

O níquel também apresentou uma tendência a compor as dendritas ( $k > 1$ ), no entanto, a inclinação da reta apresentada na Figura 53 indica uma redução do coeficiente de partição com o aumento da diluição. A tendência dos elementos Ni e Fe em incorporar o sólido durante a solidificação já foram relatadas em diversos estudos, que abordaram a soldagem de superligas de níquel (AGUIAR, 2010; BANOVIC *et al.*, 2002; PERRICONE e DUPONT, 2006; SILVA, 2010)

A Figura 54 apresenta a regressão linear do coeficiente de partição do molibdênio, no qual apresentou uma forte tendência em segregar para o líquido ( $k < 1$ ), que cresceu com o aumento da diluição. Alguns autores que realizaram soldagem em superligas Ni-Cr-Mo-W, relatam o coeficiente de segregação do molibdênio normalmente abaixo de 0,9, podendo apresentar níveis menores de até 0,74 (AGUIAR, 2010; BANOVIC *et al.*, 2002; SILVA, 2010).

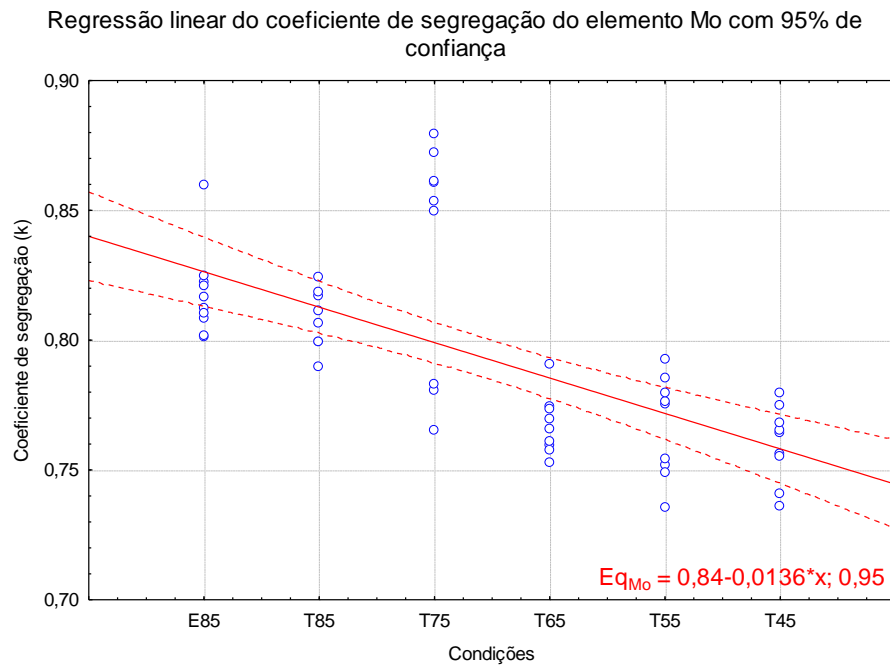
O Cr apresentou um coeficiente de partição  $k > 1$  para as condições de baixa diluição e um  $k < 1$  para os revestimentos mais diluídos. A regressão linear para o cromo apresentado na Figura 55, demonstrou uma queda no coeficiente de partição conforme a diluição aumentava. Esse fenômeno pode ser resultado da nova matriz Ni-Fe, na qual o Cr possa apresentar uma menor afinidade em incorporar o sólido durante a solidificação desta nova liga.

Figura 53. Gráfico de regressão linear do coeficiente de segregação ( $k$ ) do elemento níquel com 95% de confiança.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 54 Gráfico de regressão linear do coeficiente de segregação ( $k$ ) do elemento molibdênio com 95% de confiança.

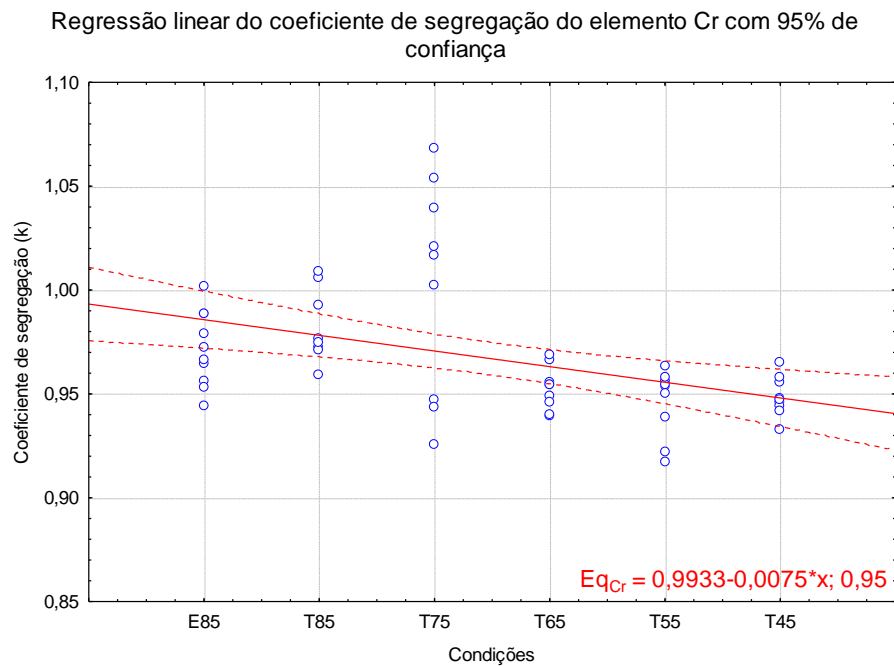


Fonte: Elaborada pelo autor.

GORHE et al. (2005) observou por análise de EDS em linha sobre precipitados de contornos de grãos um acréscimo de cromo no precipitado ( $k < 1$ ), os autores obtiveram este

resultado na liga 22 fundida e posteriormente envelhecida. Portanto, em algumas condições de fabricação de ligas o cromo pode apresentar uma tendência a segregar para o líquido principalmente em sistemas com elevada energia, como é o caso do tratamento isotérmico ou até mesmo em sistemas em que há um reaquecimento da liga, por exemplo na soldagem multipasses.

Figura 55. Gráfico de regressão linear do coeficiente de segregação ( $k$ ) do elemento cromo com 95% de confiança.



Fonte: Elaborada pelo autor.

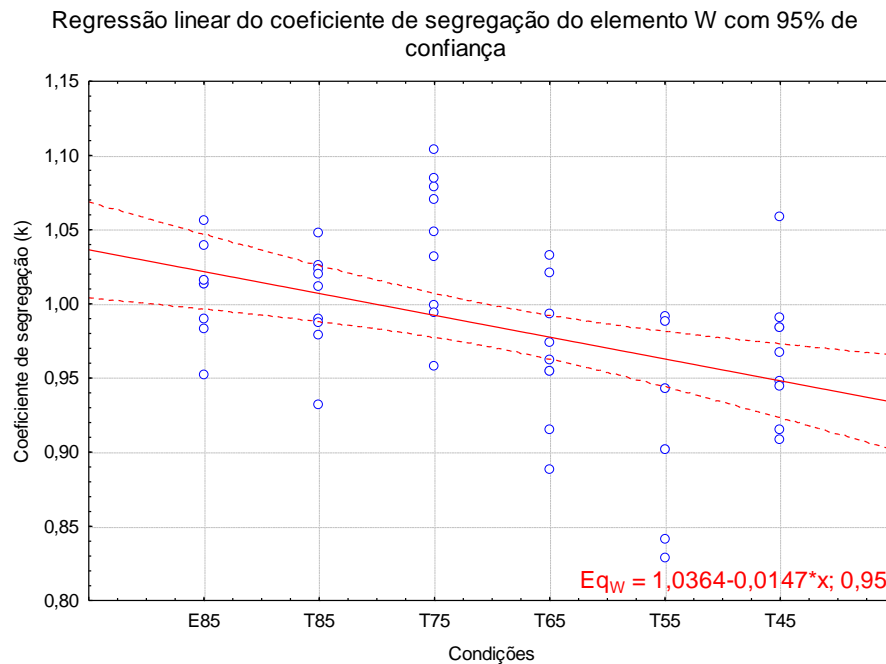
A Figura 56 destaca a regressão linear do coeficiente de segregação do W, no qual o coeficiente partiu de um comportamento de incorporação do sólido ( $k > 1$ ) nas amostras de menor diluição, para uma condição de enriquecimento do líquido ( $k < 1$ ) nos revestimentos de maior diluição. MALTIN et. al. (2014) observaram que o tungstênio apresentou coeficiente de partição em torno de 0,86 para os seus corpos de provas de maior diluição e 0,96 para as amostras de menor diluição.

SILVA (2010) relatou que o tungstênio apresentou  $k < 1$  na zona fundida da liga 686 depositada em um substrato de aço ASTM A515 Gr60, no qual obteve  $k = 0,94$  em uma amostra com diluição de aproximadamente 22%. O autor também relatou que ao soldar a liga C276 observou um  $k = 0,92$  para um revestimento com aproximadamente 20% de diluição.

AGUIAR (2010) ao soldar a liga 686 e C276 por processo MIGMAG, obteve resultados distintos, na qual o tungstênio apresentou  $k = 1,1$  para a liga 686 e  $k = 0,84$  para a

liga C276. Além disso, o autor comparou o coeficiente de segregação do W ( $k = 0,93$ ) e do Mo ( $k = 0,84$ ) para a liga C276 e destacou que o W não apresentou um potencial de segregação tão grande quanto o Mo por consequência da sua menor difusividade. Nota-se então um comportamento variável para a partição do tungstênio.

Figura 56. Gráfico de regressão linear do coeficiente de segregação do elemento tungstênio com 95% de confiança.



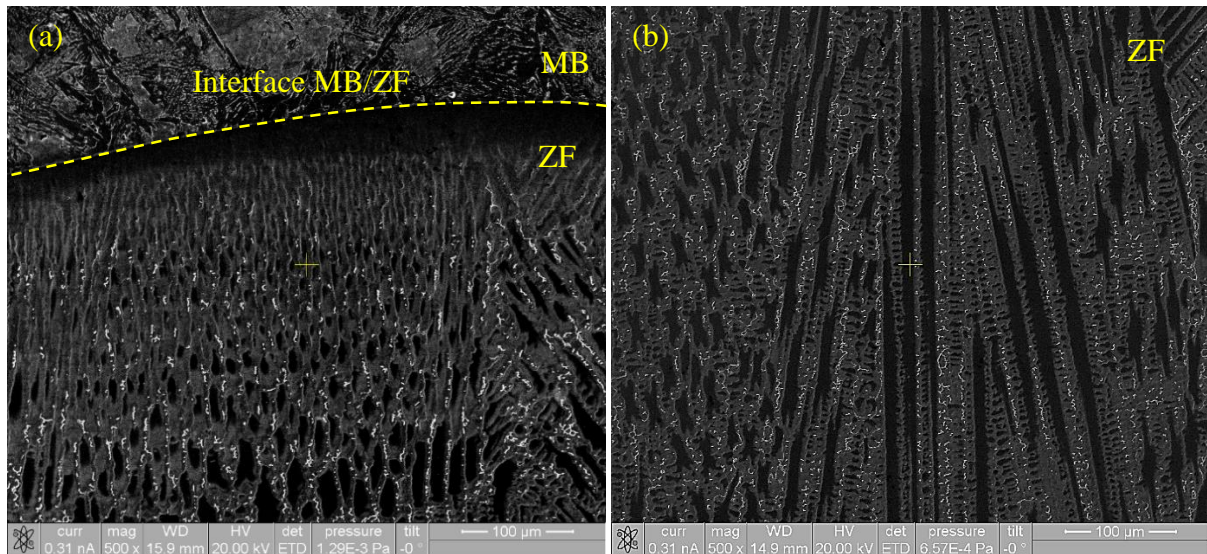
Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.2.2.2 Microestrutura dos revestimentos

A microestrutura do metal de solda é basicamente composta por uma matriz com uma fração de precipitados, que foram solidificados a partir da interface que há entre a poça de fusão e o metal de base. Esta interface sólido/líquido sofre a atuação de um forte gradiente de temperatura que solidifica rapidamente a poça de fusão. A solidificação dos revestimentos estudados, se deu de forma planar por uma região de poucos microns, localizados na interface conforme a Figura 57a. Após o crescimento planar o modo de solidificação evoluiu para um crescimento celular, que por fim passou a se solidificar na forma colunar dendrítica. A Figura 57b destaca a solidificação dendrítica, normalmente observada em praticamente toda extensão da zona fundida.

A Figura 57a apresenta a interface da zona fundida (ZF) com metal base (MB) para a condição solda T65, no qual foi possível observar a evolução do modo de solidificação e os precipitados presentes na região interdendrítica.

Figura 57. Microestrutura da interface (a) e do centro da zona fundida (b), ambos para a condição T65.

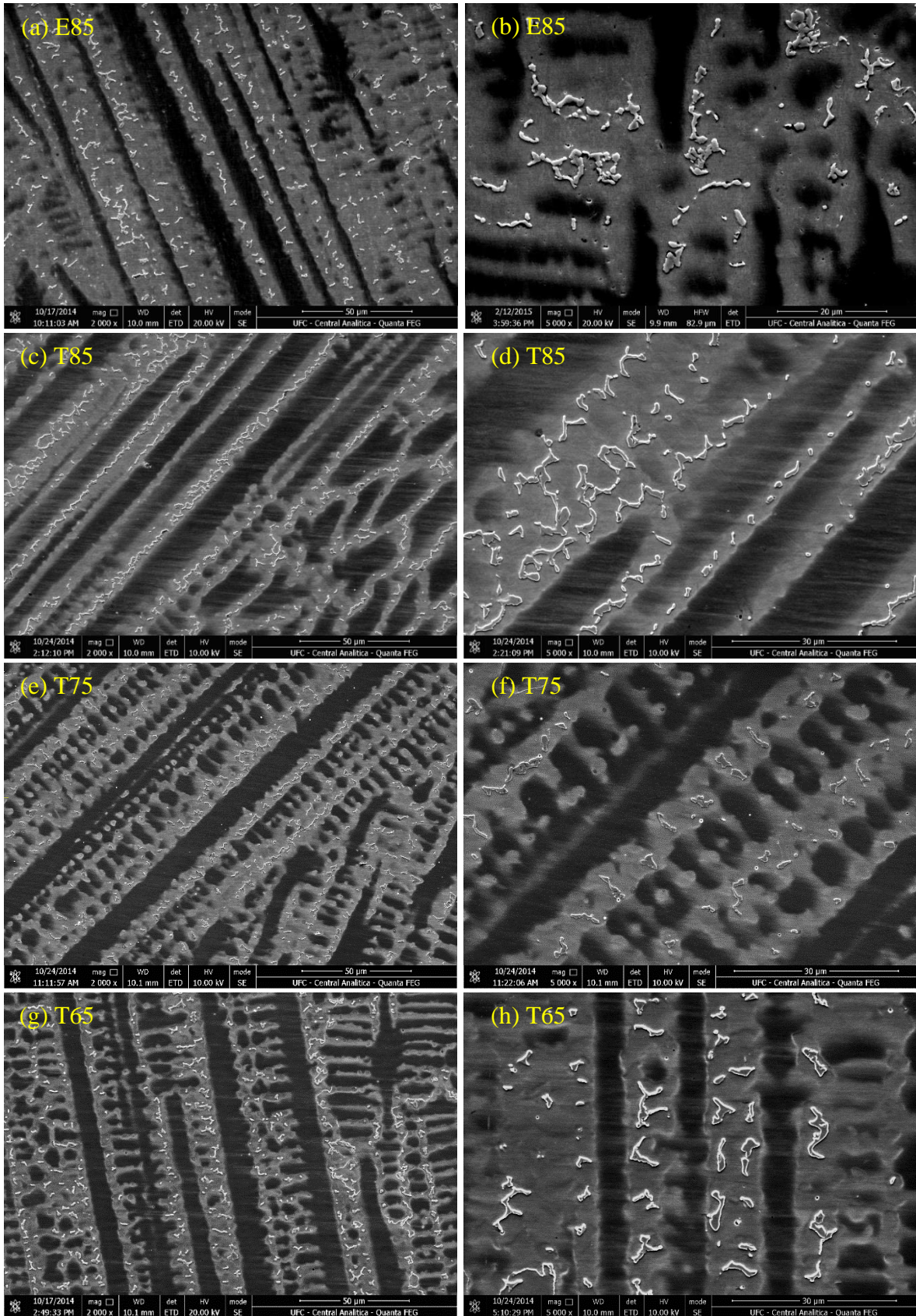


Fonte: Elaborada pelo autor.

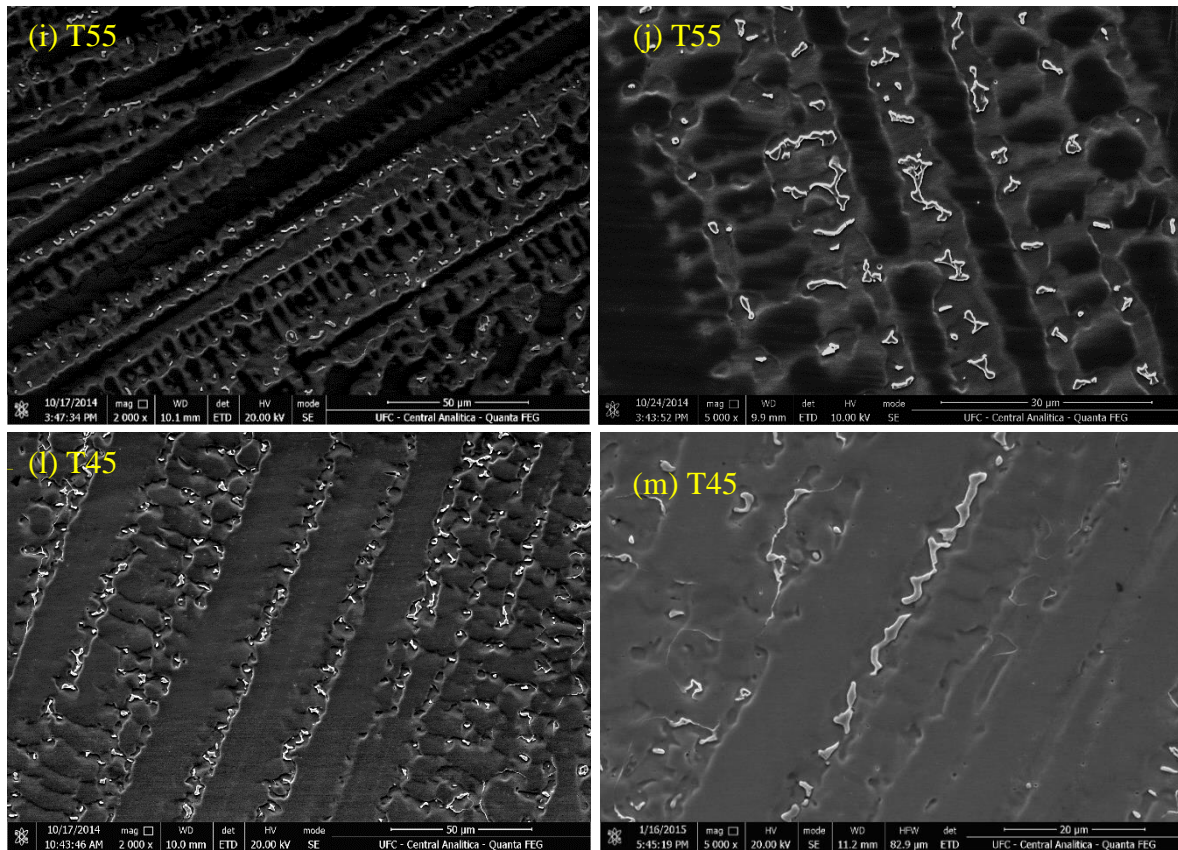
A zona fundida observada na Figura 57 é composta por microestruturas distintas, com colorações que as diferem umas das outras. A região cinza escura representa o centro das dendritas, sendo esta porção a própria matriz do material (fase  $\gamma$ -CFC). As regiões com coloração cinza claro, que se alternam com as dendritas, são denominadas como regiões interdendrítica, que também é matriz  $\gamma$ -CFC, desta vez composta pelo líquido que se solidificou entre as dendritas, normalmente com um precipitado ao centro, que é resultado de um líquido rico em elementos de liga, que segregaram para a região interdendrítica por consequência da solidificação fora do equilíbrio. Os precipitados apresentam uma coloração cinza claro com um brilho maior que o observado pela matriz interdendrítica.

No geral, todas as condições soldadas apresentaram uma microestrutura na zona fundida semelhante, ou seja, uma matriz  $\gamma$ -CFC solidificada no modo colunar dendrítica, com regiões interdendríticas ricas em elementos segregados, normalmente com precipitados ao centro das zonas interdendrítica. A Figura 58 apresenta as micrografias da zona fundida de todos os revestimentos soldados.

Figura 58. Microestrutura da zona fundida dos revestimentos soldados. Revestimento E85 nas ilustrações (a) e (b), T85 (c) e (d), T75 (e) e (f), T65 (g) e (h), T55 (i) e (j), T45 (l) e (m).



