



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

CLEITON CARVALHO SILVA

**REVESTIMENTOS DE LIGAS DE NÍQUEL DEPOSITADOS PELO
PROCESSO TIG COM ALIMENTAÇÃO DE ARAME FRIO – ASPECTOS
OPERACIONAIS E METALÚRGICOS**

Fortaleza – CE

Abril de 2010



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

**REVESTIMENTOS DE LIGAS DE NÍQUEL DEPOSITADOS PELO PROCESSO TIG
COM ALIMENTAÇÃO DE ARAME FRIO – ASPECTOS OPERACIONAIS E
METALÚRGICOS**

Eng. MSc. Cleiton Carvalho Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Jesualdo Pereira Farias
Co-orientador: Prof. Dr. Hélio Cordeiro de Miranda

Fortaleza – CE
Abril de 2010

S579r Silva, Cleiton Carvalho
Revestimentos de liga de níquel depositados pelo processo TIG com
alimentação de arame frio: aspectos operacionais e metalúrgicos / Cleiton
Carvalho Silva, 2010.

325 f. ;il. color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Jesualdo Pereira Farias

Co-orientador: Prof. Dr. Hélio Cordeiro de Miranda

Área de concentração: Propriedades físicas e mecânicas dos materiais

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia.
Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Fortaleza, 2010.

1. Soldagem 2. Ligas (metalurgia) 3. Microestruturas I. Farias, Jesualdo
Pereira (orient.) II. Miranda, Hélio Cordeiro de (co-orient.) III. Universidade
Federal do Ceará – Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de
Materiais.

CDD 620.11



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

PARECER DA COMISSÃO DE TESE DE DOUTORADO

CLEITON CARVALHO SILVA

“REVESTIMENTOS DE LIGA DE NÍQUEL DEPOSITADOS PELO PROCESSO TIG COM ALIMENTAÇÃO DE ARAME FRIO – ASPECTOS OPERACIONAIS E METALÚRGICOS”

A Comissão de Tese composta pelos professores Jesualdo Pereira Farias, Presidente e Orientador, da Universidade Federal do Ceará; Hélio Cordeiro de Miranda, da Universidade Federal do Ceará; Marcelo Ferreira Motta, da Universidade Federal do Ceará; Augusto José de Almeida Buschinelli, da Universidade Federal de Santa Catarina e Antonio Jose Ramirez Londono, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, considera o candidato:

Aprovado

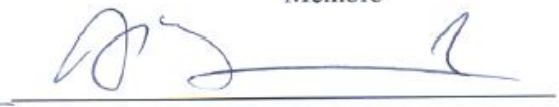
Não Aprovado


Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, em 09 de abril de 2010.


 Prof. Dr. Jesualdo Pereira Farias
 Presidente e Orientador


 Prof. Dr. Hélio Cordeiro de Miranda
 Membro


 Prof. Dr. Marcelo Ferreira Motta
 Membro


 Prof. Dr. Augusto José de Almeida Buschinelli
 Membro


 Prof. Dr. Antonio Jose Ramirez Londono
 Membro

*“A mente que se abre a uma nova idéia jamais
voltará ao seu tamanho original”*

(Albert Einstein)

A Deus
À minha mãe, Horlandina
À minha esposa, Reni
À minha sobrinha, Taynara

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

À minha mãe, por sua presença constante em minha vida.

À Reni, minha esposa, por seu amor, carinho, compreensão e apoio incondicional em todos os momentos ao longo deste árduo trabalho.

Ao Professor e Orientador Dr. Jesualdo Pereira Farias, pelo qual mantenho profundo respeito e admiração, agradeço não só por seu apoio, incentivo e orientação, mas principalmente pela amizade e confiança durante todos estes anos.

Ao Professore e Co-orientador Dr. Hélio Cordeiro de Miranda por seu apoio, incentivo e orientação no desenvolvimento desta tese.

Ao Professor e Dr. Marcelo Ferreira Motta do Laboratório de Engenharia de Soldagem/ENGESOLDA, pela saudável convivência, ensinamentos e contribuições nas discussões dos resultados.

Ao Professor e futuro Doutor Willys Machado Aguiar, cuja amizade, apoio e incentivo deste os tempos de ETFCE foram decisivos para a concretização deste momento.

Aos Professores Dr. Lindberg Lima Gonçalves e Dr. Ricardo Emílio Quevedo, pelo excelente trabalho desenvolvido à frente da coordenação do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

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 M.Sc. 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.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pela realização das análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Dr. Antonio Jose Ramirez, coordenador do LME/LNLS, por seu apoio, ensinamentos e orientação nas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso pelo seu auxílio e orientação nas atividades práticas de microscopia de transmissão.

A todos os bolsistas e amigos do ENGESOLDA, em especial ao MSc. Edvan Miranda, Eng. Francisco Assis, Eng. Higor Jonas, Thiago Ivo, Felipe Brito e Rafaella Silva pelo esforço e dedicação para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Maquinas Operatrizes do CEFET, na pessoa do Prof. M.Sc. Evaldo Correia Mota.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de pesquisa.

À PETROBRAS / Cenpes pelo apoio ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas de turma Flávio Herculano, Francisco Estênio, Francisco Nélio, Rodrigo Freitas, José Silvio e Willys Aguiar pela saudável convivência durante os últimos anos.

RESUMO

A soldagem de revestimento com ligas à base de níquel constitui uma interessante opção para a construção e o reparo de equipamentos para aplicações em ambiente de corrosão severa, permitindo alcançar as características desejadas (resistência à corrosão) com uma significativa redução de custos. Neste contexto, alguns estudos indicam que o processo de soldagem TIG com alimentação de arame pode ser uma boa opção, desde que os parâmetros de soldagem sejam corretamente ajustados. O objetivo do presente trabalho foi avaliar e otimizar os principais parâmetros de soldagem, bem como avaliar o comportamento metalúrgico de revestimentos de ligas de níquel depositados pelo processo TIG com alimentação de arame frio sobre chapas de aço C-Mn. Três ligas à base de níquel foram avaliadas no presente estudo: AWS ER Ni-Cr-Mo 3; AWS ER Ni-Cr-Mo 4 e AWS ER Ni-Cr-Mo 14. As soldagens foram realizadas numa primeira análise em simples deposição e, posteriormente, na formação de camadas de revestimento, variando diversos parâmetros operacionais. A caracterização microestrutural consistiu de análises de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), espectroscopia de raio-X dispersivo em energia (EDS), difração de elétrons retroespalhados (EBSD) e difração de raios-X (DRX). Ensaios de polarização eletroquímica e desgaste com roda de borracha foram realizados para avaliar a resistência à corrosão e ao desgaste, respectivamente. Os resultados mostraram que o processo TIG com alimentação automática de arame frio demonstrou ser uma opção interessante para a soldagem de revestimentos de ligas de níquel, podendo depositar em apenas uma camada, revestimentos que alcançam níveis de diluição inferiores ou muito próximos de 5%, característica favorável para garantir boas propriedades aos revestimentos. A microestrutura dos revestimentos depositados com a liga AWS ER Ni-Cr-Mo 3 foi constituída por uma matriz γ com fases secundárias ricas em Nb (fase Laves e carboneto/nitreto de Ti e Nb). Estruturas complexas constituídas por um núcleo de nitreto de titânio-nióbio (TiNbN) e uma casca de carboneto de nióbio (NbC) ou nióbio-titânio (NbTiC) foram observadas. A microestrutura dos revestimentos depositados com as ligas AWS ER Ni-Cr-Mo 4 e AWS ER Ni-Cr-Mo 14 foi constituída por uma matriz γ e fases secundárias ricas em Mo (fases σ , P e μ). Foi identificado um empobrecimento de Mo ao redor dos precipitados ricos em Mo, tornando esta região susceptível à corrosão. O ensaio de polarização eletroquímica não se mostrou capaz de avaliar o comportamento dos revestimentos quanto à corrosão por pites. O baixo nível de dureza da matriz associada com uma pequena fração volumétrica e dimensão dos precipitados resultou numa baixa resistência ao desgaste abrasivo.

Palavras-chave: Soldagem; ligas Ni-Cr-Mo; microestrutura; corrosão.

ABSTRACT

The weld overlay with nickel-based alloys is an interesting alternative for the construction and repair of equipments for applications in severe corrosive medium, allowing reach the desirable characteristics (corrosion resistance) with a significant reduction of cost. In this context, the GTAW cold wire feed process can be a good option for overlay deposition, since the welding parameters are correctly adjusted. The main objective of the present work was to evaluate and to optimize the operational and metallurgical characteristics of nickel-based alloys weld overlays deposited by the GTAW cold wire feed on C-Mn steel plates. The nickel-based alloys AWS ER Ni-Cr-Mo 3; AWS ER Ni-Cr-Mo 4 and AWS ER Ni-Cr-Mo 14 were studied in the this work. The welds were performed initially in single weld bead and later in multipass to produce the coating, changing several operational parameters. The microstructure was investigated using light microscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive of X-ray spectroscopy (EDS), electron backscattering diffraction (EBSD) and X-ray diffraction (XRD). Potentiodynamics polarization analysis and wheel rubber wear test were used to evaluate the corrosion and abrasive wear resistance, respectively. The results showed that the GTAW cold wire feed process demonstrated to be an interesting option for the weld overlay with nickel-base alloys, could deposit in just one layer, coatings with dilution levels inferior or very close to 5%, important characteristics to assure a good performance of the coatings. The microstructure of the coatings deposited with AWS ER NiCrMo-3 alloy was constituted by the γ -matrix and secondary phases Nb-rich (Laves phase and Nb-Ti carbide/nitrides). It was observed that the precipitates with cuboidal and cruciform morphologies are formed by a complex structure constituted by titanium-niobium nitride (TiNbN) as nucleus and niobium carbide (NbC) or niobium-titanium (NbTiC) carbide as shell. The microstructure of the coatings deposited with the AWS ER NiCrMo-4 and AWS ER NiCrMo-13 alloys were constituted by the γ -matrix and secondary phases Mo-rich (σ , P and μ phases). It was identified a Mo depletion around the precipitates rich in Mo, causing a drop in the corrosion resistance. The potentiodynamic polarization was not shown capable to evaluate the behavior of the coatings for the pitting corrosion. The low level of hardness of the matrix associated with a small volumetric fraction of secondary phases (hard precipitates) resulted in a low abrasive wear resistance.

Keywords: Welding; Ni-Cr-Mo alloys; microstructure; corrosion.

Sumário

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVO	
1.1	Introdução.....1
1.2	Objetivo geral e específicos.....4
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1	Superligas.....5
2.2	Superligas de níquel.....5
2.3	Mecanismos de aumento de resistência.....7
2.3.1	Solução sólida.....7
2.3.2	Precipitação.....9
2.3.3	Dispersão de óxidos.....11
2.4	Efeito dos elementos de liga.....11
2.5	Características microestruturais.....13
2.5.1	Matriz γ14
2.5.2	Fases Topologicamente compactas.....14
2.5.2.1	Fase σ15
2.5.2.2	Fase μ16
2.5.2.3	Fase P.....18
2.5.2.4	Fase Laves.....19
2.5.3	Carbonetos, nitretos e boretos.....20
2.6	Soldabilidade.....24
2.6.1	Solidificação.....25
2.6.2	Desenvolvimento de grãos na zona de fusão.....30
2.6.3	Problemas associados à soldagem.....31
2.6.3.1	Trinca à quente.....31
2.6.3.2	Trinca à frio.....34
2.6.4	Soldagem de materiais dissimilares.....35
2.6.5	Soldagem de revestimentos.....36
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1	Materiais.....39
3.2	Equipamentos.....40
3.2.1	Equipamentos para soldagem.....40
3.2.2	Equipamentos para caracterização microestrutural.....43
3.2.3	Equipamentos para ensaio de desgaste.....43
3.2.4	Equipamentos para ensaio de arrancamento.....44

3.2.5	Equipamentos para ensaio de corrosão.....	44
3.3	Metodologia.....	45
3.3.1	Etapa I – Testes preliminares.....	46
3.3.2	Etapa II – Ensaio definitivos – Cordão isolado.....	47
3.3.3	Etapa III – Ensaio definitivos – Revestimentos.....	52
3.3.4	Etapa IV – Caracterização microestrutural.....	57
3.3.4.1	Preparação de amostras.....	57
3.3.4.2	Microscopia ótica e eletrônica.....	57
3.3.4.3	Difração de elétrons retroespalhados (EBSD).....	58
3.3.4.4	Difração de raio-X.....	58
3.3.5	Etapa V – Avaliação das Propriedades Mecânicas.....	59
3.3.5.1	Ensaio de microdureza.....	59
3.3.5.2	Ensaio de arrancamento.....	59
3.3.5.3	Ensaio de desgaste.....	61
3.3.6	Etapa VI – Avaliação da resistência à corrosão.....	62
3.3.6.1	Ensaio de polarização eletroquímica.....	62
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO I		
4.1	Ensaio definitivos – Cordão isolado.....	63
4.2	Soldagem com Corrente Contínua Convencional.....	63
4.3	Influência da energia de soldagem sobre a geometria do cordão de solda.....	71
4.4	Influência da técnica da energia sobre a geometria do cordão de solda.....	78
4.5	Influência da DPEP sobre a geometria do cordão de solda.....	86
4.6	Influência do tecimento sobre a geometria do cordão de solda.....	91
4.7	Influência da distância da ponta do arame a peça (DPAP).....	97
4.8	Soldagem com corrente contínua pulsada.....	103
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO II		
5.	Ensaio definitivos – Revestimentos.....	105
5.1	Planejamento experimental pela técnica de Taguchi.....	105
5.2	Escolha dos fatores de controle.....	106
5.3	Seleção do arranjo ortogonal.....	107
5.4	Determinação da razão sinal/ruído (η).....	110
5.5	Avaliação do acabamento superficial.....	111
5.6	Determinação das características geométricas.....	117
5.7	Avaliação das características geométricas.....	123
5.7.1	Diluição.....	123
5.7.2	Penetração.....	128
5.7.3	Reforço.....	131

5.7.4	Defeitos.....	134
5.8	Teste de confirmação do Taguchi.....	137
CAPÍTULO VI – RESULTADOS E DISCUSSÃO III		
6.	Caracterização microestrutural dos revestimentos.....	141
6.1.	Caracterização microestrutural das interfaces revestimento/substrato.....	141
6.2.	Avaliação da composição química dos revestimentos – Diluição.....	170
6.3.	Caracterização da microestrutura do metal de solda (Fases secundárias).....	174
6.3.1	Liga Inconel 625.....	174
6.3.2.	Liga Hastelloy C276.....	211
6.3.3.	Liga Inconel 686.....	225
6.4.	Quantificação das fases secundárias.....	265
CAPÍTULO VII – RESULTADOS E DISCUSSÃO IV		
7.	Comportamento mecânico, corrosivo e tribológico dos revestimentos.....	276
7.1	Ensaio de polarização eletroquímica.....	276
7.2	Ensaio de microdureza.....	288
7.3	Ensaio de desgaste abrasivo com roda de borracha.....	291
7.4	Ensaio de arrancamento.....	294
CAPÍTULO VIII – CONSIDERAÇÕES FINAIS		
8.	Considerações finais.....	295
CAPÍTULO IX – CONCLUSÕES		
9.	Conclusões.....	298
CAPÍTULO X – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		
10.	Sugestões para trabalhos futuros.....	301
CAPÍTULO XI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		
11.	Referências bibliográficas.....	302

Índice de Figuras

CAPÍTULO II

Figura 2.1. Campos de deformação devido a discordâncias.....	8
Figura 2.2. Redução da distorção da rede por: (a) Átomos de soluto substitucional menor que o do solvente. (b) Átomos de soluto substitucional maior que o do solvente. (c) átomos de soluto intersticiais.....	8
Figura 2.3. (a) Micrografia obtida por MET de uma liga de níquel endurecida por precipitação. (b) Desenho esquemático do bloqueio das discordâncias (SAFARI & NATEGH, 2009).....	10
Figura 2.4. Precipitados de fase γ' em matriz γ . (a) Morfologia cúbica; (b) Morfologia globular; (c) Morfologia globular em dois níveis (PENKALLA et al., 2003); (d) Morfologia alongada (ROSS & SIMS, 1987).....	10
Figura 2.5. Desenho esquemático da deformação da rede cristalina na matriz γ devido a diferença de parâmetro de rede entre matriz e precipitado (Baseado em BROOKS 1984).....	11
Figura 2.6. Exemplos de fase σ . (a) e (b) MEV (KONG & CHEN, 2004). (c) MET (CHEN et al., 2002).....	16
Figura 2.7. Morfologia agulhada da fase μ precipitada em ligas de níquel com adição de W. (a) (YANG et al., 2006); (b) (YANG et al., 2007).....	17
Figura 2.8. (a) Colônia celular de fase P ao longo de contorno de grão. (NYSTROM et al., 1997). (b) Fase P precipitada sobre carboneto MC (CHEN et al., 2002).....	18
Figura 2.9. Principais estruturas cristalinas para a fase Laves.....	19
Figura 2.10. Microestrutura eutética constituída por matriz γ /fase Laves e matriz γ /NbC. (DUPONT et al., 1998).....	20
Figura 2.11. (a) Carbonetos $M_{23}C_6$ precipitados na interface MC/ γ . (b) Precipitação de fase η pela decomposição de carbonetos MC (LVOV et al., 2004).....	21
Figura 2.12. Carbonetos M_7C_3 precipitado descontinuamente nos contornos de grão (AGUILAR et al., 2007).....	22
Figura 2.13. Carboneto $M_{23}C_6$ precipitado nos contornos de grão (SHANKAR et al., 2001).....	23
Figura 2.14. Diagrama energia livre X temperatura.....	26
Figura 2.15. Solidificação sem difusão no sólido e difusão limitada no líquido. a) Diagrama de fase. b) Camada limite rica em soluto. (KOU, 2003).....	27

Figura 2.16. Superesfriamento constitucional. a) Diagrama de fase. b) Perfil de composição no líquido. c) Perfil de temperatura liquidus no líquido. (KOU, 2003).....	29
Figura 2.17. Mudança dos modos de solidificação na poça de fusão (KOU, 2003).....	29
Figura 2.18. a) Crescimento epitaxial. b) Crescimento competitivo. (KOU, 2003).....	30
Figura 2.19. a) Trinca de solidificação (SLYVINSKY et al., 2005). b) Trinca de liquação (YUSHCHENKO et al., 2005). c) Superfície de fratura de uma trinca de solidificação (MAROEF et al., 2005).....	32
Figura 2.20. a) Poça em forma de “gota-em-queda” e formação da linha de centro da solda. b) Poça com geometria elíptica e ausência da linha de centro. (HUNZIKER et al., 2000).....	32
Figura 2.21. Mapa de soldabilidade para a liga de níquel Inconel 718 (DYE et al., 2001).....	34
Figura 2.22. Fissuração à frio em aço baixa liga alta resistência AISI 4340 soldado com eletrodo revestido (SILVA et al., 2006).....	35
Figura 2.23. (a) Trinca induzida por hidrogênio em metal de solda inoxidável 309LSi. (b) Detalhe da propagação da trinca (ROWE et al., 1999).....	36
Figura 2.24. Desenho esquemático das características geométricas e diluição para um cordão de solda.....	37
CAPÍTULO III	
Figura 3.1. Bancada de experimentos I. Detalhe do conjunto tocha/alimentador de arame.....	41
Figura 3.2. Conjunto tocha e sistema para ajuste do arame.....	42
Figura 3.3. Bancada de experimentos II. Robô industrial com sistema de soldagem TIG com alimentação de arame acoplado.....	42
Figura 3.4. Equipamento Roda de Borracha Horizontal do Laboratório de Tribologia e Corrosão dos Materiais da UFES [4].....	44
Figura 3.5. Analisador Tridimensional de Superfície.....	44
Figura 3.6. Fluxograma das etapas para a realização do trabalho.....	45
Figura 3.7. Desenho esquemático de extração das amostras.....	47
Figura 3.8. Representação esquemática das dimensões geométricas das seções transversais dos cordões de solda.....	47
Figura 3.9. Desenho esquemático do ângulo de alimentação.....	48
Figura 3.10. Configuração do conjunto tocha/guia de alimentação em relação à direção de soldagem. (a) FS; (b) FF.....	48

Figura 3.11. Desenho esquemático do movimento descrito no tecimento triangular...	49
Figura 3.12. Sequência de deposição de camada.....	54
Figura 3.13. Desenho esquemático de sobreposição de camadas.....	54
Figura 3.14. Desenho ilustrando a trajetória descrita para cada tipo de tecimento no Método Taguchi.....	56
Figura 3.15. Desenho esquemático da posição nas quais foram removidas as amostras para a realização dos diversos ensaios.....	56
Figura 3.16. Desenho ilustrando a posição onde foram realizadas as impressões de microdureza.....	59
Figura 3.17. Desenho esquemático de um ensaio de arrancamento, segundo norma ASTM A 265-03.....	60
Figura 3.18. Dispositivo para ensaio de arrancamento juntamente com um corpo de prova ensaiado.....	60
CAPÍTULO IV	
Figura 4.1. Seção transversal das amostras soldadas na condição CC1, CC2, CC3 e CC4 com DPEP de 6 mm.....	68
Figura 4.2. Seção transversal das amostras soldadas na condição CC6 com DPEP de 6 mm.....	69
Figura 4.3. Seção transversal das amostras soldadas nas condições CC3, CC4, CC5 e CC6 com DPEP de 10 mm.....	70
Figura 4.4. Seção transversal das amostras soldadas nas condições CC2, CC3 e CC5 com DPEP de 14 mm; a) sem tecimento; b) com tecimento.....	71
Figura 4.5. Influência da energia de soldagem sobre o reforço do cordão de solda.....	73
Figura 4.6. Influência da energia de soldagem sobre a largura do cordão de solda.....	73
Figura 4.7. Forças motrizes e modos de convecção na poça de fusão.....	75
Figura 4.8. Influência da energia de soldagem sobre a penetração do cordão de solda.....	76
Figura 4.9. Influência da energia de soldagem sobre a diluição.....	76
Figura 4.10. Influência da energia na razão reforço/largura (R/L).....	77
Figura 4.11. Influência da energia sobre o produto da diluição pela razão reforço/largura (R/L).....	78
Figura 4.12. Influência da técnica da energia sobre o reforço do cordão de solda.....	80
Figura 4.13. Influência da técnica da energia sobre a largura do cordão de solda.....	81

Figura 4.14. Efeito do aumento da corrente sobre a dimensão do arco e seu reflexo na geometria do cordão de solda. (a) Corrente de soldagem baixa (I_{baixa}). (b) Corrente de soldagem alta (I_{alta}).....	82
Figura 4.15. Influência da técnica da energia sobre a penetração.....	83
Figura 4.16. Influência da técnica da energia sobre a diluição.....	84
Figura 4.17. Influência da técnica da energia sobre a razão reforço/largura.....	85
Figura 4.18. Influência da técnica da energia sobre o produto da diluição pela razão reforço/largura.....	85
Figura 4.19. Influência da DPEP sobre a largura do cordão de solda.....	87
Figura 4.20. Influência da DPEP sobre a penetração.....	88
Figura 4.21. Influência da DPEP sobre a diluição.....	90
Figura 4.22. Influência da DPEP sobre a razão reforço/largura.....	91
Figura 4.23. Influência da DPEP sobre o produto da diluição pela razão reforço/largura.....	91
Figura 4.24. Influência do Tecimento sobre o Reforço do Cordão de Solda.....	93
Figura 4.25. Influência do Tecimento sobre a Largura do Cordão de Solda.....	94
Figura 4.26. Influência do Tecimento sobre a Penetração.....	95
Figura 4.27. Influência do Tecimento sobre a Diluição.....	95
Figura 4.28. Influência do Tecimento sobre a razão Reforço/Largura.....	96
Figura 4.29. Efeito do Tecimento sobre o produto da Diluição pela razão Reforço/Largura.....	97
Figura 4.30. Seção transversal cordões de solda com diferentes DPAPs utilizando energia de 9,6 kJ/cm.....	99
Figura 4.31. Seção transversal cordões de solda com diferentes DPAPs utilizando energia de 12,8 kJ/cm.....	100
Figura 4.32. Influência da DPAP sobre a largura do cordão de solda.....	101
Figura 4.33. Influência da DPAP sobre a razão reforço/largura.....	102
Figura 4.34. Influência da DPAP sobre o produto da diluição pela razão reforço/largura.....	102
Figura 4.35. Amostras soldadas utilizando corrente pulsada.....	104
CAPÍTULO VI	
Figura 5.1. Acabamento superficial da amostra soldada com a condição T1.....	113
Figura 5.2. Acabamento superficial da amostra soldada com a condição T2.....	113
Figura 5.3. Acabamento superficial da amostra soldada com a condição T7.....	114
Figura 5.4. Acabamento superficial da amostra soldada com a condição T11.....	115
Figura 5.5. Acabamento superficial da amostra soldada com a condição T12.....	116
Figura 5.6. Seção transversal das camadas soldadas no teste de Taguchi.....	119

Figura 5.7. Detalhe dos defeitos entre passes para a amostra T4.....	121
Figura 5.8. Detalhe dos defeitos entre passes para a amostra T8.....	121
Figura 5.9. Detalhe dos defeitos entre passes para a amostra T9.....	122
Figura 5.10. Detalhe dos defeitos entre passes para a amostra T10.....	122
Figura 5.11. Detalhe dos defeitos entre passes para a amostra T15.....	122
Figura 5.12. Detalhe dos defeitos entre passes para a amostra T18.....	123
Figura 5.13. Gráfico de Taguchi para a diluição.....	125
Figura 5.14. Gráfico de Taguchi para a penetração.....	129
Figura 5.15. Gráfico de Taguchi para o reforço.....	132
Figura 5.16. Gráfico de Taguchi para os defeitos.....	135
Figura 5.17. Seção transversal dos ensaios de confirmação do método Taguchi. (a) Ensaio C1 (Liga Inconel 625). (b) Ensaio C2 (Liga Hastelloy C276). (c) Ensaio C3 (Liga Inconel 686).....	139
CAPÍTULO VI	
Figura 6.1. Interface revestimento/substrato indicando a formação de uma zona de transição (ZPM). Metal de adição Hastelloy C276.....	142
Figura 6.2. Mapeamento químico por EDS da região da interface para a amostra T4. Metal de adição Inconel 625.....	144
Figura 6.3. Perfil de composição química ao longo da interface para a amostra T4.....	145
Figura 6.4. Mecanismo de formação da ZPM. (Baseado em KOU & YANG, 2003).....	146
Figura 6.5. Indicação do perfil de composição química. (a) Imagem MEV – ZPM; (b) Imagem MEV – volume do metal de solda; (c) Perfil de composição na ZPM; (d) Perfil de composição no metal de solda.....	148
Figura 6.6. Análise de EBSD da região da interface revestimento/substrato.....	149
Figura 6.7. Microestrutura do metal de solda depositado com a liga C276.....	151
Figura 6.8. Gráfico de Taguchi para a extensão da ZPM.....	152
Figura 6.9. Interface revestimento/substrato. (a) T10 (E = 17,5 kJ/cm); (b) T13 (E = 20 kJ/cm); (c) T17 (E = 25 kJ/cm).....	153
Figura 6.10. Ensaio de microdureza na ZPM da amostra T4. Aumento 500X.....	154
Figura 6.11. Zonas parcialmente misturadas com formação de martensita. (a) e (b) Morfologia praia – Amostra T4; (b) e (c) Morfologia peninsular – Amostra T5; (e) Morfologia ilha – Amostra T15.....	155
Figura 6.12. Ensaio de microdureza nas ZPM-M da Amostra T5.....	156
Figura 6.13. Mapeamento químico da ZPM-M. Amostra T4. (a) Imagem MEV; (b) Níquel; (c) Cromo; (d) Molibdênio; (e) Ferro; (f) Nióbio.....	157

Figura 6.14. Gradiente de composição química ao longo da ZPM-M com morfologia praia. (a) Imagem de MEV indicando a localização. (b) Perfil de composição química.....	158
Figura 6.15. Gradiente de composição química ao longo da ZPM-M peninsular. (a) Imagem de MEV indicando a localização. (b) Perfil de composição química.....	159
Figura 6.16. (a) Imagem de MET da ZPM-M na amostra T14 (Liga Hastelloy C276); (b) Ampliação das agulhas de martensita da ZPM; (c) EDS da região da ZPM-M (Região A); (d) EDS do metal de base (Região B).....	160
Figura 6.17. Diagrama de Schaeffler (1949).....	163
Figura 6.18. Gráfico de Taguchi para a formação de ZPM-M.....	166
Figura 6.19. Gráfico quantidade de ZPM-M versus diluição global.....	168
Figura 6.20. Ensaio de microdureza na ZPM-C. Aumento: 500X. (a) Amostra T6; (b) Amostra T8. Zonas empobrecidas de carbono. Aumento 200X. (c) Amostra T8; (d) Amostra T16.....	170
Figura 6.21. Comparação entre os valores de diluição obtidos por análise química de FRX e estimados via análise da geometria dos revestimentos.....	173
Figura 6.22. Precipitados cúbicos em revestimento da liga Inconel 625. Amostra T10.....	175
Figura 6.23. (a) Imagem de MEV de um precipitado com poligonal na amostra T4. (b) Análise química por EDS do respectivo precipitado.....	176
Figura 6.24. Precipitados com morfologia agulhada observados na amostra T4.....	177
Figura 6.25. Mapeamento químico sobre dois precipitados, sendo um cruciforme e outro com morfologia eutética.....	178
Figura 6.26. Varredura de composição química ao longo do precipitado agulhado. (a) Imagem de MEV indicando a região de análise. (b) Perfil de composição química.....	179
Figura 6.27. Carboneto NbTiC precipitado na liga Inconel 625. (a) Imagem em campo claro. (b) Padrão de difração de elétrons de área selecionada (Eixo de zona [0 1 1]).....	180
Figura 6.28. Mapeamento químico do precipitado obtido por MET.....	181
Figura 6.29. (a) Imagem de MET indicando a posição da varredura. (b) Perfil de composição química ao longo do precipitado.....	182
Figura 6.30. (a) Imagem do carbonitreto de Ti Nb em campo claro. (b) Imagem do precipitado na condição de dois feixes na direção [-2 4 -2]. (c) Padrão de difração de elétrons do precipitado indexado como NbC no eixo de zona [111].....	183

Figura 6.31. Mapeamento químico por EDS mostrando a evolução de TiN para NbC.....	184
Figura 6.32. (a) Imagem de MET em campo claro. (b) Perfil de composição química ao longo do precipitado. (c) Perfil de composição química considerando a presença do carbono. (c) Perfil de composição química considerando a presença de nitrogênio..	186
Figura 6.33. Micrografia do metal de adição (arame) sem ataque indicando a presença de precipitados de TiNbN.....	187
Figura 6.34. Mapeamento químico dos nitretos de titânio e nióbio presentes no metal de adição (arame) da liga 625.....	188
Figura 6.35. Modelo de crescimento do carboneto de nióbio e titânio (NbTiC) sobre o núcleo de nitreto de titânio (TiNbN).....	190
Figura 6.36. (a) Precipitado alongados presente na região interdendrítica. Amostra T4. (b) Análise química por EDS do precipitado indicado na Figura 6.36a.....	192
Figura 6.37. Mapeamento químico de uma região interdendrítica com dois tipos de precipitados. Amostra T4.....	193
Figura 6.38. Mapeamento químico por EDS de um precipitado com geometria irregular e morfologia semelhante a um eutético. Amostra T4.....	194
Figura 6.39. Colonias de fase Laves precipitadas na região interdendrítica. Amostra T16.....	195
Figura 6.40. (a) Imagem em campo claro de um precipitado em forma de bastonete obtida por MET. (b) Padrão de difração de elétrons de área seleccionada do referido precipitado. Eixo de zona $[322]=[41-56]$	196
Figura 6.41. Mapeamento químico do volume do metal de solda indicando uma forte segregação dos elementos Mo e Nb. Amostra T4.....	197
Figura 6.42. Perfil de composição química da amostra T4 evidenciando a segregação de elementos durante a solidificação. As setas indicam a região interdendrítica.....	198
Figura 6.43. Diagrama binário Ni-Nb.....	201
Figura 6.44. Micrografias da amostra T4. (a) último cordão de solda; (b) primeiro cordão de solda.....	203
Figura 6.45. Microestrutura da amostra T10. (a) último cordão de solda; (b) primeiro cordão de solda.....	204
Figura 6.46. (a) Micrografia indicando uma trinca de solidificação no metal de solda. (b) Desenho esquemático da localização das trincas no revestimento.....	205
Figura 6.47. Mapeamento químico de um precipitado com morfologia eutética. Amostra T10.....	206

Figura 6.48. (a) Trinca de solidificação na amostra T10 (Inconel 625). (b) Detalhe da trinca mostrando o filme de fase secundária entre as superfícies. (c) Em detalhe uma região interdendrítica contendo o eutético γ /Laves rico em Nb.....	207
Figura 6.49. Microestrutura do revestimento da amostra T13. (a) último cordão de solda; (b) primeiro cordão de solda.....	208
Figura 6.50. Microestrutura do revestimento da condição T16. (a) último cordão de solda; (b) primeiro cordão de solda.....	209
Figura 6.51. Análise de difração de raio-X. (a) Amostra T4; (b) Amostra T10; (c) Amostra T13; (d) Amostra T16.....	210
Figura 6.52. Mapeamento químico da zona de crescimento dendrítico. Amostra T2. (a) Imagem de MEV; (b) Níquel; (c) Cromo; (d) Molibdênio; (e) Tungstênio; (f) Ferro.....	212
Figura 6.53. Microestrutura representativa da região de crescimento celular-dendrítico (a) e dendrítico (b). Amostra T5.....	214
Figura 6.54. Filme de precipitados nos contornos de grão junto à interface. Amostra T8.....	214
Figura 6.55. Precipitados na forma de filme em contornos de grão e interdendríticos. Amostra T8.....	215
Figura 6.56. Precipitação de fases secundárias em contornos de grão migrados. Amostra T14.....	216
Figura 6.57. Emaranhado de precipitados com indícios da presença de novas partículas no interior da fase secundária. Amostra T8.....	217
Figura 6.58. Mapeamento químico de precipitados na amostra T5.....	217
Figura 6.59. (a) Imagem de MET em campo claro – Fase P; (b) Padrão de difração de área selecionada do precipitado segundo o eixo de zona [537]; (c) Análise química obtida por EDS. Amostra T14.....	219
Figura 6.60. (a) Imagem em campo claro de um precipitado de fase P; (b) Padrão de difração de área selecionada orientado segundo o eixo zona [85-8]; (c) Análise de composição química obtida por EDS. Amostra T14.....	220
Figura 6.61. Resultados da análise de difração de raio-X para os precipitados extraídos da matriz. (a) Amostra T2; (b) Amostra T5; (c) Amostra T8; (d) Amostra T17.....	222
Figura 6.62. Diagrama de fases ternário Ni-Cr-Mo. (a) 1250°C; (b) 850°C. (Raghavan et al., 1984).....	223
Figura 6.63. Diagrama fração de fases x temperatura para a liga C276 em condição de equilíbrio (TURCHI et al., 2005).....	225

Figura 6.64. Mapeamento químico da zona de crescimento celular do metal de solda. Amostra T18 depositada com a liga 686. Intensa segregação de Mo para a região intercelular.....	227
Figura 6.65. Perfil de composição química transversal às células. Amostra T18. (a) Imagem de MEV. (b) Perfil de composição química.....	228
Figura 6.66. (a) Formação das fases secundárias no volume intercelular. (b) Formação de fases secundárias no volume interdendrítico. Amostra T3.....	230
Figura 6.67. Microestrutura do topo do revestimento apresentando a formação de estruturas com morfologia eutética. Amostra T18.....	230
Figura 6.68. Mapeamento químico de um precipitado com morfologia eutética. Amostra T18.....	231
Figura 6.69. Precipitados com morfologia lamelar encontrados nas amostras: Amostra T9 - (a) e (b); Amostra T18 - (c) e (d).....	232
Figura 6.70. Mapeamento químico de um precipitado com morfologia lamelar. Amostra T9.....	233
Figura 6.71. Precipitação celular de fase P rica em Re em uma liga de Ni endurecida por precipitação (NYSTROM et al., 1997).....	234
Figura 6.72. Mapeamento químico de um precipitado na região intercelular. Amostra T9.....	235
Figura 6.73. (a) Imagem de MET em campo claro apresentando um precipitado de fase P. (b) Padrão de difração de área selecionada com feixe paralelo à direção [425]. (c) Análise química por EDS. Amostra T9.....	236
Figura 6. 74. (a) Imagem de MET em campo claro. Precipitado de fase P. (b) Padrão de difração de área selecionada com feixe paralelo à direção [3-17]. (c) Análise química via EDS. Amostra T9.....	237
Figura 6.75. Precipitado de fase P indicando as regiões onde foram realizados o mapeamento químico e o perfil de composição química. Amostra T9.....	238
Figura 6.76. Mapeamento químico da interface fase P/matriz γ . (a) Imagem de MET; (b) Níquel; (c) Cromo; (d) Molibdênio; (e) Tungstênio; (f) Ferro. Amostra T9.....	239
Figura 6.77. Perfil de composição química ao longo da interface fase P/matriz γ . Amostra T9.....	240
Figura 6.78. Teor de Mo e W na interface matriz/fase P. Amostra T9.....	241
Figura 6.79. (a) Imagem de MET em campo claro de uma estrutura composta por fase P e fase μ . (b) Detalhe da fase μ mostrando a presença de falhas de empilhamento na estrutura cristalina. (c) Padrão de difração de área selecionada segundo eixo de zona	

[1338] _P e [-32-1] _μ . (d) Desenho esquemático do padrão de difração. Amostra T9.....	243
Figura 6.80. (a) Análise química por EDS da fase μ . (b) Análise química por EDS da fase P.....	245
Figura 6.81. (a) Imagem de MET obtida em campo claro de um aglomerado de precipitados (Amostra T9). (b) Detalhe do precipitado no topo do aglomerado. (c) Detalhe dos precipitados na parte inferior do aglomerado. (d) Padrão de difração de área selecionada da fase μ com eixo de zona orientado na direção [121]. (e) Padrão de difração de área selecionada da fase P com eixo de zona [527]. (f) Relação de orientação entre a fase μ e a fase P.....	247
Figura 6.82. Mapeamento químico obtido por EDS do aglomerado da Figura 6.81a. (a) Imagem de STEM. (b) Níquel; (c) Cromo; (d) Molibdênio; (e) Tungstênio; (f) Ferro.....	248
Figura 6.83. (a) Imagem em campo claro do precipitado da base da Figura 7.80.(b) Imagem de alta resolução do reticulado da fase P com sua respectiva transformada de Fourier. (c) Padrão de difração de área selecionada com eixo de zona orientado na direção [527]. (d) Padrão de difração de área selecionada com eixo de zona orientado na direção [101]. (d) Relação de orientação entre os dois precipitados de fase P.....	249
Figura 6.84. Precipitado de fase σ . (a) Imagem de campo claro. (b) Imagem de campo escuro em condição de dois feixes. (c) Padrão de difração de área selecionada orientada no eixo de zona [115]. (d) Análise química de EDS.....	252
Figura 6.85. Exemplo de microestrutura da região próxima a interface revestimento/substrato. (a) Primeiro cordão de solda – Precipitação de fases secundárias nos contornos de grão de solidificação. (b) Último cordão de solda – Ausência de precipitados nos contornos de grão de solidificação.....	253
Figura 6.86. (a) Contornos de grão decorados com precipitados na forma de filme contínuo na amostra T15; (b) Detalhe do filme de fase secundária da amostra T15; (c) Precipitados finamente dispersos nos contornos de grão de solidificação observados em cordões reaquecidos na amostra T9; (d) Detalhe do contorno de grão; (e) Detalhe dos precipitados no contorno de grão; (f) Idem (e).....	254
Figura 6.87. (a) Contorno de grão apresentando tanto precipitados em forma de filme contínuo como a precipitação de pequenas partículas. (b) Detalhe de um contorno apresentando uma espécie de filme e precipitados nanométricos. (c) Detalhe das partículas precipitadas na adjacência do contorno de grão. Amostra T9.....	255
Figura 6.88. (a) Imagem em campo claro obtida por MET. (b) Padrão de difração de elétrons com feixe orientado na direção [243]. Amostra T9.....	256

Figura 6.89. (a) Imagem em campo claro obtida por MET. (b) Padrão de difração de elétrons com feixe orientado na direção [735]. Amostra T9.....	256
Figura 6.90. (a) Imagem em campo claro de um dos precipitados localizados nas proximidades do filme de fase P. (b) Padrão de difração de elétrons de área selecionada com eixo de zona [432]. Amostra T9.....	256
Figura 6.91. Mapeamento químico da região do contorno de grão. Amostra T9. (a) Imagem de STEM; (b) Níquel; (c) Cromo; (d) Molibdênio; (e) Tungstênio; (f) Ferro.....	258
Figura 6.92. (a) Imagem em campo claro obtida por MET de contorno de grão decorado com precipitados. (b) Ampliação da região indicada na Figura 7.92a com um precipitado de fase μ ao centro e fase P em ambos os lados. (c) Padrão de difração de área selecionada de ambas as fases com o feixe orientado nas direções $[21-1]_P$ e $[111]_{\mu}$. Amostra T9.....	259
Figura 6.93. (a) Micrografia obtida por MET mostrando um carboneto precipitado junta a fase P. (b) Composição química do precipitado. (c) Espectro obtido por EDS. Amostra T9.....	261
Figura 6.94. (a) Precipitado de fase μ . (b) Padrão de difração de elétrons de área selecionada com feixe orientado segundo as direções $[121]_{\mu}$ e $[031]_{\mu}$. Amostra T9.....	262
Figura 6.95. Difratoograma da análise de extração de precipitados da liga 686. (a) Amostra T3; (b) Amostra T6; (c) Amostra T9; (d) Amostra T15; (e) Amostra T18.....	263
Figura 6.96. Diagrama de evolução microestrutural em função da temperatura para a liga C22 (PAN et al., 2005).....	265
Figura 6.97. Exemplos de micrografias obtidas por MEV e suas respectivas imagens segmentadas pelo programa de análise de imagem SRVNA. Amostra T17.....	267
Figura 6.98. Análise comparativa do percentual de fases secundárias entre o primeiro e o último cordão de solda.....	269
Figura 6.99. Gráfico de Taguchi para a quantificação de precipitados do último cordão de solda.....	270
Figura 6.100. Gráfico de Taguchi para a quantificação de precipitados do último cordão de solda.....	272
Figura 6.101. Efeito da diluição sobre a formação de fases secundárias.....	272
Figura 6.102. Efeito da diluição na formação de fases secundárias.....	273
Figura 6.103. Efeito do teor de Fe sobre a formação de fases secundárias.....	273
Figura 6.104. Efeito do teor de Fe na formação de fases secundárias.....	274
Figura 6.105. Efeito do teor de Mo na formação de fases secundárias.....	275

Figura 6.106. Efeito do teor de Mo na formação de fases secundárias.....	275
CAPÍTULO VIII	
Figura 7.1. Curva de polarização indicando os principais potenciais e regiões de interesse.....	277
Figura 7.2. Comportamento eletroquímico para uma mesma amostra/liga.....	277
Figura 7.3. Comportamento eletroquímico da triplicata para a amostra T5.....	278
Figura 7.4. Ensaio de polarização eletroquímica comparativo entre três ligas depositadas com o mesmo nível de energia.....	278
Figura 7.5. Ensaio de polarização eletroquímica dos revestimentos depositados com a liga Inconel 625.....	280
Figura 7.6. Ensaio de polarização eletroquímica dos revestimentos depositados com a liga Inconel 686.....	281
Figura 7.7. Ensaio de polarização eletroquímica dos revestimentos depositados com a liga Hastelloy C276.....	281
Figura 7.8. Gráfico comparativo do potencial de corrosão (E_{corr}) entre os revestimentos.....	282
Figura 7.9. Gráfico comparativo entre o potencial de quebra ($E_{quebra I}$) dos revestimentos.....	282
Figura 7.10. Comparativo do potencial de corrosão (E_{corr}) e do potencial de quebra ($E_{quebra I}$) com o teor de Fe dos revestimentos.....	284
Figura 7.11. Comparativo do potencial de corrosão (E_{corr}) e do potencial de quebra ($E_{quebra I}$) em função do PREN.....	284
Figura 7.12. Comportamento corrosivo da liga Inconel 625 (Amostra T13). (a) Aumento: 200X. (b) Aumento: 500X. Comportamento corrosivo da liga Hastelloy C276 (Amostra T8). (c) Aumento: 200X. (d) Aumento: 500X.....	285
Figura 7.13. Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova ensaiados. (a) Liga Inconel 686 (Amostra T15). Corrosão preferencial ao redor dos precipitados de fase TCP ricos em Mo. (b) Em detalhe, ataque localizado ao redor de precipitado.....	285
Figura 7.14. Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova ensaiados. (a) Liga Hastelloy C276 (Amostra T8). Comportamento semelhante ao da liga Inconel 686. (b) Em detalhe, ataque localizado ao redor de precipitados. (c) Análise de EDS do precipitado indicado na Figura 8.14a. (d) Tabela com a composição química do precipitado.....	286
Figura 7.15. Dureza média do revestimento (metal de solda).....	288
Figura 7.16. Perfis de microdureza. (a) Amostra T2 – energia baixa; (b) Amostra T5 – energia média; (c) Amostra T8 – energia alta.....	289

Figura 7.17. (a) Microestrutura da ZAC (Amostra T2). (b) Detalhe ampliado. Aumento: 1.000X (c) Presença de martensita e bainita. (d) Idem com 8.000X.....	290
Figura 7.18. (a) Microestrutura da ZAC da amostra T16 (alta energia). Aumento: 200X. (b) Detalhe ampliado. Aumento: 500X.....	290
Figura 7.19. Resultado do ensaio de desgaste abrasivo.....	291
Figura 7.20. Relação entre a dureza média dos revestimentos e o nível de desgaste.....	292
Figura 7.21. Imagem de MEV da superfície desgastada da amostra T13.....	293
Figura 7.22. Exemplo de topografia de superfície desgastada. Amostra T6 (liga 686).....	293

Índice de Tabelas

CAPÍTULO II

Tabela 2.1. Propriedades físicas e mecânicas do Níquel e do Ferro.....	6
------------------------------------------------------------------------	---

CAPÍTULO III

Tabela 3.1. Composição química dos metais de adição.....	39
Tabela 3.2. Composição química dos metais de base.....	40
Tabela 3.3. Composição dos gases de proteção.....	40
Tabela 3.4. Designação dos níveis referente aos fatores de controle.....	49
Tabela 3.5. Parâmetros para soldagem do fatorial completo utilizando o arame eletrodo ERNiCrMo-3 (Inconel 625) com DPAP constante (3.0mm).....	50
Tabela 3.6. Parâmetros para soldagem do fatorial completo utilizando o eletrodo ERNiCrMo-3 com DPEP constante (10.0mm).....	51
Tabela 3.7. Parâmetros de soldagem utilizando corrente pulsada.....	52
Tabela 3.8. Parâmetros mantidos constantes durante a soldagem de revestimento.....	53
Tabela 3.9. Parâmetros de soldagem referente à planilha L18 gerada pelo Método Taguchi.....	55
Tabela 3.10. Designação dos fatores de controle para o Método Taguchi.....	55

CAPÍTULO IV

Tabela 4.1. Resultado das soldagens do fatorial completo com corrente contínua convencional.....	64
Tabela 4.2. Influência da energia sobre as variáveis de resposta.....	72
Tabela 4.3. Influência da técnica da energia sobre as variáveis de resposta.....	79
Tabela 4.4. Influência da DPEP sobre os fatores de controle.....	86
Tabela 4.5. Influência do tecimento sobre as variáveis de resposta.....	92
Tabela 4.6. Resultado das soldagens com variação da DPAP.....	98
Tabela 4.7. Influência da DPAP sobre os fatores de controle.....	101

CAPÍTULO V

Tabela 5.1. Designação dos fatores de controle para o método Taguchi.....	108
Tabela 5.2. Parâmetros de soldagem aplicados em cada passe para deposição da camada.....	108
Tabela 5.3. Resultados dos ensaios da planilha L18 utilizando o Método Taguchi.....	123
Tabela 5.4. Valores de η para a diluição.....	124
Tabela 5.5. Análise de variância dos fatores de controle sobre a diluição.....	128
Tabela 5.6. Condição ótima – diluição.....	128

Tabela 5.7. Valores de η para a penetração.....	129
Tabela 5.8. Análise de variância dos fatores de controle sobre a penetração.....	131
Tabela 5.9. Condição ótima – penetração.....	131
Tabela 5.10. Valores de η para o reforço.....	133
Tabela 5.11. Análise de variância dos fatores de controle sobre o reforço.....	134
Tabela 5.12. Condição ótima – Reforço.....	134
Tabela 5.13. Valores de η para os defeitos.....	135
Tabela 5.14. Análise de variância dos fatores de controle sobre os defeitos.....	136
Tabela 5.15. Condição ótima – Defeitos.....	137
Tabela 5.16. Ensaio de confirmação para a diluição.....	138
Tabela 5.17. Faixa admissível para o η_{ot} e a diluição.....	140

CAPÍTULO VI

Tabela 6.1. Composição química das diversas regiões da zona parcialmente misturada para a liga Inconel 625.....	162
Tabela 6.2. Composição química das diversas regiões da zona parcialmente misturada para a liga Inconel 686.....	162
Tabela 6.3. Resumo da quantidade de ZPM-M. *Valores médios.....	165
Tabela 6.4. Composição química dos revestimentos determinada por fluorescência de raio-X.....	172
Tabela 6.5. Resultados de diluição obtidos por análise geométrica e análise química.....	174
Tabela 6.6. Distribuição de elementos químicos nas regiões dendríticas e interdendríticas e coeficiente de distribuição k	199
Tabela 6.7. Coeficiente de distribuição, k	200
Tabela 6.8. Distribuição de elementos químicos nas regiões dendríticas e interdendríticas.....	213
Tabela 6.9. Composição química média dos precipitados formados na Liga C276.....	218
Tabela 6.10. Diferença de composição química entre o entro da dendrita/célula e a região interdendrítica/intercelular.....	228
Tabela 6.11. Resultados na análise de quantificação das fases secundárias.....	268

CAPÍTULO VII

Tabela 7.1. Teor de Fe e PREN.....	279
Tabela 7.2. Resultado da análise de variância para o potencial de corrosão.....	283
Tabela 7.3. Resultado da análise de variância para o potencial de quebra.....	283

Tabela 7.4. Resultados do ensaio de desgaste abrasivo.....	292
Tabela 7.5. Resultados do ensaio de arrancamento.....	294

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUÇÃO

O petróleo possui grande importância para a sociedade moderna, pois além de ser a principal fonte de energia no mundo, é também uma importante fonte de matéria-prima para as indústrias química e petroquímica. Petróleo e gás natural juntos correspondem a quase 60% da matriz energética mundial. Esta posição de destaque é responsável por um volume anual de negócios na ordem de trilhões de dólares.

Neste contexto, a Petrobras tem se destacado como a maior produtora de petróleo em águas profundas do mundo com cerca de 70% da área de seus blocos exploratórios offshore a profundidades de lâmina d'água de mais de 400 m. Em 2006, a empresa alcançou a auto-suficiência, sendo que quase 70% da sua produção é proveniente de águas profundas e ultra profundas. Em 2010, a produção de óleo pesado em ambiente offshore estimada será de cerca de 20% da produção total de óleo da Petrobras. Os volumes de óleo pesado e viscosos descobertos pela Petrobras nos últimos anos ultrapassam 15 bilhões de barris. A maior parte deste óleo encontra-se em lâmina d'água acima de 1.000 m, o que exige o emprego de tecnologias sofisticadas e de elevado custo para a sua extração.

No ano de 2008 foi divulgada a descobertas de reservatórios gigantes numa região denominada de camada pré-sal, cuja localização compreende as bacias de Santos (SP), Campos (RJ) e Espírito Santo. Apesar de não se ter ainda informações completas sobre o volume de petróleo total desta região, estimativas da Petrobras apontam para reservas que totalizam 12 bilhões de barris de petróleo e gás nas bacias de Santos e Campos. No Espírito Santo existe ainda outra reserva com mais 2 bilhões de barris. Tais descobertas podem dobrar as reservas de petróleo e gás do Brasil e elevar o patamar do Brasil frente aos demais países produtores de petróleo.

Embora os petróleos encontrados sejam de boa qualidade, a Petrobras conta ainda com inúmeros reservatórios contendo petróleo pesado com elevados teores de impureza. Estes petróleos ricos em impurezas (compostos oxigenados, nitrogenados, organometálicos, sais minerais, água, dentre outros agentes) tornam o meio extremamente agressivo aos materiais dos dutos e equipamentos de processo utilizados nas unidades produtoras e de refino da Petrobras. Dentre os problemas enfrentados por estas unidades, destaca-se a degradação dos materiais devido a processos de corrosão.

Esta degradação é atribuída a alguns fatores. O primeiro deve-se ao fato de que muitas destas unidades não foram inicialmente projetadas para trabalhar com petróleos

pesados ricos em impurezas. O segundo foi o esgotamento de jazidas de petróleo leve e a redução das importações deste tipo de petróleo. Por fim, a descoberta de grandes jazidas com petróleo pesado, e a atratividade econômica de produção destes poços com petróleos de baixa qualidade fizeram com que as unidades de produção e refino passassem a processar petróleos pesados com alto índice de acidez.

Frente a todos estes problemas e a estas novas descobertas, grandes investimentos em pesquisa e desenvolvimento de novos materiais e tecnologias tornam-se necessários para atenderem aos desafios crescentes de extração e transporte de petróleos produzidos em águas profundas e ultra-profundas, e ainda o aumento da confiabilidade operacional de unidades de refino que processam óleos pesados. Investimentos estes que devem contemplar o desenvolvimento de processos de soldagem e a aplicação de novos materiais utilizados como revestimentos, bem como, sua soldabilidade, em especial para algumas aplicações particulares como revestimentos internos e/ou externos de dutos e equipamentos de produção off-shore e o revestimento de equipamentos de unidades de refino que sofrem com problemas associados à corrosão naftênica.

Baseado nas informações anteriormente apresentadas torna-se clara a importância de um estudo sistemático voltado para o desenvolvimento e otimização de processos de soldagem que visem aplicações de revestimento, bem como a avaliação da compatibilidade metalúrgica e do desempenho dos revestimentos depositados. Neste contexto, o Laboratório de Engenharia de Soldagem (ENGESOLDA) da Universidade Federal do Ceará (UFC) tem se destacado no estudo e desenvolvimento de técnicas e procedimentos para a soldagem de revestimentos com materiais resistentes a corrosão.

Dentre os projetos de pesquisa atualmente em desenvolvimento no referido laboratório destaca-se um grande projeto que envolve, além da UFC, as universidades federais de Campina Grande (UFCG) e Pará (UFPA) intitulado “Desenvolvimento de técnicas de revestimento metálico e de avaliação de degradação em aços e ligas de níquel” e que tem como objetivo o estudo e desenvolvimento de procedimentos de soldagem e revestimento para aplicação em equipamentos da indústria do petróleo e do gás natural. Dentre os materiais resistentes à corrosão que merecem atenção especial para tal aplicação destacam-se as superligas à base de níquel, as quais apresentam resistência à corrosão bem superior aos aços inoxidáveis, bem como boas propriedades mecânicas. Já os processos a serem avaliados no estudo são: MIG/MAG, arame tubular, MIG-MAG com adição de arame frio e MIG/MAG duplo arame, o TIG com alimentação de arame frio, e o plasma com arco transferido e alimentação de pó (PTA).

Inserida no referido projeto encontra-se a presente Tese, cujo foco e a motivação é norteada segundo dois grandes pilares, o operacional e o metalúrgico. Do ponto de vista

operacional busca-se o desenvolvimento e a otimização dos parâmetros de soldagem para a deposição de revestimentos pelo processo TIG com alimentação de arame frio de forma a torná-lo uma alternativa interessante sob todos os aspectos para a deposição de revestimentos resistentes à corrosão. Este processo apresenta como vantagem o fato da alimentação do material ser independente do arco voltaico, o que possibilita um maior controle do uso do calor do arco para a fusão do arame, resultando principalmente em soldas com baixo nível de diluição. No entanto, para que os revestimentos depositados alcancem as características desejadas, um rigoroso ajuste dos diversos parâmetros de soldagem deve ser realizado.

Quanto aos aspectos metalúrgicos, a compreensão dos fenômenos físico-químicos e metalúrgicos relacionados à soldagem de ligas à base de níquel endurecidas por solução sólida e com alta resistência à corrosão é de fundamental importância para garantir a qualidade dos revestimentos e sua boa performance em serviço. É interessante destacar que existem vários tipos de ligas e dentro de uma mesma classe, como por exemplo a Ni-Cr-Mo, a diferença de preço entre as ligas pode variar substancialmente. No entanto, informações comparativas de soldabilidade e características de resistência à corrosão entre estas ligas, notadamente para aplicações no setor de petróleo e gás, ainda são escassas. Outro aspecto importante, é que algumas destas ligas à base de níquel ainda carecem de estudos que avaliem as suas características microestruturais, visto que muitas destas são susceptíveis à precipitação de fases associadas a problemas de trincas de solidificação ou que afetem as suas propriedades, especialmente resistência à corrosão.

Por fim, destaca-se que para a soldagem de revestimentos resistentes à corrosão, em geral, são depositadas duas ou três camadas para que ao final, a última camada depositada apresente um teor máximo de Fe inferior a 5%, ou entre 5 e 10% para aplicações nas quais as exigências de resistência à corrosão são menores. Esta deposição de inúmeras camadas demanda um longo tempo de operação e um elevado consumo de material nobre, encarecendo demasiadamente o processo de revestimento. Baseado nestes aspectos, o desenvolvimento de processos e o aprimoramento de técnicas que permitam depositar revestimentos resistentes à corrosão com ligas à base de níquel que alcancem baixos níveis de diluição e teores de Fe inferiores a 5% com a deposição de apenas uma camada têm se tornado um desafio no âmbito da engenharia de soldagem. Assim, um terceiro aspecto motivacional ao desenvolvimento do presente trabalho foi aliar os aspectos operacionais e metalúrgicos de forma a resultar na obtenção de revestimentos com boa qualidade depositados em uma única camada, de forma a maximizar a produtividade e reduzir custos.

1.2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar e otimizar os principais parâmetros de soldagem do processo TIG com alimentação de arame frio de forma a produzir revestimentos dissimilares entre ligas à base de níquel e aços C-Mn com níveis de diluição inferiores à 5% e altura do reforço da solda superior a 3,0 mm, bem como avaliar as características metalúrgicas, especialmente a sua microestrutura, de forma a tentar correlacioná-la com o seu desempenho quanto à resistência à corrosão e ao desgaste.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- determinar os parâmetros operacionais ótimos para o processo TIG com alimentação de arame frio para a deposição de revestimento;
- avaliar a compatibilidade metalúrgica e as características microestruturais dos revestimentos dissimilares entre as ligas AWS ER Ni-Cr-Mo 3 (Inconel 625), AWS ER Ni-Cr-Mo 4 (Hastelloy C 276) e AWS ER Ni-Cr-Mo 14 (Inconel 686) e o aço ASTM A516 Gr. 60;
- avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos dissimilares das ligas de níquel depositadas sobre o aço ASTM A516 Gr. 60;
- determinar as propriedades mecânicas e resistência ao desgaste dos revestimentos dissimilares de ligas de níquel depositados.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Superligas

As Superligas constituem uma classe especial de materiais de engenharia, as quais são classificadas em três grandes grupos: superligas a base de níquel, superligas a base de cobalto e superligas a base de ferro. Esta classificação considera o elemento químico majoritário presente na liga. SIMS (1987) propôs uma definição de superligas, com razoável aceitação da comunidade científica e tecnológica, como sendo *“Ligas desenvolvidas para aplicações em serviço à alta temperatura, geralmente baseadas em elementos químicos do grupo VIII, na qual tensionamentos mecânicos relativamente severos são encontrados, e no qual alta estabilidade superficial é frequentemente requerida”*. Na presente revisão será dado enfoque às superligas à base de níquel.

2.2 Superligas de níquel

As superligas de níquel constituem uma das principais classes das superligas. O níquel puro apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) estável até seu ponto de fusão, sem transformações alotrópicas de fase. Possui solubilidade total ao cobre, e ampla faixa de solubilidade para elementos como cromo e ferro. Sob alguns aspectos, apresenta uma marcante similaridade com o ferro, sendo um pouco mais denso, e tendo propriedades mecânicas e magnéticas bastante similares.

O níquel puro possui densidade de $8,9 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão $1455 \text{ }^\circ\text{C}$. A densidade da maioria das ligas de níquel varia entre $7,79$ e $9,32 \text{ g/cm}^3$. A condutividade térmica do níquel puro é da ordem de $0,089 \text{ (W/mm}^2\text{)/(}^\circ\text{C/mm)}$, portanto superior à do ferro puro (CCC: cúbico de corpo centrado), que atinge somente $0,072 \text{ (W/mm}^2\text{)/(}^\circ\text{C/mm)}$. Porém a condutividade térmica das ligas é inferior, da ordem de 10 % desses valores, devido à adição de muitos elementos de liga em elevados teores (ASM, 1990). O ideal seria obter ligas com maior condutividade térmica, já que isso seria importante para dissipar calor e assim minimizar os gradientes de temperatura, reduzindo então as tensões térmicas e assim a tendência de ocorrer falha por fadiga térmica.

A expansão térmica nas ligas de níquel é menor do que nas ligas ferrosas austeníticas e isso é importante para várias aplicações, especialmente em turbinas de jatos, já que esses componentes são projetados com estreitas tolerâncias dimensionais para

operar bem em serviço. Além disso, um baixo coeficiente de expansão térmica contribui para minimizar as tensões térmicas, minimizando assim a ocorrência de empenamento e fadiga térmica (ASM, 1993a). Entretanto, para aplicações industriais na forma de revestimento sobre aços, esta condição é crítica, porque pode causar um gradiente de expansão térmica, gerando elevados níveis de tensões, podendo ocasionar problemas de fadiga térmica. Algumas propriedades do níquel e do ferro são listadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Propriedades físicas e mecânicas do Níquel e do Ferro (ASM, 1990).

Propriedade	Níquel	Ferro
Densidade (g/cm ³)	8,89	7,87
Ponto de fusão (°C)	1.453	1.535
Coef. de expansão térmica (m/(m·°C))	$13,3 \times 10^{-6}$	$11,8 \times 10^{-6}$
Condutividade térmica (25°C) (W/m·K)	92	80
Resistividade elétrica (Ωm)	$9,7 \times 10^{-8}$	$7,0 \times 10^{-8}$
Módulo de elasticidade (kPa)	204×10^6	211×10^6
Limite de resistência (MPa)	462	
Limite de escoamento, 0,2% (MPa)	148	
Alongamento em 51 mm (%)	47	

Embora níquel e ferro apresentem características muito semelhantes, a estrutura cristalina das ligas de níquel é completamente diferente do ferro. Isto torna a metalurgia do níquel e de suas ligas diferente das ligas de ferro, possibilitando uma alta versatilidade na elaboração de ligas com composições químicas as mais variadas para garantir excelente resistência mecânica e elevada resistência ao desgaste, especialmente em condições de elevada temperatura, além de excelente resistência à corrosão em uma infinidade de meios agressivos (ASM, 1990; ASM, 1993a).

O uso inicial das ligas de níquel para aplicações críticas em sistemas que operam em alta temperatura, se deve especialmente à sua alta resistência à corrosão e oxidação, a qual é baseada na adição de cromo à liga, e a sua alta resistência mecânica à elevada temperatura, conferida pela presença de outros elementos químicos (BROOKS, 1984).

Estas ligas possuem uma matriz gama (γ) com estrutura cúbica de face centrada (CFC), e são classificadas em quatro grupos, com base no mecanismo de aumento de resistência (BROOKS, 1984; ASM, 1990; SIMS, 1987; STOLOFF, 1987):

- ✓ Ligas endurecidas por solução sólida.
- ✓ Ligas endurecidas por precipitação.
- ✓ Ligas endurecidas por dispersão de óxido.
- ✓ Ligas fundidas

O endurecimento por solução sólida pode ser aplicado em praticamente todas as ligas a base de níquel. O segundo grupo usa como mecanismo endurecedor a formação de precipitados, como fases intermetálicas tipo γ' , γ'' , Laves, além de boretos e carbonetos (ASM, 1990). O terceiro grupo obtém o aumento de resistência pela dispersão de partículas muito finas de óxido refratário ao longo da matriz. O último grupo é constituído por ligas que são destinadas a aplicações de fundição e podem ter sua resistência aumentada por solução sólida ou por precipitação.