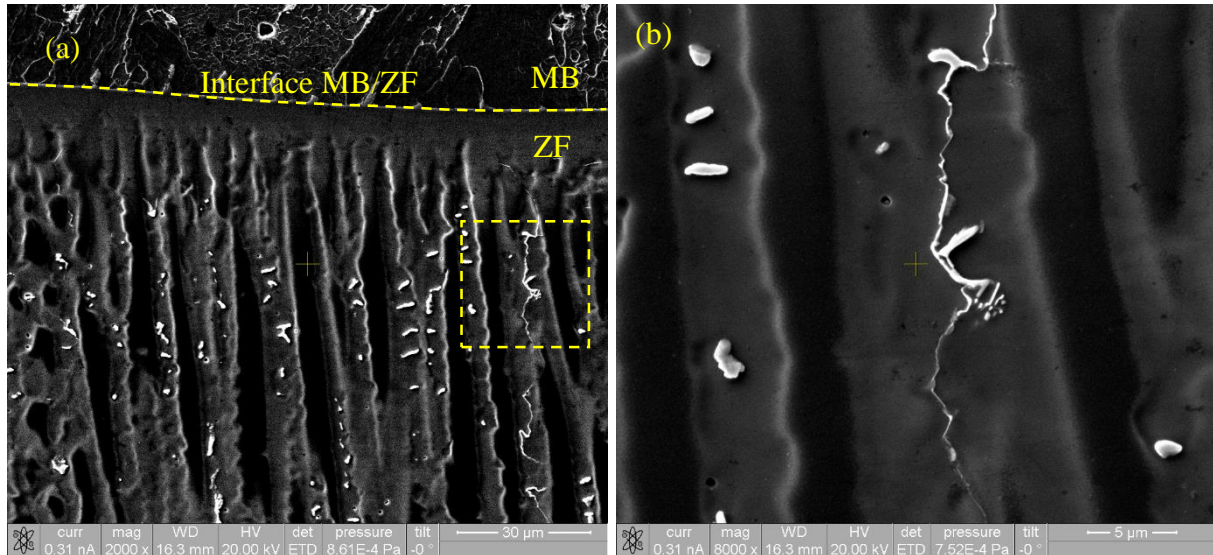




Fonte: Elaborada pelo autor.

Com relação aos precipitados, eles apresentaram algumas formas distintas em uma fração supostamente diferente. A morfologia disforme (aparentemente mais abundantes na microestrutura) possui um formato sinuoso que aparenta ser consequência do pouco espaço que há para solidificar entre as dendritas. Outros precipitados mais finos com aspecto de filmes, que normalmente solidificam nos contornos de grãos, foram observados muitas vezes conectados a outros precipitados disformes. A Figura 59 apresenta os precipitados do tipo filme.

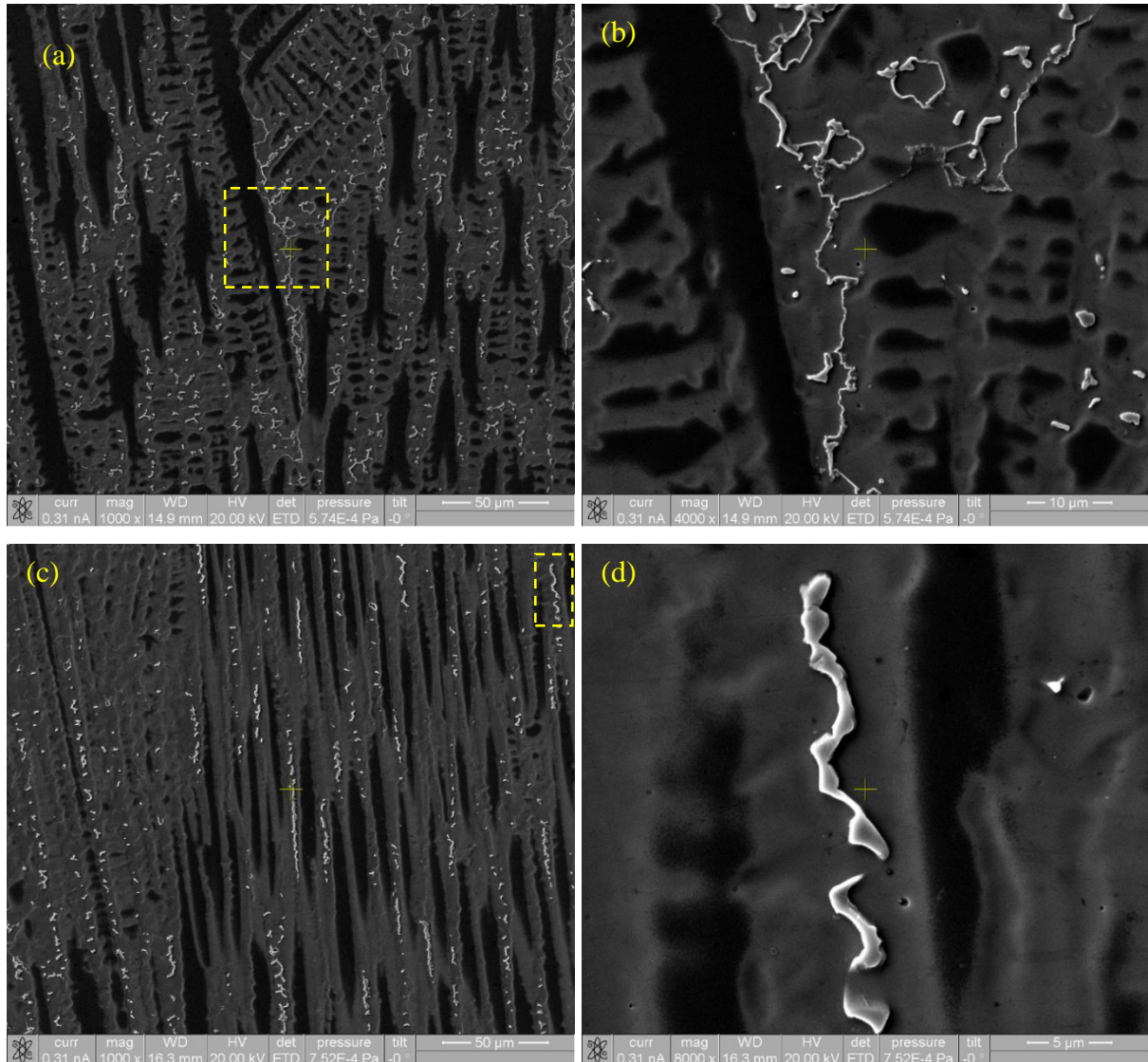
Figura 59. Micrografias referentes a interface de solidificação entre o metal de base (MB) e a zona fundida (ZF) do revestimento T65, com a presença de fases secundárias (a) e uma ampliação de um precipitado do tipo filme próximo a interface de solidificação (b).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 60 destaca a mesma microestrutura composta por estas morfologias de precipitados, filme (Figura 60 a e Figura 60 b) e disforme (Figura 60 c e Figura 60 d), ao longo da solidificação colunar dendrítica que há na microestrutura da zona fundida presente no centro do revestimento T65. A morfologia destes precipitados já foi relatado na literatura, inclusive no estudo de SILVA (2010) o autor sugeriu que estes filmes finos sejam mesmo precipitados que nucleiam nos contornos de grão e subgrão, que normalmente estão presentes em cordões reauecidos por outros passes, e ainda destacou que esta mesma precipitação estava presente em contornos de grão migrados (CGM), no entanto, apenas na porção interdendrítica destes contornos, o que aparenta ser decorrente do elevado teor de molibdênio presente nestas regiões.

Figura 60. Nas imagens (a) e (b) há em destaque os precipitados do tipo filme presentes na microestrutura da zona fundida presente no centro do revestimento T65. Já as imagens (c) e (d) apresentam em destaque precipitação de fases disformes.



Fonte: Elaborada pelo autor.

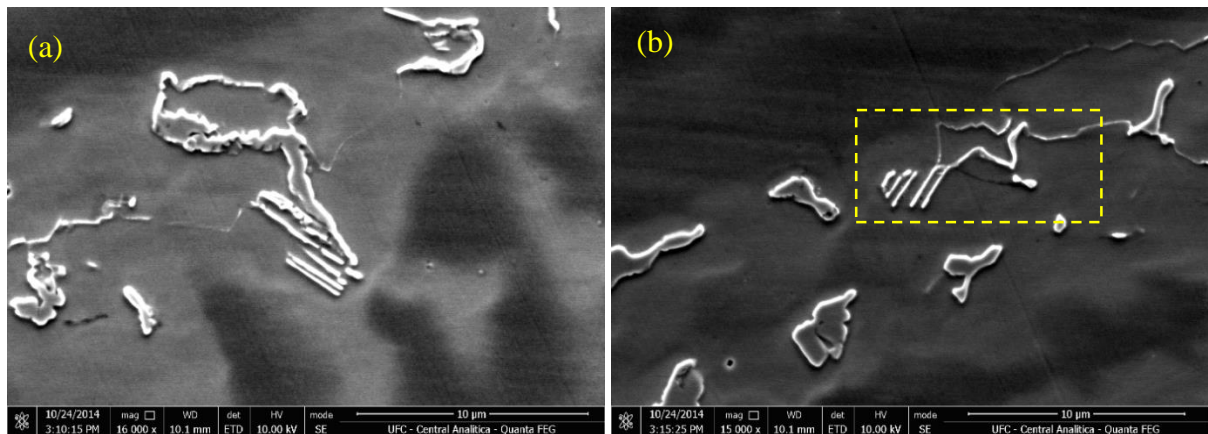
O precipitado com aparência lamelar foi observado na amostra de menor diluição, E85 (Figura 64) e com menor frequência na amostra T85 (Figura 61). Este precipitado foi relatado no trabalho de SILVA (2010), no qual o autor observou uma possível orientação de crescimento a  $45^\circ$  com relação a direção de solidificação das dendritas.

NYSTROM et al. (1997) estudou superligas de níquel com presença de fase P rica em Re, e pôde observar fases lamelares que se alternavam com a matriz, semelhantes as observadas no presente estudo. O autor observou também que estas fases apresentavam certa orientação com a direção [100] (Figura 62). Essa morfologia foi classificada pelo autor como

colônias de fase P. Apesar de não se tratar da mesma liga, a semelhança que há entre a morfologia e a sua orientação cristalográfica remetem a possibilidade de serem a mesma fase.

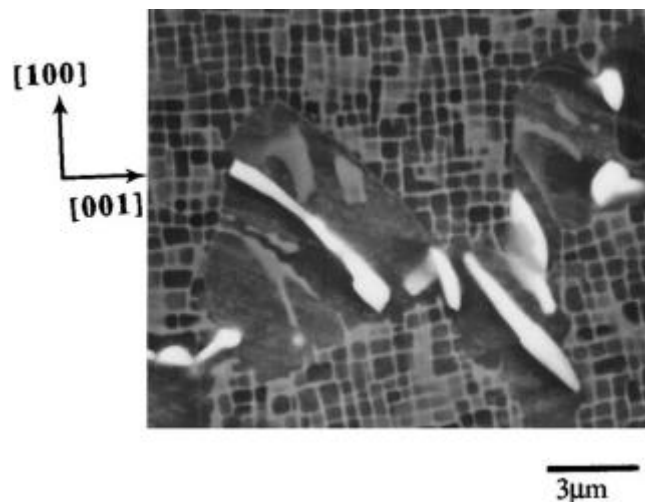
Foi possível observar também, que normalmente ao redor das fases lamelares há a presença de fases disformes (Figura 61a) ou do tipo filme (Figura 61b). No entanto, não é possível afirmar se há alguma relação de crescimento entre elas, apenas que no presente estudo estas colônias surgiram somente nas amostras de menor diluição, que por sua vez são revestimentos com concentrações mais elevadas de tungstênio, molibdênio e porções reduzidas de ferro. Sendo assim, uma possível relação microquímica, associado ao reaquecimento entre os passes, a causa para a formação dessa morfologia, que aparenta ser uma transformação de fases e não um produto da solidificação.

Figura 61. Fases lamelar na amostra T85 nas imagens (a) e (b).



Fonte: Elaborada pelo autor.

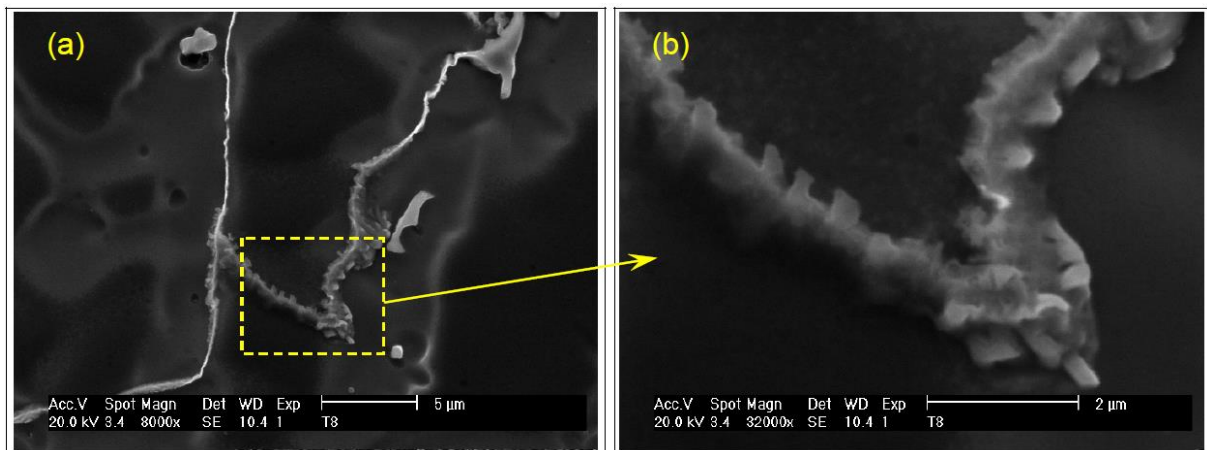
Figura 62. Fase P com morfologia de lamelas alternadas.



Fonte: NYSTROM *et al.* (1997).

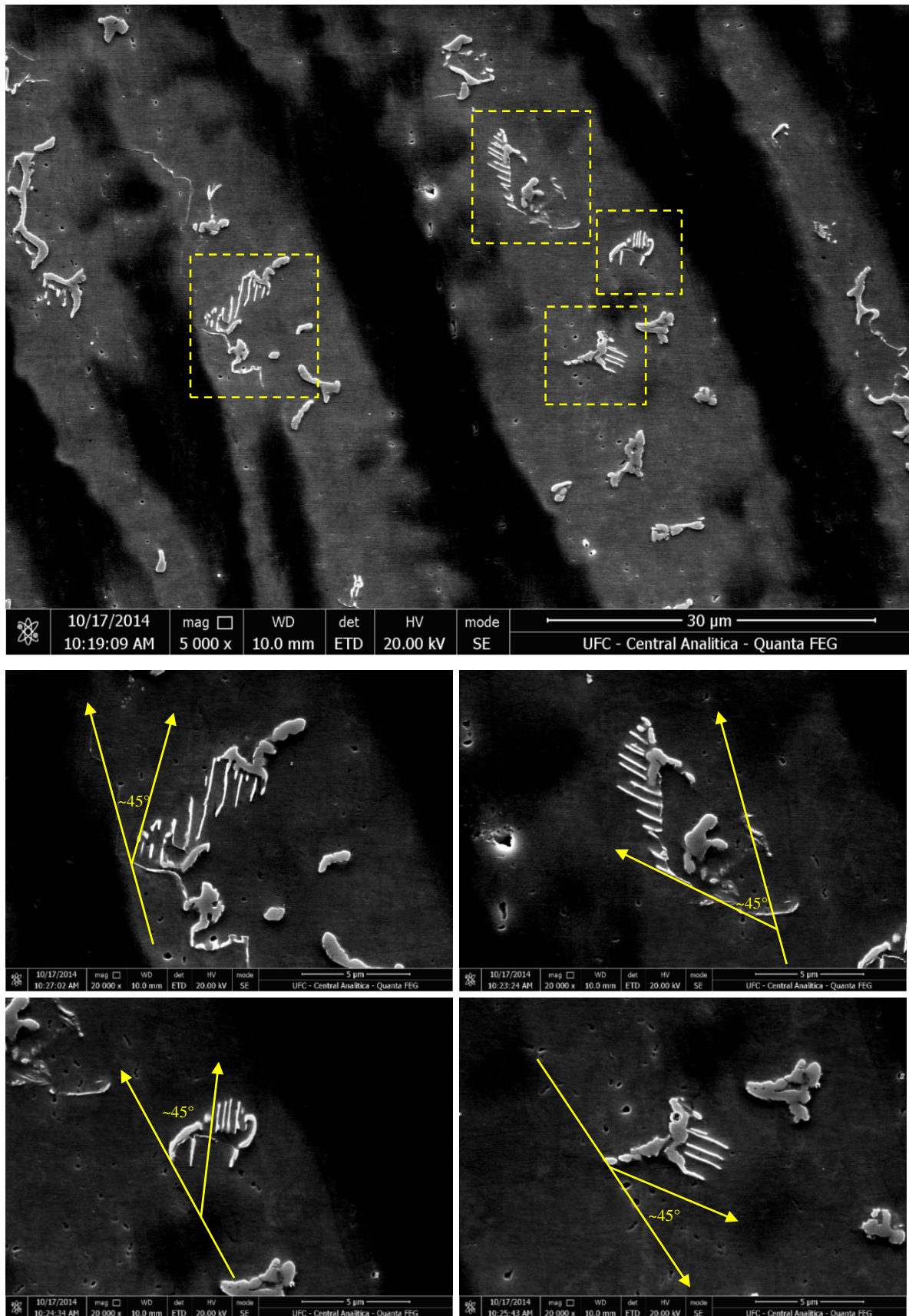
Ainda analisando os precipitados lamelares da Figura 61b é possível observar que a fase lamelar está conectada ao precipitado do tipo filme, normalmente sobre contornos de grão. Este indicio reforça a possibilidade destas colônias terem sido formadas a partir do reaquecimento entre os passes, assim como os filmes conectados a eles. SILVA (2010) observou uma protuberância ao longo das bordas dos filmes presentes nos contornos de grão de uma superliga Ni-Cr-Mo-W soldadas (Figura 63), sendo assim o possível início de uma outra precipitação ou o crescimento da mesma fase. Portanto há a possibilidade de que este fenômeno descreva a relação entre as fases lamelares e os precipitados conectados a elas.

Figura 63. Presença de protuberâncias nucleadas nos precipitados de contornos de grão do tipo filme.



Fonte: SILVA (2010).

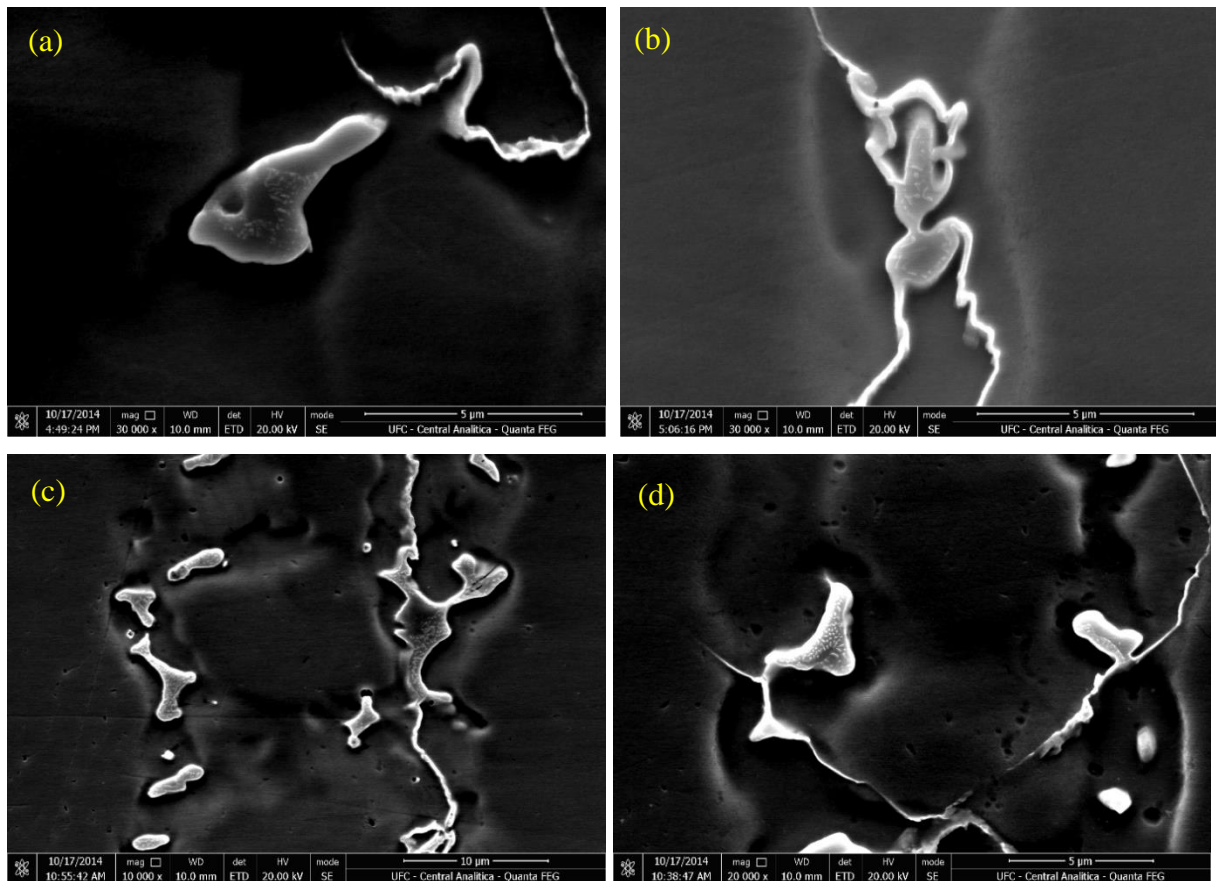
Figura 64. Microestruturas da zona fundida do revestimento E85, com diversas fases lamelar próxima a outras fases disformes, com uma orientação de crescimento de aproximadamente  $45^\circ$  com a direção de solidificação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Já os precipitados disformes com a presença de pequenas estruturas no seu interior (Figura 65) só foram identificadas nas amostras T55 e T45, ambas com elevado grau de mistura, aproximadamente 27% e 34% respectivamente, segundo os resultados obtidos com a técnica EDS. Na condição T55 essas fases foram identificadas com menor frequência, portanto este fenômeno pode estar associado ao elevado percentual de ferro presente nesses revestimentos. Além disso, as condições de reaquecimento inseridos pelos passes subsequentes, podem ter provocado tais fenômenos.