2.3 Mecanismos de aumento de resistência das ligas de níquel

2.3.1 Solução sólida

O mecanismo de aumento de resistência por solução sólida está diretamente associado ao princípio da formação de uma solução sólida substitucional e envolve necessariamente a presença de átomos de soluto (em menor quantidade) e átomos de solvente, (em maior quantidade) que apresentem dentre outras características, uma boa compatibilidade entre raio atômico e estruturas eletrônicas, sendo ambos os componentes capazes de formar estruturas cristalinas próprias e com o mesmo número de coordenação (GRAF, 2004).

Estas características fazem com que ao adicionar soluto ao solvente, os átomos de soluto promovam uma substituição dos átomos do solvente dentro da estrutura cristalina do material. A quantidade de átomos de soluto que o solvente absorve varia de elemento para elemento. O limite de solubilidade corresponde à máxima quantidade de soluto que pode ser absorvida pelo solvente. Tomando como exemplo de solvente o níquel, tem-se que o limite de solubilidade do molibdênio no níquel é de 20%, já o do cromo varia entre 35 e 40%.

Em ligas de níquel comerciais, a modificação da composição química através da adição de diversos elementos químicos tem sido estudada ao longo dos anos (CARON & KHAN, 1999). Para aumentar a compreensão de como a adição de elementos de liga afetam este mecanismo de endurecimento, diversas ligas binárias de Ni têm sido produzidas e avaliadas, com o objetivo de obter informações do comportamento de cada elemento (ZACKAY & HAZLETT, 1953).

Algumas teorias têm sido propostas para tentar explicar o comportamento de materiais que têm sua resistência aumentada pela adição de átomos de soluto, as quais estão, em geral, associadas ao bloqueio de discordâncias. A teoria dos obstáculos discretos proposta por FLEISCHER (1963) atribui o aumento de resistência do material aos efeitos combinados das diferenças de tamanho e módulo de cisalhamento entre os átomos da matriz e do soluto. Átomos com tamanhos diferentes em relação à matriz causam um campo de deformação elástica localizado, o qual interage com o campo de deformação das discordâncias (Figura 2.1). Para compensar esta distorção da rede, os átomos de soluto encontram posições energeticamente mais favoráveis próximas às discordâncias, reduzindo a energia livre do sistema e causando o bloqueio ao movimento das mesmas (Figura 2.2). Assim, um incremento de tensão $\Delta\tau$ será necessário para iniciar o movimento das discordâncias a partir da posição onde encontra-se o átomo de soluto (HIRTH, 1996).

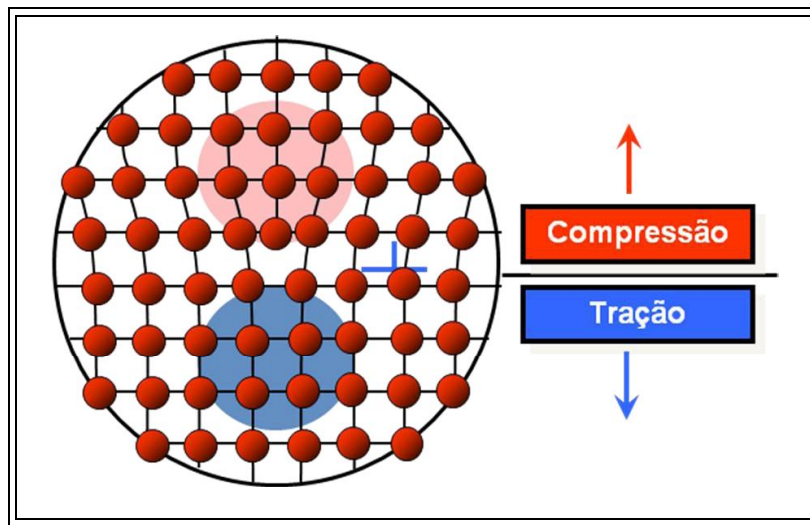


Figura 2.1. Campos de deformação devido a discordâncias.

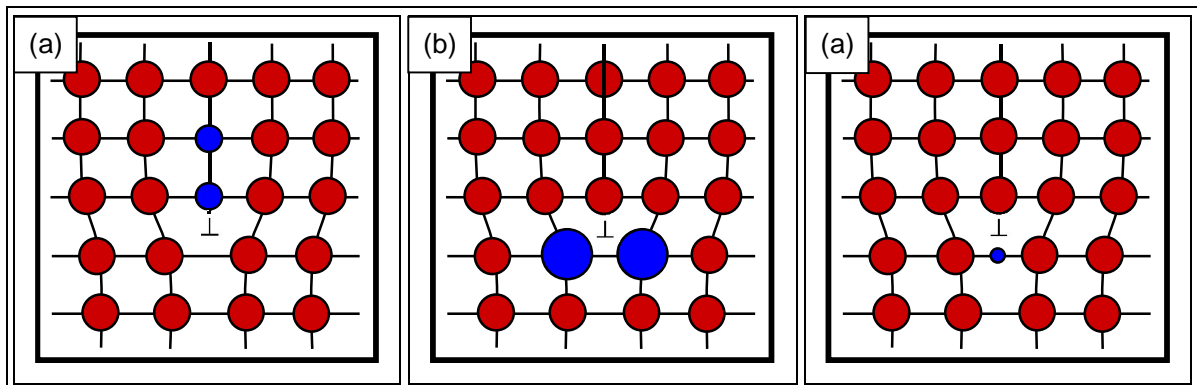


Figura 2.2. Redução da distorção da rede por: (a) Átomos de soluto substitucional menor que o do solvente. (b) Átomos de soluto substitucional maior que o do solvente. (c) átomos de soluto intersticiais.

Os principais elementos que atuam no aumento de resistência por solução sólida do níquel são o titânio, o tungstênio, o molibdênio, o cromo, o ferro, o cobre e o cobalto, sendo que os três primeiros apresentam maiores potenciais de aumento de resistência frente aos demais. PELLOUX & GRANT (1960) estudaram o efeito da quantidade de soluto em ligas binárias de níquel e verificaram que a mudança no limite de escoamento das ligas não é dependente somente da mudança no parâmetro de rede, mas também da posição do soluto na tabela periódica, que está relacionada com a valência do elemento.

2.3.2 Precipitação

O segundo mecanismo de aumento de resistência é o endurecimento por precipitação, no qual é necessária uma diminuição na solubilidade do soluto na rede cristalina com a diminuição da temperatura, em outras palavras, deve ser possível a formação de uma solução sólida supersaturada. Nestas condições, os átomos de soluto presentes na solução sólida supersaturada irão precipitar com queda da temperatura, dando origem a uma nova fase. Assim, o mecanismo de aumento de resistência neste caso é atribuído ao bloqueio do movimento de discordâncias pelas fases precipitadas na matriz γ . Dentre as principais fases precipitadas intencionalmente para atuar neste mecanismo destacam-se as fases γ' e γ'' .

A Figura 2.3 apresenta uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de uma liga endurecida por precipitação na qual é possível ver inúmeras discordâncias alojadas ao redor dos precipitados de fase γ' . O desenho esquemático ao lado indica como ocorre o bloqueio das discordâncias. SAFARI & NATEGH (2009) citam que as discordâncias nestas ligas encontram-se espalhadas na matriz nos corredores formados entre as partículas de precipitados.

O tamanho das partículas varia em função da temperatura e do tempo de envelhecimento para precipitação da fase γ' . XIA *et al* (2007) estudaram o efeito do envelhecimento sobre a resistência à ruptura de uma liga de níquel endurecida por precipitação e verificaram uma queda na resistência com o envelhecimento, a qual foi atribuída ao crescimento da fase γ' e a redução da fração volumétrica da fase γ' com o aumento do tempo de exposição. Em muitos casos, podem ser realizados múltiplos tratamentos térmicos com o objetivo de precipitar fases γ' com diferentes formas e tamanhos, como mostrado na Figura 2.4.

A morfologia dos precipitados pode variar entre cúbica, esférica ou placas (Figura 2.4). Os fatores que governam a morfologia dos precipitados são a energia de superfície da interface γ/γ' e a deformação elástica da rede cristalina causada pela diferença de parâmetro de rede entre γ e γ' . Outros fatores relacionados ao processamento da liga podem ter efeito

sobre a forma na qual o precipitado irá formar. A energia elástica, a fração volumétrica dos precipitados, anisotropia, deformação plástica, tensões aplicadas e orientação cristalográfica são fatores que podem atuar para a mudança de forma do precipitado (BALDAN, 2002).

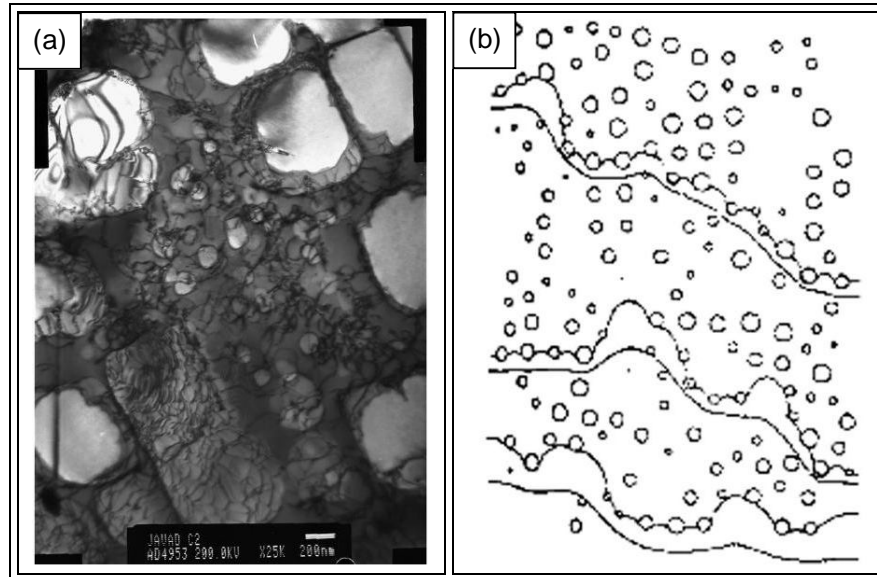


Figura 2.3. (a) Micrografia obtida por MET de uma liga de níquel endurecida por precipitação. (b) Modelo do bloqueio das discordâncias (SAFARI & NATEGH, 2009).

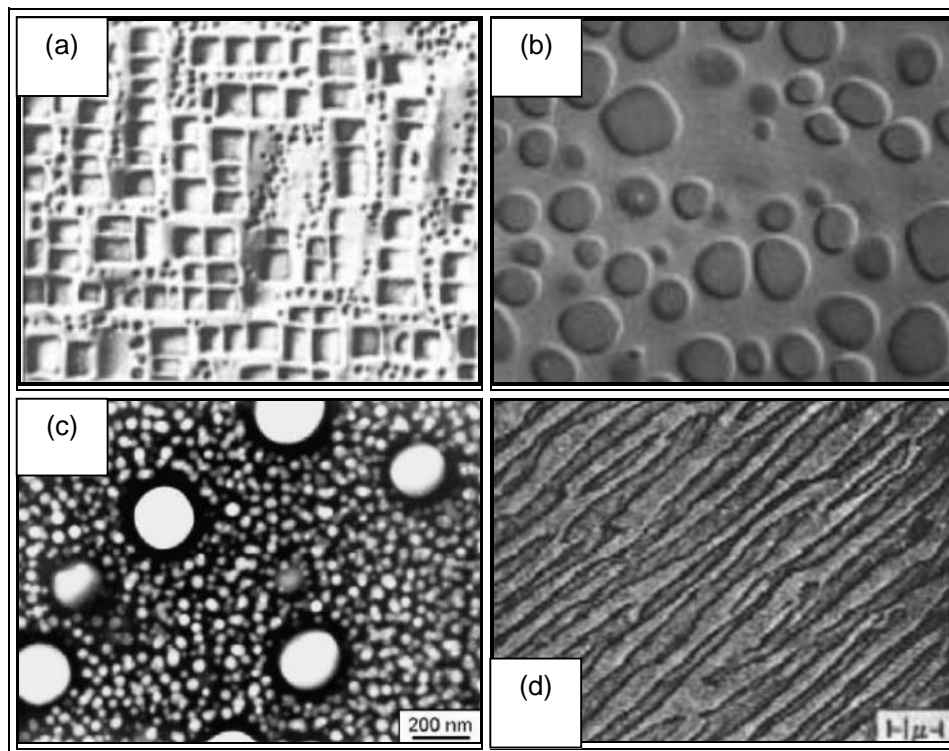


Figura 2.4. Precipitados de fase γ' em matriz γ . (a) Morfologia cúbica; (b) Morfologia globular; (c) Morfologia globular em dois níveis (PENKALLA *et al.*, 2003); (d) Morfologia alongada (ROSS & SIMS, 1987).

BROOKS (1984) cita que se a deformação da rede é pequena, a forma do precipitado que minimiza tanto a energia de superfície quanto a energia de deformação por volume de precipitado é a morfologia esférica. Entretanto, caso a deformação da estrutura cristalina seja alta, a morfologia que será formada é cúbica. A Figura 2.5 ilustra a deformação da rede cristalina pela presença de um precipitado coerente de fase γ' . Observa-se que a rede cristalina sofre deformação caso o parâmetro de rede da fase γ' seja maior ou menor ao da matriz γ .

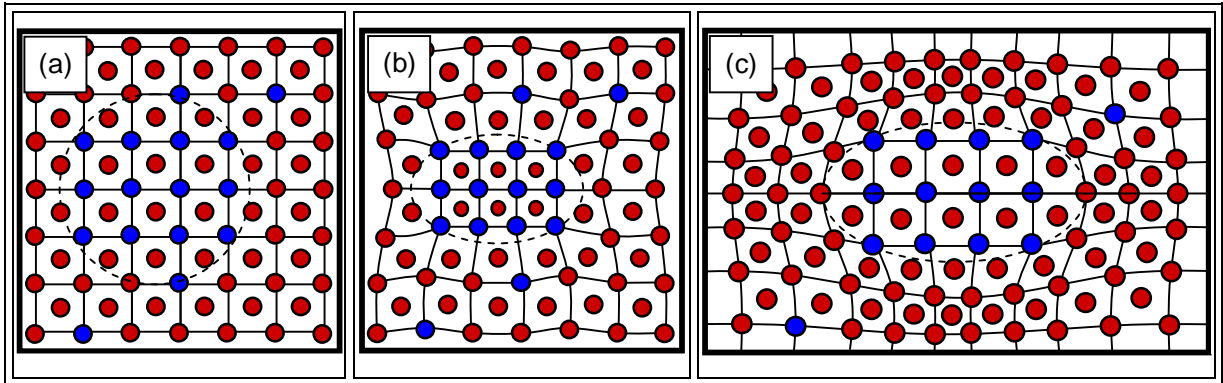


Figura 2.5. Desenho esquemático da deformação da rede cristalina na matriz γ devido a diferença de parâmetro de rede entre matriz e precipitado (Baseado em BROOKS 1984). (a) Parâmetro de rede das fases γ e γ' iguais. (b) Parâmetro de rede da fase γ' menor que da matriz γ . (c) Parâmetro de rede da fase γ' maior que da matriz γ .

2.3.3 Dispersão de óxidos

O mecanismo de aumento de resistência devido a dispersão de óxido é semelhante ao observado para a precipitação de fase γ' . Na verdade, estas ligas na sua grande maioria apresentam uma microestrutura formada por uma matriz γ com precipitados de fase γ' combinada com partículas muito finas de óxido dispersas tanto na matriz γ quanto na fase γ' (BHADESHIA, 1997; MINO & ASAKAWA, 1987). Esta dispersão causa uma melhoria nas propriedades de resistência à fluência em altas temperaturas. Em geral são utilizados como agentes “endurecedores” partículas de óxido de yttrium (Y_2O_3) e óxido de titânio (Ti_2O_3).

2.4 Efeito dos elementos de liga

O níquel puro apresenta elevada solubilidade de elementos de liga, devido à estrutura cúbica de face centrada (CFC), isso faz com que vários elementos de liga possam

ser adicionados ao metal puro, variando seu comportamento quanto a propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, de acordo com o quantidade de cada elemento de liga acrescentado. Os principais elementos de liga comumente adicionados e seus respectivos efeitos são:

- ✓ Alumínio (Al) – Este elemento auxilia na resistência a corrosão da liga através da formação de óxidos de Al_2O_3 na superfície, bem como, aumenta a resistência mecânica das ligas por participar da precipitação da fase γ' .
- ✓ Carbono (C) – Este elemento intersticial é encontrado em quantidades mínimas e sua principal atuação nas características metalúrgicas das ligas é através da precipitação de carbonetos, devido a reação com outros elementos de liga presentes. Estes carbonetos podem ter efeito benéfico ou não, de acordo com o tipo e a morfologia dos mesmos. Quando precipitados nos contornos de grão, podem ocasionar o intertravamento dos contornos de grão, limitando o seu deslizamento e conduzindo a um aumento de resistência. Contudo, seus teores na liga devem ser mantidos baixos para evitar a formação de filmes, os quais são prejudiciais à resistência em temperaturas elevadas. (ASM 1993a; TANCRET, 2003).
- ✓ Cromo (Cr) – Promove a formação da camada passivadora, constituída por uma película de óxido de cromo (Cr_2O_3) fortemente aderida à superfície. Aumenta a resistência à corrosão em ambientes contendo ácido nítrico (HNO_3) e ácido crômico (H_2CrO_4). Em teores superiores a 20%, contribuem efetivamente para o aumento da resistência à corrosão em altas temperaturas, bem como, aumenta a resistência à corrosão por vapores sulfurosos a altas temperaturas. Atua na melhoria das propriedades mecânicas da liga através do mecanismo de endurecimento por solução sólida. Em termos microestruturais, participa da formação de carbonetos de cromo (ASM 1993b; TANCRET, 2003).
- ✓ Ferro (Fe) – Atua diretamente no mecanismo de resistência por solução sólida. Aumenta a solubilidade do carbono no níquel, melhorando assim a resistência a altas temperaturas. Pode ser adicionado também na forma ferro-cromo para redução de custos, por ser uma fonte mais acessível de cromo. Em algumas aplicações o ferro deve ser limitado para não comprometer a resistência à corrosão da liga (ISO 10423; TANCRET, 2003).
- ✓ Manganês (Mn) – Possui afinidade com o enxofre, sendo um importante controlador dos efeitos nocivos da segregação de compostos sulfurados (RAMIREZ, 2004a).
- ✓ Molibdênio (Mo) – Participa fortemente do aumento da resistência à corrosão em atmosferas ácidas não oxidantes, à corrosão localizada (pites e frestas) e a resistência à altas temperaturas. Participa da formação de carbonetos e é um forte formador de

- fases topologicamente compactas (TCP), as quais são nocivas às propriedades de resistência mecânica e resistência à corrosão (ASM 1993b, ASM 1993c).
- ✓ Nióbio (Nb) – Participa ativamente da segregação no líquido durante as reações finais de solidificação. Participa do aumento de resistência mecânica por solução sólida e por precipitação, através da formação da fase γ' . Promove a formação de alguns tipos de carbonetos, como o MC (NbC) e é um forte formador de fase Laves, que está associada à trincas de solidificação (DUPONT, 2003; RAMIREZ, 2004 b; AWS, 1991)
 - ✓ Silício (Si) – Apresenta-se em quantidades muito pequenas (em geral, em teores inferiores a 0,4% para evitar problemas de soldabilidade) sendo considerado na maioria das vezes como apenas um subproduto de alguma reação de desoxidação. Quando adicionado intencionalmente em pequenas quantidades, promove um aumento na resistência à corrosão a altas temperaturas. Destaca-se ainda que em ligas que contém Fe, Co, Mo, W, as quantidades adicionadas devem ser mínimas e rigorosamente controladas para evitar a formação de fases intermetálicas e carbonetos indesejados (ASM 1993c; TANCRET, 2003).
 - ✓ Titânio (Ti) – Efeito similar ao alumínio na formação de precipitados, quando estes dois elementos estão presentes é necessário um ajuste em suas composições para ajustar a distorção na interface γ/γ' (TANCRET, 2003). Também está presente nos metais de adição para se combinar com nitrogênio e evitar formação de porosidade melhorando a tenacidade (AWS, 1991).
 - ✓ Tungstênio (W) – Apresenta um comportamento similar ao Molibdênio no aumento da resistência a atmosferas ácidas não oxidantes e à corrosão localizada. Também atua fortemente no mecanismo de aumento de resistência por solução sólida tanto na matriz γ , quanto nos precipitados de γ' . Juntamente com o Mo, promove a formação de fases TCP. Devido ao fato de apresentar uma densidade atômica quase duas vezes maior que a do Molibdênio e ser um dos elementos mais raros na natureza, não é utilizado em grandes quantidades (ASM 1993b, TANCRET, 2003).

2.5 Características microestruturais

Devido à elevada adição de elementos químicos, as ligas de níquel podem apresentar inúmeras possibilidades de microestruturas, desde uma microestrutura simples formada completamente por fase γ , até microestruturas complexas formadas por inúmeras fases precipitadas. As principais fases precipitadas intencionalmente para aumentar a resistência mecânica são as fases γ' e γ'' . Além destas, outras fases secundárias cuja formação, em geral, não é desejada podem surgir nas ligas de níquel, quer por decomposição das fases γ' e γ'' , quer por variações localizadas de composição química

(segregação). As principais fases secundárias formadas em ligas de níquel são as fases δ , η , fases TCP (topologically closed-packed) - σ , μ , P, Laves – carbonetos, nitretos e boretos. A seguir é apresentada uma breve revisão sobre as principais fases presentes nas ligas de níquel endurecidas por solução sólida da classe Ni-Cr-Mo.

2.5.1 Matriz γ

As ligas de níquel são constituídas por uma matriz γ contínua e homogênea de estrutura CFC a base de níquel, estando presente em todas as ligas. É uma fase não magnética capaz de solubilizar grande quantidade de elementos de liga como Ferro, Cromo, Molibdênio, Tungstênio e Cobalto em solução sólida. Contudo, quando o limite de solubilidade de algum elemento é ultrapassado, pode ocorrer a precipitação de outras fases, como será apresentado a seguir.

2.5.2 Fases Topologicamente compactas

Uma classe de fases cuja presença em ligas de níquel e cobalto são extremamente indesejáveis são as chamadas fases topologicamente compactas ou fases TCP (*Topologically Close-Packed*). As estruturas cristalográficas destas fases são constituídas por camadas compactas de átomos. (ROSS & SIMS, 1987). Elas frequentemente obedecem uma específica relação de orientação matriz/precipitado, com o plano topologicamente compacto alinhado com o plano octaédrico da matriz γ . (DURRAND-CHARRE, 1997).

O fator determinante para a formação das fases TCP é a composição química da liga. Estas fases são geralmente formadas por elementos como Ni, Cr, Co, Mo, W e Re. Elementos refratários como o Mo, W e Nb, os quais são adicionados para aumentar a resistência à fluência, podem promover a formação de fases TCP (CHEN *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 1998; RAE *et al.*, 2005). Em geral, Cr, Ni e Fe são favoráveis a formação da fase σ (ACHARYA & FUCHS, 2004; RAE & REED, 2001), já W, Mo e Co são promotores da fase μ (SIMONETTI & CARON, 1998).

Muitas destas fases TCP relatadas na literatura são observadas após longos períodos de exposição/operação à alta temperatura, o qual possibilita a difusão de alguns elementos para a promoção da precipitação (POLLOCK & MURPHY, 1996). Contudo, estas fases também podem ocorrer devido a segregação de elementos durante a solidificação fora do equilíbrio, tornando possível a precipitação tanto no núcleo da dendrita quanto nas regiões interdendríticas (NYSTROM *et al.*, 1997).

As fases TCP são comumente classificadas em três famílias (DURRAND-CHARRE, 1997). A primeira família corresponde às fases do tipo σ , cuja composição pode ser das mais variadas (FeCr, FeCrMo, FeCrNiMo). A segunda família é a das fases Laves (com

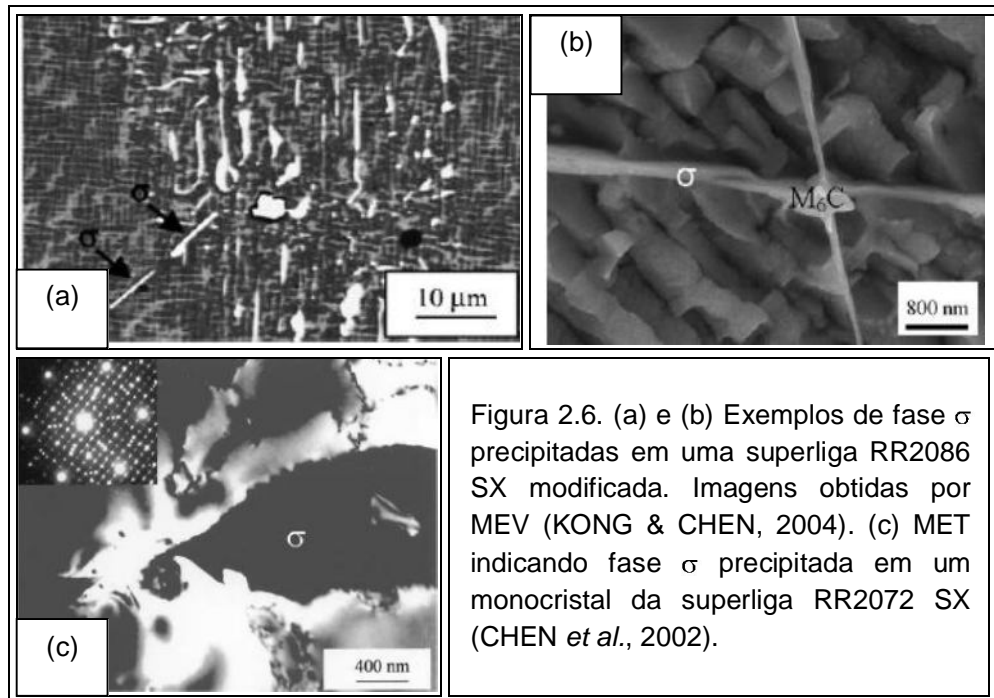
fórmula geral do tipo AB_2 , no qual A é um elemento pesado) e fases μ (Co_7Mo_6 , Co_7W_6 , $(FeCo)_7(MoW)_6$). A terceira família é formada por outras fases tais como P ($Mo_{42}Cr_{18}Ni_{40}$) e R ($Mo_{31}Cr_{18}Co_{50}$) (DURRAND-CHARRE, 1997). A seguir serão detalhadas algumas destas fases.

2.5.2.1 Fase σ

A fase σ é um composto intermetálico que pode ocorrer em 43 sistemas binários diferentes entre metais de transição, sendo denominados de elementos A e B. O elemento A normalmente é um átomo pobre em elétrons na camada d, grande raio atômico e preferência por sítios com grande número de coordenação. O elemento B por sua vez é rico em elétrons na camada d, menor raio atômico e preferência por sítios com menor número de coordenação. (JOUBERT, 2008). Em geral, possui estrutura cristalina tetragonal e sua composição química pode ser não só do tipo AB, mas bem mais complexa, formando intermetálicos do tipo FeCr, FeCrMo, FeCrMoNi, CrNiMo, CoCrNi, CoCrMo, entre outras (ASM, 1993a; BROOKS, 1984).

A alta dureza e a natureza frágil da fase σ associada a sua tendência em precipitar na forma de longas placas ou com morfologia agulhada sob planos de hábitos bem definidos, propiciam uma condição extremamente favorável à iniciação e propagação de trincas (DURRAND-CHARRE, 1997). Ao se formar, esta fase retira elementos que participam do mecanismo de aumento de resistência mecânica da matriz, causando uma queda na resistência mecânica, refletindo especialmente no limite de ruptura à fluência. Devido as suas características deletérias, prejudicando significativamente as propriedades mecânicas das ligas de Ni, Co e Fe, a fase σ torna-se especialmente nociva para muitas aplicações tecnológicas (CUI *et al.*, 2005; HELM & RODER, 2000). Diversos exemplos de fase σ são apresentados na Figura 2.6.

Embora a composição das ligas sejam elaboradas para minimizar a formação das fases TCP, a exemplo da fase σ , a segregação de elementos químicos durante a solidificação pode resultar em condições favoráveis a formação destas fases. (KONG & CHEN, 2004) verificaram que a segregação de elementos Re, W, Cr e Co resultaram na formação das fases TCP, especialmente a fase σ . Eles também comentam que a fase σ pode se formar ao redor de carbonetos do tipo MC e que a formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ pode suprimir a formação da fase σ .



2.5.2.2 Fase μ

A fase μ é um composto intermetálico com estrutura cristalina romboédrica, e fórmula química do tipo Co_7W_6 , $(\text{FeCo})_7(\text{MoW})_6$, $(\text{Co,Fe,Ni})_7(\text{Mo,W,Cr})_6$, que está presente em diversas ligas comerciais de Fe, Ni e Co, sendo especialmente constituída por elementos refratários como Nb, Ta, Mo e W (ASM, 1993b; DURRAND-CHARRE, 1997). Uma importante observação quanto às fases μ e σ , é que estas podem ser constituídas por praticamente os mesmos elementos (Fe, Cr, Ni, Mo e W). Contudo, elas diferem em composição química com relação aos elementos do grupo VI. A fase σ possui maior teor de Cr enquanto que a fase μ apresenta um percentual maior de Mo e W (PIGROVA, 2005).

Esta fase possui efeito danoso sobre as propriedades mecânicas das ligas de níquel associado a pelo menos dois fatores. Assim como reportado para a fase σ , a fase μ causa uma intensa diminuição localizada de elementos que participam do aumento de resistência por solução sólida da matriz γ , tais como W, Nb e Mo, reduzindo assim a resistência mecânica da liga (YANG *et al.*, 2006; JOUBERT & DUPIN, 2004). Ligas que possuem elevados percentuais de Mo e W para aumentar a resistência à fluência são altamente susceptíveis à formação de fase μ (SIMONETTI & CARON, 1998). O segundo fator é quanto à sua morfologia, a qual pode ocorrer tanto na forma de nódulos ou glóbulos quanto na forma de agulhas ou plaquetas (Figura 2.7) de Widmanstätten (SIMONETTI *et al.*, 1994),

tornando-a um excelente concentrador de tensão, e a partir da qual podem facilmente ser nucleadas e propagadas trincas (JOUBERT & DUPIN, 2004).

Outra observação sobre a fase μ é quanto a sua nucleação a partir de fase σ metaestável. Nestes casos, a fase σ nucleia rapidamente, porém com alta instabilidade, dando condições favoráveis para a formação da fase μ sobre a fase σ , e conduzindo a uma estrutura com fraca relação de orientação matriz/fase μ e, conseqüentemente, a uma alta energia de superfície (RAE *et al.*, 2005; RAE *et al.*, 2000).

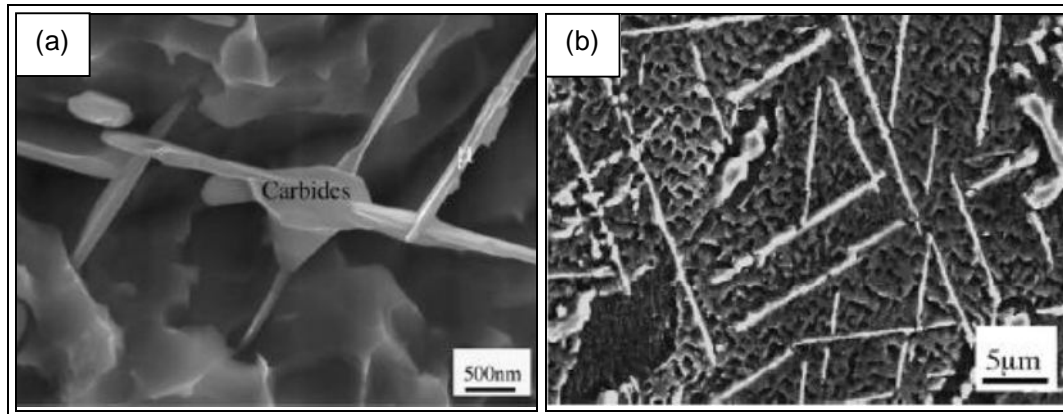


Figura 2.7. Morfologia agulhada da fase μ precipitada em ligas de níquel com adição de W. (a) (YANG *et al.*, 2006); (b) (YANG *et al.*, 2007).

Embora tenha efeito deletério sobre as propriedades mecânicas das ligas de níquel, alguns trabalhos têm apontado que pequenas frações volumétricas de fase μ podem ser aceitas sem qualquer comprometimento sobre as propriedades de resistência à tração, impacto e fadiga de alto ciclo (SIMONETTI *et al.*, 1993). SIMONETTI & CARON (1998) estudaram o comportamento mecânico de monocristais de liga de níquel com diversos graus de precipitação de fase μ rica em W e verificaram que pequenas frações volumétricas (< 0,15% vol.) não apresentam qualquer efeito sobre a ductilidade e resistência ao impacto, mesmo quando precipitadas com morfologia agulhada (YANG *et al.*, 2007). Verificaram ainda que quando presente em grande quantidade (> 1,0% vol.) os precipitados apresentaram-se menores e com morfologia globular. Nestas condições houve uma redução da ductilidade e resistência ao impacto, porém, o crescimento das partículas de fase γ' contrabalançaram este efeito. Quanto ao limite de ruptura à fluência, este somente foi afetado quando o percentual de fase μ foi superior a 0,85%. Segundo os autores, a fase μ nestas circunstâncias ocasiona um distúrbio na regularidade existente entre a matriz γ e os precipitados de fase γ' .

2.5.2.3 Fase P

Outra fase TCP encontrada em ligas Ni-Cr-Mo comerciais é a fase P (Figura 2.8). Esta fase possui fórmula geral do tipo $\text{Cr}_9\text{Mo}_{21}\text{Ni}_{20}$ e estrutura cristalina ortorrômbica, sendo considerada uma variação da fase σ (DURRAND-CHARRE, 1997). KONG & CHEN (2004) encontraram ambas, fase P e fase σ precipitadas com composição química muito semelhante, as quais apresentavam elevados teores de W, Co, Mo, Cr e Ni. Esta fase tem sido observada após a solidificação em ligas endurecidas por solução sólida com alto teor de Mo, como no caso do Hastelloy C-276 (AKHTER *et al.*, 2001; CIESLAK *et al.*, 1986; RAGHAVAN *et al.*, 1982).

A morfologia desta fase pode variar desde partículas agulhadas (Widmanstätten), estruturas na forma de blocos, e até formas mais complexas com morfologia celular. A presença de fases P ricas em Re com morfologia celular tem sido observadas em monocristais de ligas de níquel, geralmente em regiões segregadas durante a solidificação que apresentam altos teores de W e Re (POLLOCK, 1995). Estas colônias podem ocasionar uma significativa redução na resistência à fluência (WALSTON *et al.*, 1996).

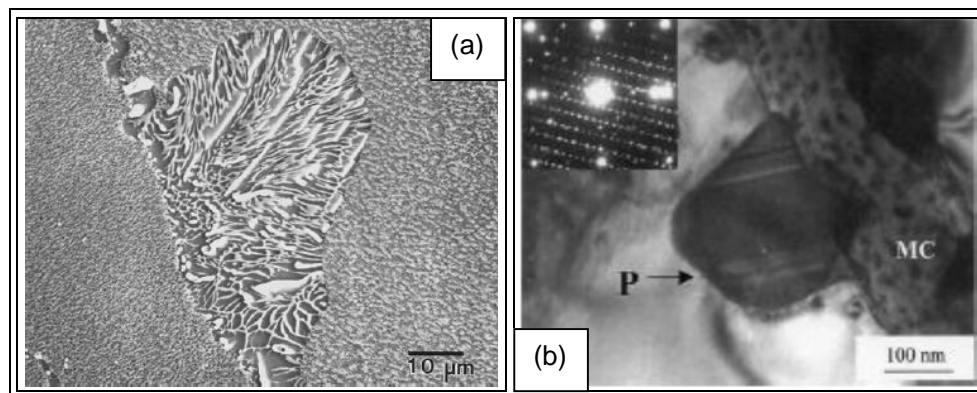


Figura 2.8. (a) Colônia celular de fase P ao longo de contorno de grão. (NYSTROM *et al.*, 1997). (b) Fase P precipitada sobre carboneto MC (CHEN *et al.*, 2002).

NYSTRON *et al.* (1997) estudaram a formação de estruturas celulares de fase P, a qual é mostrada na Figura 2.8a. Nesta imagem é possível identificar a morfologia celular a qual é constituída por uma matriz γ' (cinza escuro), lamelas de γ (cinza claro), e lamelas de fase P (branca). Os autores citam que as fases P precipitam ao longo de contornos de grão de baixo e alto ângulo. A nucleação da fase P também tem sido observada sobre carbonetos do tipo MC, conforme mostrado na Figura 2.8b, mas os relatos são de que esta condição é menos provável e não deve refletir em mudanças nas propriedades mecânicas (CHEN *et al.*, 2002).

2.5.2.4 Fase Laves

As fases Laves são compostos intermetálicos da classe das fases Frank-Kasper (fases TCP) com fórmula geral AB_2 , no qual o átomo A possui maior raio atômico que o átomo B (STEIN *et al.*, 2004). Estas fases foram inicialmente observadas no início da década de 1920, sendo reportadas nos trabalhos de F. Laves (LAVES & WITTE, 1935; LAVES & WITTE, 1936) as primeiras informações relevantes sobre as características e propriedades destes compostos. Devido a este fato o termo fase de Laves foi introduzido à esta classe de compostos intermetálicos, o qual tem sido comumente usado nos dias atuais (STEIN *et al.*, 2004).

A estrutura cristalina das fases Laves podem variar entre cúbica (C15), hexagonal (C14), e dihexagonal (C36), conforme apresentado na Figura 2.9. As principais fases Laves observadas em ligas de Ni, Fe e Co são $NbFe_2$, $TiFe_2$, $MoFe_2$, $TiCo_2$, ou mais complexas como $(Nb, Mo, W)(Ni, Cr, Fe)_2$. Estas fases apresentam boa resistência mecânica à temperaturas elevadas, porém tornam-se extremamente frágeis em temperatura ambiente.

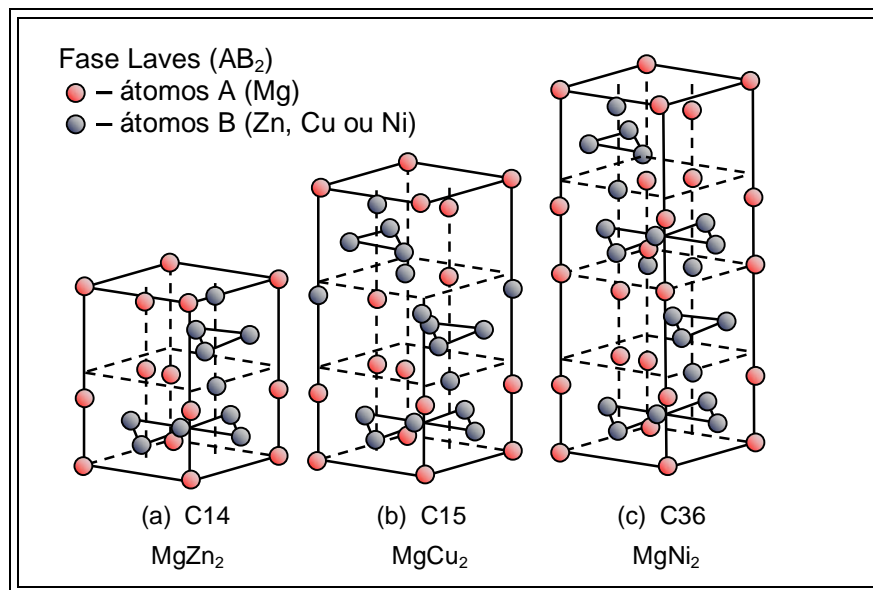


Figura 2.9. Principais estruturas cristalinas para a fase Laves. (a) cúbica (C15); (b) hexagonal (C14); (c) dihexagonal (C36) ().

Embora tenham melhores propriedades mecânicas em temperaturas mais altas, as fases Laves possuem ponto de fusão menor do que o de algumas ligas de níquel nas quais sua presença tem sido reportadas. Este fator as tornam críticas para a formação de trincas de solidificação e liquação (LUKIN *et al.*, 2001).

DUPONT (1999) estudou a formação de fase Laves durante a solidificação de aços inoxidáveis estabilizados ao Nb e concluiu que quando a liga possui alta razão C/Nb, ocorre uma intensa segregação de C para o líquido interdendrítico, resultando numa reação final de solidificação que termina com a formação de NbC, que possui ponto de fusão mais alto que a fase Laves e, portanto, torna a liga menos susceptível ao fenômeno de trinca à quente. A Figura 2.10 apresenta os dois microconstituintes coexistindo em uma liga à base de níquel.

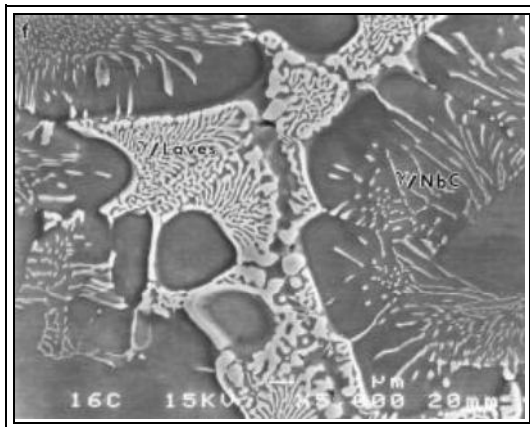


Figura 2.10. Microestrutura eutética constituída por matriz γ /fase Laves e matriz γ /NbC.
(DUPONT *et al.*, 1998a)

2.5.3 Carbonetos, nitretos e boretos

Os carbonetos constituem uma classe de precipitados que são encontrados em ligas de níquel e cujo papel sobre as propriedades das ligas é bastante complexo. Dentre os diversos tipos de carbonetos frequentemente encontrados em ligas de níquel, destacam-se os MC, M_6C , M_7C_3 e $M_{23}C_6$, no qual M é um ou mais elementos metálicos formadores de carbonetos. As ligas de Ni, em geral, apresentam teores de carbono que variam de 0,02 a 0,2%. Mesmo em pequenas quantidades, o carbono combinará durante a solidificação com determinados elementos como Titânio, Tântalo e Nióbio, formando carbonetos do tipo MC. Este carboneto possui estrutura cristalina cúbica (CFC), sua morfologia pode variar entre globular e placas irregulares, geralmente isoladas, e possuem relação de orientação do tipo cubo-cubo com a matriz γ . Estes carbonetos constituem a principal fonte de carbono na microestrutura das ligas e quando submetido a tratamentos térmicos ou quando expostos a longos ciclos de trabalho, os carbonetos MC tendem a se decompor, formando outros carbonetos, como $M_{23}C_6$ e/ou M_6C (Figura 2.11a).

A decomposição de carbonetos primários pode dar origem não só a outros tipos de carbonetos, mas também a fases secundárias. A reação de decomposição de carbonetos

primários do tipo MC em ligas endurecidas por precipitação envolve a promoção de carbonetos $M_{23}C_6$ e fase γ' (SIMS *et al.*, 1987; DURRAND-CHARRE, 1997; TAWANCY *et al.*, 1994). Tal afirmação é baseada na observação de ambos, carbonetos $M_{23}C_6$ e fase γ' na redondeza de carbonetos MC degenerados, como está apresentado na Figura 2.11a. Assim a decomposição segue a formulação abaixo:



LVOV e colaboradores (2004) estudaram a decomposição de carbonetos primários em superligas de níquel e concluíram que a decomposição dos carbonetos MC ocorre pela difusão de carbono do carboneto para a matriz γ , resultando na formação de carbonetos $M_{23}C_6$ ricos em Cr. Os carbonetos primários e secundários não exibem nenhuma relação de orientação, mostrando que o processo de nucleação destes carbonetos é independente. Entretanto, em relação à matriz γ , os carbonetos $M_{23}C_6$ apresentam uma relação de orientação cubo-cubo, $\{100\}_{M_{23}C_6} \parallel \{100\}_{\gamma}$, $\langle 100 \rangle_{M_{23}C_6} \parallel \langle 100 \rangle_{\gamma}$. Os autores também destacam outra importante observação, que foi a formação de uma fase rica em Ni juntamente com os carbonetos $M_{23}C_6$, cuja identificação revelou ser fase η (Ni_3Ti) (Figura 2.11b). Tais observações resultaram na proposição de uma nova formulação para o processo de decomposição dos carbonetos MC, conforme mostrado abaixo:

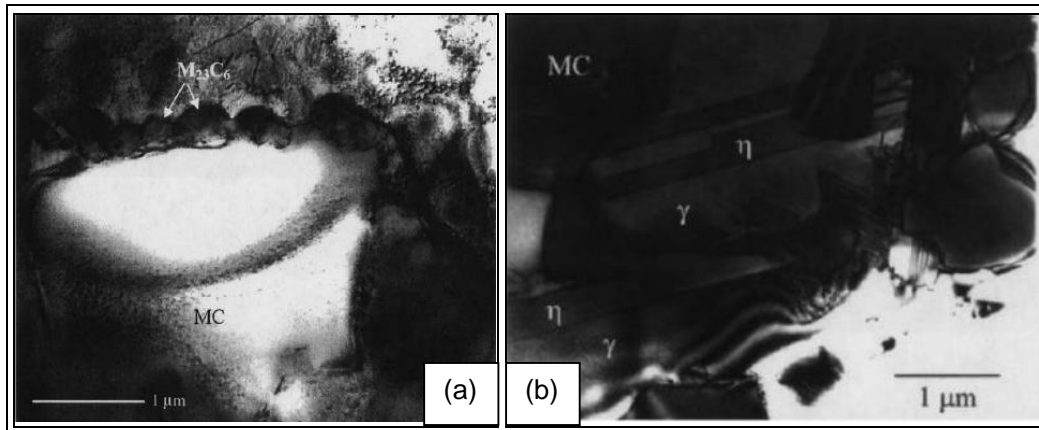
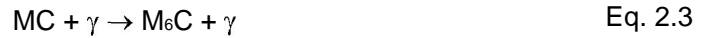


Figura 2.11. (a) Carbonetos $M_{23}C_6$ precipitados na interface MC/ γ . (b) Precipitação de fase η pela decomposição de carbonetos MC (LVOV *et al.*, 2004).

Os carbonetos do tipo M_6C possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e os seus principais formadores são o W e Mo, mas o Cr, Nb, Ta e Co também

apresentam alguma solubilidade. Em geral, são encontrados aleatoriamente distribuídos na microestrutura (ASM, 1993a). Este carboneto também é oriundo da decomposição de carbonetos MC, segundo a equação:



Os carbonetos M_7C_3 possuem estrutura cristalina hexagonal, em geral são ricos em Cr, e apresentam-se na forma de grandes placas com aspecto irregular (Figura 2.12). É encontrado em ligas com baixo teor de Cr sua presença tem sido reportada em ligas de Ni endurecidas por solução sólida (ASM, 1993a; AGUILAR *et al.*, 2007). É um carboneto metaestável, os quais se decompõem em carbonetos $M_{23}C_6$ após envelhecimento, segundo a reação:



Carbonetos do tipo Cr_7C_3 podem atuar de forma benéfica em alguns tipos de falhas encontradas em ligas de Ni (WAS & LIAN, 1998). Um exemplo é o aumento de resistência à corrosão sob-tensão intergranular em ligas Inconel 600 devido à precipitação de uma rede descontínua de carbonetos Cr_7C_3 juntamente com alguns carbonetos $Cr_{23}C_6$ (AGUILAR *et al.*, 2007). Isto se deve ao menor empobrecimento de cromo da região da matriz adjacente aos contornos de grão nos quais houve a precipitação de carbonetos Cr_7C_3 ao invés de $Cr_{23}C_6$ (YOUNES *et al.*, 1997). Carbonetos do tipo $Cr_{23}C_6$, ao contrário, causam uma intensa perda de Cr da matriz, o qual torna esta região menos resistente, e mais favorável à propagação de trincas (SAHLAOU *et al.*, 2004).

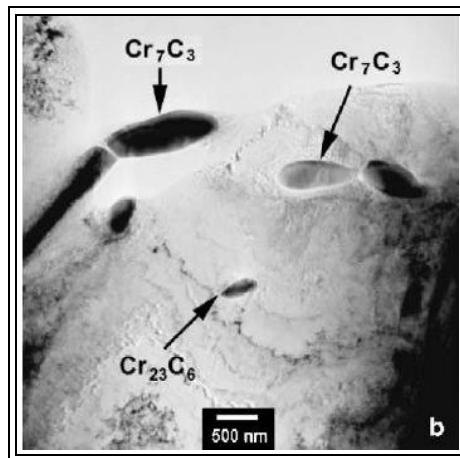


Figura 2.12. Carbonetos M_7C_3 precipitado descontinuamente nos contornos de grão (AGUILAR *et al.*, 2007).

Carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ têm estrutura cristalina CFC e o elemento M geralmente é o Cr, mas variantes com Fe, Mo, W podem ser também encontradas. São encontrados em abundância em ligas com teores de Cr moderados a altos. As principais fórmulas são $Cr_{23}C_6$ ou mais complexa como $Cr_{21}(MoW)_2C_6$ e $(CrFeMoW)_{23}C_6$. A morfologia dos precipitados pode apresentar-se de diversas formas, sendo as mais comuns: globular, placas/plaquetas, lamelar, celular e na forma de filmes. Este tipo de carboneto se forma tanto pela decomposição de carbonetos do tipo MC e M_7C_3 como através da difusão do carbono em solução sólida na matriz. São bastante encontrados em ligas de Ni, cujo efeito é intrinsecamente deletério por remover significativa quantidade de átomos de Cr da matriz γ , tornando a liga localmente susceptível à corrosão intergranular e corrosão sob-tensão (MATHEW *et al.*, 2008; AGUILAR *et al.*, 2007; SAHLAOU *et al.*, 2004; YIN & FAULKNER, 2007).

Carbonetos $M_{23}C_6$ têm efeito marcante sobre as propriedades das ligas de Ni. Sua marcante tendência de precipitar nos contornos de grão produz um efeito detrimental sobre a resistência à tração, ductilidade e vida em fluência (SIMS *et al.*, 1987; MATHEW *et al.*, 2004). Quando precipitado na forma celular, o $M_{23}C_6$ reduz a ductilidade da liga e mostra uma forte tendência a iniciar a falha prematura de componentes. Além disso, quando precipitado na forma de filme ao longo dos contornos de grão (Figura 2.13), os carbonetos $M_{23}C_6$ têm seu efeito potencializado, causando uma significativa queda na ductilidade da liga em alta temperatura e o risco de fratura torna-se elevado.

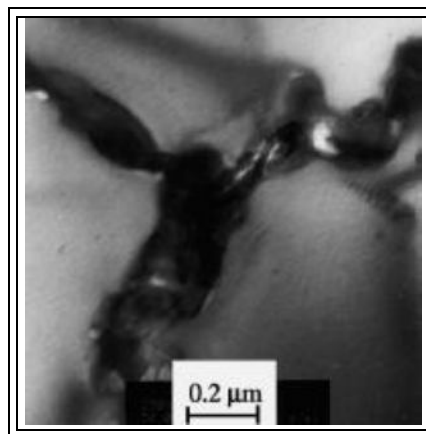


Figura 2.13. Carboneto $M_{23}C_6$ precipitado nos contornos de grão (SHANKAR *et al.*, 2001).

Verificou-se até o momento que na maioria dos casos a presença de carbonetos é prejudicial às ligas de Ni. Contudo, alguns trabalhos têm destacado situações particulares nas quais a formação de carbonetos pode atuar de forma benéfica. Um exemplo é quanto à supressão de fases TCPs. Embora seja ainda controverso o real papel da precipitação de

carbonetos sobre a formação de fases TCPs, acredita-se que os carbonetos ao se combinarem com elementos metálicos durante a solidificação, diminuem a segregação destes elementos e suprimem a formação de fases TCPs (TIN & POLLOCK, 2003; KONG & CHEN, 2004).

CHEN *et al.*, (2002) verificaram uma forte tendência de nucleação da fase σ próximo ou sobre partículas de carbonetos do tipo MC. Esta condição foi atribuída a uma curta faixa de segregação de elementos como Re, Cr, Mo, W e Co ao redor dos carbonetos, induzindo a formação localizada de fases σ . Este comportamento foi também observado para a fase P. YANG *et al.* (2007) estudaram a relação entre a precipitação de fases TCPs e carbonetos em ligas de Ni e verificaram que em baixas temperaturas (850 a 950°C), a fase σ precipita na região interdendrítica, mas em temperaturas maiores (1000°C) ocorre o desaparecimento da fase σ devido principalmente à formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e M_6C , os quais podem combinar em grande quantidade com elementos formadores de fases TCPs como o W, o Mo e o Cr.

Outro papel importante dos carbonetos em ligas de níquel que será comentado em detalhes mais a frente é quanto a sua atuação no aumento de resistência à um tipo de falha denominada fratura por queda de ductilidade (FQD) ou do inglês *ductility-dip cracking* (DDC). Embora seja ainda objeto de extensos estudos, tem sido destacado que a presença de carbonetos nos contornos de grão de solidificação evitam o seu escorregamento, ou inclusive aumentam a tortuosidade dos contornos, o que é imprescindível para garantir uma boa resistência à FQD (RAMIREZ & LIPPOLD, 2004a, 2004b).

Os nitretos estão presentes em virtude de elementos, principalmente o titânio, que reduzem a possibilidade de aparecimentos de poros durante a soldagem ou fundição da liga. Quanto ao boro, este geralmente não excede 50-500 ppm nas superligas. É um ingrediente essencial que vai para os contornos de grão e bloqueia o desprendimento entre os grãos durante a ruptura em fluência. Boretos são partículas refratárias duras que possuem forma variando de blocos à aparência de meia-lua (SIMS,1987).

2.6 Soldabilidade

A soldagem é sem dúvida, um dos principais processos de fabricação de componentes e estruturas, sendo de fundamental importância tecnológica para uma gama de setores industriais como aeroespacial, aeronáutico, automobilístico, nuclear, químico, petroquímico, de petróleo e gás, metal-mecânico, dentre outros. Tal entendimento, fez com que ao longo dos anos uma importante característica tenha sido introduzida junto as propriedades inerentes à avaliação de um material, a sua soldabilidade.

Podemos definir soldabilidade como a capacidade de um material ser unido sob determinadas condições de fabricação e/ou reparo, mantendo ou adquirindo propriedades que os tornem adequados para o serviço. Para avaliar a soldabilidade de uma liga diversas características processuais e metalúrgicas devem ser consideradas, incluindo dentre outras, a facilidade de execução do processo de união ou deposição, garantia de boas propriedades físicas e mecânicas, tendência à formação de trincas durante ou após a soldagem, bem como a sua durabilidade e resistência à corrosão em condições de serviço (LIPPOLD, 2004).

Em ligas de níquel, algumas de suas propriedades como resistência mecânica em temperaturas elevadas e resistência à corrosão podem sofrer alterações drásticas devido aos efeitos de solidificação e dos ciclos térmicos de soldagem, os quais podem causar além de mudanças microestruturais como precipitação de eutéticos com baixo ponto de fusão, fases TCPs e carbonetos, o surgimento de tensões residuais que somadas às tensões de serviço podem culminar com a ruptura/falha do componente ou estrutura. Estes fatores tornam imprescindível a compreensão dos principais problemas relacionados à soldagem das ligas de níquel. A seguir serão comentados alguns conceitos básicos de metalurgia da soldagem para fundamentar alguns dos principais problemas relacionados à soldagem de ligas de níquel.

2.6.1 Solidificação

O processo de solidificação do metal líquido na poça de fusão consiste de uma transformação de fase do estado líquido para o sólido, e é dependente de fatores cinéticos e termodinâmicos. A energia livre de Gibbs tem papel importante para a formação dos cristais a partir do líquido, visto que a fase de menor valor de energia em uma dada temperatura será a mais estável, e conseqüentemente, terá preferência para se formar. A Figura 2.14 apresenta o diagrama de energia livre x temperatura. Observa-se que na temperatura de fusão, há interceptação da linha de energia livre de Gibbs da fase líquida como a linha de energia livre de Gibbs da fase sólido. Nesta condição o material encontra-se em equilíbrio e necessita de uma força motriz para iniciar o processo de solidificação. Caso a temperatura seja diminuída para valores abaixo da temperatura de fusão, a energia livre do sólido será menor que a energia livre do líquido, tornando a fase sólida estável. O termo dado a esta redução de temperatura é superesfriamento térmico.

Quando um metal puro solidifica, a composição do sólido é igual a do líquido, e o avanço da interface sólido/líquido (S/L) ocorre de forma planar. Contudo, em se tratando de uma liga com composição nominal C_0 , o processo de solidificação é mais complexo, envolvendo uma série de fatores. Ao iniciar o processo de solidificação, os primeiros sólidos

a se formarem podem não acomodar tanto soluto quanto o líquido, rejeitando este excedente de soluto para o interior do líquido durante a solidificação, ou o contrario, o sólido pode acomodar mais soluto do que o líquido, absorvendo soluto a partir do líquido (KOU, 2003).

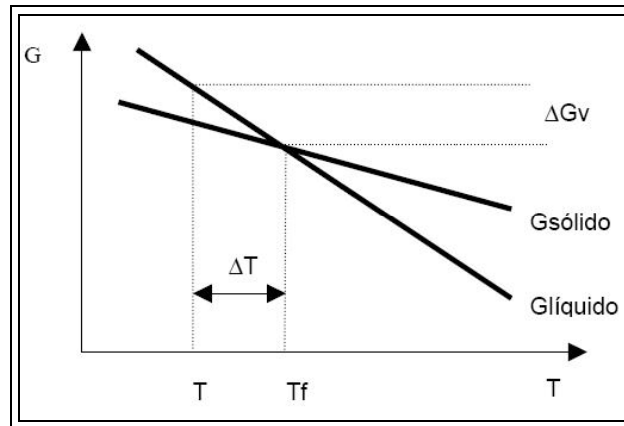


Figura 2.14. Diagrama energia livre X temperatura.

Quem governa este comportamento durante a solidificação é o fator de partição ou coeficiente de segregação no equilíbrio – k – definido como:

$$k = \frac{C_s}{C_L} \quad \text{Eq. 2.5}$$

Onde C_S e C_L são as composições do sólido e do líquido na interface S/L. O valor de k varia com a temperatura. Se o valor de $k < 1$, ambos C_S e C_L aumentam com diminuição de temperatura na interface S/L, e corresponde ao caso em que o sólido rejeita soluto para o líquido. Caso $k > 1$, C_S e C_L diminuem com a queda de temperatura na interface S/L, como consequência, o soluto é absorvido pelo sólido.

Em ligas, para que haja solidificação com interface S/L planar, é necessária uma completa difusão do soluto no sólido e no líquido (Solidificação no equilíbrio). A completa difusão do soluto no líquido é alcançada quando $D_L t \gg l^2$, onde t é o tempo, l é o comprimento inicial do líquido e D_L é o coeficiente de difusão do soluto no líquido. O crescimento planar somente será alcançado caso l seja muito pequeno, o processo de solidificação seja lento o suficiente para que soluto possa difundir através do líquido, ou quando o coeficiente de difusão seja extremamente alto. Tal processo é menos comum de ocorrer na prática, a não ser quando a liga é processada por solidificação direcional.

Diferentemente do que ocorre no equilíbrio, na maioria dos casos há um desequilíbrio na composição química junto à interface S/L. Na prática, o soluto rejeitado não difunde de volta para o sólido, visto que o coeficiente de difusão no sólido é muito baixo, e a completa difusão do soluto no líquido só é possível considerando que haja um forte movimento de convecção do líquido na poça de fusão, capaz de homogeneizar o soluto no líquido, o que em geral não é observado. Com base nas equações de Scheil para a segregação de soluto (Eq. 2.6) é possível determinar as concentrações de soluto no sólido e no líquido.

$$C_s = kC_0(1 - f_s)^{k-1} \quad \text{ou} \quad C_L = C_0 f_L^{k-1} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Assim, quando o soluto é rejeitado para o líquido devido ao crescimento do sólido, ele se acumula na frente da interface S/L, formando uma camada limite rica em soluto, cuja espessura será a razão entre o coeficiente de difusão do soluto no líquido e a taxa de crescimento do sólido (D_L/R) durante o regime permanente. A Figura 2.15 mostra esquematicamente como se dá o processo de solidificação nestas condições. As concentrações de C_L e C_S sobem rapidamente, alcançando um regime permanente quando atingem C_0/k e C_0 , respectivamente. Desta forma, existe um gradiente de concentração no interior da camada que varia de C_0/k a C_0 , e não se altera à medida que a camada limite avança para o interior do líquido, visto que a concentração de soluto do líquido à frente da camada é a mesma do sólido deixado para trás.

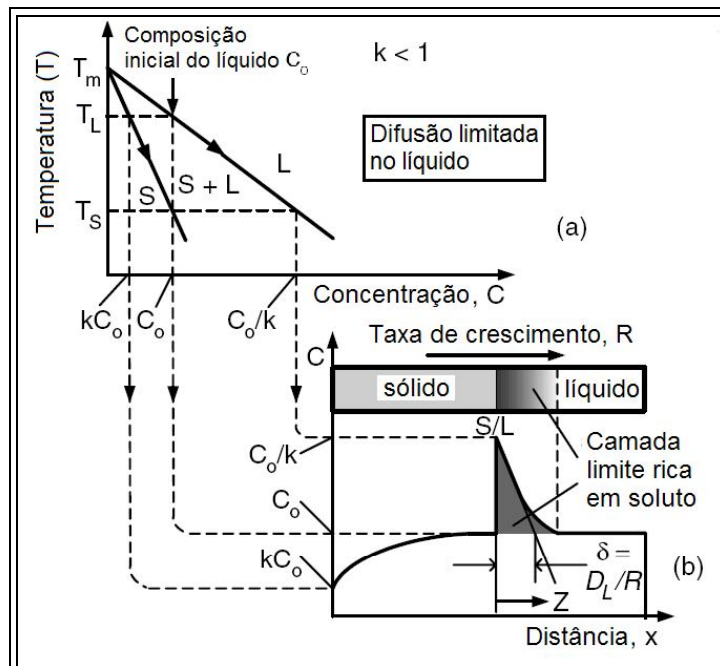


Figura 2.15. Solidificação sem difusão no sólido e difusão limitada no líquido. a) Diagrama de fase. b) Camada limite rica em soluto. (KOU, 2003).

Ao final da solidificação, quando o comprimento do líquido remanescente é praticamente igual à largura da camada limite, o líquido torna-se rapidamente bem mais concentrado em soluto, com C_L e C_S crescendo acentuadamente, e restando então um perfil de segregação no sólido no fim da solidificação. O perfil de composição no regime permanente pode ser determinado matematicamente através da equação 2.7, C_L é a concentração de soluto no líquido, C_0 é a concentração de soluto na liga, k é o coeficiente de segregação no equilíbrio, R é a taxa de crescimento do sólido, D_L é o coeficiente de difusão no líquido e Z é a espessura da camada limite.

$$\frac{C_L - C_0}{C_0/k - C_0} = e^{-\{R/D_L\}Z} \quad \text{Eq. 2.7}$$

Conforme destacado anteriormente, quando uma liga solidifica fora das condições de equilíbrio, sua interface S/L com crescimento planar poderá não ocorrer, sendo substituída por outro modo de solidificação. Ao se formar, a camada limite rica em soluto dentro do líquido só será termodinamicamente estável, caso sua temperatura esteja acima da temperatura *liquidus*. Caso a temperatura de algum ponto no interior da camada limite esteja abaixo, a condição de existência somente de líquido será instável, sendo possível então a coexistência de sólido e líquido no interior da camada limite. O resultado é a quebra da interface S/L planar e o surgimento de novas morfologias de interface S/L, como celular, colunar dendrítica e dendrítica equiaxial. Esta queda de temperatura é chamada de superesfriamento constitucional.