Figura 65. Fases disformes com pequenas estruturas na superfície observado nas amostras T55 (a e b) e T45 (c) e (d).

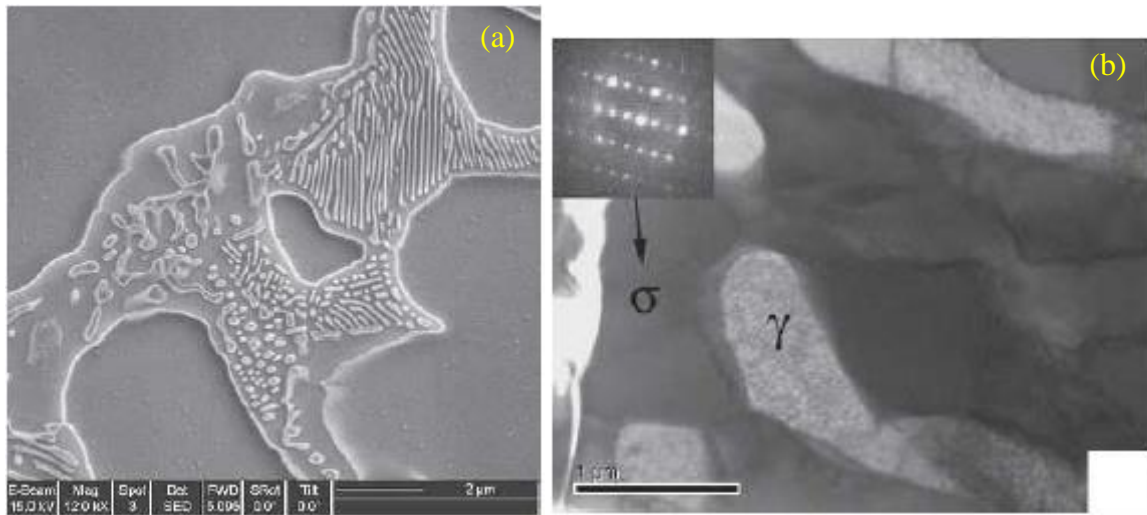


Fonte: Elaborada pelo autor.

PERRICONE e DUPONT (2006) avaliaram uma liga fundida com elevado teor de ferro do tipo 43Fe-24Ni-20Cr-12Mo, no qual observaram a presença de uma precipitação com morfologia similar (Figura 66a). Após uma análise de difração de elétrons do precipitado (Figura 66b), os autores concluíram que se tratava de fase  $\sigma$ . Outros trabalhos utilizando liga 686 soldada, relataram a presença da fase  $\sigma$  na zona fundida, confirmado por difração de raios-

X dos pós formados por precipitados extraídos do metal de solda (AGUIAR, 2010; SILVA, 2010).

Figura 66. Morfologia da fase  $\sigma$  obtida por microscopia eletrônica de varredura no modo SE (a). Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do precipitado de fase  $\sigma$  e a difração de elétrons de área selecionada da fase secundária.



Fonte: PERRICONE e DUPONT (2006).

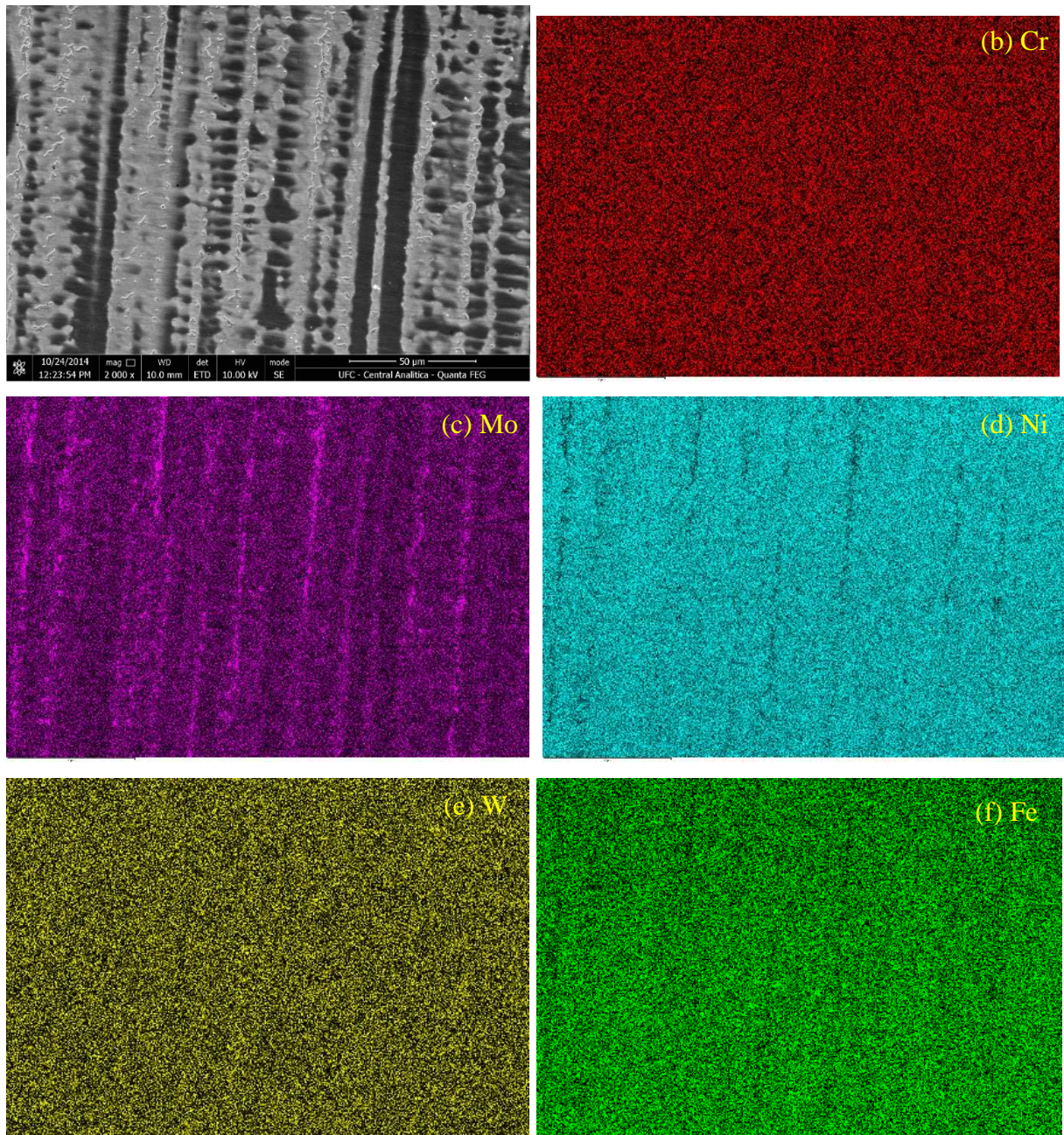
#### 4.2.2.3 Fases secundárias

A Figura 67 apresenta um mapeamento de composição química de EDS realizado na zona fundida do revestimento T75. O mapeamento destaca os principais elementos presente na zona fundida do revestimento. Nota-se alterações microquímica nos elementos Fe, Ni e Mo. As regiões que apresentam alterações significativas desses elementos, coincidem com as regiões dendrítica, interdendrítica e precipitados.

O mapeamento químico de EDS destacou o comportamento microquímico antagônico entre o Mo e o Ni, ou seja, o Mo é abundante no interior da região interdendrítica, enquanto o níquel apresenta pequenas frações nesta mesma região. O mesmo raciocínio se mostra válido para as regiões dendrítica, no qual o Ni se concentra na região dendrítica e o Mo por sua vez está presente em níveis menores. O Fe apresentou pequenas alterações microquímicas, com pequenas concentrações nas regiões interdendrítica. Os demais elementos Cr e W não apresentaram alterações significativas.



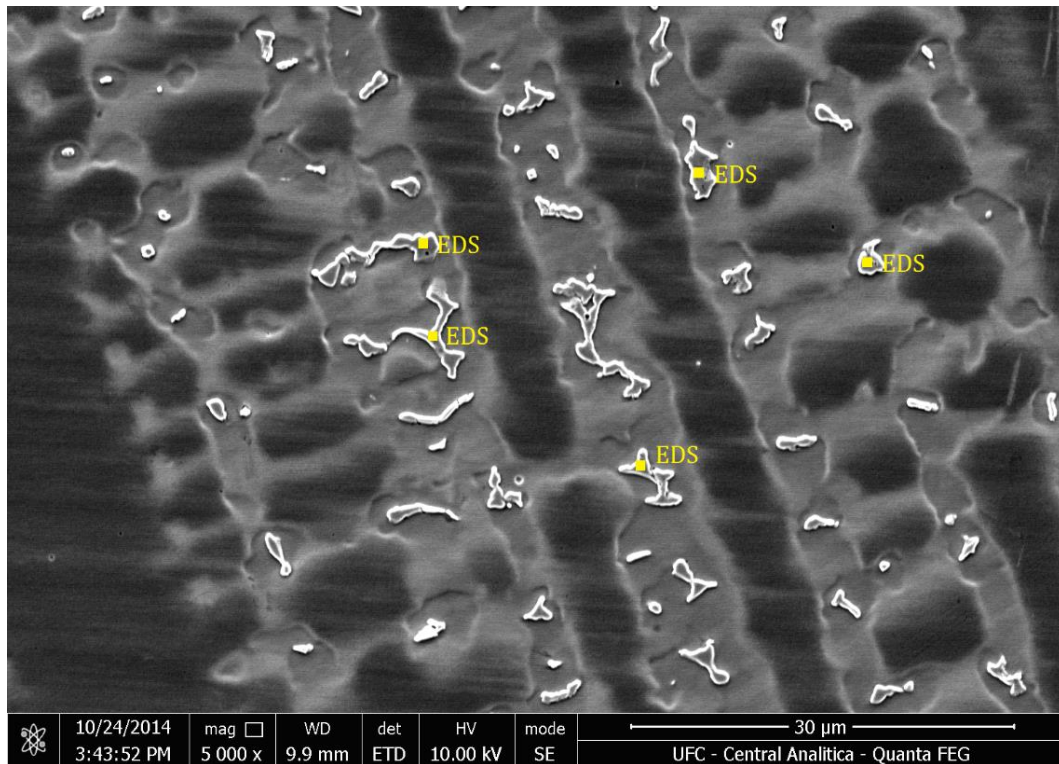
Figura 67. Mapeamento de químico de EDS na zona fundida da amostra T75. Microestrutura no modo SE (a) e os mapas de composição química dos elementos Cr (b), Mo (c), Ni (d), W (e) e Fe (f).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A fim de avaliar as alterações microquímicas dos principais elementos que compõem os precipitados, foram realizadas análises químicas de EDS em ponto sobre os precipitados localizados na zona fundida das condições soldadas. Foram escolhidos cinco precipitados aleatórios para cada revestimento. A Figura 68 apresenta um exemplo da metodologia adotada para a amostra T55.

Figura 68. Análise de composição química de EDS nos precipitados presentes na zona fundida do revestimento T55.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 13 apresenta a média e o desvio padrão da análise de composição química de EDS dos precipitados obtidos na zona fundida dos revestimentos soldados. A Figura 69 apresenta de forma gráfica a composição química dos precipitados de cada revestimento.

Tabela 13. Composição química dos precipitados.

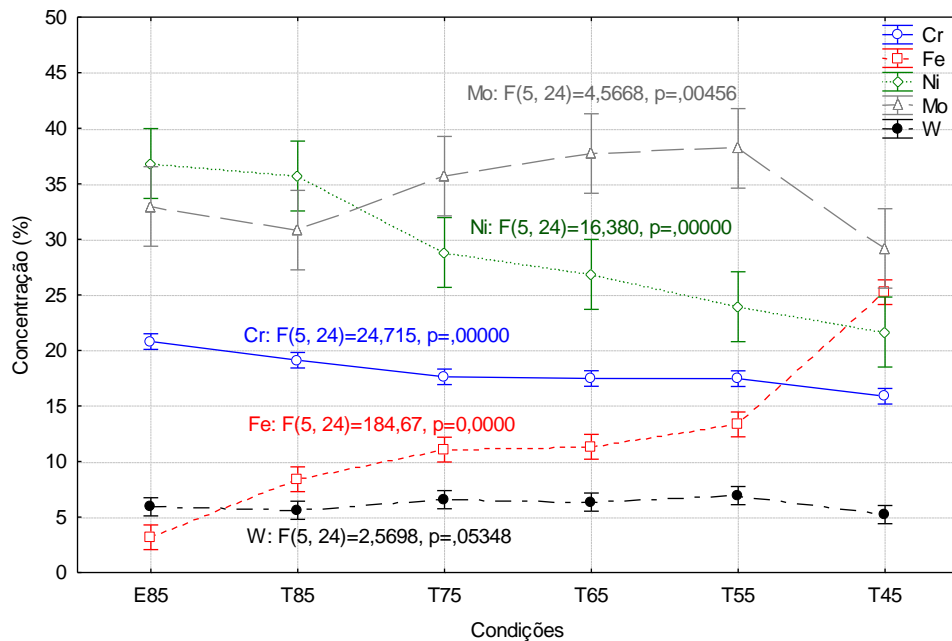
Composição química dos precipitados						
	E85	T85	T75	T65	T55	T45
Cr	20,8 ± 0,2	19,1 ± 0,7	17,6 ± 0,9	17,5 ± 0,5	17,5 ± 0,9	15,9 ± 0,7
Fe	3,2 ± 0,2	8,4 ± 0,7	11,1 ± 1,0	11,3 ± 0,5	13,3 ± 0,8	25,2 ± 2,1
Ni	36,8 ± 3,9	35,7 ± 5,2	28,8 ± 2,0	26,8 ± 1,1	23,9 ± 1,3	21,7 ± 2,4
Mo	32,9 ± 3,8	30,8 ± 4,7	35,7 ± 2,9	37,7 ± 2,0	38,2 ± 2,2	29,2 ± 4,3
W	5,9 ± 0,5	5,6 ± 1,1	6,6 ± 0,6	6,3 ± 0,5	6,9 ± 0,6	5,2 ± 1,1
Mn	0,3 ± 0,0	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,4 ± 0,1

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados da composição química dos precipitados revelaram um comportamento que difere para alguns elementos. O elemento Fe naturalmente aumentou conforme o grau de mistura cresceu de uma condição soldada para a outra. Já os elementos Cr e Ni apenas decresceram supostamente por conta do aumento do grau de mistura da liga. O Mo, apresentou alterações de concentração para mais ou para menos de condição para outra, contudo, ele manteve concentrações elevadas nos precipitados apesar da redução da sua fração total na composição química global da liga conforme a diluição aumentou, logo o seu comportamento de segregar para o líquido se manteve. O W por sua vez apresentou percentuais acima do valor nominal da liga, reforçando assim o seu comportamento de segregar para o líquido.

Figura 69. Representação gráfica da composição química dos precipitados presentes na zona fundida dos revestimentos.

Análise de variância da concentração dos elementos Cr, Fe, Ni, Mo e W presentes nos precipitados

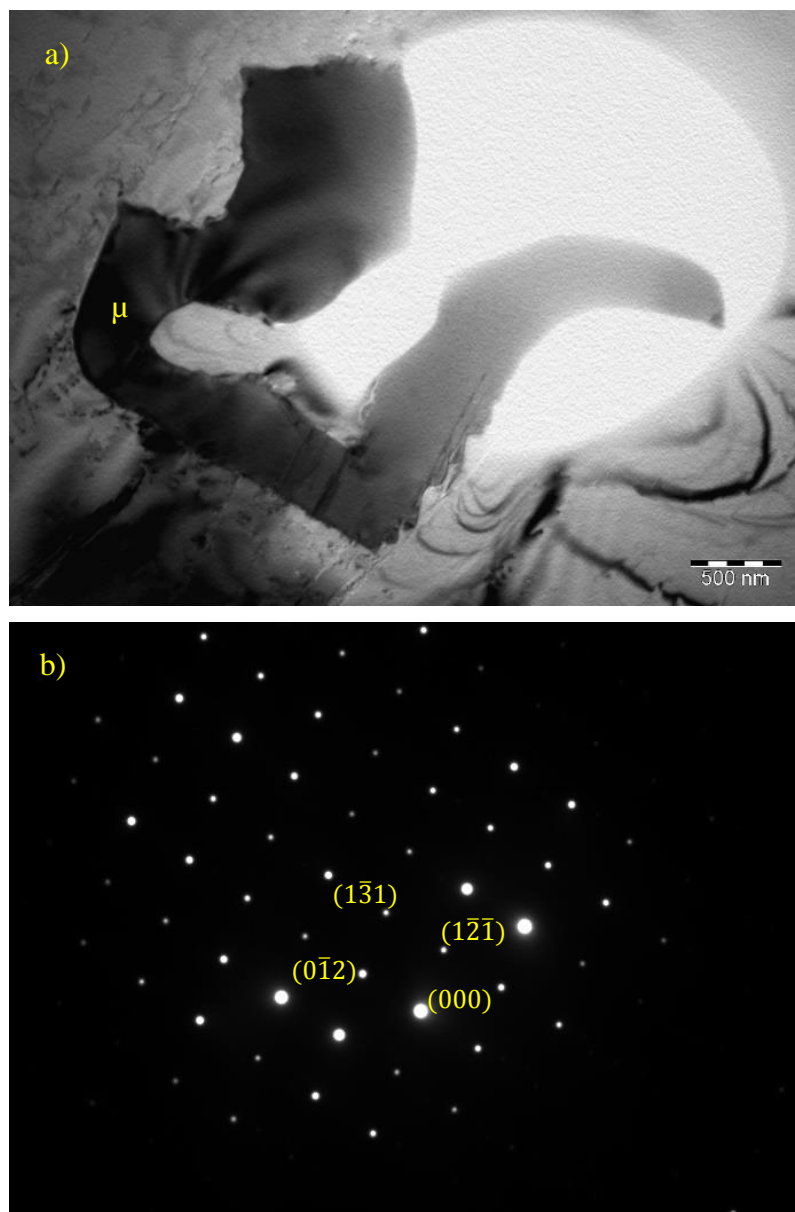


Fonte: Elaborada pelo autor.

Com o intuito de identificar os precipitados, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão na amostra de menor diluição (E85) e no revestimento de maior diluição (T45). Além destes já citados, optou-se por uma amostra de diluição intermediária (T65).

A Figura 70 e a Figura 71 apresentam dois precipitados da amostra E85, ambos caracterizados como fase  $\mu$ . O precipitado observado em campo claro (Figura 70a) apresenta uma morfologia disforme e uma superfície lisa com a presença de poucas falhas no seu interior. Já a difração de elétrons (Figura 70b) revelou ser um precipitado caracterizado como fase  $\mu$ , de estrutura cristalina romboédrica, estequiometria  $\text{Co}_6\text{Mo}_7$  e parâmetros de rede  $a = 4,762\text{\AA}$  e  $b = 25,617\text{\AA}$  (FORSYTH e D'ALTE DA VEIGA, 1962).

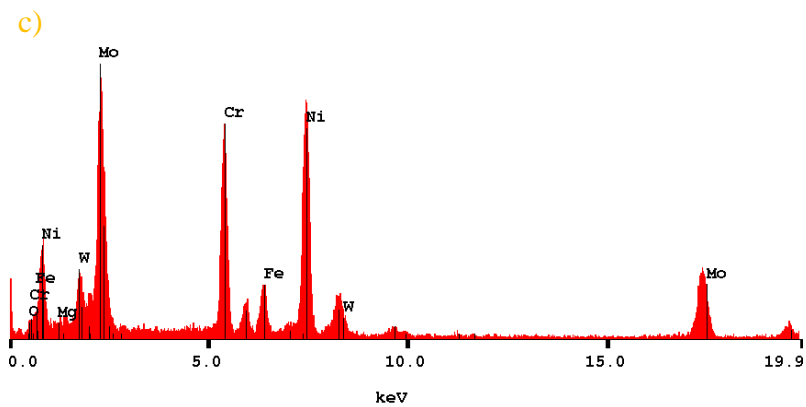
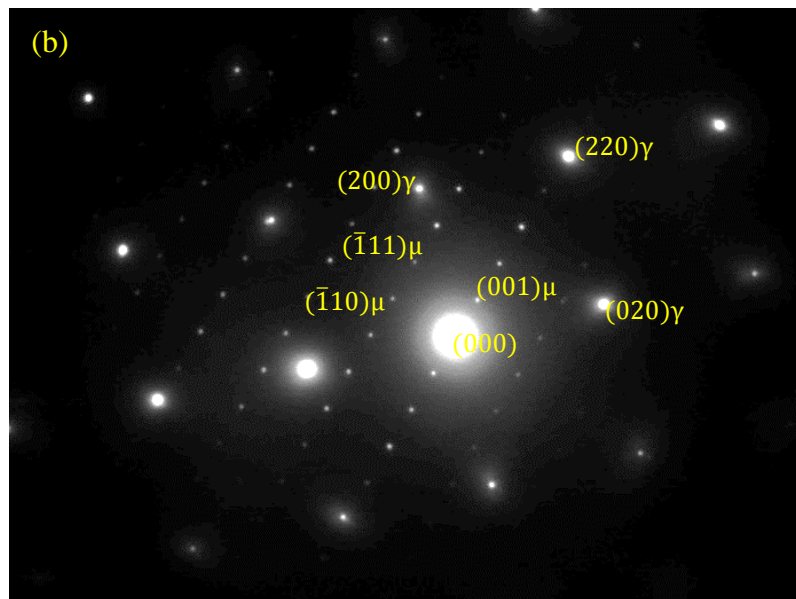
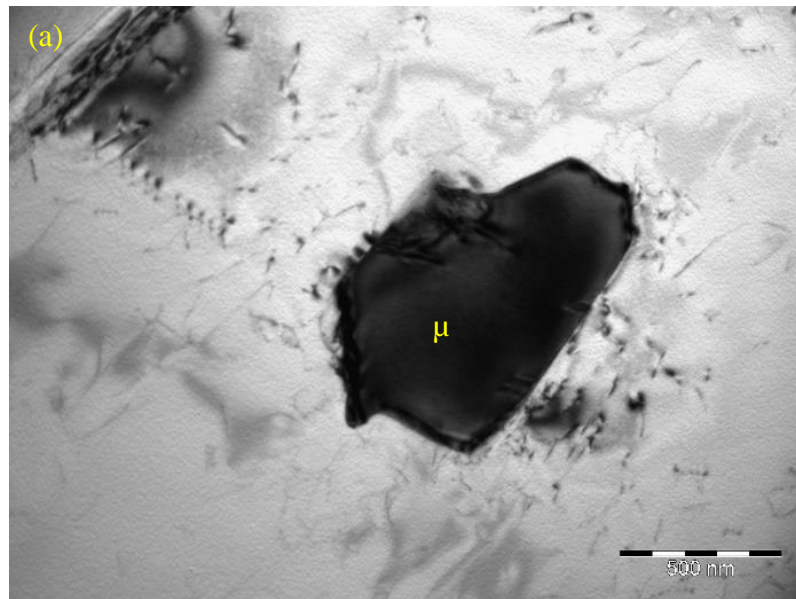
Figura 70. Precipitado de fase  $\mu$  caracterizado na amostra E85. Imagem de MET obtida no modo campo claro (a); Padrão de difração de área selecionada do precipitado (b).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 71a apresenta um precipitado também caracterizado como fase  $\mu$ , com morfologia disforme e com a presença falhas de empilhamento. Estas falhas de empilhamento são comumente observadas nas fases TCP em especial na fase  $\mu$  (RAGHAVAN *et al.*, 1984). A difração de elétrons de área selecionada cujo padrão é apresentado na Figura 71b, por sua vez revelou uma estrutura romboédrica, de estequiometria  $\text{Co}_6\text{Mo}_7$ . Além disso, a difração de elétrons de área selecionada, destacou uma certa relação de orientação entre a matriz e o precipitado nos planos  $(001)_\mu // (220)_\gamma$ . Um resultado similar foi relatado por SILVA (2010) ao caracterizar a fase  $\mu$  na zona fundida da liga 686, cujo o autor observou uma relação de orientação entre a matriz e a fase  $\mu$ . A Figura 71c apresenta a análise química de EDS do precipitado, que apontou a presença dos elementos níquel, cromo, molibdênio, ferro e tungstênio. A concentração destes elementos no precipitado, corrobora com a composição química da fase  $\mu$ , que normalmente é composta por estes elementos.

Figura 71. Precipitado de fase  $\mu$  caracterizado na amostra E85. Imagem de MET obtida no modo campo claro (a); Padrão de difração de área seleccionada do precipitado (b); Análise química de EDS do precipitado.

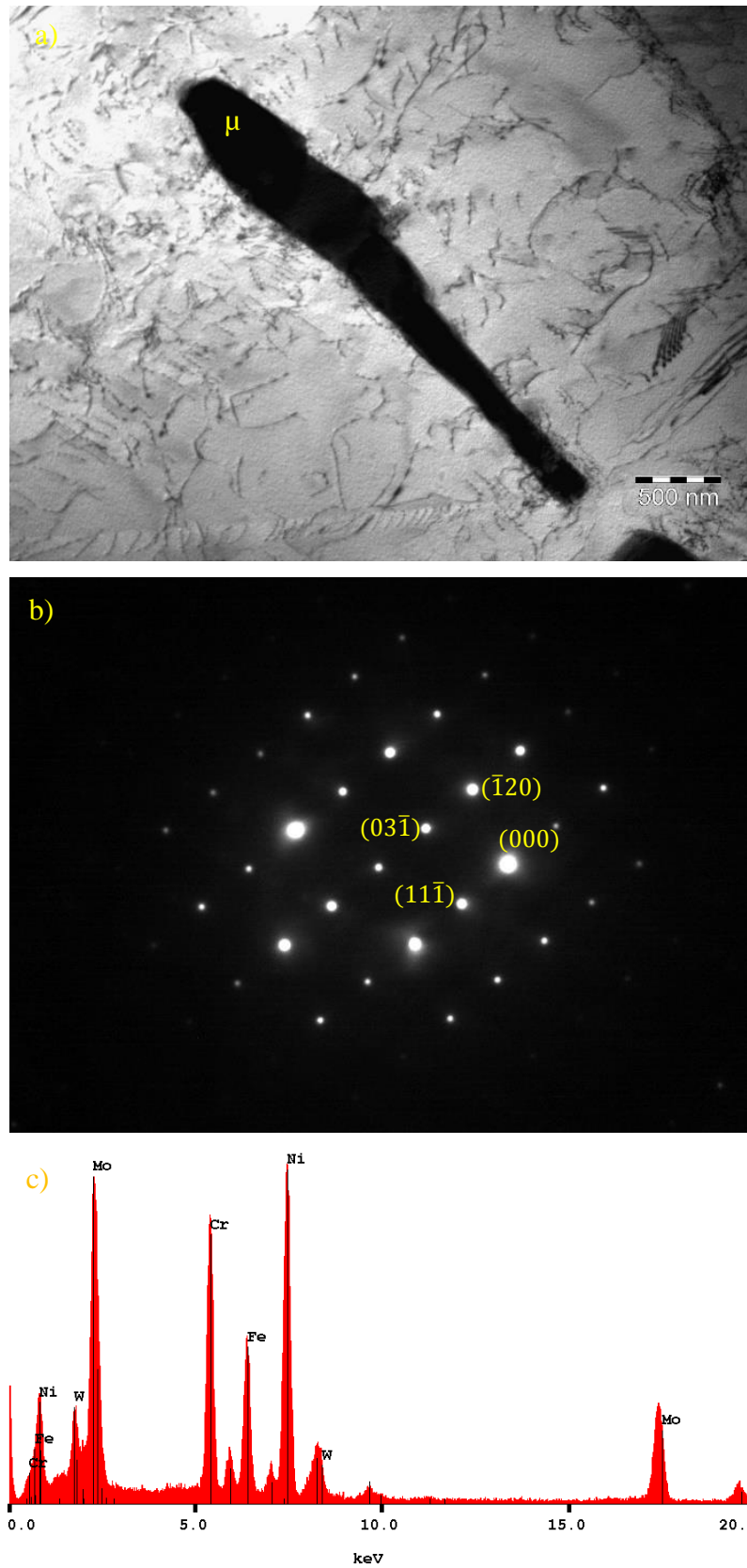


Fonte: Elaborada pelo autor.

GORHE *et al.* (2005) avaliaram a resistência a corrosão associada a alterações microquímicas causadas pelos precipitados. Os autores observaram um acréscimo dos picos de ativação e reativação ao realizar ensaios de EPR na liga 22 fundida e posteriormente envelhecida, atribuindo este aumento ao tempo de tratamento térmico e por conseguinte empobrecimento de molibdênio no entorno dos precipitados de contornos de grão, sugerido pelos autores como precipitados do tipo  $\mu$ .

Na amostra T65 também foi realizada análise de microscopia eletrônica de transmissão, cujo resultado de difração de elétrons de área selecionada de um dado precipitado apontou que a fase em estudo seria  $\mu$ , de estequiometria  $\text{Co}_6\text{Mo}_7$  (Figura 72). A imagem de campo claro apresenta alguns precipitados conectados em uma forma orientada, resultando em uma geometria similar a um bastonete. Também é possível notar a presença de muitas falhas no entorno do precipitado, o que sugere um ancoramento de discordâncias promovido pelo precipitado. A Figura 72c apresenta a análise de composição química de EDS do precipitado, no qual revelou a presença de teores elevados de níquel, cromo, molibdênio, ferro e tungstênio.

Figura 72. Precipitado de fase  $\mu$  caracterizado na amostra T65. Imagem de MET obtida no modo campo claro (a); Padrão de difração de área selecionada do precipitado (b); Análise química de EDS do precipitado (c).

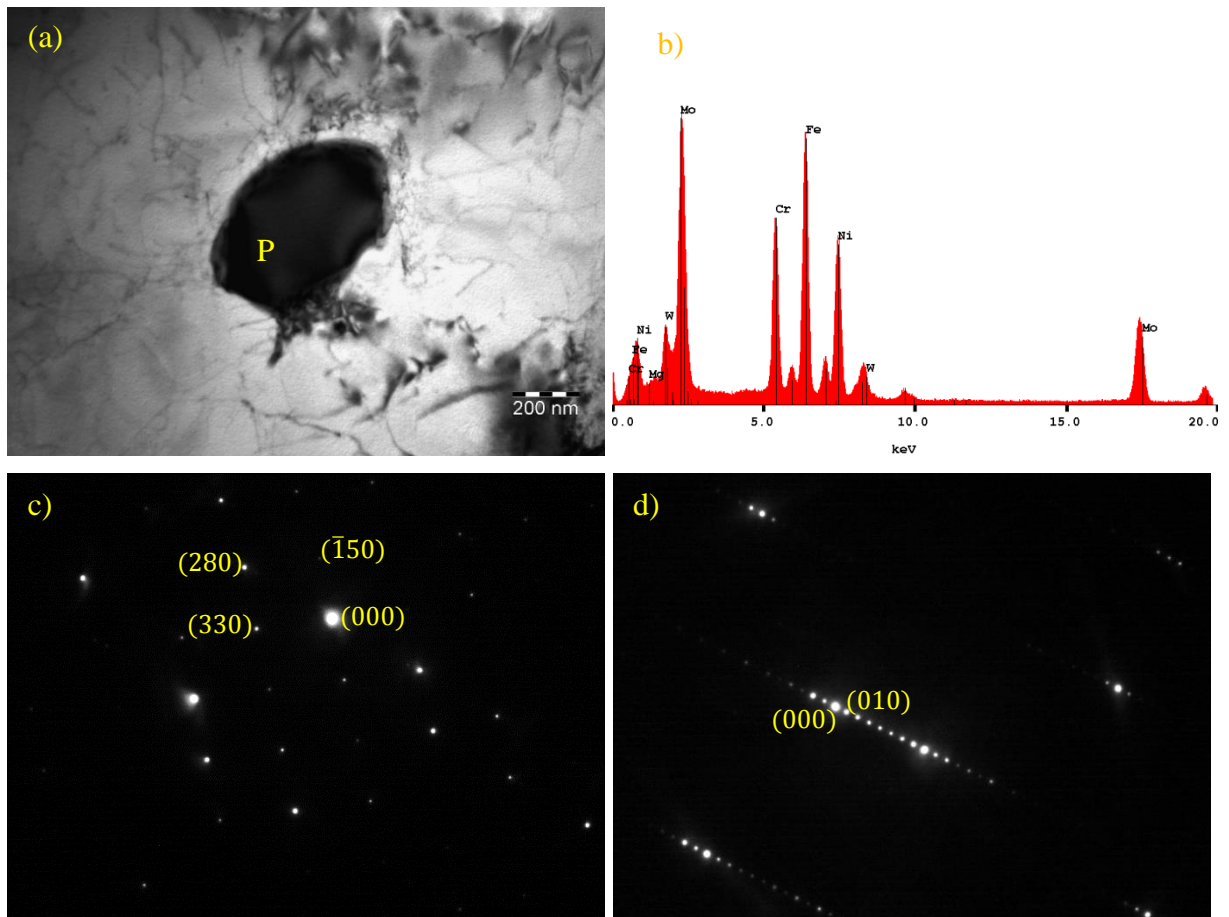


Fonte: Elaborada pelo autor.



Com relação a condição T45 foram identificados alguns precipitados e a grande maioria deles caracterizados por difração de elétrons como fase P. A fase P possui uma estrutura cristalina ortorrômbica de fórmula estequiométrica  $\text{Cr}_9\text{Mo}_{21}\text{Ni}_{20}$  e parâmetros de rede  $a = 9,07$ ,  $b = 16,983$  e  $c = 4,752$  (SHOEMAKER *et al.*, 1957). A Figura 73a apresenta um precipitado do tipo P obtido na amostra T45 e nele é possível observar uma morfologia disforme, com um aspecto liso e com poucos defeitos no seu interior, além disso, há uma porção de defeitos cristalinos na matriz que o cerca.

Figura 73. Fase P obtida na amostra T45. Imagem de MET obtida no modo campo claro (a); Análise química de EDS do precipitado (b); Padrões de difração de área selecionada do precipitado (c) e (d);

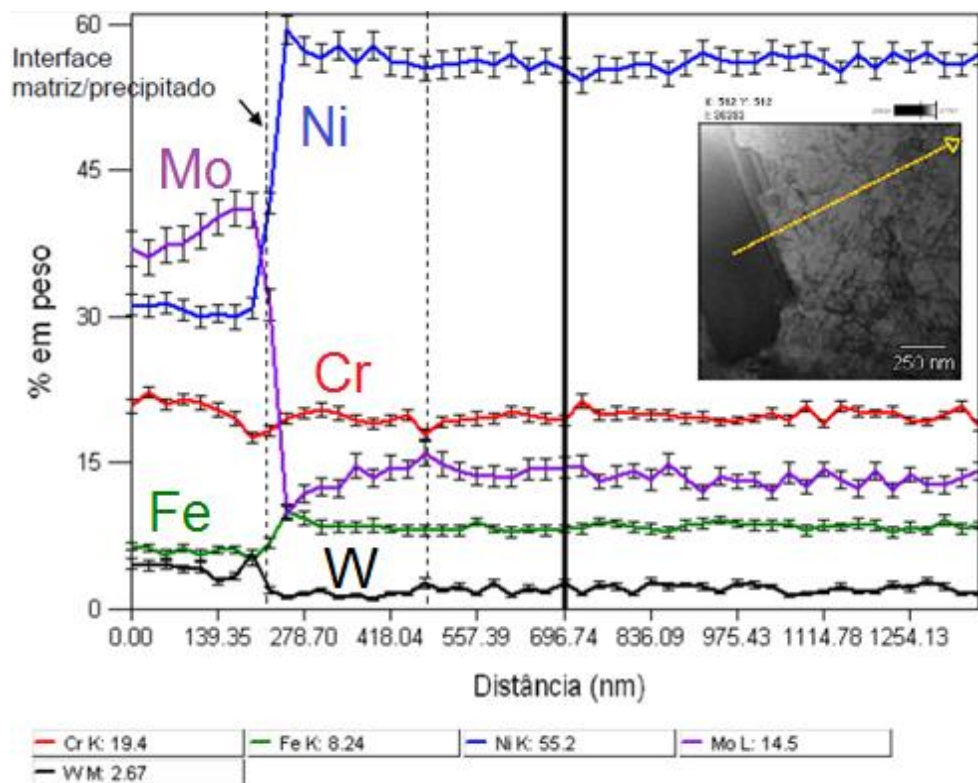


Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise de EDS da fase P demonstrado na Figura 73c, apresentou elevadas concentrações de elementos de liga como níquel, cromo, molibdênio, ferro e tungstênio, que segundo relatos a concentração localizada de alguns destes elementos, provocam alterações nas propriedades de resistência a corrosão (GORHE *et al.*, 2005).

SILVA (2010) realizou uma varredura de EDS em linha partindo do centro de uma fase P até a matriz, revelando assim o empobrecimento na porção da matriz localizada mais precisamente no em torno do precipitado P (Figura 74), ressaltando assim alterações microquímicas provocadas por esta fase deletéria. O autor destacou na Figura 74 uma zona empobrecida de molibdênio com extensão de aproximadamente 240 nm, com uma concentração em peso de 9% de Mo. O tungstênio seguiu o mesmo comportamento do molibdênio, pobre na matriz adjacente e rico no centro do precipitado. O cromo apresentou um sutil aumento no precipitado, já o ferro e o níquel apresentaram um comportamento inverso ao observado no molibdênio.

Figura 74. EDS em linha do precipitado e da sua matriz adjacente.



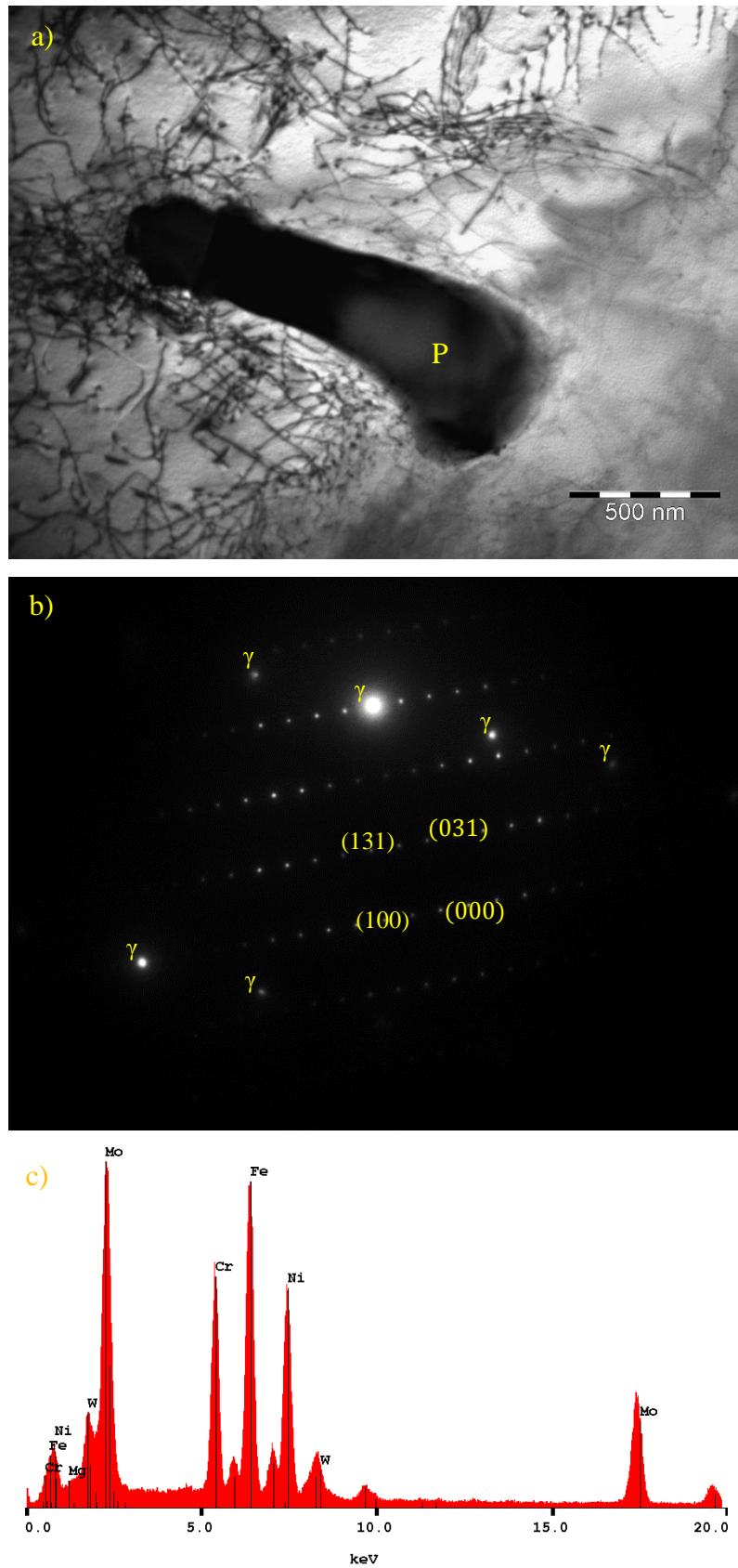
Fonte: SILVA (2010)

Outros precipitados foram caracterizados como fase P. A Figura 75a apresenta a morfologia do precipitado com aspecto liso, sem falhas de empilhamento e aspecto disforme. Ainda na Figura 75a é possível observar novamente um emaranhado de discordâncias circundando o precipitado. A Figura 75b apresenta o padrão de difração de elétrons do precipitado com a presença da matriz, no entanto, não foi observado qualquer relação de

orientação entres estes planos da matriz e do precipitado. O EDS do precipitado (Figura 75c) apresentou elevados picos de níquel, cromo, molibdênio, ferro e tungstênio.