Na Figura 2.16 são apresentados o diagrama de fase, bem como os perfis de temperatura *liquidus* e composição da camada limite sob superesfriamento constitucional. A temperatura ΔT ao longo da camada varia desde T_L a T_S ($\Delta T = T_L - T_S$) e a sua espessura no regime permanente é D_L/R . Assim, o gradiente térmico G da camada limite dado por $\Delta T/(D_L/R)$, representa a inclinação da linha de gradiente térmico G . Para que ocorra crescimento planar, o gradiente de temperatura deve ser maior ou igual que esse valor, ou seja, a condição $G < \Delta T^*R/(D_L)$ deve ser satisfeita.

Conforme observado, quanto maior for o gradiente térmico e menor for a espessura da camada limite, mais favorável será o estabelecimento de um crescimento planar na interface S/L. Quando $G < \Delta T^*R/(D_L)$, têm-se então o superesfriamento constitucional. A Figura 2.17 apresenta a mudança nos modos de solidificação com o aumento do superesfriamento constitucional. A área cinza entre a curva de distribuição da temperatura *liquidus* ao longo da camada limite e a linha de gradiente térmico é a região de superesfriamento constitucional. Conforme se observa, a morfologia de solidificação na interface S/L passa de planar para celular, colunar dendrítico e equiaxial dendrítico com o aumento do nível de superesfriamento constitucional.

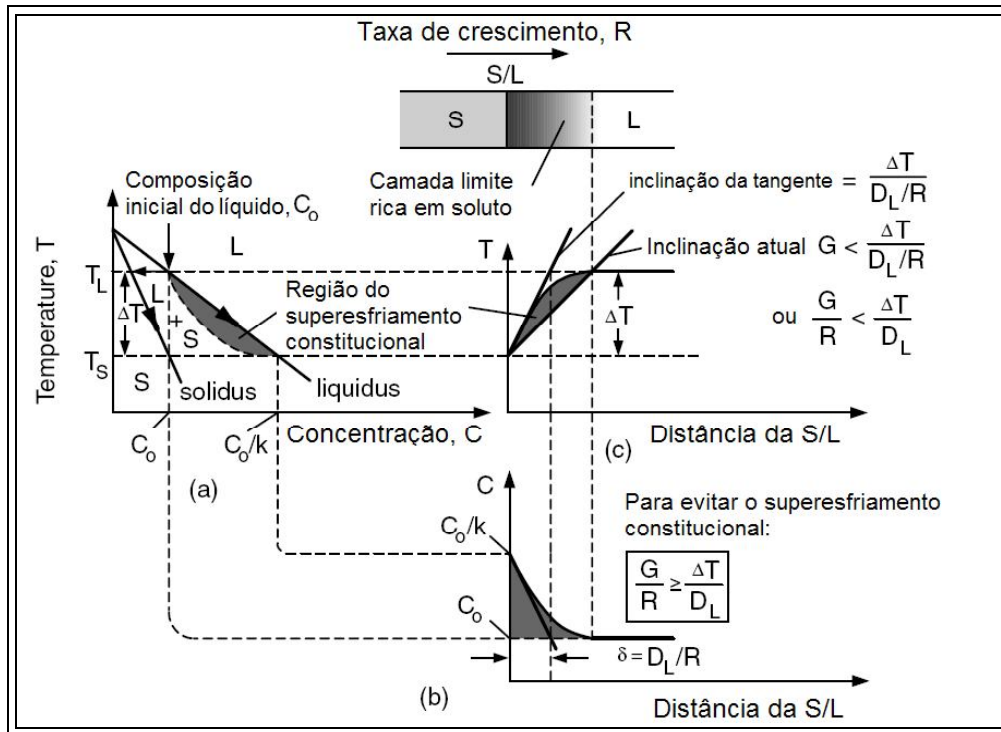


Figura 2.16. Superesfriamento constitucional. a) Diagrama de fase. b) Perfil de composição no líquido. c) Perfil de temperatura *liquidus* no líquido. (KOU, 2003).

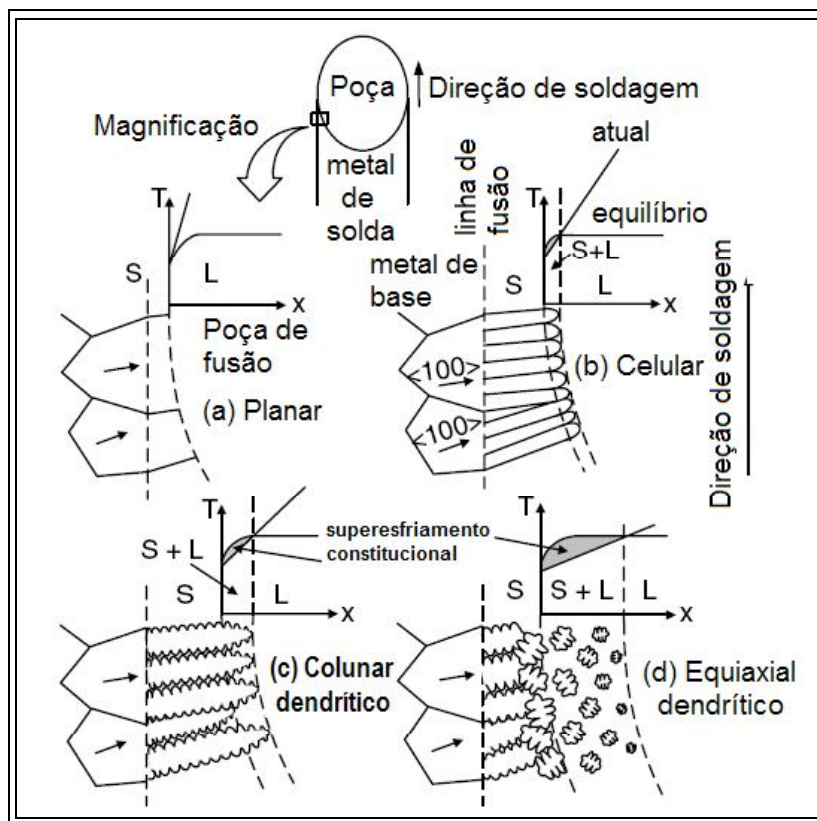


Figura 2.17. Mudança dos modos de solidificação na poça de fusão (KOU, 2003).

2.6.2 Desenvolvimento de grãos na zona de fusão

A configuração da poça de fusão em soldagem pode ser comparada à um processo de fundição, no qual o metal de base é o molde, e os seus grão na linha de fusão atuam como nucleadores para a formação do sólido. Quando a soldagem ocorre entre materiais que possuem composição química similar e mesma estrutura cristalina, a solidificação se desenvolve através do arranjo dos átomos do líquido sobre os grãos do metal de base, e as células ou dendritas crescem para o interior da poça de fusão seguindo a mesma orientação cristalográfica dos grãos sobre as quais estas nuclearam, conforme pode ser observado na Figura 2.18 (KOU, 2003). Este mecanismo de desenvolvimento da solidificação é denominado crescimento epitaxial (SAVAGE, 1968). Para metais CCC e CFC, a textura de solidificação, ou seja, a orientação preferencial de crescimento do sólido é a direção $\langle 100 \rangle$, conhecida como textura de cubo.

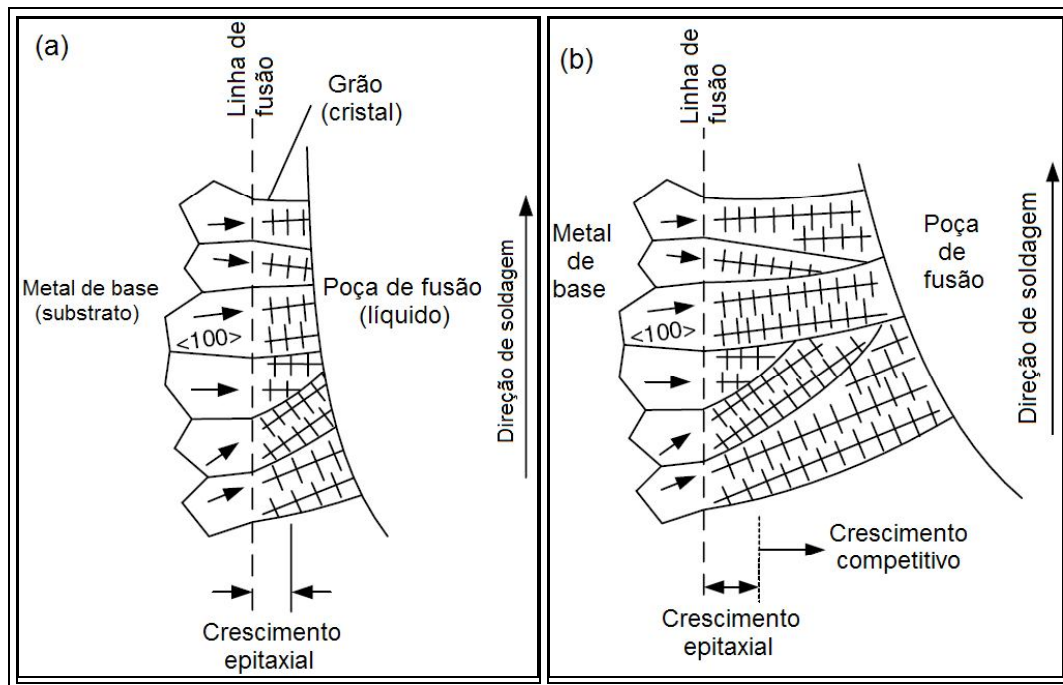


Figura 2.18. a) Crescimento epitaxial. b) Crescimento competitivo. (KOU, 2003)

Quando a soldagem ocorre entre materiais com estruturas cristalinas diferentes, como em alguns casos de soldagem dissimilar, o arranjo dos átomos na linha de fusão torna-se mais difícil e nem sempre o mecanismo de crescimento epitaxial é possível. NELSON *et al.* (1999) estudaram o processo de nucleação na soldagem dissimilar e verificaram que quando metal de base e metal de solda apresentam estruturas cristalinas diferentes na temperatura de solidificação, o processo de nucleação ocorre de forma heterogênea com a formação de cristais no metal de solda sobre sítios na zona parcialmente fundida com misorientação aleatória em relação aos grãos do substrato.

Destacam ainda que a misorientação ao longo das interfaces podem ou não exibir relações de orientação preferenciais para estruturas CCC/CFC como Bain, Kurdjimov-Sachs, e Nishiyama-Wasserman.

2.6.3 Problemas associados à soldagem

Os principais problemas de soldagem de ligas de níquel estão associados com a formação de trincas e fissuras, perda de resistência mecânica na região da solda, precipitação ou fragilização e perda da resistência à corrosão, os quais podem ocasionar o colapso dos componentes de engenharia.

Trincas são definidas como a separação física de um determinado volume de material, podendo existir ao longo de grandes dimensões e detectáveis a olho nú (macrotrincas), ou em pequenas extensões, as quais são somente detectáveis com auxílio de equipamentos (SIMS *et al.*, 1987). A classificação mais usual para o fenômeno de trincamento é baseada na faixa de temperatura na qual as trincas ocorrem. WU & TSAI (1999) classificaram as trincas em soldagem em três categorias: trincas a quente, trincas a morno e trincas a frio.

2.6.3.1 Trinca a quente

Os principais tipos de trincas a quente são as trincas de solidificação na zona fundida (Figura 2.19a e 2.23c) e as trincas de liquação (Figura 2.19b) que podem ocorrer na zona afetada pelo calor – ZAC, no metal de base ou ainda em metais de solda depositados previamente (ROBINSON & SCOTT, 1980). O fenômeno de trinca a quente tem sido estudado por vários pesquisadores para diversas ligas CFC como aços inoxidáveis autênticos, ligas de Al, ligas de Cu e ligas de Ni (NOECKER II & DUPONT, 2007; DUPONT, 1999; DUPONT *et al.*, 1999; TAKALO *et al.*, 1979; KAN & DICKINSON, 1981).

Como visto anteriormente, durante a solidificação da poça de fusão o sólido rejeita soluto para o líquido e ao final tem-se uma região segregada rica em soluto. Dependendo da composição da liga e do tipo de soluto rejeitado, podem ser formados eutéticos com baixo ponto de fusão, os quais molham a superfície dos contornos de grão de solidificação formando um filme líquido entre os sólidos. Este líquido presente entre as dendritas não possui resistência aos esforços de tração devido à contração da poça de fusão durante a solidificação e o resfriamento, causando o descolamento entre as superfícies dos sólidos e, conseqüentemente, a trinca. Muitos autores consideram a explicação apresentada acima como a teoria clássica para trincas de solidificação (KOU, 2003a; KOU 2003b; BORLAND, 1960).

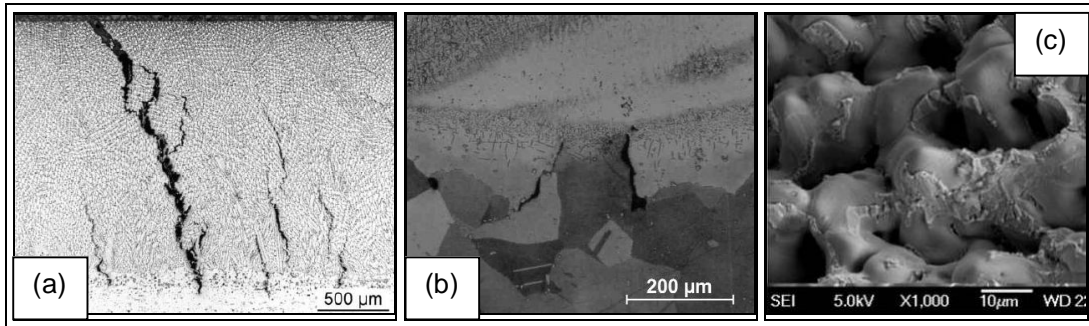


Figura 2.19. a) Trinca de solidificação (SLYVINSKY *et al.*, 2005). b) Trinca de liquação (YUSHCHENKO *et al.*, 2005). c) Superfície de fratura de uma trinca de solidificação (MAROEF *et al.*, 2005).

Uma vez que as trincas de solidificação são formadas ao longo dos contornos de grão de solidificação, estes podem ter papel importantíssimo sobre o fenômeno. Evidências mostram que quando a poça de fusão tem geometria “gota-em-queda” (Figura 2.20) e o crescimento colunar se dá normal à direção de soldagem, ocorre então a formação da linha de centro da solda (CROSS, 2005; KOU, 2003b), a qual pode ter efeitos prejudiciais ao comportamento da solda (SAVAGE & ARONSON, 1966).

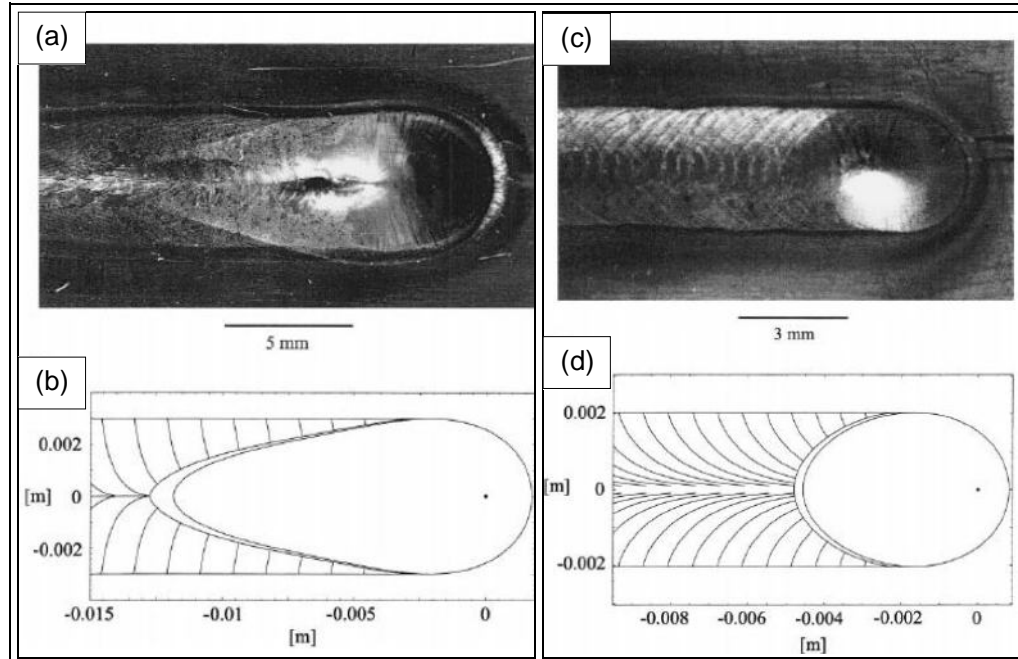


Figura 2.20. (a) Poça em forma de “gota-em-queda”; (b) Desenho indicando a formação da linha de centro da solda; (c) Poça com geometria elíptica; (d) Desenho indicando a ausência da linha de centro. (HUNZIKER *et al.*, 2000).

Esta região da solda é constituída pelo encontro entre os grãos colunares ao final da solidificação. Devido ao processo de segregação durante a solidificação, grande parte das impurezas são acomodadas na linha de centro de solda, resultando na formação de filmes líquidos ao longo dos contornos de grão, constituídos por eutéticos com ponto de fusão mais baixo que o da liga. Também no contorno da linha de centro da solda são concentradas grande parte das tensões de contração (CROSS, 2005). Desta forma, o filme líquido não é capaz de resistir às condições impostas, e sua ruptura causa o descolamento entre as superfícies sólidas, resultando na formação da trinca.

Tem sido reportado na literatura que a formação da linha de centro da solda, bem como a formação de trinca a quente estão associadas à condições de altas velocidades de soldagem (SHINOZAKI *et al.*, 1999; FONTANA *et al.*, 1999). Entretanto, HUNZIKER *et al.* (2000) estudaram a formação do contorno de grão da linha de centro por representarem um potencial defeito na soldagem de ligas de Ni, e concluíram que a formação da linha de centro da solda foi muito mais dependente da potência de soldagem ($I \times V$) do que da velocidade de soldagem.

SLYVINSKY *et al.* (2005) também verificaram uma forte relação entre a energia de soldagem por unidade de comprimento e velocidade de soldagem sobre a suscetibilidade à trinca à quente. Eles apresentam que baixos níveis de energia de soldagem favorecem uma poça com geometria elíptica, sem formação de linha de centro (Figura 2.20). Verificaram ainda que com o aumento da velocidade de soldagem houve uma maior proporção de dendritas equiaxiais, resultantes de uma alta taxa de cristalização que favoreceu uma rápida solidificação na parte final da poça de fusão, sem qualquer difusão. Tal comportamento implicou num aumento de resistência à trinca de solidificação com o aumento da velocidade de soldagem.

DYE *et al.* (2001) determinaram numérica e experimentalmente a correlação entre os parâmetros de soldagem e a ocorrência de defeitos na soldagem por fusão da liga Inconel 718. Os autores verificaram que a ocorrência de trincas de liquação é fortemente sensível à velocidade de soldagem. Já as trincas de solidificação são esperadas para baixas velocidades de soldagem e altas energias. Eles também determinaram a região ótima para soldagem na qual não foi observada a presença de defeitos, como pode ser observado na Figura 2.21.

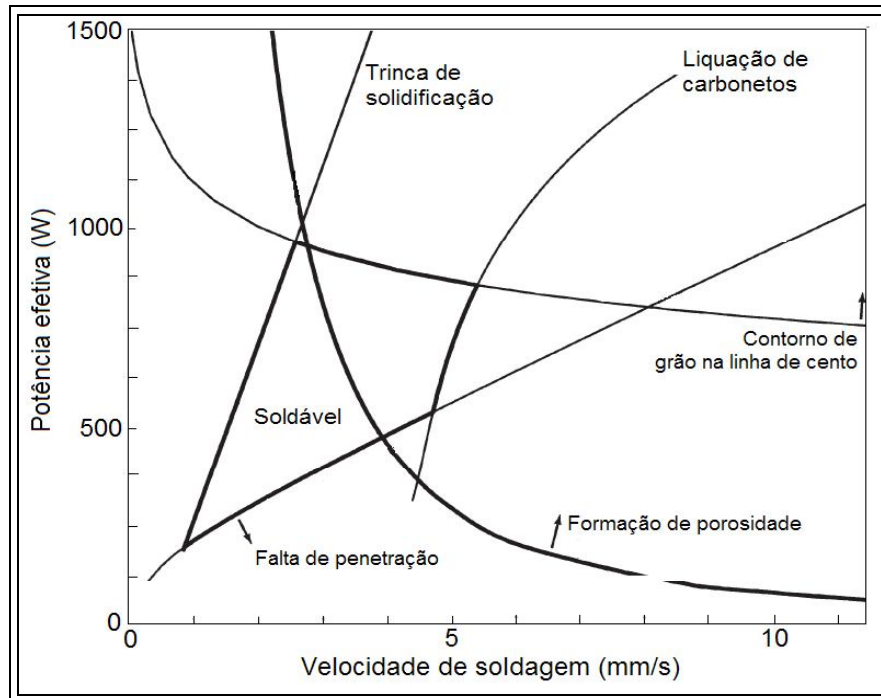


Figura 2.21. Mapa de soldabilidade para a liga Inconel 718 (DYE *et al.*, 2001).

2.6.3.2 Trinca a frio

Trinca a frio é um tipo de falha que pode ocorrer na soldagem de aços temperáveis, os quais formam fases com elevada dureza. Embora ligas de níquel não sejam susceptíveis à este tipo de fenômeno, na soldagem dissimilar com aços C-Mn ou baixa liga tal problema pode ser desenvolvido. Em geral estas trincas são atribuídas à uma combinação de fatores, como a presença de martensita com alta dureza e bastante frágil, hidrogênio atômico dissolvido no metal, níveis de tensões residuais favorável e baixa temperatura.

O hidrogênio pode ser induzido na soldagem por diversas fontes tais como umidade e/ou compostos orgânicos nos consumíveis (revestimentos ou fluxos), umidade na superfície do material, presença de tintas, vernizes e outros compostos orgânicos na superfície a ser soldada, dentre outros. O hidrogênio introduzido no metal fundido pode migrar para o interior da ZAC. Uma das teorias sobre o mecanismo de formação de trincas a frio cita que, átomos de hidrogênio migram por difusão e, ao encontrarem outros átomos, ocorre a formação de moléculas, as quais geram microvazios que concentram tensões e associada à presença de uma microestrutura dura e frágil e um campo de tensões elevado, a trinca se propaga (RADAJ, 1992; BAILEY, 1994; BAILEY *et al.* 1993; EASTERLING, 1983).

Este tipo de fissuração é demasiadamente perigosa, uma vez que as trincas podem ocorrer várias horas após a soldagem. Na Figura 2.22 é apresentada uma trinca na ZAC do

aço AISI 4340 soldado com eletrodo revestido. Uma vez que esta junta não esteve sob aplicação de esforços, tem-se que as tensões residuais de soldagem foram as únicas responsáveis pela formação da trinca.



Figura 2.22. Fissuração à frio em aço baixa liga alta resistência AISI 4340 soldado com eletrodo revestido (SILVA *et al.*, 2006).

2.6.4 Soldagem de materiais dissimilares

A soldagem de materiais dissimilares tem conquistado um importante espaço dentro das atividades de construção e reparo de equipamentos para as indústrias nucleares e de petróleo e gás natural. As características intrínsecas de algumas classes de matérias como aços inoxidáveis e ligas de Ni – excelente resistência mecânica e à corrosão em alta temperatura – têm motivado o seu uso crescente, entretanto, seu alto custo inviabiliza sua aplicação na forma de componentes maciços. Isto posto, torna-se de grande aplicação o revestimento de equipamentos de forma a minimizar a quantidade de material aplicado e consequentemente o custo.

Na indústria, os equipamentos são comumente construídos em aço C-Mn ou baixa liga e revestidos internamente com chapas cladeadas, chapas soldadas (*lining*) ou mesmo pela deposição de diversos cordões de solda formando uma camada (*weld overlay*) (SILVA *et al.*, 2006). Em geral, os materiais aplicados nestes revestimentos são aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos. Contudo, o crescente aumento da corrosividade dos petróleos produzidos tem justificado o uso de materiais mais resistentes à corrosão, como ligas de Ni.

Um dos problemas encontrados na soldagem dissimilar entre ligas de Ni e aços C-Mn e baixa liga é a formação de uma região com alta dureza, localizada preferencialmente na interface revestimento/substrato, cuja microestrutura é geralmente martensítica, mas a presença das fases σ e χ também têm sido reportadas (KEJELIN *et al.*, 2007). Tal região tem recebido inúmeras denominações na literatura, tais como “zonas parcialmente diluídas”, “zonas diluídas intermediárias”, “zonas de transição”, “zonas não misturadas”, “zonas empobrecidas de metal de adição”, “zonas duras” e “zonas parcialmente misturadas”,

dependendo do autor (KEJELIN *et al.*, 2007; DOODY, 1992; OMAR, 1998; ROWE, 1999; BAESLACK III *et al.*, 1979; YANG & KOU, 2007; BEAUGRAND *et al.*, 2009).

Trabalhos na literatura têm relatado um significativo aumento de dureza nestas interfaces (OLDEN, 2003; RAGHAVAN *et al.* 1989). Assim, estas regiões podem constituir um ponto crítico para a nucleação e crescimento de trincas. ROWE *et al.* (1999) citam que estas regiões podem tornar-se sensíveis ao acúmulo de hidrogênio na interface, promovendo o fenômeno de trincas induzidas por hidrogênio (Figura 2.23). POPE *et al.* (2003) reportam que em ensaios de tenacidade à fratura (CTOD) os corpos de prova de menor tenacidade tiveram a nucleação das trincas iniciadas na zona parcialmente misturada com microestrutura martensítica e dureza superior a 400HV.

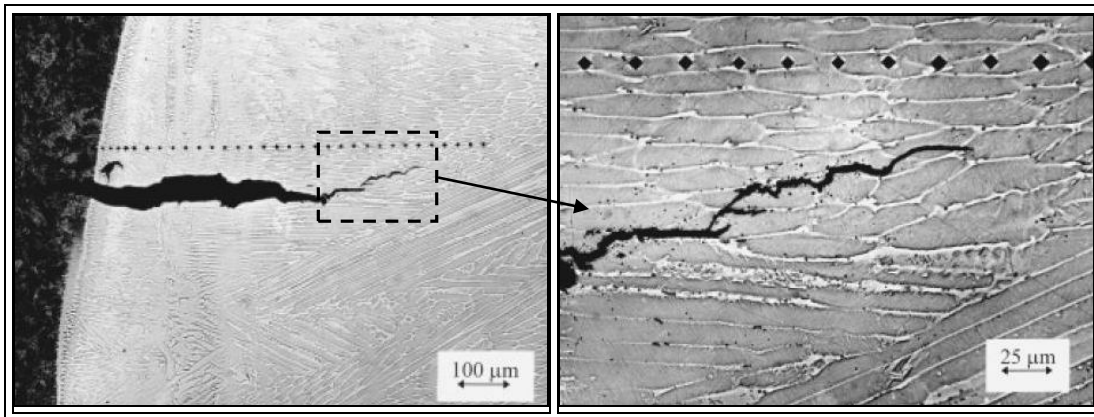


Figura 2.23. Trinca induzida por hidrogênio em metal de solda inoxidável (ROWE *et al.*, 1999).

2.6.5 Soldagem de revestimento

A obtenção de revestimento através da deposição de múltiplos cordões de solda dispostos lado a lado de forma a produzir uma ou mais camadas de metal com características específicas sobre um substrato para proporcionar propriedades desejadas à superfície que não são inerentes ao metal de base ou restaurar a dimensão original de uma peça ou componente constitui uma grande aplicação dos processos de soldagem a arco voltaico. Inúmeros processos de soldagem têm sido aplicados para tal finalidade, dentre eles destacam-se o eletrodo revestido, arco submerso, MIG/MAG, arame tubular, TIG com alimentação de arame, plasma com arco transferido e alimentação de pó, dentre outros (KANNAN & MURUGAN, 2006; MURUGAN & PARMAR, 1994; KUBENCA & KUBA, 2001; D'OLIVEIRA *et al.*, 2002; LEVIN *et al.*, 1995).

A soldagem de revestimento, definida internacionalmente como *weld overlay*, pode ser classificada de acordo com o objetivo específico do revestimento a ser depositado.

Revestimentos do tipo *weld cladding* correspondem a deposição de uma ou mais camadas de material resistente a corrosão, em geral, com espessura mínima de 3 mm (1/8 in). Quando o recobrimento da superfície é realizado com um material duro e resistente ao desgaste com o objetivo de reduzir a perda de material por abrasão, erosão, escamação, cavitação ou outro mecanismo de desgaste o termo aplicado é o *hardfacing*. O termo usado para denotar a deposição de um metal de solda sobre a superfície de um metal de base para restaurar seus requerimentos dimensionais é *buildup*. Já o termo *buttering* refere-se a deposição de uma ou mais camadas de metal de solda sobre as faces de uma junta com o propósito de assegurar alguns aspectos metalúrgicos antes do preenchimento da junta, sendo esta uma prática comum na união de materiais dissimilares (AWS, 1997; ASM, 1993e).

A grande diferença entre os processos de união e de revestimento de materiais está na importância dada ao controle da diluição, a qual pode ser definida como o grau de mistura entre o metal de base e o metal de solda ou a contribuição do metal base ou substrato para a formação da zona fundida (Figura 2.32). A diluição (D) pode ser determinada através da análise da seção transversal do cordão de solda, segundo a equação D , onde A_{Adic} é a área adicionada pela deposição da solda e A_{Dil} é a área do metal de base que fundiu e passou a compor a zona fundida total, conforme ilustrado na Figura 2.

Na soldagem de juntas, emprega-se uma combinação de parâmetros de soldagem que resulte em boa penetração sem qualquer preocupação com o nível de diluição. Diferentemente do que se busca na união de materiais, a soldagem de revestimento tem como preocupação primordial a deposição de cordões com geometria favorável, ou seja, baixa penetração, alto reforço e largura, resultando num cordão com baixa diluição. O controle da diluição é primordial para a garantia das propriedades do revestimento, especialmente resistência à corrosão.

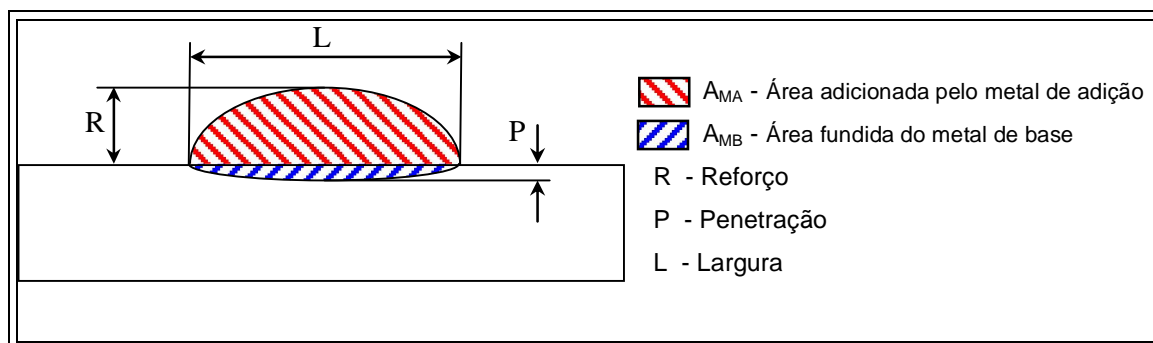


Figura 2.24. Desenho esquemático das características geométricas e diluição para um cordão de solda.

$$D(\%) = \frac{A_{MB}}{A_{MB} + A_{MA}} \times 100 \quad \text{Eq. 2.8}$$

GITTOS & GOOCH (1996) estudaram a resistência à corrosão por pites de revestimentos de uma liga de Ni depositadas sobre aço C-Mn pelos processos eletrodo revestido, MIG/MAG e TIG com adição de arame quente variando os parâmetros para obter vários níveis de diluição. Os autores verificaram que a resistência à corrosão por pites foi reduzida com o aumento da diluição. Os resultados conduziram a uma recomendação geral de que o teor de ferro na solda deve estar abaixo de 5% para garantir uma ótima performance.

Neste mesmo contexto, Normas Internacionais para construção de equipamentos voltados para o setor petróleo e gás especificam os teores máximos de ferro em revestimentos depositados por solda. Segundo a norma ISO 10423 (2003), os teores de ferro podem ser enquadrados em duas categorias: FE 5, para teores de ferro (% em massa) igual ou inferiores a 5%; FE 10, para revestimentos que apresentam teores de ferro igual ou inferior a 10% e superior à 5%. Estas considerações são referentes a revestimentos com a liga Inconal 625, medidos a 3 mm da superfície original do metal de base.

Quanto à espessura, a Norma Petrobras N1707 que regulamenta o projeto e a construção de equipamentos com revestimento metálico interno de aços inoxidáveis, níquel e ligas de níquel, tanto para chapas cladeadas quanto para tiras soldadas (*lining*) e deposição de soldas (*weld overlay*), recomenda uma espessura mínima de 3 mm para revestimentos depositados por soldagem. A norma exige ainda que a deposição seja realizada em mais de uma camada para evitar a contaminação por ferro.

CAPÍTULO III

Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Para a realização deste trabalho foram empregados diversos materiais, denominados de consumíveis de soldagem e classificados em eletrodo, metais de adição, metais de base e gases de proteção. O eletrodo de tungstênio utilizado no processo TIG foi do tipo toriado, com diâmetro de 4,0 mm. Os metais de adição de ligas à base de níquel do tipo Ni-Cr-Mo constituíram o objeto principal de estudo deste trabalho. Foram aplicadas as ligas AWS ER-NiCrMo-3 (similar à liga UNS N06625 - Inconel 625), AWS ER-NiCrMo-4 (similar à liga UNS N10276 – Hasteloy C-276) e AWS ER-NiCrMo-14 (similar à liga UNS N06686 – Inconel 686). Todas as ligas foram adquiridas na forma de bobinas com diâmetro de arame de 1,12 mm.

As duas primeiras ligas foram sugeridas pela equipe TMEC do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo M. de Mello – CENPES/PETROBRAS. A terceira liga (Inconel 686) foi sugerida pela equipe do Engesolda por se tratar de uma liga nova, cuja elaboração foi baseada na composição da liga Hasteloy C-276 com um acréscimo no teor de Cr para aumentar a resistência à corrosão generalizada e corrosão por pites (THORNTON & COOPER, 2004). A composição química dos metais de adição encontra-se apresentada na Tabela 3.1.

Os metais de base utilizados como substrato para a deposição das ligas de Ni foram barras de aço ASTM A36 usadas nos testes preliminares e chapas de aço ASTM A516 Gr 60 nas etapas de soldagem de cordão isolado e de revestimentos. O ASTM A36 foi usado somente para testes por se tratar de um material de baixo custo e bastante disponível no mercado local. O ASTM A516 Gr 60 foi escolhido por se tratar de um aço usado na construção de equipamentos na indústria de petróleo e gás natural, os quais são passíveis de revestimento. Além disso, sua composição química, especialmente o teor de carbono, é semelhante aos aços API X60 e X65 usados em tubulações. Na Tabela 3.2 são apresentadas as composições químicas dos metais de base.

Foram usados como gás de proteção o argônio puro e duas misturas à base de argônio, sendo uma com adição de óxido nítrico (NO) e outra com adição de hélio (He), cuja composição está apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.1. Composição química dos metais de adição fornecida pelos fabricantes.

Item	Composição, peso %							
	Ni	C	Cr	Mo	W	Fe	Al	Ti
INCONEL 625 (ERNiCrMo-3)	64,43	0,011	22,2	9,13	-	0,19	0,09	0,23
	Nb	Mn	Si	Cu	Co	V	P	S
	3,53	0,01	0,05	0,01	0,03	-	0,002	0,002
HASTELOY C-276 (ERNiCrMo-4)	Ni	C	Cr	Mo	W	Fe	Al	Ti
	56,80	0,002	16,13	16,28	3,38	6,07	-	-
	Nb	Mn	Si	Cu	Co	V	P	S
	-	0,52	0,03	0,06	0,13	0,17	0,07	0,002
INCONEL 686 (ERNiCrMo-14)	Ni	C	Cr	Mo	W	Fe	Al	Ti
	58,22	0,01	20,53	16,39	3,97	0,29	0,26	0,04
	Nb	Mn	Si	Cu	Co	V	P	S
	-	0,23	0,059	0,01	-	-	0,002	0,001

Tabela 3.2. Composição química dos metais de base.

Item	Composição, peso %							
	Ni	C	Cr	Mo	Fe	Al	Mn	Si
ASTM A36	0,02	0,23	0,02	-	Bal.	0,03	0,67	0,09
ASTM A516 Gr. 60	0,01	0,15	0,02	0,01	Bal.	0,02	0,95	0,2

Tabela 3.3. Composição dos gases de proteção fornecida pelos fabricantes.

Gás de proteção	Composição		
	Ar	He	NO
Ar puro	99,99%	-	-
Ar + NO	99,98%	-	0,01%
Ar + He	70%	30%	-

3.2 Equipamentos

3.2.1 Equipamentos para soldagem

Foram utilizadas duas bancadas com diversos equipamentos e acessórios para a execução da soldagem. A primeira bancada (Figura 3.1) utilizada nos ensaios preliminares consistiu dos equipamentos listados abaixo.

- ✓ Fonte eletrônica multiprocesso para soldagem com corrente máxima de 450 A.
- ✓ Cabeçote para alimentação automática de arame frio com sistema de refrigeração.
- ✓ Tocha TIG manual.
- ✓ Sistema para ajuste e posicionamento da alimentação do arame para soldagem TIG (Figura 3.2).
- ✓ Sistema de aquisição de dados dos sinais de tensão e corrente de soldagem operando em frequência de 9600 Hz.
- ✓ Alicate amperímetro para calibração do sistema de aquisição com precisão de (1,5% da leitura).
- ✓ Sistema de deslocamento automático da tocha.

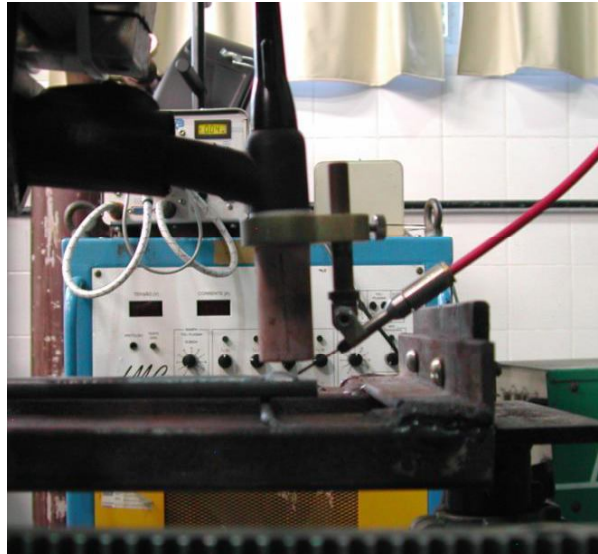


Figura 3.1. Bancada de experimentos I. Detalhe do conjunto tocha/alimentador de arame.

Na segunda bancada (Figura 3.3) de experimentos foram empregados os equipamentos e acessórios descritos abaixo.

- ✓ Fonte eletrônica multiprocesso para soldagem com corrente máxima de 450 A.
- ✓ Cabeçote para alimentação automática de arame frio com sistema de refrigeração.
- ✓ Tocha TIG robotizada industrial.
- ✓ Sistema para ajuste e posicionamento da alimentação do arame para a soldagem TIG automatizada.
- ✓ Sistema de aquisição de dados dos sinais de tensão e corrente de soldagem operando em frequência de 9600 Hz.

- ✓ Sistema de monitoramento das condições de alimentação de arame.
- ✓ Alicates amperímetro para calibração do sistema de aquisição com precisão de (1,5% da leitura).
- ✓ Robô industrial para deslocamento automático da tocha de soldagem com bancada integrada.
- ✓ Balança digital.

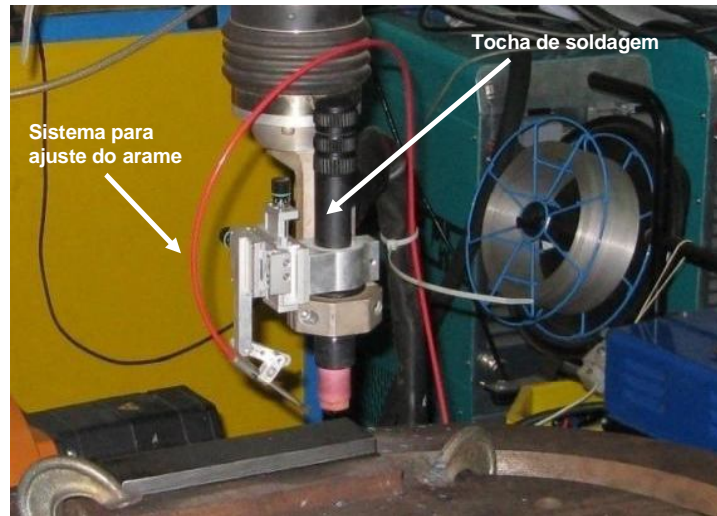


Figura 3.2. Conjunto tocha e sistema para ajuste do arame.



Figura 3.3. Bancada de experimentos II. Robô industrial com sistema de soldagem TIG com alimentação de arame acoplado.

3.2.2 Equipamentos para caracterização microestrutural

A seguir são listados os equipamentos utilizados para preparação dos corpos de provas soldados para análises metalográficas.

- ✓ Serra de fita.
- ✓ Equipamento para corte metalográfico Struers.
- ✓ Lixadeira rotativa Struers.
- ✓ Politriz automática Struers.
- ✓ Equipamento para polimento eletrolítico.
- ✓ Soprador térmico.
- ✓ Máquina fotográfica digital.
- ✓ Régua metálica.
- ✓ Paquímetro digital.
- ✓ Microscópio óptico Jenaplan/Karl Zeiss.
- ✓ Microscópio eletrônico de varredura (MEV) Phillips XL 30.
- ✓ Microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol JSM 5900 LV.
- ✓ Microscópio eletrônico de varredura (MEV) Karl Zeiss EVO 40.
- ✓ Microscópio eletrônico de transmissão (MET) Jeol JEM 2100 ARP.
- ✓ Sistema de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD) Oxford.
- ✓ Difrátômetro de raio-X Phillips.
- ✓ Microdurômetro Shimadzu.

3.2.3 Equipamentos para ensaio de desgaste

Os equipamentos utilizados no ensaio de desgaste abrasivo são apresentados a seguir.

- ✓ Abrasômetro Roda de Borracha Horizontal desenvolvido no Laboratório de Tribologia e Corrosão dos Materiais da Universidade Federal do Espírito Santo (Figura 3.4).
- ✓ Analisador Tridimensional de Superfície da marca (Figura 3.5).
- ✓ Balança de precisão.
- ✓ Aparelho de limpeza ultrasônica.



Figura 3.4. Equipamento Roda de Borracha Horizontal do Laboratório de Tribologia e Corrosão dos Materiais da UFES (SCANDIAN & SILVA, 2007).



Figura 3.5. Analisador Tridimensional de Superfície.

3.2.4 Equipamentos para ensaio de arrancamento

- ✓ Máquina universal de ensaios mecânicos.
- ✓ Dispositivo para ensaios de arrancamento.

3.2.5 Equipamentos para ensaio de corrosão

- ✓ Potenciaostato.

3.3 Metodologia

No presente trabalho foi utilizado o processo de soldagem TIG com alimentação de arame frio para a deposição de cordões isolados e de camadas de revestimentos. A metodologia empregada na soldagem consistiu de seis etapas, conforme fluxograma da Figura 3.6, as quais são detalhadas a seguir. Destaca-se que toda a metodologia aplicada na presente tese foi elaborada para a busca de condições ótimas de deposição de revestimentos de ligas de níquel sobre aços C-Mn, estabelecendo como critérios de aceitação a ausência de defeitos no cordão de solda, as menores razões reforço/largura, e os menores níveis de diluição, preferencialmente abaixo de 5%, mas considerando-se aceitável níveis de diluição menores ou iguais a 10 %.

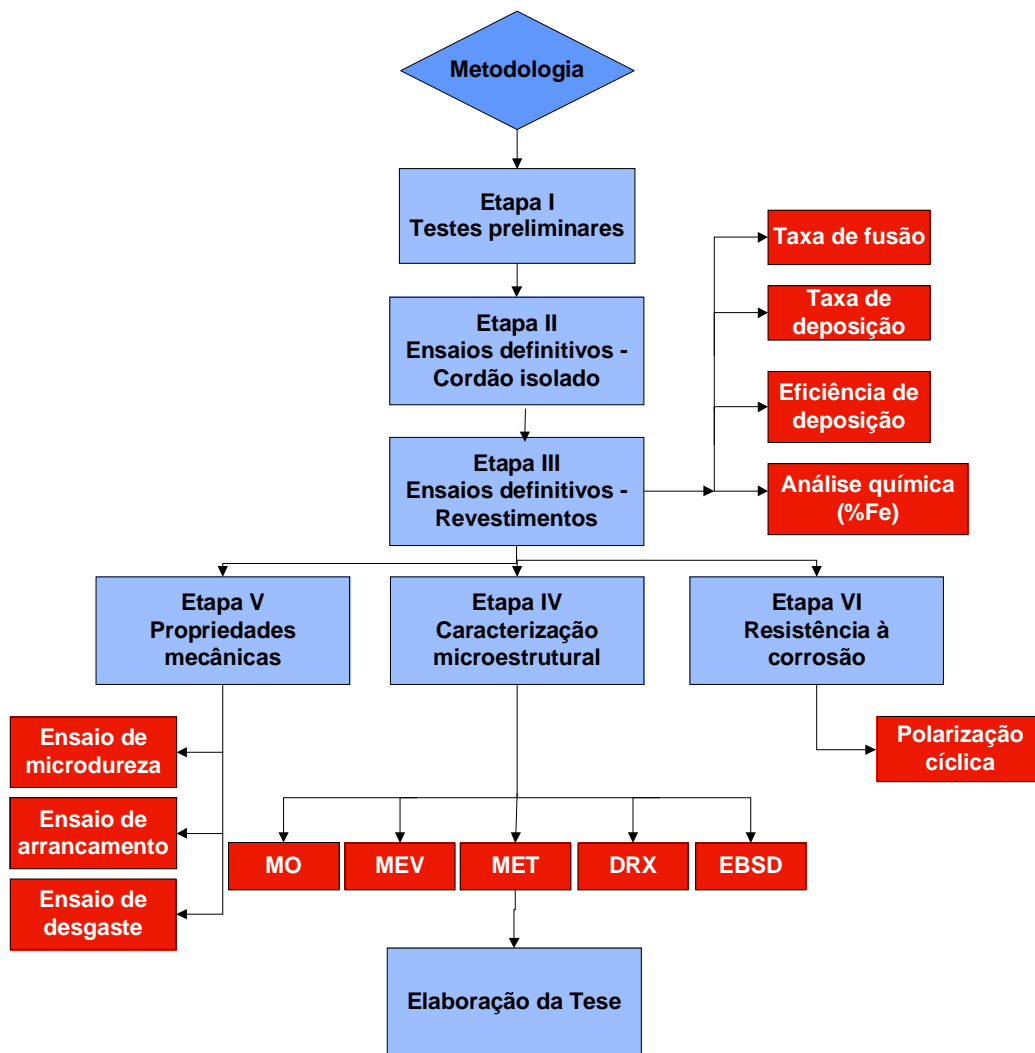


Figura 3.6. Fluxograma das etapas para a realização do trabalho.

3.3.1 Etapa I – Testes preliminares

Os ensaios preliminares constituíram a base para a compreensão dos efeitos que cada variável do processo TIG com alimentação de arame frio produz no contexto global da soldagem. A falta de informações tanto sobre o processo quanto sobre sua aplicação em revestimento com ligas de níquel tornou esta etapa imprescindível. Assim sendo, esta etapa teve por objetivo explorar as variáveis do processo, avaliando o comportamento dos fatores de controle sobre as características dos cordões de solda, e definindo os valores que melhor se aplicam à soldagem de revestimento, tais como comprimento do arco, vazão de gás, velocidade de soldagem, velocidade de alimentação de arame, níveis de corrente de soldagem, ângulo de afiação do eletrodo, distância da ponta do arame para a peça (DPAP), ângulo de alimentação do arame, posição de alimentação do arame em relação ao arco voltaico, etc. Com a identificação preliminar das condições ótimas de alguns destes parâmetros é possível reduzir o número de fatores de controle a serem estudados de forma sistemática nas etapas seguintes.

As soldagens de simples deposição com cordão isolado foram realizadas com o arame eletrodo ERNiCrMo-3 (Inconel 625) sobre barras chatas de aço carbono ASTM A36 nas dimensões de 200 x 50 x 6,0 mm. O gás de proteção utilizado foi o argônio puro com vazão de 15 l/min. Durante as soldagens foram monitoradas as variações de tensão e de corrente de soldagem através do sistema de aquisição de dados. O tempo de aquisição de cada ensaio foi de 5 segundos a uma taxa de varredura de 9,6 kHz. O início da aquisição dos dados de cada ensaio ocorreu no momento em que o arco estivesse mais estabilizado, aproximadamente 10 segundos após a sua abertura.

A avaliação dos resultados desta etapa consistiu da observação do aspecto visual dos cordões de solda e da análise da seção transversal dos corpos de prova, após preparação metalográfica, para realização de macrografias, objetivando a determinação das características geométricas (reforço, penetração e largura) e dos valores de diluição.

Em cada corpo de prova foi depositado um cordão de solda com comprimento total de 180 mm. Para a análise macrográfica foram realizadas três seções do corpo de prova, no início, meio e fim, com 10 mm de espessura cada, e descartando-se 15 mm do início e ao final de cada cordão de solda, conforme Figura 3.7.

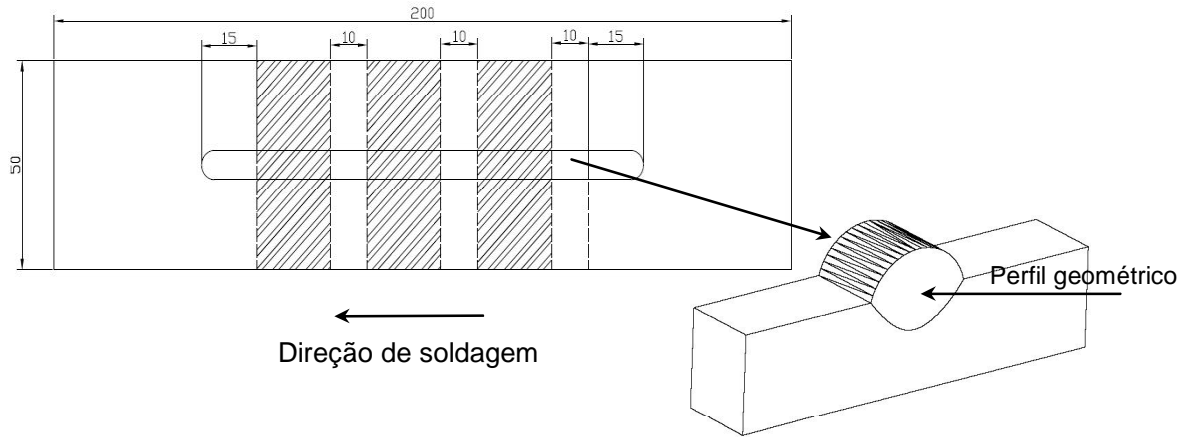


Figura 3.7. Desenho esquemático de extração das amostras

Para determinação das características geométricas e diluição foi utilizado um programa de análise de imagens. A diluição medida corresponde a contribuição do metal base sobre a composição final da zona fundida e foi obtida pela Equação 9. A Figura 3.8 mostra as características geométrica medidas (largura – L; reforço – R e penetração – P), bem como a área adicionada pela deposição do metal de adição (A_{MA}) e a área fundida do metal de base (A_{MB}).

$$D = \frac{A_{MB}}{A_{MB} + A_{MA}} \times 100 \quad \text{Eq. 3.1}$$

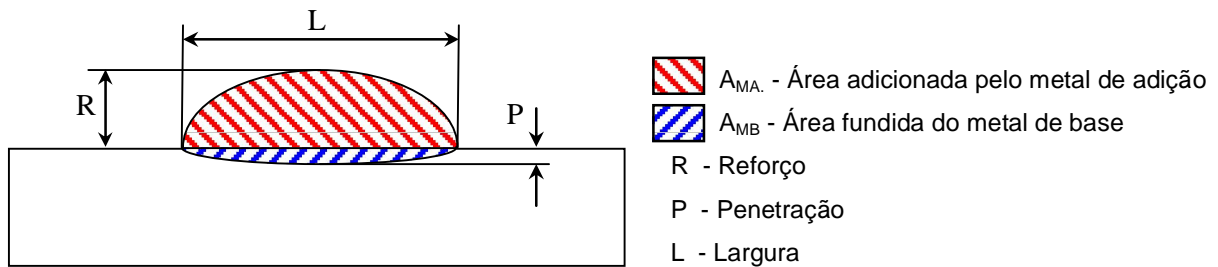


Figura 3.8. Representação esquemática das dimensões geométricas das seções transversais dos cordões de solda.

3.3.2 Etapa II – Ensaios definitivos – Cordão isolado

Após os ensaios preliminares, foram definidas as condições de soldagem para realização dos ensaios definitivos com intuito de analisar a influência dos fatores de controle sobre a geometria e diluição do cordão de solda através de um programa de tratamento estatístico.

Para realização desta etapa foi mantida constante: a vazão do gás de proteção em 15 l/min; a velocidade de alimentação em aproximadamente 6 m/min; e o ângulo de alimentação do arame em 50° (Figura 3.9). Foi constatado em testes preliminares que quando a alimentação é feita na frente do arco em direção ao fim da poça obtém-se excelentes cordões de solda com boa convexidade, maior largura e ausência de defeitos. Além disso, o nível de diluição é menor quando comparado as demais condições, conforme mostrado na Figura 3.10. Por este motivo todas as soldagens foram realizadas com alimentação de arame à frente da tocha, passando o arame através do arco e sendo depositado na região de solidificação (parte posterior da poça de fusão).

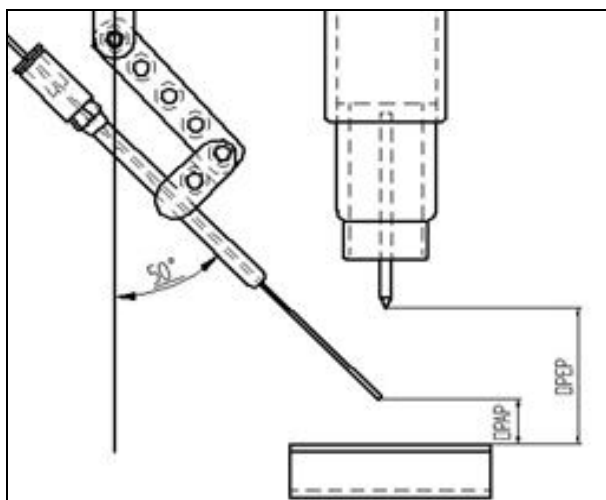


Figura 3.9. Desenho esquemático do ângulo de alimentação.

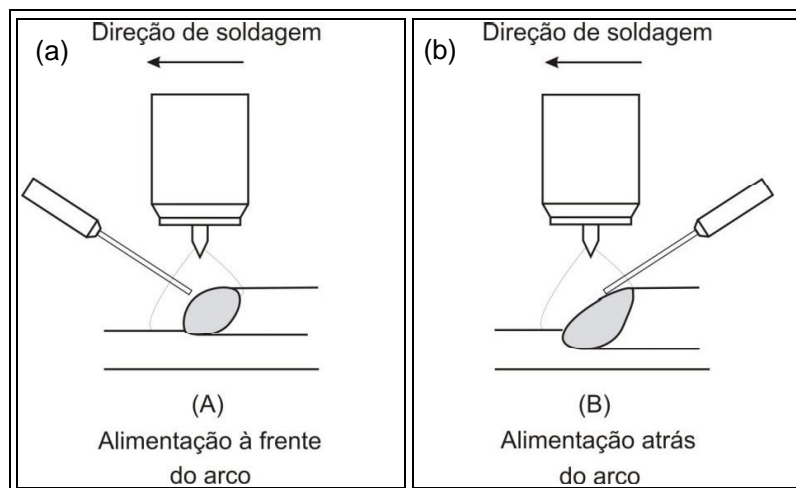


Figura 3.10. Configuração do conjunto tocha/guia de alimentação em relação à direção de soldagem: (a) FS – Frente de solidificação; (b) FF – Frente de fusão.

Os corpos de prova usados nesta etapa foram chapas de aço ASTM A516 Gr.60 com dimensões de 200 x 50 x 12,5 mm. A liga usada para deposição foi o arame AWS ERNiCrMo-3 (Inconel 625). O gás de proteção utilizado foi o argônio puro com vazão de 15 l/min. Foi montada uma matriz de experimentos do tipo fatorial completo utilizando corrente contínua convencional e corrente contínua pulsada, ambas com eletrodo negativo. Antes da soldagem todas as chapas foram identificadas e passaram por um processo de limpeza mecânica através de escovação para remoção de camadas de óxido e química com solvente para remoção de contaminantes.

Os fatores de controle avaliados na etapa de ensaios definitivos com deposição de um cordão isolado foram o tipo de energia (variando a corrente de soldagem para variar a energia e mantendo a velocidade constante - TE I ou variando a velocidade de soldagem e mantendo constante a corrente de soldagem - TE V), a distância ponta do eletrodo a peça (DPEP), o tipo de tecimento (Figura 3.11) e o nível de energia de soldagem (Tabela 3.4).

Tabela 3.4. Designação dos níveis referente aos fatores de controle.

Fator de controle	Níveis		
	1	2	3
Técnica da energia (TE)	TE I	TE V	-
Tecimento	Sem tecimento	Tecimento triangular	-
DPEP (mm)	6	10	14
Energia de soldagem (kJ/cm)	9,6	12,3	14,8

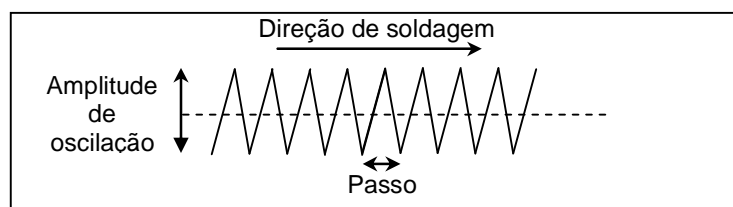


Figura 3.11. Desenho esquemático do movimento descrito no tecimento triangular

A soldagem desta etapa foi subdividida em duas fases. A primeira fase foi realizada conforme a Tabela 3.5, na qual a distância ponta do arame a peça (DPAP) foi mantida constante em 3 mm. A segunda fase foi realizada conforme Tabela 3.6, na qual a distância ponta do eletrodo a peça (DPEP) foi mantida constante em 10 mm e variou-se a DPAP em 1, 2 e 3 mm. A designação dos níveis das Tabelas 3.5 e 3.6 referentes aos fatores de controle são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.5. Designação dos níveis dos fatores de controle para o fatorial completo utilizando o arame eletrodo ERNiCrMo-3 (Inconel 625) com DPAP constante de 3,0 mm.

Ensaio	Condição	Tipo de Tecimento (TC)	DPEP (mm)	Técnica da Energia (TE)	Energia - E (kJ/cm)	Corrente Eficaz - Ie (A)	Velocidade de soldagem - Vs (cm/min)
1	CC1	1	1	1	1	223	25
2	CC1T	2	1	1	1	223	25
3	CC2	1	1	1	2	285	25
4	CC2T	2	1	1	2	285	25
5	CC3	1	1	1	3	343	25
6	CC3T	2	1	1	3	343	25
7	CC4	1	1	2	1	285	32
8	CC4T	2	1	2	1	285	32
9	CC5	1	1	2	2	285	25
10	CC5T	2	1	2	2	285	25
11	CC6	1	1	2	3	285	21
12	CC6T	2	1	2	3	285	21
13	CC1	1	2	1	1	223	25
14	CC1T	2	2	1	1	223	25
15	CC2	1	2	1	2	285	25
16	CC2T	2	2	1	2	285	25
17	CC3	1	2	1	3	343	25
18	CC3T	2	2	1	3	343	25
19	CC4	1	2	2	1	285	32
20	CC4T	2	2	2	1	285	32
21	CC5	1	2	2	2	285	25
22	CC5T	2	2	2	2	285	25
23	CC6	1	2	2	3	285	21
24	CC6T	2	2	2	3	285	21
25	CC1	1	3	1	1	223	25
26	CC1T	2	3	1	1	223	25
27	CC2	1	3	1	2	285	25
28	CC2T	2	3	1	2	285	25
29	CC3	1	3	1	3	343	25
30	CC3T	2	3	1	3	343	25
31	CC4	1	3	2	1	285	32
32	CC4T	2	3	2	1	285	32
33	CC5	1	3	2	2	285	25
34	CC5T	2	3	2	2	285	25
35	CC6	1	3	2	3	285	21
36	CC6T	2	3	2	3	285	21

Tabela 3.6. Designação dos níveis dos fatores de controle para o fatorial completo utilizando o eletrodo ERNiCrMo-3 com DPEP constante de 10,0 mm.

Ensaio	Condição	Tipo de Tecimento	DPAP (mm)	Técnica da Energia (TE)	Energia (kJ/cm)	Corrente Eficaz le (A)	Velocidade de soldagem vs (cm/min)
1	CC3	1	3	1	3	343	25
2	CC3T	2	3	1	3	343	25
3	CC4	1	3	2	1	285	32
4	CC4T	2	3	2	1	285	32
5	CC3	1	2	1	3	343	25
6	CC3T	2	2	1	3	343	25
7	CC4	1	2	2	1	285	32
8	CC4T	2	2	2	1	285	32
9	CC3	1	1	1	3	343	25
10	CC3T	2	1	1	3	343	25
11	CC4	1	1	2	1	285	32
12	CC4T	2	1	2	1	285	32

Para realização dos ensaios em corrente contínua pulsada foram estabelecidos os parâmetros apresentados na Tabela 3.7. Nesta etapa foram mantidos constantes a corrente de base (I_b) em 60 A e o tempo de base (T_b) em 0,3 segundos.

A avaliação dos resultados tanto de corrente contínua convencional como de corrente contínua pulsada consistiu de análise visual do acabamento superficial e análise macrográfica para determinação da geometria dos cordões de solda e do nível de diluição. A extração dos corpos de prova seguiu o mesmo procedimento descrito na etapa de Testes Preliminares. Para avaliar a influência dos fatores de controle sobre as variáveis de resposta foram realizadas avaliações estatísticas empregando análise de variância (ANOVA) através do programa de computador Statistica®.

Tabela 3.7. Parâmetros de soldagem utilizando corrente pulsada.

Ensaio	I _{ef} (A)	I _p (A)	t _p (s)	I _m (A)	V _s (cm/min)	TE	E (kJ/cm)
1	224	330	0,24	180,0	25,0	I	8,1
2	284	330	0,82	257,7	25,0	I	12,3
3	315	330	3,00	305,5	23,7	I	14,4
4	225	390	0,14	165,0	25,0	I	8,1
5	283	390	0,32	230,3	25,0	I	12,2
6	343	390	1,00	313,8	25,0	I	14,8
7	222	450	0,09	150,0	25,0	I	8,0
8	284	450	0,19	211,2	25,0	I	12,3
9	342	450	0,40	282,9	25,0	I	14,8
10	194	390	0,09	136,2	21,0	V	8,3
11	225	390	0,14	165,0	20,0	V	12,2
12	274	390	0,28	219,3	20,0	V	14,8
13	266	390	0,25	210,0	30,0	V	8,0
14	340	390	0,93	309,5	30,0	V	12,3
15	376	390	4,00	367,0	29,0	V	14,0
16	318	390	0,58	277,5	23,0	V	15,0
17	318	390	0,58	277,5	28,0	V	12,3
18	318	390	0,58	277,5	35,0	V	9,8

Onde: I_{ef} – corrente eficaz; I_p – corrente de pico; I_b – corrente de base = 60 A; t_b – tempo de base = 0,3 s; t_p – tempo na corrente de pico; I_m – corrente média e V_s – velocidade de soldagem.

3.3.3 Etapa III – Ensaios definitivos – Revestimentos

Após a determinação das condições de soldagem de cordão isolado através do método de fatorial completo, foi realizado o planejamento dos experimentos para a soldagem de revestimento. Empregou-se nesta etapa o Método Taguchi (PHADKE, 1989) cujo objetivo principal foi proporcionar a análise estatística dos resultados e o levantamento do efeito de cada fator de controle sobre as respostas analisadas com um reduzido número de experimentos a serem realizados, considerando um número elevado de fatores de controle e de seus níveis.