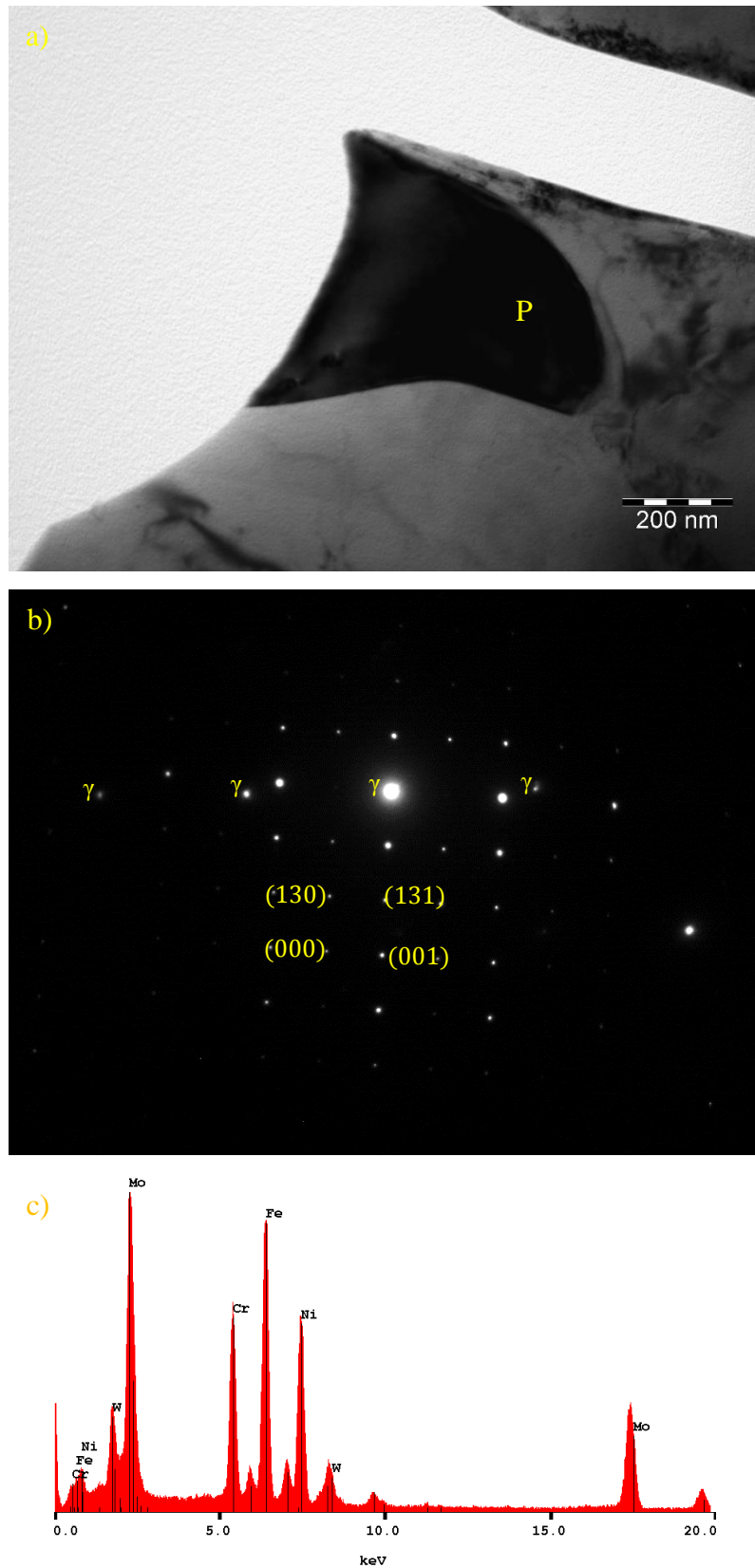
A Figura 76a apresenta um precipitado P localizado exatamente ao lado do furo promovido pelo eletro-polimento na etapa de fabricação das amostras de transmissão, e novamente não foi possível notar falhas evidentes no interior ou superfície desta fase, além disso, a matriz no seu entorno não apresentou discordâncias como visto na análise dos precipitados que o antecedeu. A difração de elétrons de área selecionada (Figura 76b) mais uma vez não revelou qualquer orientação entre matriz e precipitado, está recorrência pode ser uma característica da fase P. O EDS do precipitado (Figura 76c) apresentou picos elevados de níquel, cromo, molibdênio, ferro e tungstênio.

Figura 75. O precipitado de fase P caracterizado na amostra T45. Imagem de MET obtida no modo campo claro (a); Padrão de difração de área selecionada do precipitado (b); Análise química de EDS do precipitado (c).



Fonte: Elaborada pelo autor.

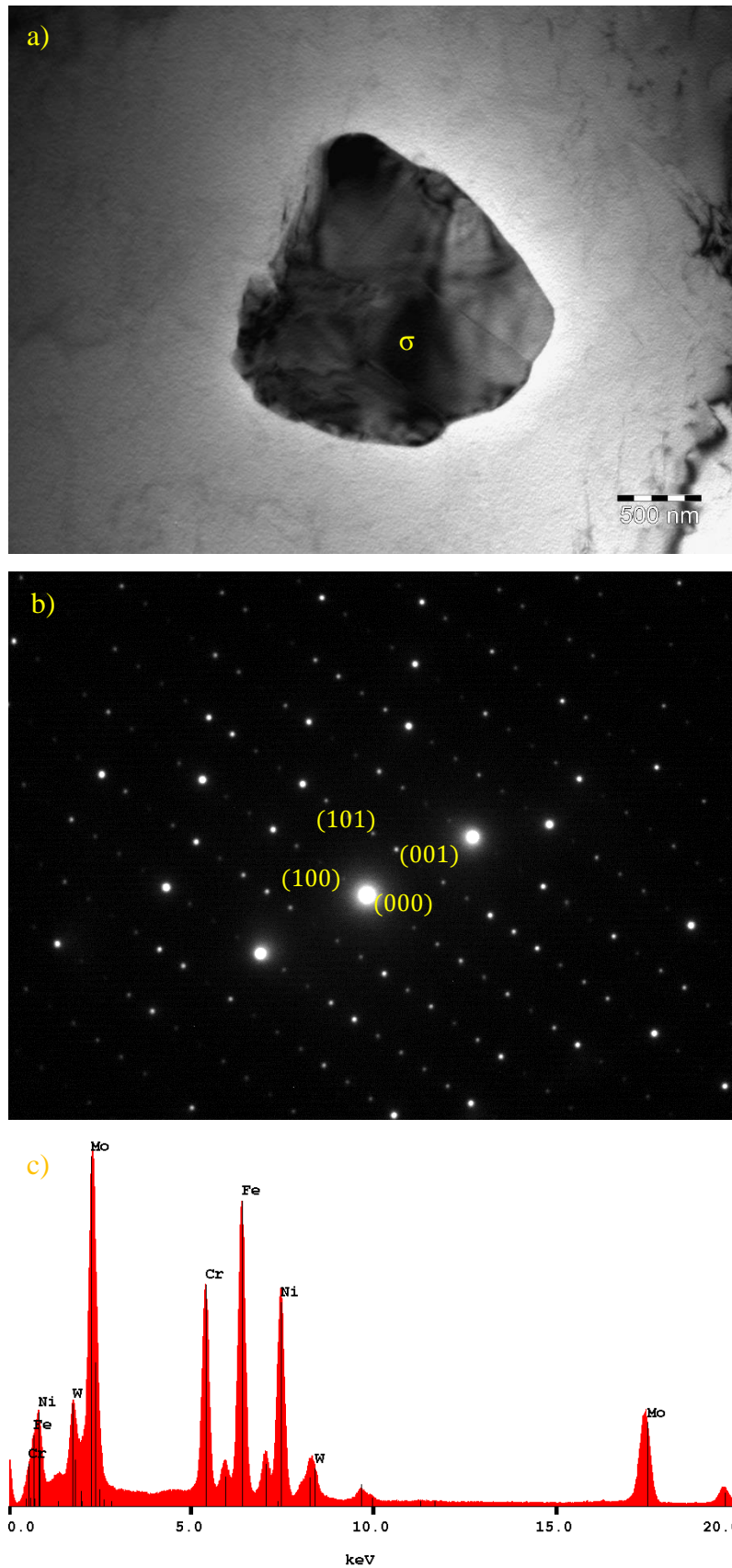
Figura 76. Precipitado de fase P caracterizado na amostra T45. Imagem de MET obtida no modo campo claro (a); Padrão de difração de área selecionada do precipitado (b); Análise química de EDS do precipitado (c).



Fonte: Elaborada pelo autor

Já o precipitado observado na Figura 77a possui uma morfologia com aspecto disforme e muitas falhas no seu interior, que aparenta se tratar de outros cristais da mesma fase ou possivelmente de outras. A difração de elétrons do precipitado (Figura 77b) revelou se tratar de fase  $\sigma$ , tetragonal, com estequiometria  $\text{Cr}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}$  e parâmetros de rede  $a=8,7966\text{\AA}$  e  $c=4,5582\text{\AA}$  (YAKEL, 1983). Este aspecto morfológico da suposta aparência de outros cristais conectados a ele, pode ser cristais de fase P, pois normalmente é reportado que a fase  $\sigma$  se decompõem em fase P (CIESLAK *et al.*, 1986; SILVA, 2010), e por este motivo a sua identificação na zona fundida de passes reaquecidos se torna extremamente difícil. A análise química de EDS da fase  $\sigma$ , apresentado na (Figura 77c), revelou a presença de teores elevados de níquel, cromo, molibdênio, ferro e tungstênio.

Figura 77. Precipitado de fase  $\sigma$  caracterizado na amostra T45. Imagem de MET obtida no modo campo claro (a); Padrão de difração de área selecionada do precipitado (b); Análise química de EDS do precipitado (c).



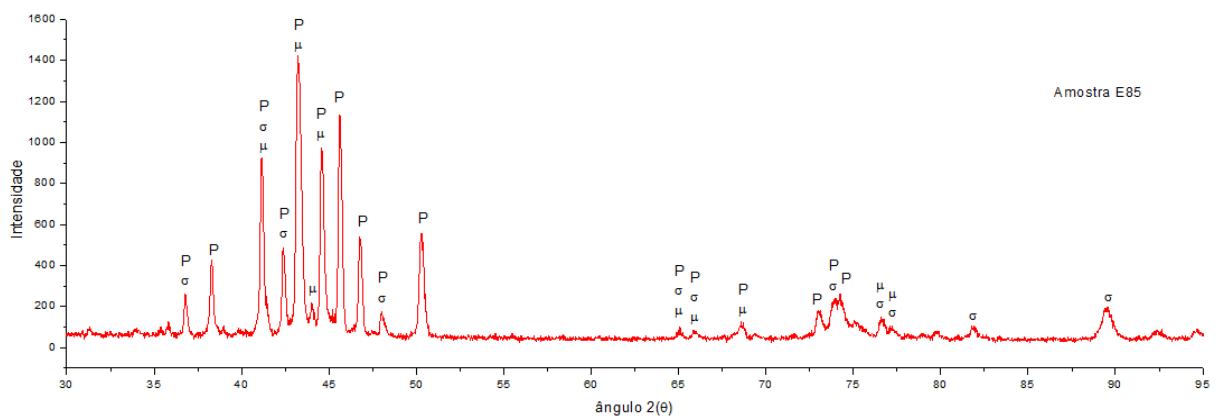
Fonte: Elaborada pelo autor.

Sabe-se que a amostragem analisada na microscopia eletrônica de transmissão é bastante limitada e nem sempre é possível concluir que fase está sendo investigada. Portanto, uma outra técnica de análise microestrutural se faz necessário para contribuir com a identificação das fases deletérias que estão presentes no metal de solda. Nesse contexto foram realizadas análises de difração de raios-X dos pós de precipitados extraídos da zona fundida. Estes pós foram extraídos do metal de solda segundo a norma ASTM E963 (2010b). Conforme descrito na metodologia todas as amostras foram analisadas por raios-X, que revelou algumas alterações nos espectros conforme a composição química global mudava de uma amostra para outra, e conseqüentemente, a microestrutura.

Foram identificados nas amostras de menor diluição, E85 (Figura 78), T85 (Figura 79) e T75 (Figura 80), a presença de fase P ( $\text{Cr}_9\text{Mo}_{21}\text{Ni}_{20}$ ),  $\sigma$  (FeCr) e  $\mu$  ( $\text{Fe}_7\text{W}_6$ ). Os gráficos de difração de raios X das amostras citadas apresentaram diversos picos de elevada intensidade, nos quais foram detectados a presença da fase P, e alguns picos com a sobreposição da fase  $\sigma$  ou  $\mu$  no mesmo ângulo.

Analisando o resultado de DRX da amostra E85, pode-se concluir que ele corrobora com os resultados dos precipitados apresentados Figura 70 e Figura 71, nos quais foram identificados por difração de elétrons de área selecionada como fase  $\mu$ . Além disso, pode-se destacar novamente a pequena amostragem da técnica de microscopia eletrônica de transmissão, já que os precipitados  $\sigma$  e P também estão presentes na zona fundida deste material.

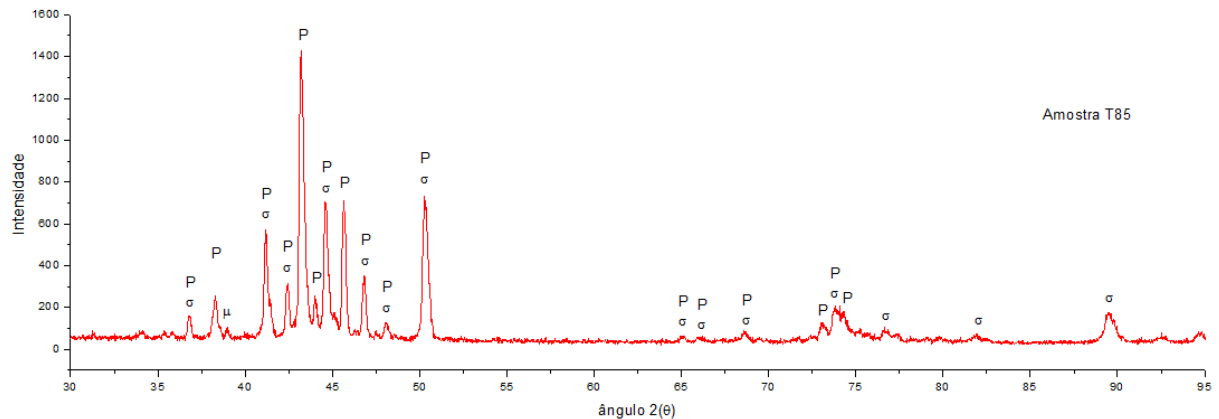
Figura 78. Difratoograma de raios-X do pó dos precipitados extraídos da zona fundida do revestimento E85.



Fonte: Elaborada pelo autor.

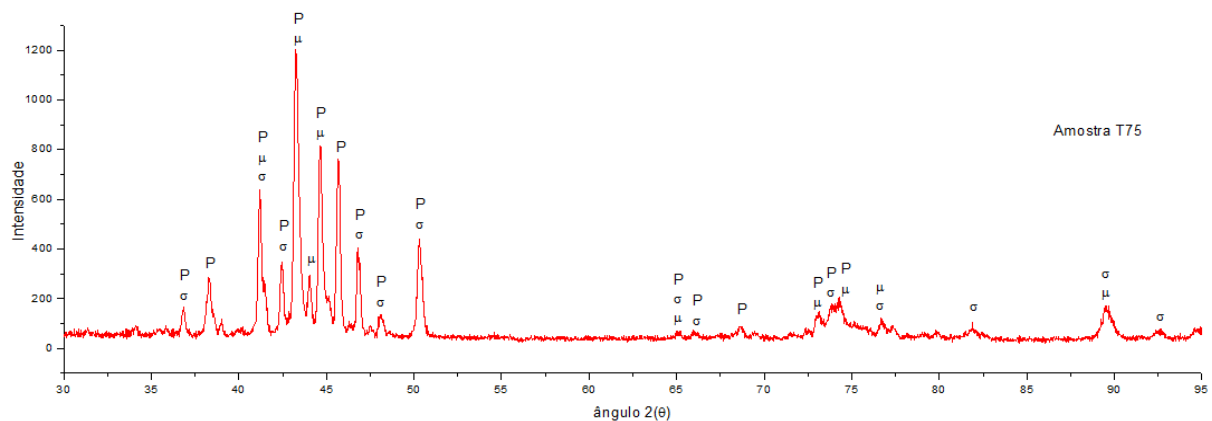


Figura 79. Difratoograma de raios-X do pó dos precipitados extraídos da zona fundida do revestimento T85.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 80. Difratoograma de raios-X do pó dos precipitados extraídos da zona fundida do revestimento T75.



Fonte: Elaborada pelo autor.

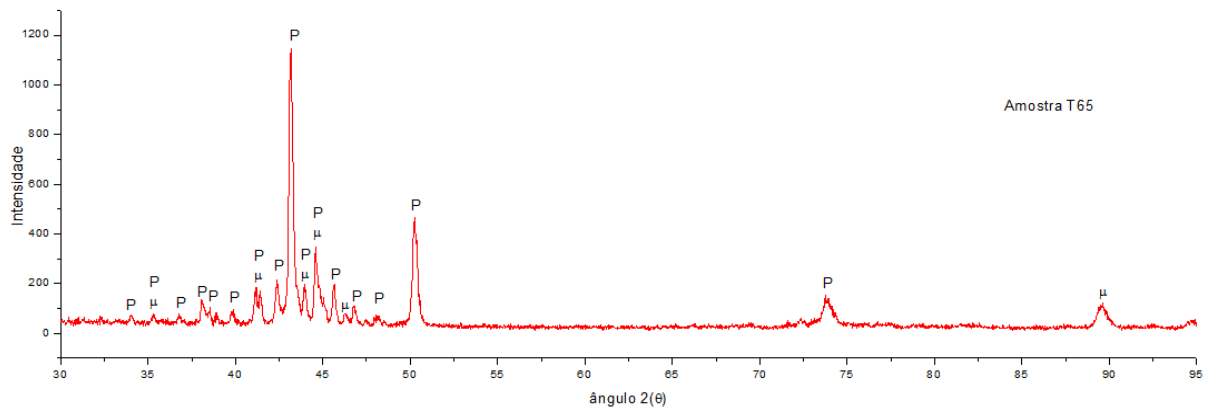
Já as análises de DRX das condições de maior diluição, T65 (Figura 81), T55 (Figura 82) e T45 (Figura 83), também apresentaram fases P,  $\sigma$  e  $\mu$ . No entanto, desta vez podemos destacar que uma quantidade menor de picos de elevada e em todos eles houve a presença da fase P. Também houve uma sobreposição dos picos de fase P com  $\mu$  ou  $\sigma$ .

Assim como na análise do padrão de difração de elétrons obtido da amostra T65 Figura 72, foi possível detectar também nos difratogramas de raios-X a presença da fase  $\mu$ . No entanto, devido à baixa amostragem da técnica de caracterização por microscopia eletrônica de transmissão, não foi detectado fase P e  $\sigma$ .

Já com relação aos precipitados do revestimento T45 (Figura 75, Figura 76 e Figura 77), foram identificados por microscopia eletrônica de transmissão apenas fase P e  $\sigma$ , ao passo que os difratogramas de raios-X indicaram ainda a presença de fase  $\mu$ .

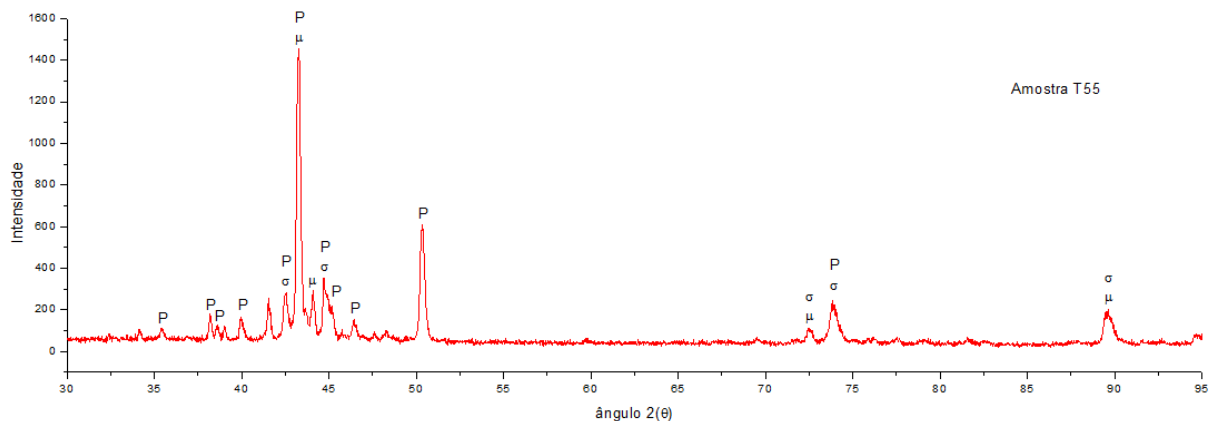
Ainda detalhando o DRX das amostras T55 e T45, nota-se que no pico de maior intensidade coexiste a presença de fase P e  $\mu$ , o mesmo não foi observado nas demais condições soldadas. Isso pode ser um indicio de que a fase  $\mu$  para estas condições de elevado teor de ferro tenham aumento a sua fração na microestrutura, contudo não é possível afirmar com certeza, já que não foi possível separar os picos, e desse modo, obter mais informações. Contudo, sabe-se que a presença do ferro tende a estimular a formação da fase  $\mu$ , pois o ferro amplia o campo de estabilidade da fase  $\mu$  no diagrama de fases Fe-W. Além disso, as amostras mais diluídas apresentam uma menor fração percentual dos elementos (Mo e Cr) que fomentam as outras fases ( $\sigma$  e P).

Figura 81. Difratoograma de raios-X do pó dos precipitados extraídos da zona fundida do revestimento T65.



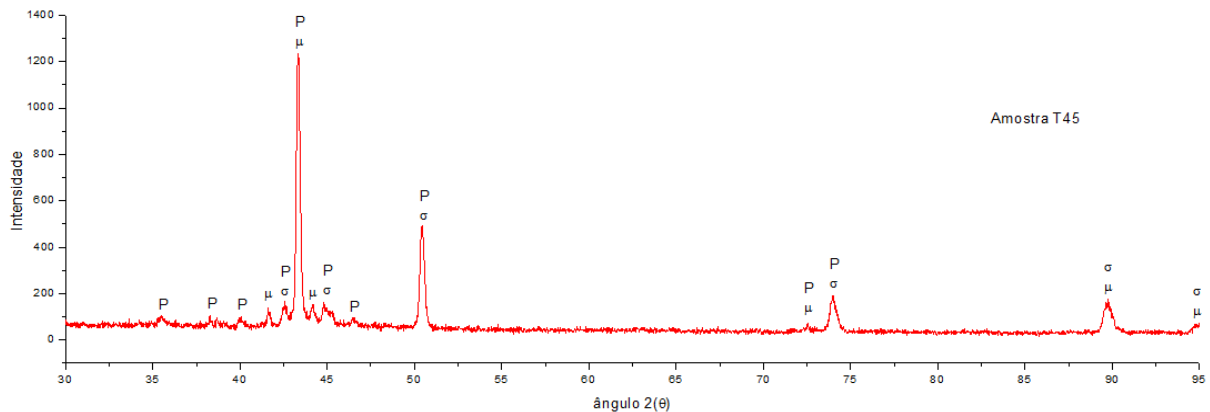
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 82. Difratoograma de raios-X do pó dos precipitados extraídos da zona fundida do revestimento T55.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 83. Difratoograma de raios-X do pó dos precipitados extraídos da zona fundida do revestimento T45.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os precipitados observados a partir da difração de raios-X, estão de acordo com os relatos da literatura. SILVA (2010), obteve as fases P,  $\sigma$  e  $\mu$ , ao soldar a liga 686 em um substrato de aço carbono com diluição calculada por análise de composição química de EDS variando de 2,6 a 18,9%. O autor também analisou precipitados utilizando a difração de elétrons de área selecionada, porém apenas fase P e  $\mu$  foram identificadas.

AGUIAR (2010), realizou estudo de soldagem MIG/MAG com arame de liga 686 sobre um substrato de aço carbono com revestimentos com diluição variando de 1,2 a 4,3%. O autor pode observar um resultado similar com a presença das fases P,  $\sigma$  e  $\mu$ , com uma sobreposição dos picos de fase P com as demais fases,  $\sigma$  e  $\mu$ .

SILVA (2015) avaliou o efeito do tratamento térmico na zona fundida de uma liga 686 depositada em aço carbono ASTM A36, e observou a presença das fases P e  $\mu$  nas suas análises de DRX. A ausência da fase  $\sigma$  pode ter sido por consequência da decomposição dela em outras fases TCP.

#### 4.2.3 Ensaio de corrosão

Para a análise de resistência a corrosão, optou-se por utilizar o método C da norma ASTM G48, para avaliar a resistência corrosão por pites. Para a escolha da temperatura inicial do ensaio, foi utilizado a Equação 1 para calcular com base na composição química dos revestimentos. Com base nos cálculos da temperatura inicial de ensaio para a amostra de maior diluição, foi adotado a temperatura de 45°C, que é aproximadamente 10°C abaixo da temperatura recomendada pela equação. Optou-se por um critério de falha, no qual os revestimentos apresentem pites visíveis. Também foram calculadas as perdas de massa por área.

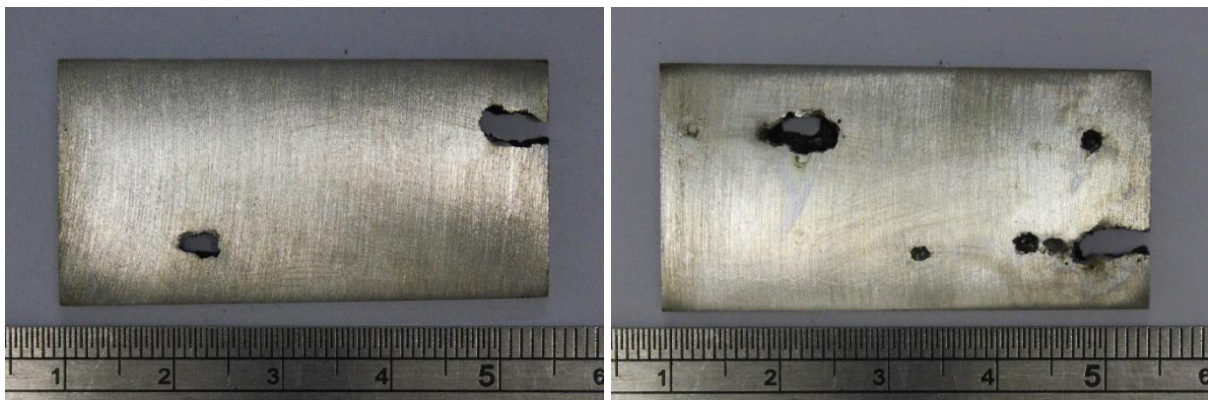
A Tabela 14 apresenta a perda de massa por área das amostras avaliadas na temperatura de 45°C. A coluna denominada Falha indica se o revestimento foi aprovado (A) ou reprovado ISSO segundo o critério de falha adotado. As primeiras amostras a falhar foram as amostras referentes aos revestimentos de maior diluição, T65, T55 e T45, ambas na temperatura de 45°C. A Figura 84, Figura 85 e Figura 86 apresentam os corpos de provas após a falha das amostras T45, T55 e T65 respectivamente. No entanto, não é possível afirmar até que temperatura estes revestimentos resistem, já que eles apresentaram falhas logo na primeira temperatura adotada para análise.

Tabela 14. Perda de massa por área após a aplicação do ensaio de corrosão, segundo o método C da norma ASTM G48 na temperatura de 45°C. A: Aprovado; R: Reprovado.

Revestimentos	Temperatura de 45°C			
	Início	Fim	Perda (g/cm <sup>2</sup> )	Falha
S85	22,1696	22,1655	0,0016	A
T85	21,5458	21,5388	0,0027	A
T75	20,0303	20,0275	0,0011	A
T65	12,3633	12,2631	0,0636	R
T55	18,1799	17,8755	0,1212	R
T45	17,3271	16,4718	0,3528	R

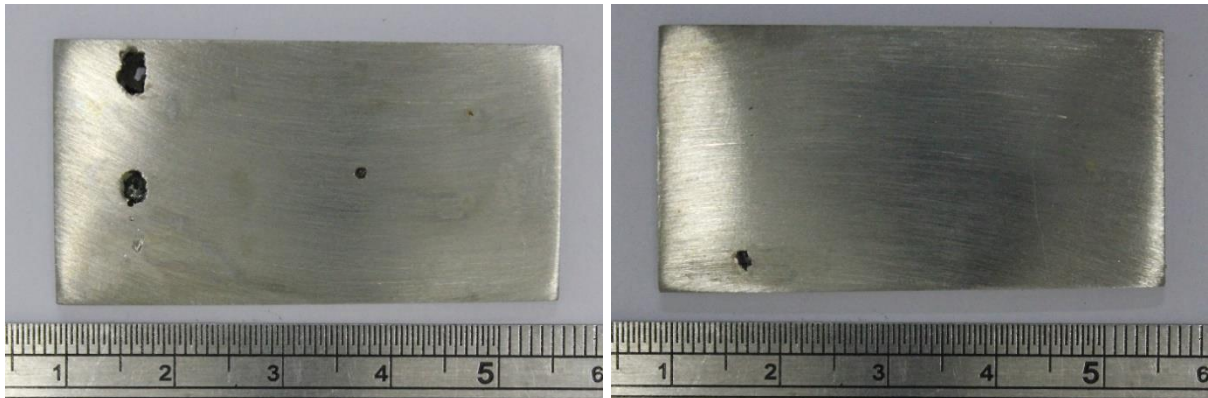
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 84. Amostra T45 após a aplicação do ensaio de corrosão, segundo o método C da norma ASTM G48 na temperatura de 45°C.



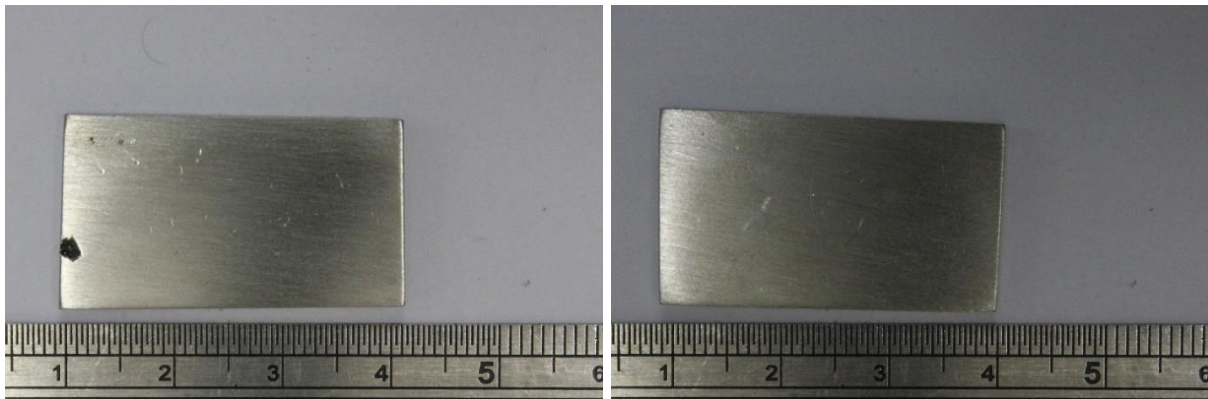
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 85. Amostra T55 após a aplicação do ensaio de corrosão, segundo o método C da norma ASTM G48 a temperatura de 45°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 86. Amostra T65 após a aplicação do ensaio de corrosão, segundo o método C da norma ASTM G48 a temperatura de 45°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a temperatura de 50°C, foram avaliadas apenas os revestimentos que não apresentaram falha na temperatura de 45°C, ou seja, os revestimentos E85, T85 e T75. A Tabela 15 apresenta os resultados de perda de massa por área após o ensaio realizado na temperatura de 50°C. Desta vez a amostra T75 veio a falhar após a aplicação da temperatura de 50°C. A Figura 87 apresenta amostra T75 após a falha.

Já para a temperatura de 55°C foram submetidas as amostras E85 e T85, ambas as amostras referentes aos revestimentos de menor diluição. Desta vez apenas a amostra T85 apresentou falha. A Tabela 16 apresenta os resultados da perda de massa por área das amostras avaliadas na temperatura de 55°C. A Figura 88 destaca o pite observado após o ensaio. A amostra de menor diluição, E85, novamente se manteve praticamente intacta ao ensaio, o que

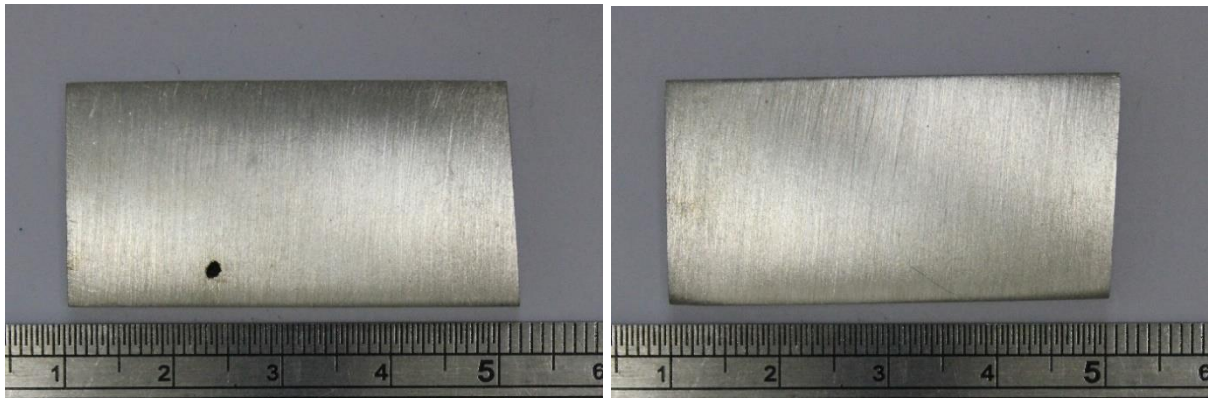
destaca a dependência da resistência a corrosão dos principais elementos de liga que compõem a composição química global do revestimento.

Tabela 15. Perda de massa por área após a aplicação do ensaio de corrosão, segundo o método C da norma G48 a temperatura de 50°C. A: Aprovado; R: Reprovado.

Revestimentos	Temperatura de 50°C			
	Início	Fim	Perda (g/cm <sup>2</sup> )	Falha
E85	21,6321	21,6284	0,0014	A
T85	21,3868	21,3843	0,0009	A
T75	19,8314	19,8198	0,0046	R

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 87. Amostra T75 após a aplicação do ensaio de corrosão, segundo o método C da norma ASTM G48 a temperatura de 50°C.



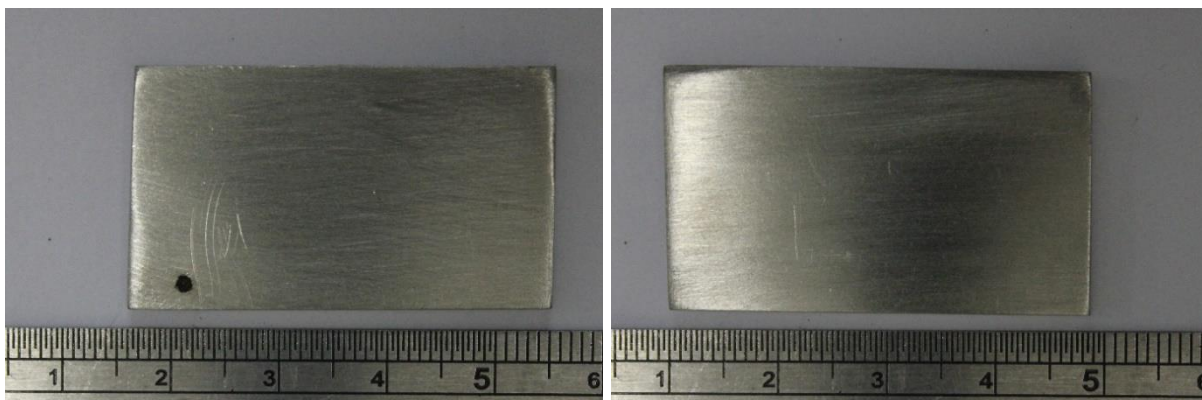
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 16. Perda de massa por área após a aplicação do ensaio de corrosão, segundo o método C da norma G48 a temperatura de 55°C. A: Aprovado; R: Reprovado.

Revestimentos	Temperatura de 55°C			
	Início (g)	Fim (g)	Perda (g/cm <sup>2</sup> )	Falha
E85	21,5125	21,5123	0,0001	A
T85	21,173	21,1611	0,0040	R

Fonte: Elaborada pelo autor.

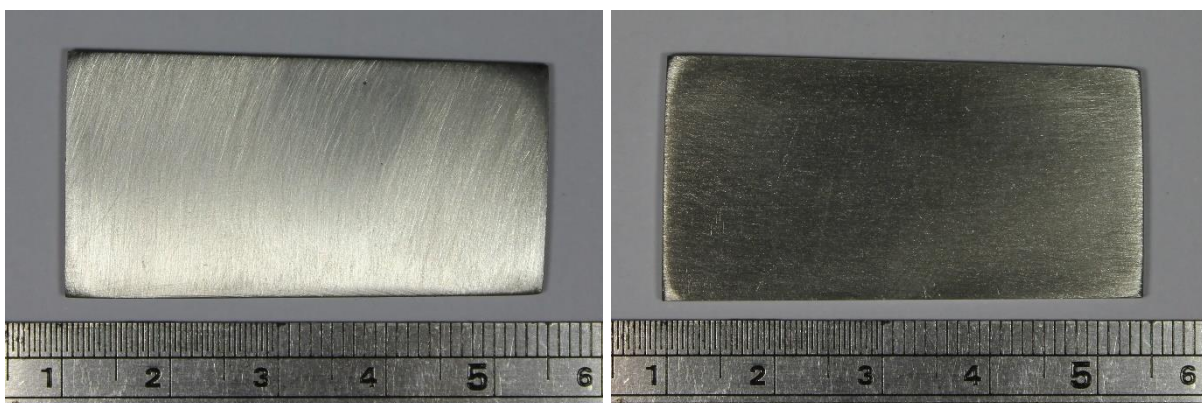
Figura 88. Amostra T85 após a aplicação do ensaio de corrosão, segundo o método C da norma ASTM G48 a temperatura de 55°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 89 apresenta a amostra E85 após o ensaio de corrosão na temperatura de 85°C, na qual não foi identificada falhas. O revestimento E85 resistiu as condições mais severas estipuladas pela norma, ou seja, o corpo de prova suportou ao ambiente corrosivo na temperatura de 85°C, apenas com pequenas perdas de massa e sem a presença de pites visíveis. Este resultado destaca o elevado desempenho da liga 686 quando comparado a outras ligas como a 625, conforme reportado por outros autores como AGUIAR (2010), GITTOS e GOOCH (1996) e SILVA (2014).

Figura 89. Amostra E85 após a aplicação do ensaio de corrosão, segundo o método C da norma ASTM G48 a temperatura de 85°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 90 apresenta o gráfico que destaca os valores de temperatura de falha de cada revestimento, ambos medidos por análise química de EDS. A Tabela 17 apresenta a

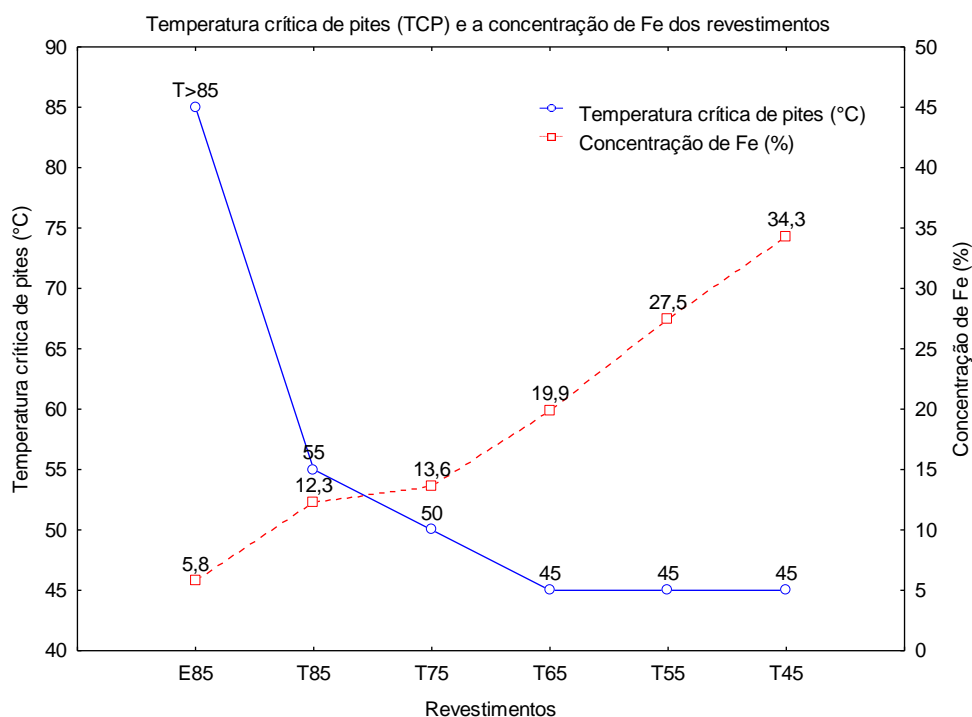
temperatura crítica de pites para cada condição com os valores de diluição e de teor de ferro de cada revestimento.