Outra importante característica do Método de Taguchi é a identificação da condição ótima de ajuste de parâmetros. Com isso foi possível, por exemplo, estabelecer os parâmetros de soldagem que resultam em menor nível de diluição, ou em maior reforço da camada, ou ainda na ausência de defeitos. Sendo assim foram realizados também ensaios de confirmação dos resultados do Método Taguchi. Maiores esclarecimentos sobre o Método Taguchi serão apresentados ao longo deste trabalho. Contudo, é possível consultar

também diferentes literaturas sobre o tema (BENYOUNIS & OLABI, 2008; MIRANDA, 1999; PHADKE, 1989)

A deposição das camadas foi realizada sobre chapas de aço ASTM A516 Gr. 60 com dimensões de 200 x 150 x 12,5 mm. O comprimento do revestimento foi de 180 mm e a largura da camada depositada deve ser superior à 55 mm. Para garantir a largura mínima da camada foram depositados de 4 a 7 cordões dispostos lado a lado, cuja sobreposição deve ser suficiente para proporcionar um bom acabamento superficial e ausência de defeitos. Assim como na Etapa II, todas as chapas foram previamente identificadas e passaram por processo de limpeza superficial. A Figura 3.12 mostra a sequência de deposição para a formação de uma camada de revestimento e a Figura 3.13 mostra o desenho esquemático da seção transversal da camada.

Alguns parâmetros foram mantidos os mesmos em relação à etapa anterior, como mostra a Tabela 3.8. O modo de alimentação de arame à frente da tocha e passando por dentro do arco foi mantido, bem como o ângulo de alimentação do arame de 50°, a DPAP de 3 mm (arame), a DPEP de 10 mm (eletrodo), o ângulo de afiação do eletrodo de 50° e a vazão de gás de 15 l/min.

Antes de realizar a deposição das camadas foi escolhida uma condição de soldagem da etapa anterior e realizados testes para determinar alguns parâmetros de tecimento como passo (distância entre cordões), amplitude de oscilação e comprimento de onda. Com base nestes ensaios foi estabelecido como critério o valor do passo correspondente à 2/3 da largura do 1º cordão de solda depositado. Os demais parâmetros de tecimento são a amplitude de oscilação – 8 mm e comprimento de onda – 1,2 mm.

Tabela 3.8. Parâmetros mantidos constantes durante a soldagem de revestimento.

Parâmetros	
Modo de alimentação	À frente da tocha
Ângulo de alimentação do arame	50°
DPAP	3,0 mm
DPEP	10,0 mm
Ângulo de afiação da ponta do eletrodo	50°
Vazão de gás	15 l/min



Figura 3.12. Sequência de deposição de camada.

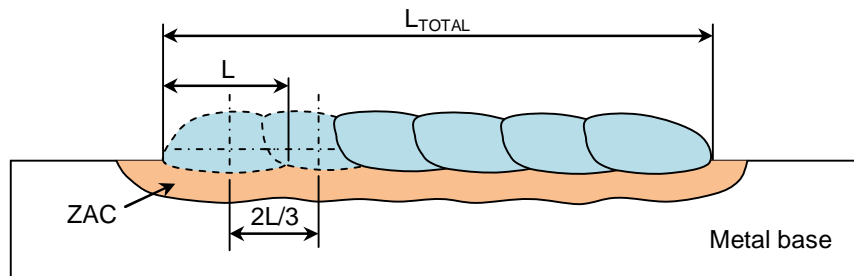


Figura 3.13. Desenho esquemático de sobreposição dos cordões de solda indicando o passo de sobreposição de $2/3L$, onde L é a largura do cordão inicial.

Testes Preliminares mostraram que os menores valores de diluição são alcançados quando aplicadas as maiores velocidades de alimentação do arame. Alguns trabalhos encontrados na literatura também destacam este comportamento (DUPONT & MARDER, 1996; BANOVIC *et al.*, 2002). Assim foi considerada para a soldagem de revestimento a máxima velocidade de alimentação de arame possível que produzisse cordões de solda com boa qualidade. Estabeleceu-se como parâmetro para determinar a velocidade de alimentação máxima o limite no qual a alimentação do arame é interrompida devido ao toque no fundo da poça de fusão. Com base nestas informações foram utilizadas três velocidades de alimentação de arame para cada nível de aporte térmico aplicado.

Para a aplicação do Método Taguchi foi utilizada uma matriz de experimentos L18, conforme apresentado na Tabela 3.9. Foram avaliados cinco fatores de controle: técnica da energia de soldagem (TE); nível de energia de soldagem (E); metal de adição (L); gás de proteção (G) e tipo de tecimento (T). Sendo a variação destes fatores em dois ou três níveis. A designação dos níveis dos fatores de controle são apresentados na Tabela 3.10.

Tabela 3.9. Parâmetros de soldagem referente à planilha L18 gerada pelo Método Taguchi.

Ensaio	TE	E	L	G	T	Corrente Eficaz le (A)	Velocidade de soldagem Vs (cm/min)
1	1	1	1	1	1	335	25
2	1	1	2	2	2		25
3	1	1	3	3	3		25
4	1	2	1	1	2		21
5	1	2	2	2	3		21
6	1	2	3	3	1		21
7	1	3	1	2	1		17
8	1	3	2	3	2		17
9	1	3	3	1	3		17
10	2	1	1	3	3	285	21
11	2	1	2	1	1	285	
12	2	1	3	2	2	285	
13	2	2	1	2	3	335	
14	2	2	2	3	1	335	
15	2	2	3	1	2	335	
16	2	3	1	3	2	385	
17	2	3	2	1	3	385	
18	2	3	3	2	1	385	

Tabela 3.10. Designação dos fatores de controle para o Método Taguchi

Fatores de controle	Níveis		
	1	2	3
Técnica da energia (TE)	TE V	TE I	-
Energia de soldagem (E)	Baixa	Média	Alta
Liga (L)	Inconel 625	Hasteloy C-276	Inconel 686
Gás de Proteção (G)	Ar puro	Ar + NO	Ar + He
Tecimento (T)	Espiral	Triangular	Duplo 8

Quanto ao tipo de tecimento, como será visto no Capítulo de Resultados, o seu uso reduz consideravelmente a diluição e aumenta a área recoberta, sendo importante para aplicações de revestimentos. Visando avaliar os efeitos associados à trajetória descrita no

tecimento sobre as características geométricas e diluição, foram selecionados três tipos de tecimentos: espiral, triangular, duplo 8, cuja trajetória é ilustrada na Figura 3.14.

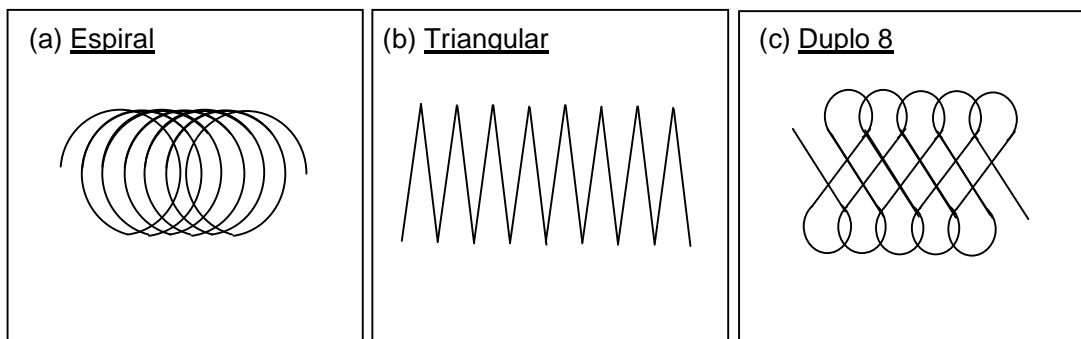


Figura 3.14. Desenho ilustrando a trajetória descrita para cada tipo de tecimento aplicado no Método Taguchi.

Após a deposição por soldagem das camadas, as chapas foram fotografadas, escovadas, pesadas e submetidas a ensaio de líquido penetrante para verificar a possível formação de trincas superficiais. No entanto, não foram observados estes tipos de trincas em nenhum dos revestimentos. Em seguida, os corpos de prova foram marcados e cortados para a obtenção de amostras para caracterização microestrutural e microdureza, ensaio de arrancamento, ensaio de desgaste, e ensaios de corrosão eletroquímica, conforme desenho apresentado na Figura 3.15.

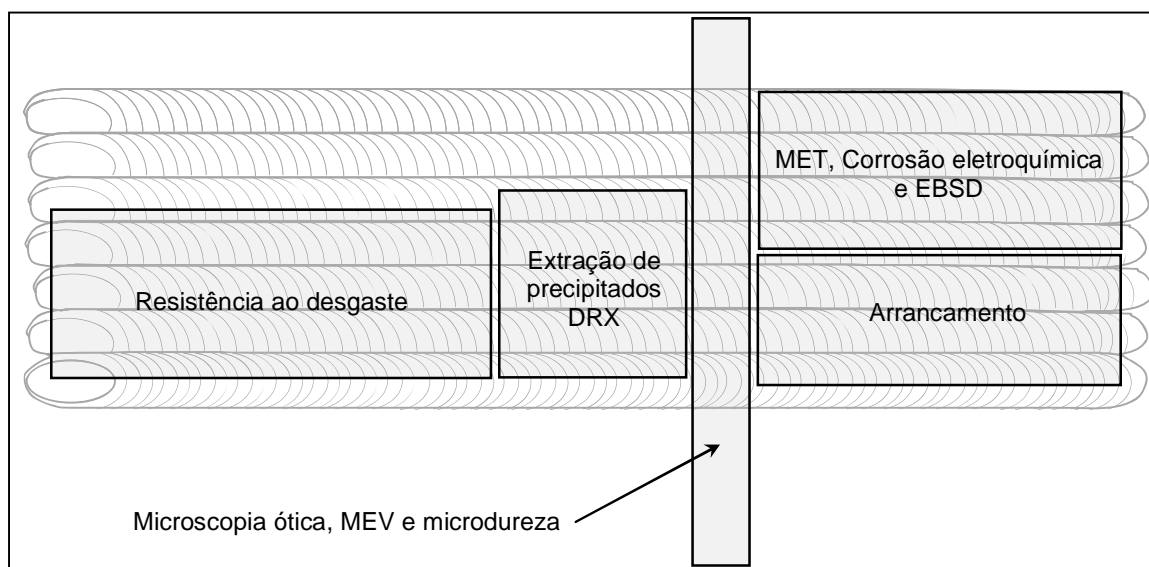


Figura 3.15. Desenho esquemático da posição nas quais foram removidas as amostras para a realização dos diversos ensaios.

3.3.4 Etapa IV – Caracterização microestrutural

3.3.4.1 Preparação de amostras

O procedimento de macrografia para determinação das características geométricas dos cordões de solda das etapas de Testes Preliminares e Ensaio Definitivos – Cordão Isolado consistiu de lixamento utilizando uma lixadeira rotativa e lixas com granulação de 220, 320, 400, 600 e 1200, seguido de polimento mecânico com pasta de diamante de 3 μm . Para destacar o cordão de solda procedeu-se um ataque químico por imersão com o reagente Nital 5%.

A caracterização microestrutural foi realizada somente para a etapa de revestimentos. Amostras foram extraídas das chapas revestidas, sendo a análise realizada na seção transversal, e em alguns casos na seção longitudinal e no topo da camada. A preparação consistiu de lixamento até a granulação de 1200. Após a etapa de lixamento foi realizado o polimento mecânico com pasta de diamante nas granulações de 3, 1 e $\frac{1}{4}$ μm .

Em virtude da soldagem ser dissimilar houve a necessidade de utilização de reagentes para ataque distintos para cada material. O metal de base constituído de aço C-Mn e aço baixa liga foi atacado quimicamente por imersão utilizando o reagente Nital 2%. O metal de solda (revestimentos de ligas de níquel) foi atacado eletroliticamente utilizando uma solução contendo 10% de ácido crômico diluído em água deionizada (% em peso). Empregou-se uma tensão de 2,5 V e tempo de ataque de 20 segundos.

3.3.4.2 Microscopia ótica e eletrônica

A caracterização por microscopia ótica (MO) utilizou um microscópio Jenaplan/Karl Zeiss com câmera digital acoplada e sistema de aquisição de imagem. As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizou um equipamento Phillips XL 30 acoplado com sistema de análise de energia dispersiva de raio-X EDAX e sistema de difração de elétrons retroespalhados (*elétrons back-scattering diffraction – EBSD*) Oxford Instruments. Também foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura nos laboratórios de microscopia da UFES (MEV Karl Zeiss EVO 40) e do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS (MEV Jeol JSM 5900 LV), que gentilmente disponibilizaram seus equipamentos para a realização de análises de EDS em função da indisponibilidade temporária do equipamento do LACAM-UFC.

Análises quantitativas foram realizadas a partir das micrografias obtidas por MEV para determinação do percentual de precipitados no metal de solda. Estas análises foram feitas utilizando-se dois programas de análise de imagens comerciais e o programa Segmentação Via Rede Neural Artificial – SVRNA desenvolvido por ALBUQUERQUE *et al.*, 2007, cujo

grande diferencial é o uso de sistemas de Visão Artificial que apresentam grandes vantagens em relação ao método de segmentação manual tradicionalmente usado em programas de análise de imagem. Estas vantagens proporcionam uma maior precisão das medidas, menor interferência do operador e maior rapidez nas análises.

Uma amostra de cada liga foi selecionada para análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron – LNL, em Campinas-SP. Utilizou-se um microscópio eletrônico de Transmissão JEOL TEM-JEM 2100 ARP com canhão de LaB_6 , operando em 200 kV. O microscópio é equipado com sistema de microanálise por energia dispersiva de raio-X (EDX) capaz de realizar medidas pontuais no modo TEM, além de varredura linear (*line scan*) e mapeamento químico no modo STEM (*Scanning transmission electron microscopy*).

3.3.4.3 Difração de elétrons retroespalhados

A técnica de análise por difração de elétrons retroespalhados (do inglês EBSD) foi utilizada para avaliar a mudança na orientação cristalográfica na interface revestimento substrato. Para as análises de EBSD, amostras foram retiradas das chapas revestidas e embutidas em resina com pó de cobre. A preparação da superfície seguiu o procedimento convencional de preparação metalográfica descrita anteriormente, até o polimento com pasta de diamante de 1 μm , seguido de um polimento químico/mecânico com sílica coloidal durante 4 horas. As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura XL 30 Phillips com câmera de EBSD Oxford acoplada.

3.3.4.4 Difração de raios-X

As medidas de difração foram feitas num difratômetro Phillips X'Pert. A aquisição dos dados foi feita pelo pacote de softwares pertencentes ao equipamento (X'Pert Data Collector, X'Pert Graphics and Identify e X'Pert Organizer). Os parâmetros utilizados para as medidas foram: tubo de cobalto (Co), intervalo de varredura entre os ângulos 20° e 120° , passo de $0,02^\circ$ e tempo por passo 3 s.

As amostras para esta análise foram retiradas do revestimento, conforme a Figura 3.15. Estas amostras foram novamente seccionadas para separar o aço C-Mn da liga de níquel. Posteriormente, a porção do metal de solda (liga de níquel) foi lixada em ambos os lados para remover quaisquer impurezas e óxidos e em seguida foram lavadas com água destilada. Estas amostras contendo somente a liga de níquel foram submetidas à um processo de extração de precipitados através da dissolução da matriz de níquel por um processo eletroquímico usando com eletrólito uma solução alcoólica com 10% de ácido clorídrico e uma densidade de corrente de 0,1 A/cm², conforme descrito pela norma ASTM E963-00 (ASTM, 2010).

Para ajuste dos picos foi utilizado um programa de tratamento de dados de difração, sendo este responsável por determinar a posição angular exata dos picos da matriz γ , bem como dos precipitadas. Neste trabalho, o programa utilizado para tal fim foi o X'pert High Score Phillips. A base de dados utilizada para determinar os picos das fases foram os bancos de dados do ICDD (International Center for Diffraction Data).

3.3.5 Etapa V – Avaliação das Propriedades Mecânicas

3.3.5.1 Ensaio de microdureza

Foram levantados os perfis de microdureza Vickers das camadas. A análise consistiu de varreduras verticais, compreendendo a região da zona fundida (ZF), zona afetada pelo calor (ZAC) e metal de base, bem como varreduras horizontais abrangendo os vários cordões de solda visando verificar qualquer variação de dureza ao longo da camada causada pelo efeito de múltiplos ciclos térmicos de soldagem, conforme desenho esquemático apresentado na Figura 3.16. A carga aplicada foi de 0,981 N (100 gf) por um tempo de impressão de 15 segundos, conforme recomendado pela norma ASTM E 384-99 (ASTM, 1999).

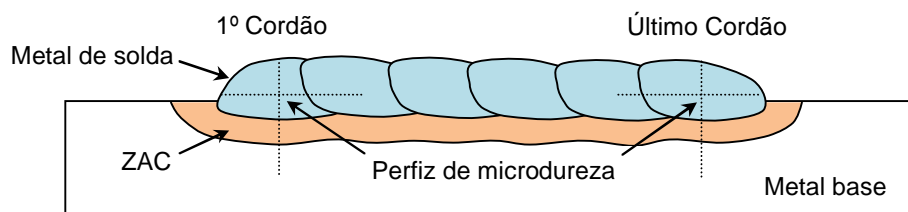
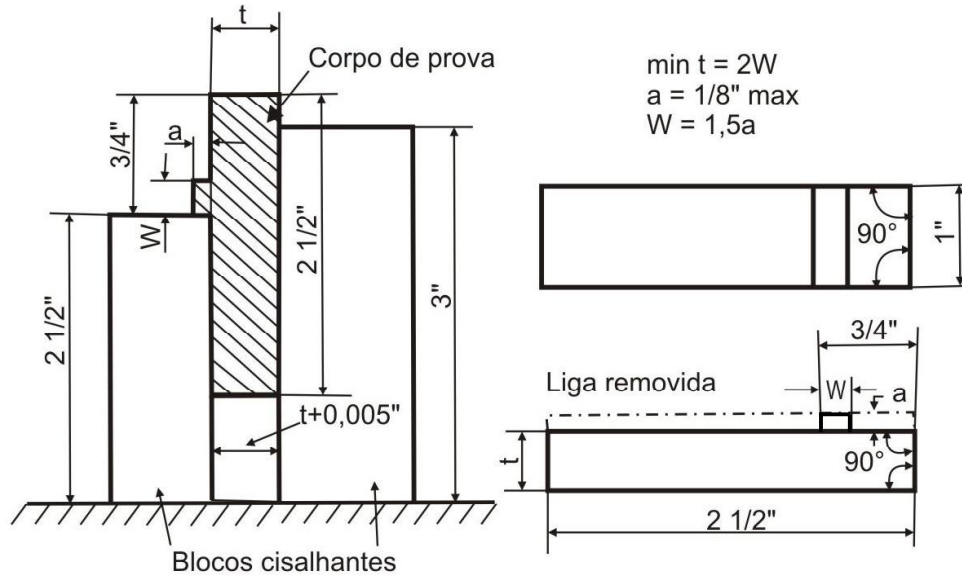


Figura 3.16. Desenho ilustrando a posição onde foram realizadas as impressões de microdureza.

3.3.5.2 Ensaio de arrancamento

As propriedades mecânicas do revestimento foram verificadas pelo ensaio de arrancamento, que é detalhado na norma A 265-03 (ASTM, 2009). A norma destina-se a qualificação de revestimentos a base de ligas de níquel e indica que pelo menos um ensaio de arrancamento ou três ensaios de dobramentos são requeridos. O ensaio de arrancamento consiste na aplicação de carga compressiva em um corpo de prova, no qual, está separado por dois blocos, que efetuam um apoio adequado e geram um cisalhamento em um ressalto. O ressalto é o revestimento e o restante do corpo de prova é o metal de base. A liga do revestimento deve ser removida até gerar um passe de acabamento no metal base. A carga resistida pelo ressalto não deve ser inferior a 140 MPa. As dimensões e especificações de folga estão indicadas na Figura 3.17. A espessura estipulada para o corpo

de prova foi de 10 mm para o metal base e 3 mm para o ressalto. A partir disto foi então construído um dispositivo, indicado na Figura 3.18. Os ensaios foram então realizados em uma máquina universal de ensaio de tração, com o dispositivo e o corpo de prova dispostos entre dois pratos.



Os blocos devem ser unidos firmemente contra o corpo de prova e prover um espaço de 0,005" maior que t .

Figura 3.17. Desenho esquemático de um ensaio de arrancamento, segundo norma ASTM A 265-03 (ASTM, 2003).



Figura 3.18. Dispositivo para ensaio de arrancamento juntamente com um corpo de prova ensaiado.

3.3.5.3 Ensaios de desgaste

Para avaliar a resistência ao desgaste dos revestimentos utilizou-se o Abrasômetro Roda de Borracha Horizontal do Laboratório de Tribologia e Corrosão dos Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). A escolha deste ensaio se deve ao fato de que durante o escoamento do petróleo nos dutos, certa quantidade de areia e cascalho é carregada juntamente com o óleo, causando desgaste abrasivo. No entanto, é importante destacar que o referido ensaio visa principalmente comparar o comportamento entre as ligas, dada a dificuldade em representar o real processo de desgaste abrasivo no interior dos dutos.

Os parâmetros utilizados nos ensaios de desgaste abrasivo foram:

- ✓ amostras extraídas do revestimento retificadas (rugosidade abaixo de 0,8 μm), com dimensões de 75 x 25 x 10 mm, seguindo a norma ASTM G-65 (ASTM, 2004);
- ✓ carga Normal de 50,07 N, que corresponde ao peso do braço articulado (44N) mais o peso da anilha número 8 que é de 6,07 N;
- ✓ velocidade de deslizamento de 1,0 m/s, que corresponde a uma frequência no inversor de 27,7 Hz;
- ✓ tempo de ensaio de 30 min, totalizando uma distância percorrida de ensaio de 1800 m;
- ✓ fluxo de abrasivo na calha entre 1,7 e 1,9 g/s e fluxo de abrasivo na interface roda de borracha/revestimento entre 0,7 e 0,8 g/s;
- ✓ roda de Borracha com dureza 60 ± 2 Shore e perímetro de 717 mm;
- ✓ partículas abrasivas – Areia Normal Brasileira do IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica), NBR-7214, de granulometria entre 0,30-0,60 mm (50 mesh).

A caracterização do micromecanismo de desgaste dos revestimentos foi realizado através de análise em MEV. Para mensurar a topografia dos corpos de prova após os ensaios, foi utilizado um Analisador Tridimensional de Superfície da marca Taylor Hobson (Figura 3.5). A avaliação da taxa de desgaste abrasivo a partir da diferença de massa dos corpos de prova antes e após o ensaio foi realizada utilizando-se uma balança de precisão. Para garantir a limpeza dos corpos de prova durante as pesagens, antes e após os ensaios, foi utilizado um aparelho de limpeza ultrasônica.

3.3.6 Etapa VI – Avaliação da resistência à corrosão

3.3.6.1 Ensaio de polarização eletroquímica

Os ensaios de polarização eletroquímica foram realizados com o potenciostato, utilizando-se uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos, de corpo de vidro e com capacidade de aproximadamente 100 ml de solução. Foram utilizados um eletrodo de referência (ER) de prata/cloreto de prata, (Ag/AgCl) e um contra eletrodo (CE) de platina. O eletrodo de trabalho (ET) foi retirado da superfície do revestimento. O ET foi embutido em resina acrílica e posteriormente lixado e polido com pasta de diamante de 1 μm . A interface entre a amostra e a resina foi recoberta com um esmalte para evitar a penetração do eletrólito na cavidade. A área exposta do eletrodo de trabalho foi medida para cada amostra. A solução de trabalho utilizada em todos os ensaios foi uma solução aquosa com 3,56% de NaCl, mantida em temperatura ambiente de 25°C. Antes de cada medida, o eletrodo de trabalho lavado com água destilada e secado com ar quente. Os ensaios de polarização foram iniciados após 5 minutos da imersão da amostra na solução de trabalho. O potencial foi variado entre -4 mV abaixo do potencial de circuito aberto até o potencial correspondente a densidade de corrente de 1 mA/cm² com uma velocidade de varredura de 2 mV/s.

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão I

4.1 Ensaios definitivos – Cordão isolado

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na etapa de ensaios definitivos com a deposição de cordão isolado. A avaliação dos resultados obtidos baseou-se na análise quantitativa do efeito das diversas variáveis estudadas sobre as características geométricas do cordão de solda e do nível de diluição, de forma a prover informações suficientes para basear a escolha dos melhores parâmetros para a etapa seguinte que objetiva a deposição de camadas, e além de demandar ainda alguma avaliação em termos de processo, também leva em conta uma avaliação de caráter metalúrgico.

As condições adequadas que resultam em uma camada de revestimento com boa qualidade são aquelas que tendem a minimizar os níveis de diluição (D), menores valores de razão entre o reforço e largura (R/L), e conseqüentemente, baixos valores para o produto diluição (D) versus índice de convexidade (R/L). Estes três fatores foram então tomados como critério para a avaliação dos resultados, visto que a diluição está diretamente relacionada à alterações na composição química, e por conseguinte, nas características metalúrgicas, enquanto que a razão reforço/largura tem relação com a convexidade do cordão de solda, a qual implica em fatores geométricos da camada como planicidade da superfície (irregularidades) e presença de defeitos, especialmente falta de fusão.

Inicialmente serão apresentados e discutidos os resultados das soldagens realizadas variando-se a distância ponta do eletrodo peça (DPEP) e a aplicação ou não de tecimento, todas para três níveis de correntes eficazes e três velocidades de soldagem, sendo a distância da ponta do arame à peça (DPAP) mantida constante em 3 mm. Posteriormente foram tomados dois níveis de corrente eficaz e dois níveis de velocidades de soldagem para avaliação sistemática da variação da (DPAP), mantendo-se constante a DPEP em 10 mm.

4.2 Soldagem com Corrente Contínua Convencional

Inicialmente foram realizadas as soldagens em corrente contínua convencional mantendo-se constante a DPAP e variando-se os valores de corrente eficaz, velocidade de soldagem, uso ou não de tecimento. Conforme serão observados, algumas das condições

de soldagem da planilha de experimentos não conseguirão coalescência com o metal de base, sendo os valores de penetração e diluição considerados somente para permitir a análise estatística de variância. A Tabela 4.1 apresenta os resultados das características geométricas e de diluição do cordão de solda.

Tabela 4.1. Resultado das soldagens do fatorial completo com corrente contínua convencional.

Ens.	Cond.	Tec.	Pos.	DPEP (mm)	E (kJ/cm)	TE	D (%)	Média. D (%)	Ref. (mm)	Larg. (mm)	Pen. (mm)	Ref. /Larg.	D*(Ref. /Larg.)
1	CC1	1	Início	6	1	I	4,9	5,4	4,7	3,9	0,5	1,2	5,9
1	CC1	1	Meio	6	1	I	4,4		4,5	4,5	0,4	1,0	4,5
1	CC1	1	Fim	6	1	I	6,7		4,4	3,8	0,7	1,2	7,8
2	CC1	2	Início	6	1	I	1,7	1,5	3,9	9,0	0,1	0,4	0,7
2	CC1	2	Meio	6	1	I	1,7		3,9	8,0	0,1	0,5	0,8
2	CC1	2	Fim	6	1	I	1,2		3,9	8,2	0,1	0,5	0,6
3	CC2	1	Início	6	2	I	14,7	13,1	4,3	6,2	1,3	0,7	10,3
3	CC2	1	Meio	6	2	I	13,2		4,1	6,8	1,1	0,6	8,0
3	CC2	1	Fim	6	2	I	11,4		4,3	6,1	1,1	0,7	8,0
4	CC2	2	Início	6	2	I	8,5	8,3	3,5	8,7	0,4	0,4	3,4
4	CC2	2	Meio	6	2	I	8,7		3,7	7,9	0,5	0,5	4,1
4	CC2	2	Fim	6	2	I	7,6		3,5	8,1	0,4	0,4	3,3
5	CC3	1	Início	6	3	I	29,4	28,8	3,5	10,3	1,9	0,3	9,8
5	CC3	1	Meio	6	3	I	28,4		3,1	10,0	1,7	0,3	8,8
5	CC3	1	Fim	6	3	I	28,5		3,1	10,7	1,6	0,3	8,4
6	CC3	2	Início	6	3	I	20,2	18,9	3,0	11,9	0,8	0,2	5,1
6	CC3	2	Meio	6	3	I	19,8		2,8	11,8	0,7	0,2	4,7
6	CC3	2	Fim	6	3	I	16,6		3,0	11,7	0,6	0,3	4,3
7	CC4	1	Início	6	1	V	20,8	19,1	3,4	6,1	1,5	0,6	11,8
7	CC4	1	Meio	6	1	V	18,0		3,6	5,8	1,4	0,6	11,3
7	CC4	1	Fim	6	1	V	18,5		3,1	5,9	1,3	0,5	9,6
8	CC4	2	Início	6	1	V	13,7	12,6	3,2	7,5	0,6	0,4	5,9
8	CC4	2	Meio	6	1	V	11,2		3,4	6,4	0,6	0,5	5,9
8	CC4	2	Fim	6	1	V	13,0		3,2	6,8	0,6	0,5	6,2
9	CC2	1	Início	6	2	V	14,8	13,1	4,3	6,2	1,3	0,7	10,2
9	CC2	1	Meio	6	2	V	13,2		4,1	6,8	1,1	0,6	8,0
9	CC2	1	Fim	6	2	V	11,4		4,3	6,1	1,1	0,7	8,0
10	CC2	2	Início	6	2	V	8,5	8,3	3,5	8,7	0,4	0,4	3,4
10	CC2	2	Meio	6	2	V	8,7		3,7	7,9	0,5	0,5	4,1
10	CC2	2	Fim	6	2	V	7,6		3,5	8,1	0,4	0,4	3,3
11	CC5	1	Início	6	3	V	19,2	17,0	4,0	8,2	1,4	0,5	9,3
11	CC5	1	Meio	6	3	V	16,6		4,3	7,4	1,5	0,6	9,6
11	CC5	1	Fim	6	3	V	15,2		4,5	8,0	1,4	0,6	8,5