Tabela 17. Temperatura crítica de pites dos revestimentos e os seus respectivos teores de ferro e diluição. TCP: Temperatura crítica de pites; Diluição: Calculada por análise química de EDS; T. Ferro: Valor médio do teor de ferro por análise de EDS.

Revestimentos	Características dos revestimentos		
	TCP (°C)	Diluição (%)	T. Ferro (%)
E85	85>	5,9	5,9
T85	55	12,5	12,6
T75	50	13,8	15,5
T65	45	20,1	22,6
T55	45	27,9	30,3
T45	45	34,7	36,3

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 90. Gráfico com a temperatura crítica de pites referente a cada revestimento.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A técnica foi eficaz na separação das amostras de maior e menor resistentes a corrosão por pites. Este resultado deve estar relacionado a redução dos principais elementos de

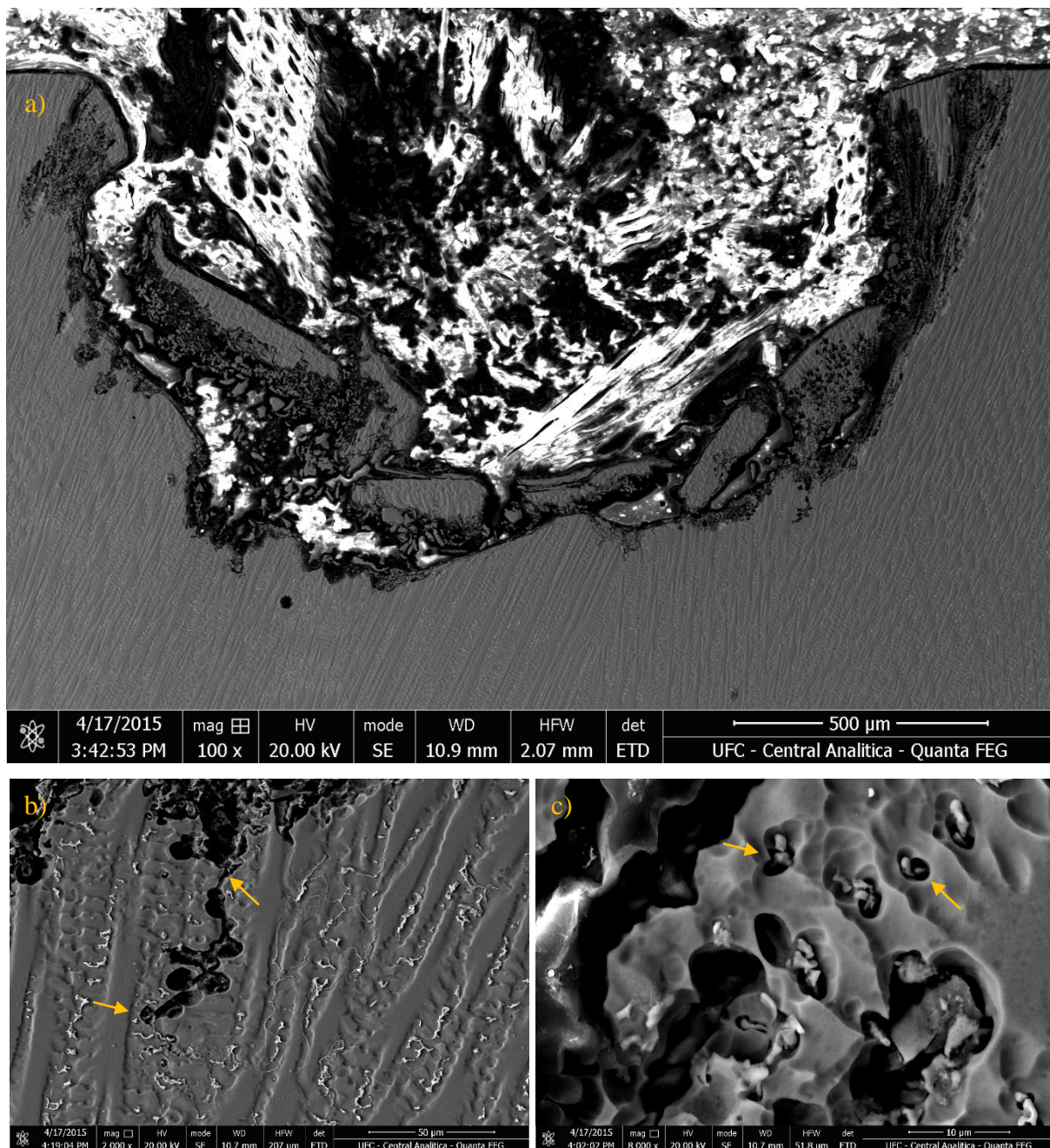


liga com o acréscimo da diluição, sobretudo a redução do molibdênio e do tungstênio, já que ambos promovem a resistência a corrosão localizada.

Para a melhor compreensão de como a corrosão evoluiu em cada revestimento que apresentou falha visível, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura na seção transversal de pites observados em cada revestimento após os ensaios de corrosão que foram regidos pelo método C da norma ASTM G48.

A Figura 91<sup>a</sup> apresenta a seção transversal de um pite observado no revestimento T85. Já a Figura 91b e Figura 91c apresentam algumas regiões do pite com maior magnificação mostrando detalhes da microestrutura, nas quais foi possível observar o caminho preferencial da corrosão, penetrando ao longo dos contornos de grão de solidificação e interface matriz/precipitado, no interior da zona interdendrítica. A corrosão nos contornos dos precipitados se deve ao empobrecimento provocado pela precipitação de fases deletérias que incorporam elementos de liga presentes na matriz adjacente a eles.

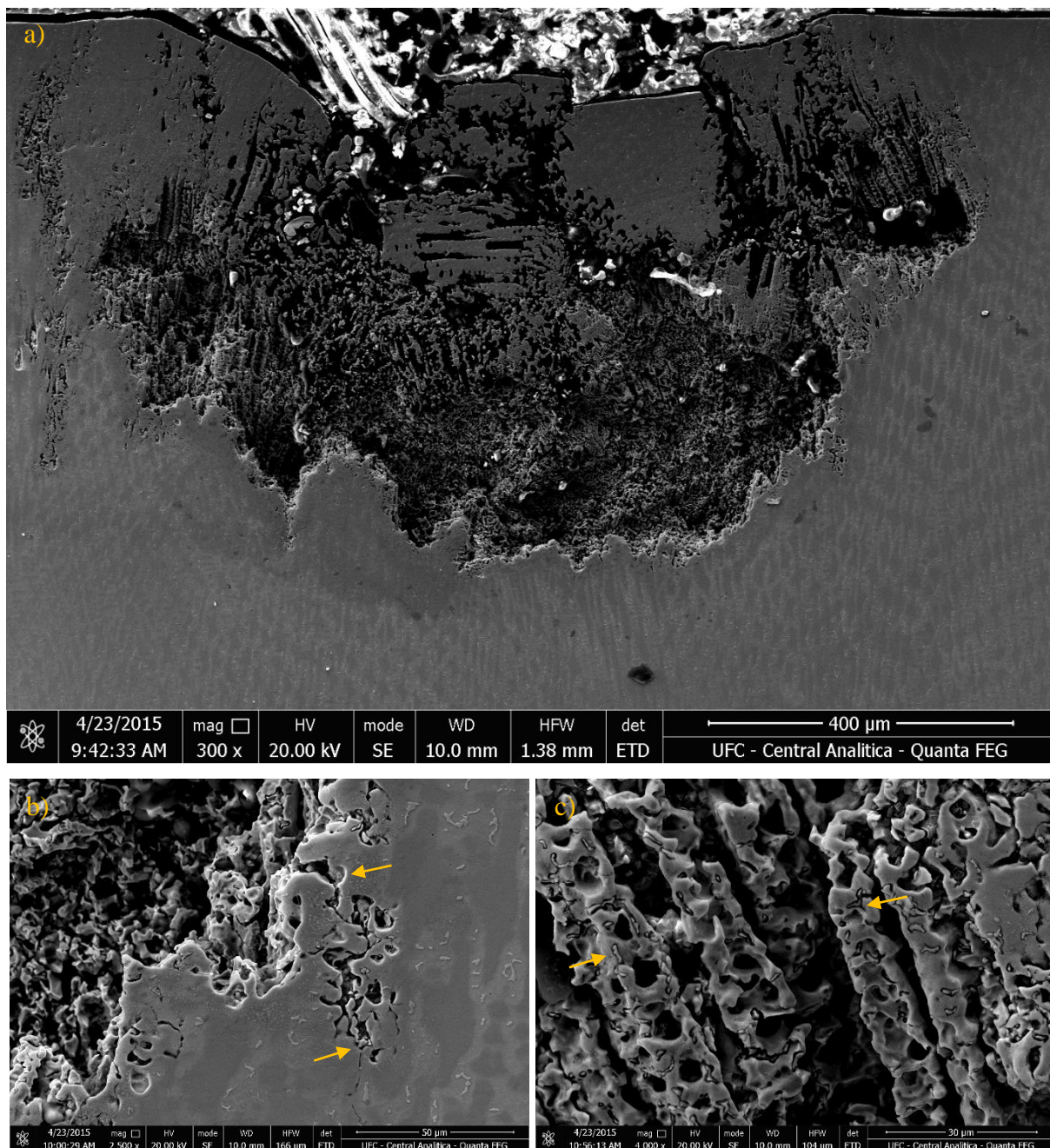
Figura 91. A) Microestrutura do pite observado no revestimento T85 após o ensaio regido pelo método C da norma ASTM G48 na temperatura de 55°C. b) Caminho preferencial da corrosão na região interdendrítica e c) nos contornos dos precipitados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 92<sup>a</sup> apresenta a seção transversal de um pite observado no revestimento T75. A Figura 92b e a Figura 92c destacaram a corrosão preferencial na região interdendrítica e nos contornos dos precipitados, que corrobora com o empobrecimento localizado de elementos de liga, que por sua vez são quem promovem a resistência a corrosão.

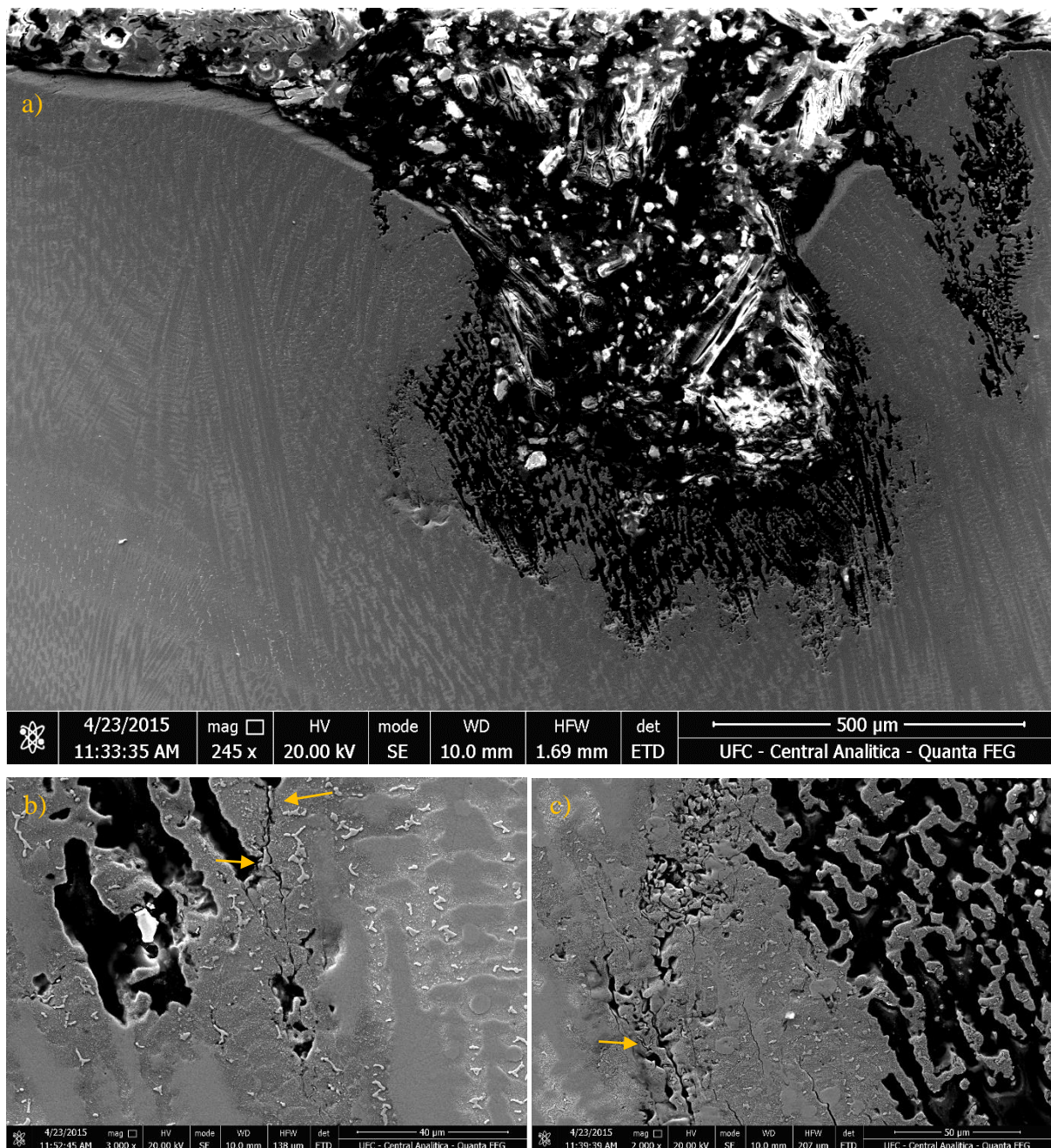
Figura 92. A) Microestrutura do pite observado no revestimento T75 após o ensaio regido pelo método C da norma ASTM G48 na temperatura de 50°C. b) Caminho preferencial da corrosão na região interdendrítica e c) nos contornos dos precipitados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 93<sup>a</sup> apresenta a microestrutura do pite obtido no revestimento T65. As Figura 93b e Figura 93c apresentam com uma maior magnificação algumas regiões do pite, que destacam a corrosão na região interdendrítica e nos contornos de grão dos precipitados.

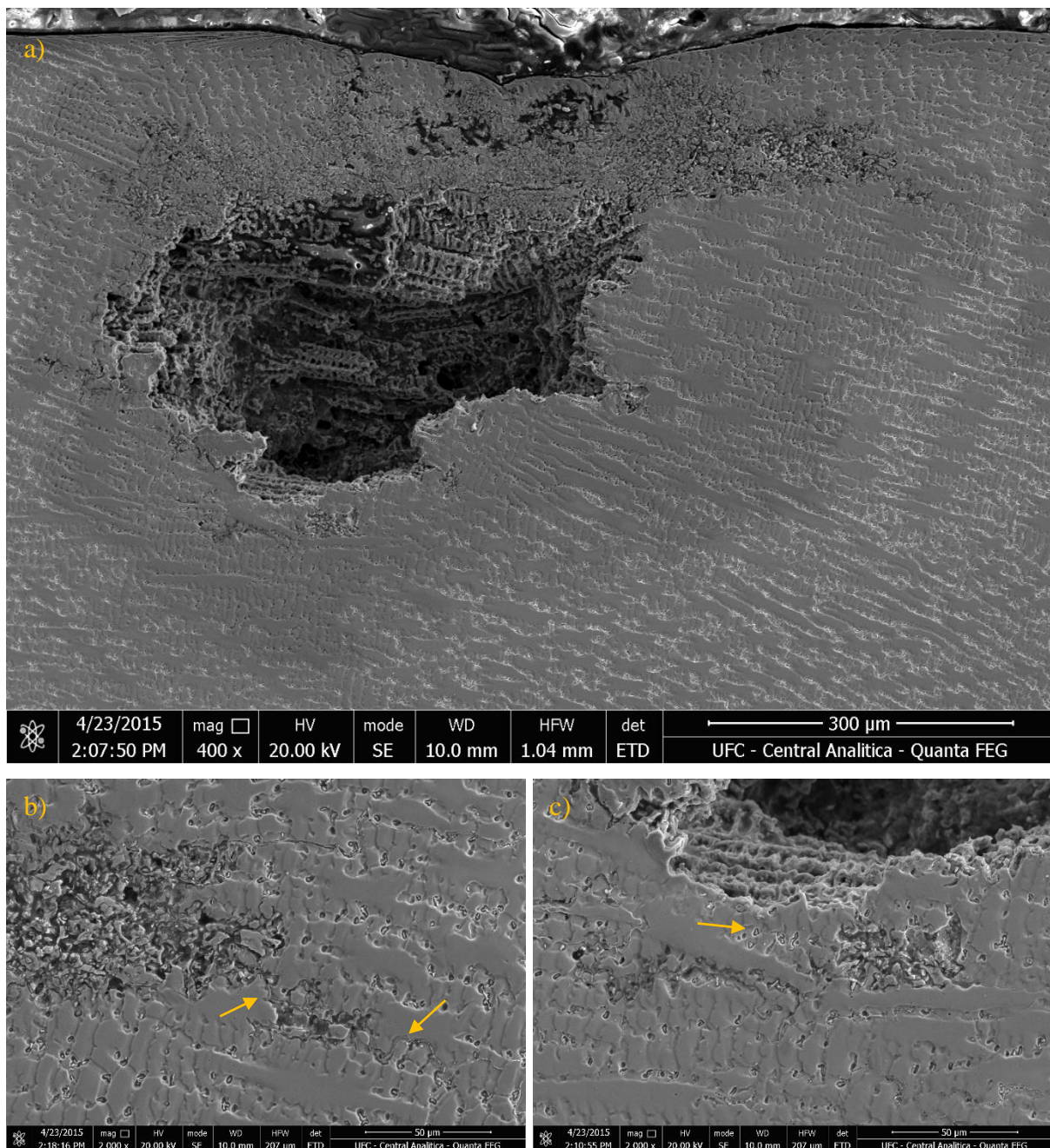
Figura 93. A) Microestrutura do pite observado no revestimento T65 após o ensaio regido pelo método C da norma ASTM G48 na temperatura de 45°C. b) Caminho preferencial da corrosão na região interdendrítica e c) nos contornos dos precipitados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 94<sup>a</sup> apresenta a microestrutura do pite observado no revestimento T55. As Figura 94b e Figura 94c apresentam o caminho preferencial da corrosão na região interdendrítica e nos contornos de grãos dos precipitados.

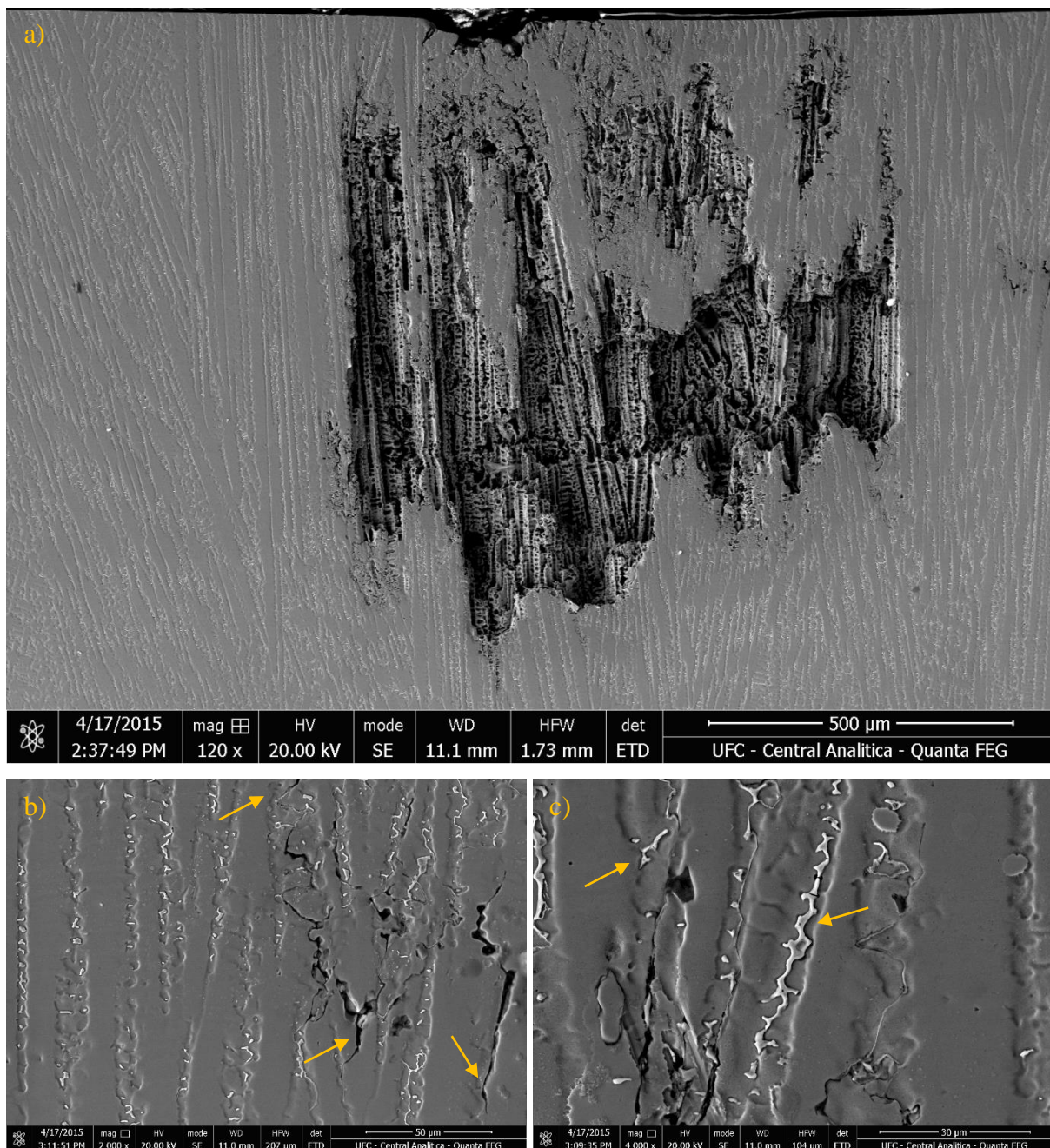
Figura 94. A) Microestrutura do pite observado no revestimento T55 após o ensaio regido pelo método C da norma ASTM G48 na temperatura de 45°C. b) Caminho preferencial da corrosão na região interdendrítica e c) nos contornos dos precipitados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 95<sup>a</sup> apresenta a microestrutura do pite obtido no revestimento T45. As Figura 95b e Figura 95c apresentam microestruturas com uma maior magnificação de algumas regiões do pite, nas quais foi possível observar uma corrosão preferencial na região interdendrítica e nos contornos dos precipitados.

Figura 95. A) Microestrutura do pite observado no revestimento T45 após o ensaio regido pelo método C da norma ASTM G48 na temperatura de 45°C. b) Caminho preferencial da corrosão na região interdendrítica e c) nos contornos dos precipitados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Silva (2010) avaliou revestimentos soldados com liga 686 e observou por análise química de EDS as alterações microquímicas na interface em matriz e um precipitado de fase P. A análise revelou que na matriz adjacente ao precipitado apresentou teores de molibdênio de 4 a 5%. O autor destacou que tungstênio apresentou uma concentração quase nula em uma faixa de 200 nm em uma região no entorno do precipitado.

Normalmente são impostos alguns critérios de aprovação de revestimentos fabricados por processos de soldagem, cuja destinação está sujeita a condições severas de corrosão, frequentemente praticados pela indústria do petróleo e gás. Neste contexto a norma ISO-10423 (2003) é comumente utilizada para a avaliação de revestimentos soldados. Esta norma estipula que para condições severas de corrosão os revestimentos não devem ultrapassar uma concentração máxima de 5% de ferro, já para ambientes mais brandos de corrosão o teor de ferro deve estar entre 5 e 10%. Em ambos os casos o teor de ferro deve ser medido a 3 mm partindo da interface entre substrato e metal de solda em direção ao topo da zona fundida. No entanto, estes critérios de qualificação foram propostos apenas para revestimentos soldados com a adição de arame de liga UNS N06625 (Inconel 625). Portanto, a norma ISO-10423 (2003) não contempla outros revestimentos soldados com ligas que apresentam desempenho superior a resistência a corrosão, como é o caso da liga Inconel 686 utilizada no presente trabalho.

GITTOS e GOOCH (1996) apresentaram um dos primeiros estudos que buscaram avaliar a resistência a corrosão por pites (TCP) de revestimentos soldados com a superliga Inconel 625 depositados em substrato de aço C-Mn utilizando como processos por eletrodo revestido, TIG com alimentação de arame quente e MIG pulsada, com variações de parâmetros de soldagem apenas com a finalidade de se obter diversos níveis de diluição. Os revestimentos foram submetidos a ensaios para a avaliação da resistência a corrosão por pites segundo o método A da norma ASTM G48-76. Os autores observaram que revestimentos soldados com três camadas e que apresentaram um teor de ferro abaixo de 5%, apresentaram TCP acima de 75°C, já os revestimentos soldados por uma única camada e que apresentaram teores de ferro superior a 10%, por sua vez apresentaram TCP inferior a 45°C. Os autores concluíram que para as condições de com meio de alta corrosividade, o percentual de ferro não deve ultrapassar 5%, já para revestimentos com teor de ferro acima de 10%, estes estão aptos apenas a condições de serviço em que o meio corrosivo se limita a água do mar.

Há uma aparente correlação entre a norma internacional para a fabricação de equipamentos e componentes revestidos destinados a indústria do petróleo e gás, ISO-10423 (2003), e o trabalho desenvolvido por GITTOS e GOOCH (1996), sendo assim, é razoável concluir que a norma se baseou nos resultados de resistência a corrosão por pites deste estudo. Neste mesmo contexto, ainda não foi relatado na literatura resultados referente a ligas mais nobres, como a liga 686, que possam sugerir critérios de avaliação tais como foram apresentados para a liga 625.

AGUIAR (2010) realizou ensaios de corrosão segundo o método C da norma ASTM G48, em revestimentos soldados por processo MIG/MAG com adição de arame de liga 686 e C276. O autor avaliou um revestimento soldado com duas camadas de liga 686 com diluição de 1,2%, na qual a amostra não falhou mesmo na temperatura limite da norma (85°C). Já o revestimento de C276 também com duas camadas e uma baixa diluição, não suportou temperaturas superiores a 80°C. Em ambos os revestimentos o autor obteve o grau de mistura através da composição química do sistema antes e depois da soldagem. O autor justificou estes resultados de TCP ao percentual de molibdênio que é mais elevado na liga 686. AGUIAR (2010) também avaliou um revestimento fabricado com duas camadas de liga 625 e observou que o revestimento com 5,3% de ferro apresentou uma temperatura crítica de pites de 55°C.

Comparando os resultados de AGUIAR (2010) com o presente trabalho, o revestimento T85 com teor de ferro de 12,6% apresentou a mesma resistência a corrosão por pites desempenhada pela liga 625 soldada com duas camadas e com uma concentração de ferro na zona fundida de aproximadamente 5% (percentual recomendado por norma). Ao comparar a resistência a corrosão por pites de revestimentos soldados com a liga 686 e 625 fica claro que há a necessidade de critério mais adequado para qualificar revestimentos soldados com a liga 686, desse modo a aplicação direta da norma ISO-10423 (2003) não é a alternativa mais compatível.

Levando em consideração os resultados discutidos neste estudo, é razoável propor que revestimentos soldados com liga 686 estão aptos a condições severas de corrosão quando a fração percentual de ferro presente na zona fundida não ultrapassar 6%. Já para aplicações em que se deseja desempenho de resistência a corrosão por pites igual ou superior a revestimentos soldados com liga 625, o percentual de ferro não deve ultrapassar 12%.

Portanto, com base no presente estudo é possível obter em uma única camada de revestimento com adição de liga 686 uma resistência a corrosão igual ou superior ao apresentado por um revestimento com duas camadas de adição de liga 625. Desse modo, a utilização de um arame de adição mais nobre, como é caso da liga 686, promoveu uma redução considerável no consumo de arame de liga, além de, praticamente dobrar produtividade.



## 5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados experimentais obtidos no presente estudo sobre revestimentos dissimilares soldados pelo processo TIG com alimentação de arame frio da liga AWS ER NiCrMo-14 (Inconel 686), com diversos níveis de diluição, no qual foram discutidos os reflexos do grau de mistura na microestrutura resultante, na microsegregação e na resistência a corrosão dos revestimentos, foi possível concluir que:

- a) A microestrutura presente na zona fundida praticamente não apresentou alterações para um metal de solda com maior ou menor concentração de ferro, sendo observado em todos os casos uma matriz  $\gamma$ -CFC com precipitados dispersos na região interdendrítica, que foram identificados como fase  $\sigma$ ,  $\mu$  e P.
- b) Um tipo de precipitação com aparência lamelar, no qual acredita-se que seja fase P, foi identificado apenas nos revestimentos E85 e T85, ambos foram os revestimentos de menor diluição avaliados. Além disso, uma fase com pequenas precipitações no seu interior, no qual acredita-se que seja fase sigma, foram identificadas apenas nas amostras T45 e T55, ambos foram os revestimentos de maior diluição analisados.
- c) Os principais elementos presentes no metal de solda mantiveram o comportamento com relação a microsegregação, mesmo com o aumento da diluição. O Fe aumentou o seu potencial de incorporação ao sólido com o acréscimo da diluição. O Mo apresentou uma redução no valor  $k$  com o aumento da diluição. Já o Ni apresentou um potencial de segregação menor com o acréscimo da diluição. O Cr e W apresentaram uma pequena queda no valor de  $k$  com o aumento da diluição.
- d) O revestimento com teor de ferro aproximadamente 6% apresentou TCP acima da temperatura de 85°C. Os revestimentos com teor de ferro de aproximadamente 12 e 13% falharam nas temperaturas de 55 e 50°C, respectivamente. Os revestimentos com concentração de ferro 20, 27 e 34%, ambos falharam na temperatura de 45°C.
- e) O mecanismo de corrosão dos revestimentos T85, T75, T65 T55 e T45 aparentemente foi iniciado pelos contornos de grãos de solidificação e na interface matriz/precipitados.

- f) Foi possível obter em uma única camada de revestimento da liga AWS ER NiCrMo-14 uma resistência a corrosão igual ou superior ao desempenho requerido a liga UNS N06625 (Inconel 625), que por apresentar um menor desempenho se faz necessário a aplicação de duas ou mais camadas para atender os requisitos das normas internacionais. Desse modo, o estudo obteve um grande aumento na produtividade e, dependendo do preço das ligas, isto pode se reverter em uma possível redução dos custos para a operação de revestimento.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Realizar um tratamento térmico de solubilização nas amostras utilizadas nos ensaios que avaliou a temperatura crítica de pites (TCP). Em seguida, realizar novos ensaios com as amostras solubilizadas e compara-los com os resultados já obtidos das amostras como soldadas, com o objetivo de avaliar o efeito da microsegregação na TCP.
- b) Utilizar a composição química dos precipitados para simular diagramas de fases. Desse modo, propor uma outra metodologia para a identificação das fases secundárias.
- c) Avaliar a diluição em revestimentos com depósitos de liga Inconel 686, desta vez, variando corrente e/ou velocidade de soldagem.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, W. M. **Revestimento por soldagem mig/mag empregando ligas de níquel para aplicações em componentes soldados do setor de petróleo e gás natural**. 2010. 255 f. (Tese). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- AHN, Y. *et al.* Effect of dilution on the behavior of solidification cracking in PTAW overlay deposit on Ni-Base superalloys. **Metals and Materials International**, v. 8, n. 5, p. 469-477, 2002/10/01 2002.
- ASM. **Alloy Phase Diagram**. 10th.ed. Metals Park, Ohio: ASM International, 1992. 845, 846, 874 e 875 p.
- ASTM Standard A36/A36M. **Standard Specification for Carbon Structural Steel**. West Conshohocken, PA: ASTM International. 2014.
- ASTM Standard B574. **Standard Specification for Low-Carbon Nickel-Chromium-Molybdenum, Low-Carbon Nickel-Molybdenum-Chromium, Low-Carbon Nickel-Molybdenum-Chromium-Tantalum, Low-Carbon Nickel-Chromium-Molybdenum-Copper, and Low-Carbon Nickel-Chromium-Molybdenum-Tungsten**. West Conshohocken, PA: ASTM International. 2010a.
- ASTM Standard E963. **Standard Practice for Electrolytic Extraction of Phases from Ni and Ni-Fe Base Superalloys Using a Hydrochloric-Methanol Electrolyte**. West Conshohocken, PA: ASTM International. 2010b.
- ASTM Standard G48. **Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution**. West Conshohocken, PA: ASTM International. 2011.
- BAKARE, M. S. *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy study of the passive films formed on thermally sprayed and wrought Inconel 625. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 3, p. 786-794, 15 nov. 2010.
- BANOVIC, S. W.; DUPONT, J. N.; MARDER, A. R. 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. 374-383, 1 dez. 2002.
- BROOKS, C. R. **Heat Treatment, Structure, and Properties of Nonferrous Alloys**. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1982. 95,96,97,106 e 139 p.
- CHANG, L. *et al.* Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of the hot-isostatic-pressed Inconel 718 powder compact. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 590, n. 0, p. 227-232, 25 mar. 2014.
- CIESLAK, M. J. The welding and solidification metallurgy of alloy 625. **Welding Journal**, v. 70, n. 2, p. 49-56, fev. 1991.

CIESLAK, M. J.; HEADLEY, T. J.; ROMIG, A. D. The welding metallurgy of HASTELLOY alloys C-4, C-22, and C-276. **Metallurgical Transactions A**, v. 17, n. 11, p. 2035-2047, 1 nov. 1986.

DONACHIE, M. J.; DONACHIE, S. J. **Superalloys: A Technical Guide, 2nd Edition**. ASM International, 2002. 26 e 129 p.

DUPONT, J. N.; MARDER, A. R. Dilution in single pass arc welds. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 27, n. 3, p. 481-489, 1 jun. 1996.

DURAND-CHARRE, M. **The Microstructure of Superalloys**. Taylor & Francis, 1998. 1, 21-24 e 47-50 p.

FORSYTH, J. B.; D'ALTE DA VEIGA, L. M. The structure of the  $[\mu]$ -phase  $\text{Co}_7\text{Mo}_6$ . **Acta Crystallographica**, v. 15, n. 6, p. 543-546, 6 out. 1962.

GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. Campinas: Ed. UNICAMP, 2001. p.

GEDDES, B.; LEON, H.; HUANG, X. **Superalloys: Alloying and Performance**. Metals Park, Ohio: ASM International, 2010. 9, 17-21 p.

GITTOS, 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, 1996/01/01 1996.

GORHE, D. D. *et al.* Electrochemical methods to detect susceptibility of Ni-Cr-Mo-W alloy 22 to intergranular corrosion. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 36, n. 5, p. 1153-1167, 1 maio 2005.

GRAF, K. **Estabilidade a alta temperatura de revestimentos de Hastelloy C depositados por PTA**. 2004. 99 f. (Dissertação). Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

HEILMAIER, M. *et al.* Cyclic stress-strain response of the ODS nickel-base, superalloy PM 1000 under variable amplitude loading at high temperatures. **Materials Science and Engineering: A**, v. 281, n. 1-2, p. 37-44, 15 abr. 2000.

HODGE, F. G. The history of solid-solution-strengthened Ni alloys for aqueous corrosion service. **JOM**, v. 58, n. 9, p. 28-31, 1 set. 2006.

ISO 10423. **Petroleum and natural gas industries – Drilling and production equipment – Well head and Christmas tree equipment**. International Standard. 3rd Ed. 2003.

JOUBERT, J. M. Crystal chemistry and Calphad modeling of the  $\sigma$  phase. **Progress in Materials Science**, v. 53, n. 3, p. 528-583, mar. 2008.

JOUBERT, J. M.; DUPIN, N. Mixed site occupancies in the  $\mu$  phase. **Intermetallics**, v. 12, n. 12, p. 1373-1380, dez. 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, n. 1, p. 135-143, 5 fev. 2004.
- KOU, S. **Welding Metallurgy**. 2nd.ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2003. p.
- LIPPOLD, J. C.; KISER, S. D.; DUPONT, J. N. **Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-Base Alloys**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2009. 24-27, 328-331 p.
- LONG, F. *et al.* Phase transformation of  $\eta$  and  $\sigma$  phases in an experimental nickel-based superalloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 478, n. 1-2, p. 181-187, 10 jun. 2009.
- MALTIN, C.; GALLOWAY, A.; 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. 45, n. 8, p. 3519-3532, 1 jul. 2014.
- MISHRA, A. K.; SHOESMITH, D. W. Effect of Alloying Elements on Crevice Corrosion Inhibition of Nickel-Chromium-Molybdenum-Tungsten Alloys Under Aggressive Conditions: An Electrochemical Study. **Corrosion**, v. 70, n. 7, p. 721-730, 1 jul. 2014.
- NAFFAKH MOOSAVY, H. *et al.* Microstructural, mechanical and weldability assessments of the dissimilar welds between  $\gamma'$ - and  $\gamma''$ -strengthened nickel-base superalloys. **Materials Characterization**, v. 82, n. 0, p. 41-49, ago. 2013.
- NYSTROM, J. D. *et al.* Discontinuous cellular precipitation in a high-refractory nickel-base superalloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 28, n. 12, p. 2443-2452, 1 dez. 1997.
- PELLOUX, R. M. V.; GRANT, N. J. Solid solution and second phase strengthening of nickel alloy at high temperature. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME.**, v. 218, p. 232, 1960.
- PERRICONE, M. J.; DUPONT, J. N. Effect of composition on the solidification behavior of several Ni-Cr-Mo and Fe-Ni-Cr-Mo alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, n. 4, p. 1267-1280, 2006/04/01 2006.
- PINHEIRO, P. H. M. **Efeitos da temperatura de interpasse sobre as alterações metalúrgicas e propriedades mecânicas de juntas dissimilares do aço astm a182-f22 soldadas com ligas de níquel**. 2014. f. (Dissertação). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- POLLOCK, T. M.; TIN, S. Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties. **Journal of propulsion and power**, v. 22, n. 2, p. 361-374, 2006.
- RAGHAVAN, M. *et al.* Determination of isothermal sections of nickel rich portion of Ni-Cr-Mo system by analytical electron microscopy. **Metallurgical Transactions A**, v. 15, n. 5, p. 783-792, 1 maio 1984.

REED-HILL, R. E. **Princípios de metalurgia física**. Guanabara Dois, 1982. 277 e 278 p.

REED, R. C. **The Superalloys: Fundamentals and Applications**. 1st.ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 33, 34, 35, 51, 52 e 53 p.

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 Crystallographica**, v. 10, n. 1, p. 1-14, 10 jan. 1957.

SILVA, C. C. **Revestimentos de ligas de níquel depositadas pelo processo TIG com alimentação de arame frio - aspectos operacionais e metalúrgicos**. 2010. 319 f. (Tese). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

SILVA, C. C. *et al.* Aspectos metalúrgicos de revestimentos dissimilares com a superliga à base de níquel inconel 625. **Soldagem & Inspeção**, v. 17, n. 3, p. 251-263, jul/set 2012.

SILVA, C. C. *et al.* Dilution control of weld overlay superalloys using taguchi method. **31st International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering**, v. 6, p. 289-299, 1 jul. 2012.

SILVA, Y. C. D. **Envelhecimento térmico de metais de solda dissimilares da liga AWS ER NiCrMo-14 (Inconel 686)**. 2015. 85 f. (Dissertação). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

SIMS, C. T.; STOLOFF, N. S.; HAGEL, W. C. **Superalloys II**. 2.ed. New York, NY: John Wiley & Sons Inc., 1987. 98-117 p.

SUGUI, T. *et al.* Influence of TCP phase and its morphology on creep properties of single crystal nickel-based superalloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 21-22, p. 5444-5451, 20 ago. 2010.

TANCRET, F.; BHADESHIA, H. K. D. H.; MACKAY, D. J. C. Design of a creep resistant nickel base superalloy for power plant applications: Part 1 - Mechanical properties modelling. **Materials Science and Technology**, v. 19, n. 3, p. 283-290, 1 mar. 2003.

TIN, S.; POLLOCK, T. M. Phase instabilities and carbon additions in single-crystal nickel-base superalloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 348, n. 1-2, p. 111-121, 15 maio 2003.

VANDER VOORT, G. F.; COMMITTEE, A. S. M. I. H. **ASM Handbook**. ASM International, 2004. p.

XIE, J. *et al.* Creep behaviors and role of dislocation network in a powder metallurgy Ni-based superalloy during medium-temperature. **Materials Science and Engineering: A**, v. 606, n. 0, p. 304-312, 6 dez. 2014.

YAKEL, H. Atom distributions in sigma phases. I. Fe and Cr atom distributions in a binary sigma phase equilibrated at 1063, 1013 and 923 K. **Acta Crystallographica Section B**, v. 39, n. 1, p. 20-28, 2 jan. 1983.