Continuação da Tabela 4.1													
Ens.	Cond.	Tec.	Pos.	DPEP (mm)	E (kJ/cm)	TE	D (%)	Média. D (%)	Ref. (mm)	Larg. (mm)	Pen. (mm)	Ref./Larg.	D*(Ref./Larg.)
12	CC5	2	Início	6	3	V	10,8	11,8	3,4	10,4	0,5	0,3	3,6
12	CC5	2	Meio	6	3	V	12,5		3,4	10,9	0,6	0,3	3,9
12	CC5	2	Fim	6	3	V	12,2		3,3	11,5	0,6	0,3	3,5
13*	CC1	1	Início	10	1	I	0,01	0,01	5,0	6,5	0,01	0,8	0,01
13*	CC1	1	Meio	10	1	I	0,01		5,0	6,5	0,01	0,8	0,01
13*	CC1	1	Fim	10	1	I	0,01		5,0	6,5	0,01	0,8	0,01
14*	CC1	2	Início	10	1	I	0,01	0,01	3,6	7,9	0,01	0,5	0,01
14*	CC1	2	Meio	10	1	I	0,01		3,6	7,9	0,01	0,5	0,01
14*	CC1	2	Fim	10	1	I	0,01		3,6	7,9	0,01	0,5	0,01
15	CC2	1	Início	10	2	I	9,1	8,4	4,4	5,6	0,6	0,8	7,1
15	CC2	1	Meio	10	2	I	8,6		3,9	7,1	0,6	0,5	4,7
15	CC2	1	Fim	10	2	I	7,5		4,0	7,1	0,6	0,6	4,2
16	CC2	2	Início	10	2	I	4,0	3,8	3,5	9,7	0,3	0,4	1,4
16	CC2	2	Meio	10	2	I	3,6		3,9	7,2	0,2	0,5	2,0
16	CC2	2	Fim	10	2	I	3,7		3,7	7,7	0,2	0,5	1,8
17	CC3	1	Início	10	3	I	23,3	24,3	3,3	10,7	1,2	0,3	7,2
17	CC3	1	Meio	10	3	I	23,7		3,2	10,9	1,7	0,3	7,0
17	CC3	1	Fim	10	3	I	25,8		3,1	10,6	1,5	0,3	7,5
18	CC3	2	Início	10	3	I	14,7	13,8	2,8	12,0	0,5	0,2	3,4
18	CC3	2	Meio	10	3	I	13,9		2,9	11,8	0,5	0,2	3,4
18	CC3	2	Fim	10	3	I	12,8		2,8	11,7	0,4	0,2	3,1
19	CC4	1	Início	10	1	V	5,3	4,7	3,5	5,4	0,4	0,6	3,5
19	CC4	1	Meio	10	1	V	4,8		3,5	5,6	0,4	0,6	3,0
19	CC4	1	Fim	10	1	V	3,9		3,8	6,0	0,3	0,6	2,4
20	CC4	2	Início	10	1	V	2,6	3,1	3,4	7,0	0,1	0,5	1,3
20	CC4	2	Meio	10	1	V	2,8		3,6	7,2	0,1	0,5	1,4
20	CC4	2	Fim	10	1	V	3,9		3,3	6,4	0,2	0,5	2,0
21	CC2	1	Início	10	2	V	9,1	8,4	4,4	5,6	0,6	0,8	7,1
21	CC2	1	Meio	10	2	V	8,6		3,9	7,1	0,6	0,6	4,7
21	CC2	1	Fim	10	2	V	7,5		4,0	7,1	0,6	0,6	4,2
22	CC2	2	Início	10	2	V	4,0	3,8	3,5	9,8	0,3	0,4	1,4
22	CC2	2	Meio	10	2	V	3,6		3,9	7,2	0,2	0,5	2,0
22	CC2	2	Fim	10	2	V	3,7		3,7	7,7	0,2	0,5	1,8
23	CC5	1	Início	10	3	V	9,4	6,7	4,2	8,0	0,8	0,5	5,0
23	CC5	1	Meio	10	3	V	4,4		4,2	6,7	0,4	0,6	2,8
23	CC5	1	Fim	10	3	V	6,4		4,4	6,8	0,6	0,6	4,1
24	CC5	2	Início	10	3	V	2,5	3,0	3,5	10,6	0,2	0,3	0,8
24	CC5	2	Meio	10	3	V	4,0		3,5	11,5	0,3	0,3	1,2
24	CC5	2	Fim	10	3	V	2,5		3,5	10,5	0,2	0,3	0,8
25*	CC1	1	Início	14	1	I	0,01	0,01	4,0	3,0	0,01	1,3	0,01
25*	CC1	1	Meio	14	1	I	0,01		4,0	3,0	0,01	1,3	0,01
25*	CC1	1	Fim	14	1	I	0,01		4,0	3,0	0,01	1,3	0,01

Continuação da Tabela 4.1														
Ens.	Cond.	Tec.	Pos.	DPEP (mm)	E (kJ/cm)	TE	D (%)	Média. D (%)	Ref. (mm)	Larg. (mm)	Pen. (mm)	Ref./Larg.	D*(Ref./Larg.)	
26*	CC1	2	Início	14	1	I	0,01	0,01	3,0	8,0	0,01	0,4	0,4	
26*	CC1	2	Meio	14	1	I	0,01		3,0	8,0	0,01	0,4	0,4	
26*	CC1	2	Fim	14	1	I	0,01		3,0	8,0	0,01	0,4	0,4	
27	CC2	1	Início	14	2	I	9,1	9,6	3,8	6,1	0,7	0,6	5,8	
27	CC2	1	Meio	14	2	I	10,6		4,0	5,8	0,8	0,7	7,3	
27	CC2	1	Fim	14	2	I	9,0		4,2	5,5	0,7	0,8	6,9	
28	CC2	2	Início	14	2	I	3,9	2,3	2,9	8,0	0,3	0,4	1,4	
28	CC2	2	Meio	14	2	I	1,6		3,1	5,7	0,1	0,5	0,9	
28	CC2	2	Fim	14	2	I	1,4		3,5	9,6	0,1	0,4	0,5	
29	CC3	1	Início	14	3	I	19,5	21,8	3,6	8,1	1,1	0,4	8,5	
29	CC3	1	Meio	14	3	I	23,4		3,3	9,9	1,3	0,3	7,7	
29	CC3	1	Fim	14	3	I	22,5		3,3	9,7	1,2	0,3	7,6	
30	CC3	2	Início	14	3	I	9,4	13,1	2,8	10,2	0,5	0,3	2,6	
30	CC3	2	Meio	14	3	I	16,9		3,1	11,5	0,9	0,3	4,5	
30	CC3	2	Fim	14	3	I	12,9		2,8	11,0	0,6	0,3	3,3	
31*	CC4	1	Início	14	1	V	0,01	0,01	4,0	3,0	0,01	1,3	0,01	
31*	CC4	1	Meio	14	1	V	0,01		4,0	3,0	0,01	1,3	0,01	
31*	CC4	1	Fim	14	1	V	0,01		4,0	3,0	0,01	1,3	0,01	
32*	CC4	2	Início	14	1	V	0,01	0,01	3,0	8,0	0,01	0,4	0,4	
32*	CC4	2	Meio	14	1	V	0,01		3,0	8,0	0,01	0,4	0,4	
32*	CC4	2	Fim	14	1	V	0,01		3,0	8,0	0,01	0,4	0,4	
33	CC2	1	Início	14	2	V	9,1	9,6	3,9	6,1	0,7	0,6	5,8	
33	CC2	1	Meio	14	2	V	10,6		4,0	5,8	0,8	0,7	7,3	
33	CC2	1	Fim	14	2	V	9,0		4,2	5,5	0,7	0,8	6,9	
34	CC2	2	Início	14	2	V	3,9	2,3	3,0	8,0	0,3	0,4	1,4	
34	CC2	2	Meio	14	2	V	1,6		3,1	5,7	0,1	0,5	0,9	
34	CC2	2	Fim	14	2	V	1,4		3,5	9,6	0,1	0,4	0,5	
35	CC5	1	Início	14	3	V	7,8	7,5	4,9	4,4	0,9	1,1	8,6	
35	CC5	1	Meio	14	3	V	7,1		4,9	4,1	0,8	1,2	8,5	
35	CC5	1	Fim	14	3	V	7,5		4,6	4,7	0,8	1,0	7,3	
36	CC5	2	Início	14	3	V	2,6	3,1	3,6	10,2	0,1	0,3	0,9	
36	CC5	2	Meio	14	3	V	3,5		3,4	10,7	0,1	0,3	1,1	
36	CC5	2	Fim	14	3	V	3,2		3,3	10,2	0,1	0,3	1,0	

(*) Ensaios que não conseguiram coalescência (não soldaram). Ens. – nº do ensaio; Cond. – condição; Tec. – tecimento; Pos. – posição de onde foi retirado a amostra; DPEP – distância da ponta do eletrodo a peça; E – Energia; TE – técnica da energia; D – diluição; Média D. – média da diluição; Ref.- reforço; Larg.- largura; Pen.- penetração; D*(R/L) – produto da diluição (D) pela razão entre o reforço e largura (R/L).

Da Figura 4.1 até a Figura 4.4 são apresentadas as seções transversais dos cordões de solda variando-se a DPEP de 6, 10 e 14, respectivamente, com e sem aplicação de tecimento. Com base nestas macrografias é possível observar que as amostras soldadas

com DPEP de 6 mm sem o uso de tecimento apresentam elevados níveis de penetração especialmente concentrados no centro do cordão. Observa-se ainda o mesmo comportamento em algumas amostras soldadas com maiores DPEPs.

Este efeito de penetração acentuada no centro do cordão de solda é causado por uma maior densidade de corrente sobre a região central da poça de fusão devido à constrição do arco. Essa maior densidade de corrente na região anódica do arco gera uma grande intensidade de forças eletromagnéticas que fazem com que o escoamento do metal líquido se dê da borda da poça para o centro, e no centro o escoamento do fluido segue para baixo, penetrando para o interior do material (KOU, 2003; TANAKA *et al.* 2004). Associado à isso, existe ainda o efeito da pressão do arco sobre a superfície da poça. Este movimento convectivo da poça de fusão causa este perfil de cordão, o qual aumenta a penetração e, como será visto, a diluição.

Para as amostras soldadas com DPEP de 10 mm foi possível observar uma significativa redução no efeito taça, o qual foi observado para a maioria das amostras soldadas. Tal comportamento pode ser atribuído ao aumento do comprimento do arco que, conseqüentemente, causa também o aumento da largura do arco para uma mesma corrente, com isso a densidade de corrente é reduzida, resultando numa menor concentração das forças eletromagnéticas no centro da poça de fusão. Associado a isso, a área de contato do arco com a peça aumenta com a elevação da DPEP, provocando uma redução da pressão do arco pelo aumento da área. Além disso, com o aumento do comprimento do arco devido à maior DPEP, tem-se uma menor densidade de fluxo de calor para a região anódica, mesmo considerando o aumento da energia pelo aumento da tensão do arco (TANAKA *et al.*, 2007).

Quanto às amostras soldadas com DPEP de 14 mm, verificou-se ainda uma maior penetração na região central do cordão de solda, mas bem mais suave do que o apresentado para as amostras soldadas com 6 mm de DPEP.

A Figura 4.4 apresenta a seção transversal dos cordões de solda para DPEP de 14 mm. É possível observar a falta de fusão nas bordas dos cordões para as amostras CC2 e CC5. Também foi verificada uma excessiva convexidade do cordão de solda para praticamente todas as amostras soldadas sem tecimento. Ressalta-se ainda a não realização das soldagens em baixa energia para esta condição de DPEP. Embora nestas condições as soldas tenham apresentando baixo nível de diluição, a geometria dos cordões para a DPEP de 14 mm não é considerada interessante para a deposição de revestimentos, visto que sua alta convexidade associada a possibilidade de falta de fusão podem acarretar na formação de defeitos entre os passes.

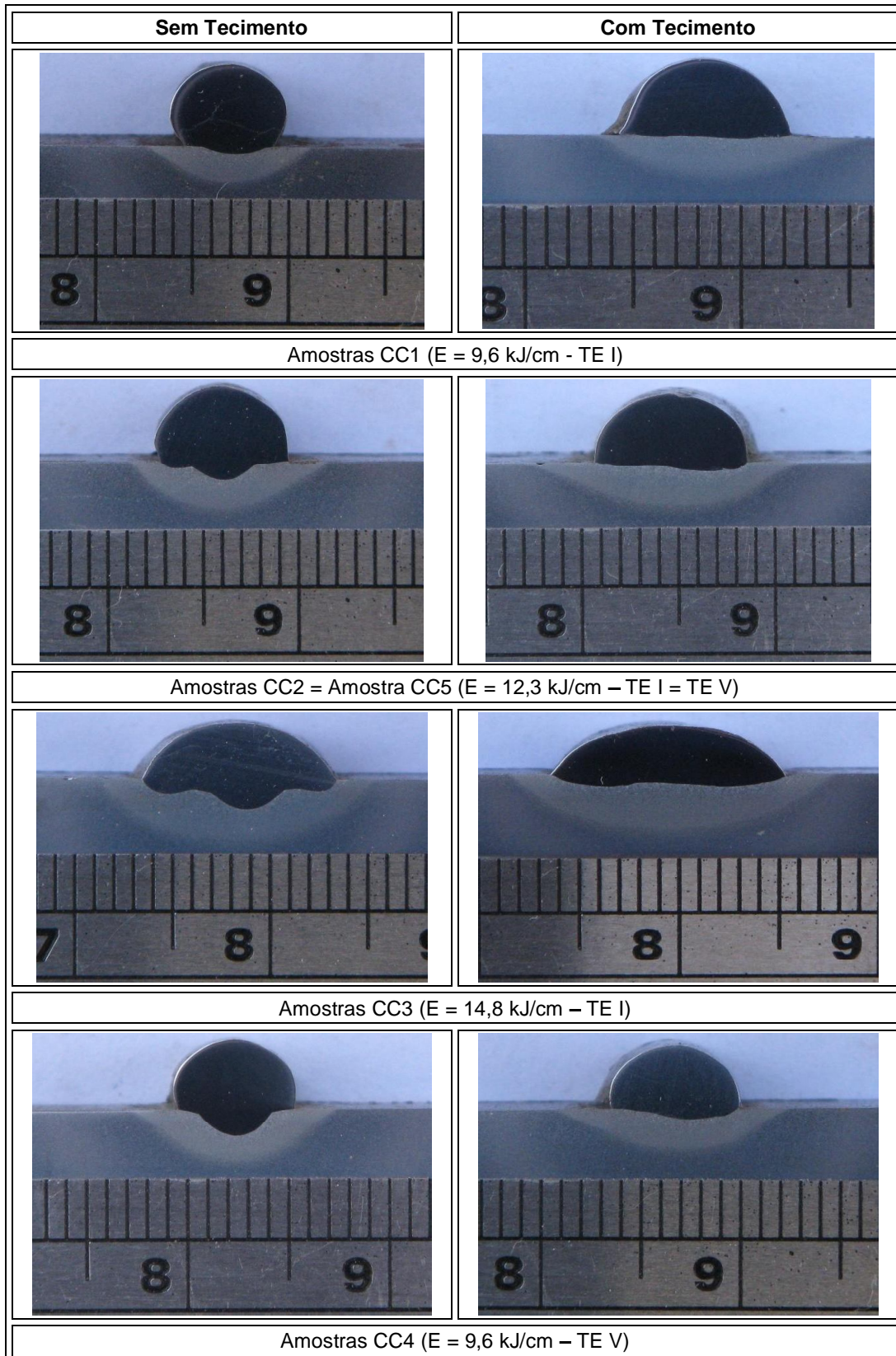


Figura 4.1. Seção transversal das amostras soldadas na condição CC1, CC2, CC3 e CC4 com DPEP de 6 mm.

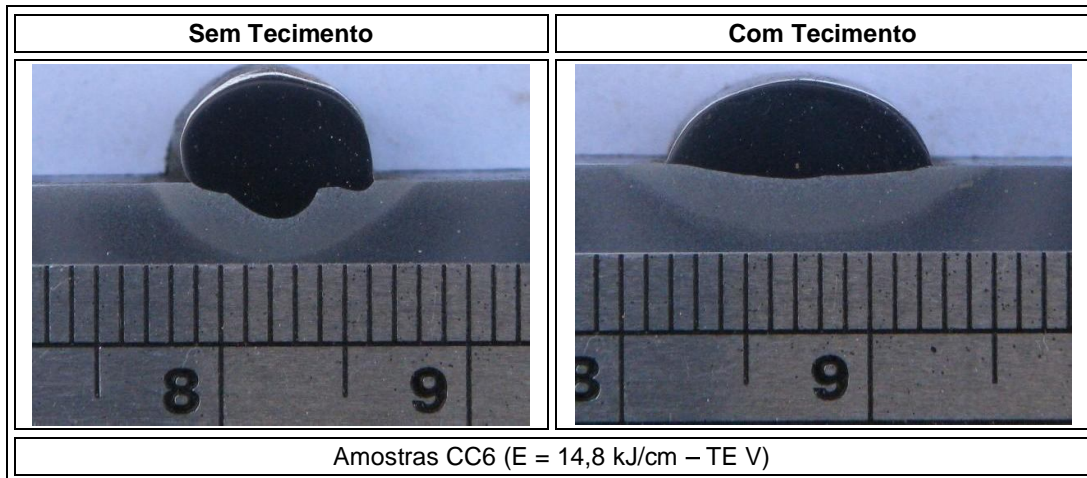


Figura 4.2. Seção transversal das amostras soldadas na condição CC6 com DPEP de 6 mm.

Uma informação importante obtida através da observação da seção transversal dos cordões de solda foi a constatação da redução da penetração com o uso do tecimento. Tal comportamento pode ser atribuído ao fato do movimento da tocha e, conseqüentemente, do conjunto arco/poça causar uma maior distribuição de calor sobre o substrato, além de evitar a concentração das forças eletromagnéticas no centro da poça.

Os resultados das análises de características geométricas serão apresentados graficamente a seguir. A avaliação consistiu da determinação da influência dos fatores de controle sobre as variáveis de resposta através de análise de variância. Para níveis de significância “ α ” menores que 0,05, têm-se um indicativo de que os fatores de controle influenciam estatisticamente o comportamento das variáveis de resposta, com um grau de confiabilidade de 95%.

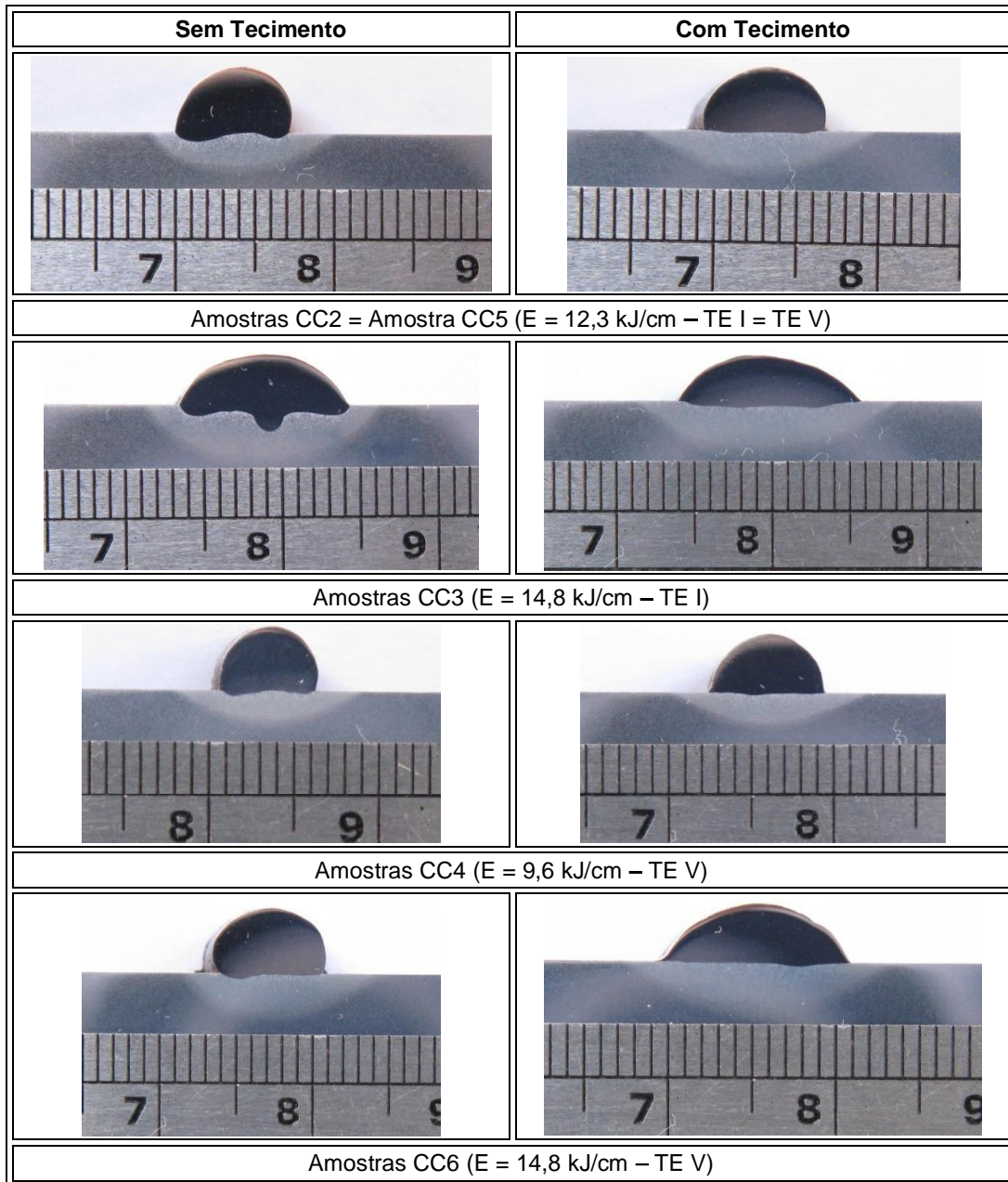


Figura 4.3. Seção transversal das amostras soldadas nas condições CC3, CC4, CC5 e CC6 com DPEP de 10 mm.

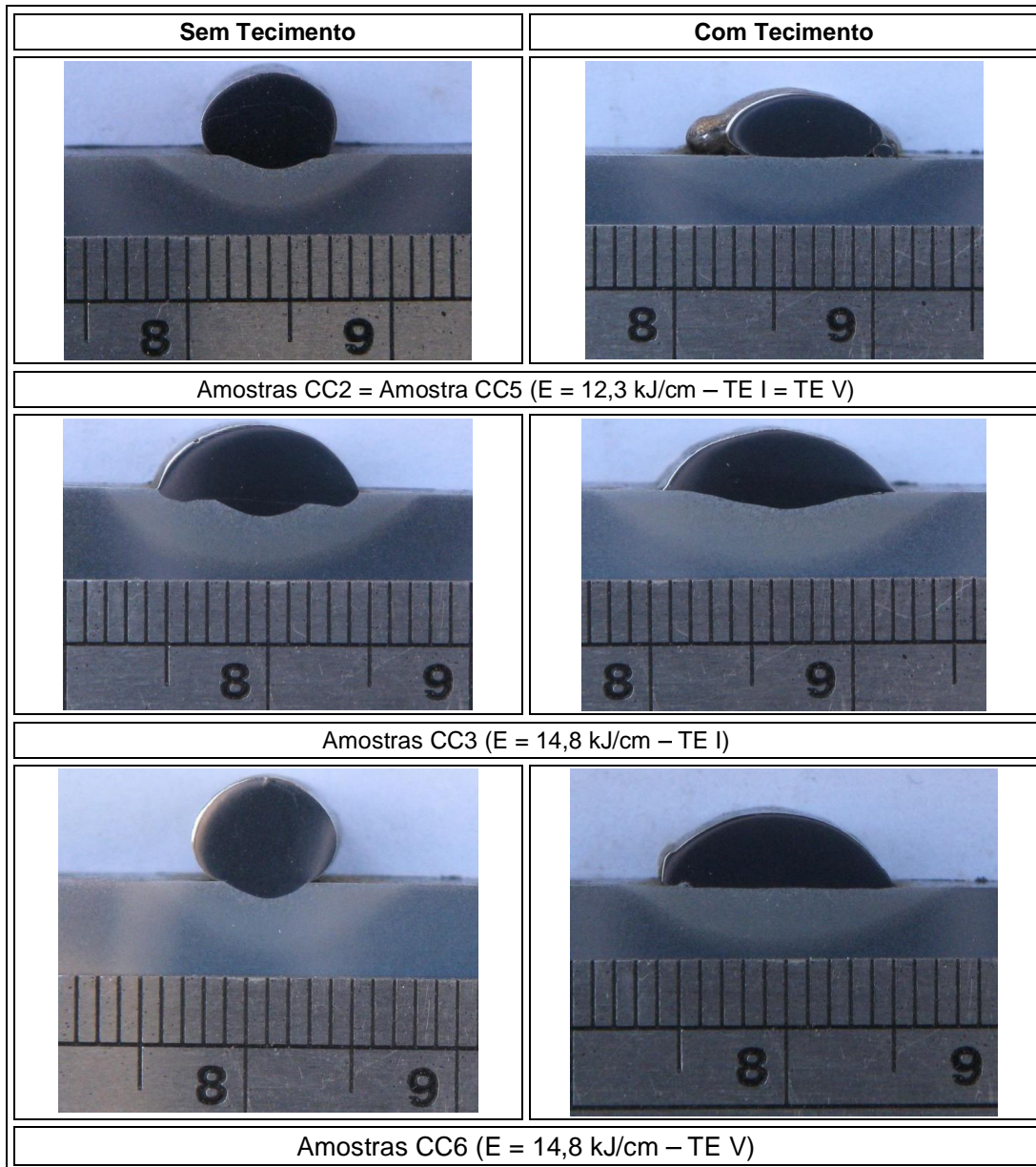


Figura 4.4. Seção transversal das amostras soldadas nas condições CC2, CC3 e CC6 com DPEP de 14 mm; a) sem tecimento; b) com tecimento.

4.3 Influência da energia de soldagem sobre a geometria do cordão de solda

Os resultados da análise de variância indicaram que a energia de soldagem exerce papel importante no comportamento das características geométricas das soldas. Tal afirmação é baseada nos valores dos níveis de significância (Tabela 4.2), os quais foram inferiores a 5% para todas as variáveis resposta avaliadas, indicando que a energia afeta estatisticamente os parâmetros avaliados.

Tabela 4.2. Influência da energia sobre as variáveis de resposta.

Variáveis de Resposta	Nível de Significância “ α ”
Reforço	0,000
Largura	0,000
Penetração	0,000
Diluição	0,000
Reforço / Largura	0,000
Diluição*(Reforço/Largura)	0,000

Na Figura 4.5 é apresentada a variação do reforço em função da energia de soldagem. Consta-se que embora a análise de variância tenha mostrado que a energia de soldagem tem influencia estatisticamente significativa sobre o reforço, na prática tais alterações não são tão relevantes, especialmente quando a energia é aumentada de 9,6 para 12,3 kJ/cm. Quanto à pequena redução do reforço da solda para a energia de 14,8 kJ/cm, tal comportamento pode ser atribuído à maior oferta de calor proveniente do arco para a fusão do arame, uma vez que a alimentação de arame é mantida constante. Esta maior quantidade de calor diminui a viscosidade do metal líquido, tornando a poça mais fluida, aumentando a sua molhabilidade e, conseqüentemente, reduzindo o reforço e aumentando a largura.

A Figura 4.6 apresenta o comportamento da largura do cordão em função do nível de energia de soldagem aplicada. Verifica-se que com o aumento da energia de soldagem há um aumento na largura do cordão. Tal comportamento é completamente justificado, uma vez que o aumento da energia de soldagem conduz a um acréscimo no aporte térmico fornecido para a formação da poça de fusão, o qual resulta no seu crescimento, tornando-a mais larga (DU *et al.*, 2009).

A penetração e a diluição apresentaram um comportamento bastante semelhante, conforme observado nas Figura 4.8 e Figura 4.9. É possível observar nestas figuras um significativo crescimento da penetração e da diluição com o aumento da energia. A mesma justificativa apresentada para a largura se aplica neste caso. Além disso, tanto a penetração quanto a diluição estão diretamente relacionadas com a dinâmica do fluxo de calor e com a natureza do movimento do metal líquido na poça de fusão (DAVID *et al.* 2003; DEBROY & DAVID, 1995; DAVID & VITEK, 1989).

No contexto da soldagem a arco elétrico, o movimento convectivo da poça de fusão é governado principalmente por quatro processos (DAVID *et al.* 2003). O primeiro deles é o efeito de flutuabilidade (*buoyancy*), o qual é originado pela variação espacial da densidade do metal líquido devido ao gradiente térmico no interior da poça (Figura 4.7). Tal variação resulta num movimento convectivo do metal líquido. Segundo KOU (2003) as forças devido

à variação de densidade do metal líquido muitas vezes são insignificantes quando comparadas às forças eletromagnéticas, podendo ser desprezadas.

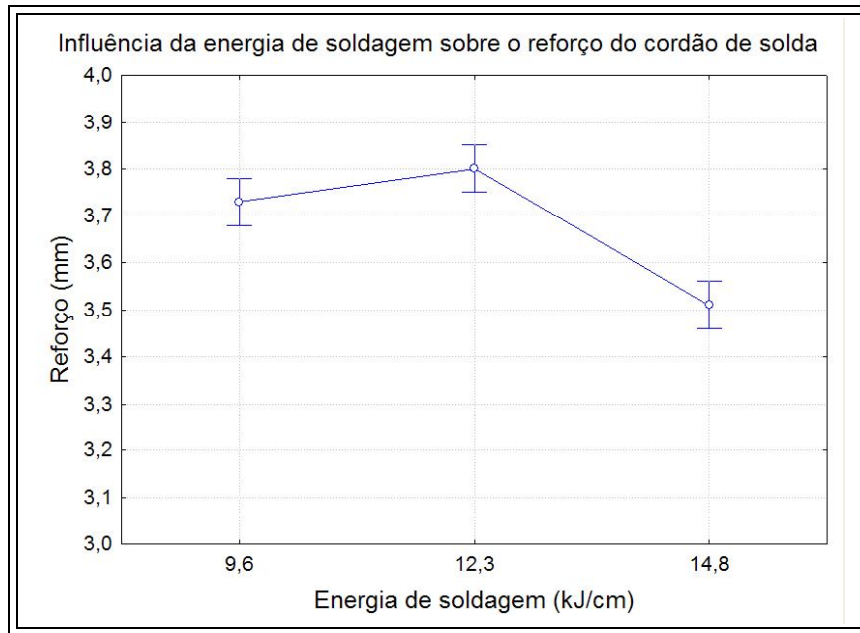


Figura 4.5. Influência da energia de soldagem sobre o reforço do cordão de solda.

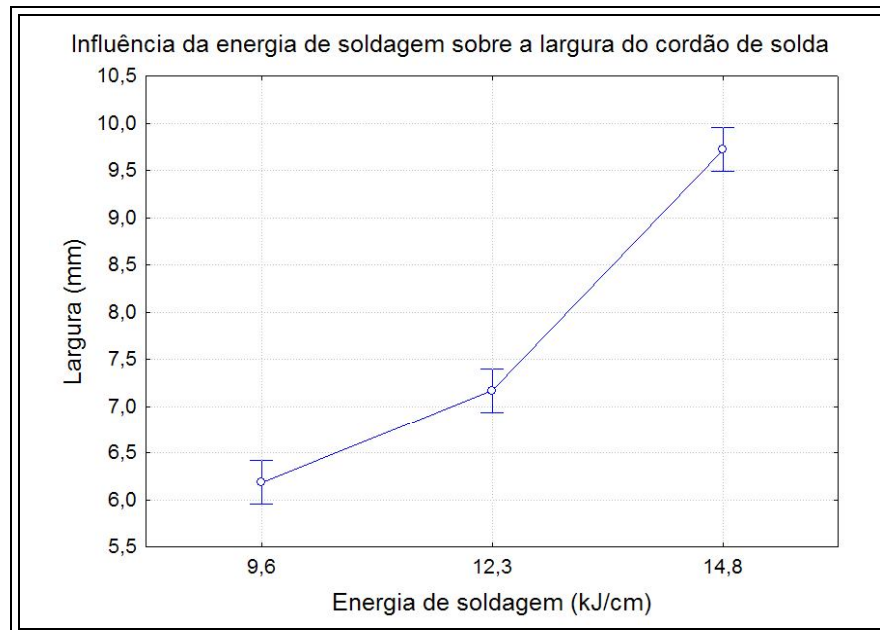


Figura 4.6. Influência da energia de soldagem sobre a largura do cordão de solda.

O efeito eletromagnético é caracterizado pela atuação de forças eletromagnéticas ou forças de *Lorentz*, as quais são resultantes da passagem de corrente através do arco. De fato, a corrente de soldagem exerce um papel fundamental no movimento convectivo da poça de fusão, sendo em alguns casos a principal força motriz para o escoamento do metal líquido (KOU, 2003). DAVID & DEBROY (1992) destacam que a passagem de elevados níveis de corrente através da poça de fusão tem grande influência sobre a convecção (Figura 4.7a e b).

Além das forças eletromagnéticas, KOU (2003) destaca que a incidência do jato de plasma pode também influenciar o movimento da poça de fusão. O movimento do jato de plasma do centro do arco em direção à borda em alta velocidade sobre a superfície da poça de fusão causa o surgimento de tensões cisalhantes na superfície, fazendo com que haja um fluxo de metal líquido do centro para a extremidade da poça (Figura 4.7c e d).

Dentre os processos convectivos, somente as forças eletromagnéticas conduzem ao movimento de convecção que causa o aumento de penetração e, por conseguinte, de diluição (TSAI & KOU, 1990; KOU & SUN, 1985). A tensão superficial, em geral, atua de forma contrária, aumentando a largura e reduzindo a penetração (Figura 4.7e e f). Contudo, o sentido de convecção pode ser alterado por mudanças na composição química da poça de fusão, quer através da aplicação de fluxos ativos na superfície do metal (LECONTE *et al.*, 2007; LECONTE *et al.*, 2006; MODENESI *et al.*, 2000), quer pela adição de pequenas quantidades de gases ativos no gás de proteção (LU *et al.*, 2009; RODRIGUES & LOUREIRO, 2005; LU *et al.*, 2004a).

O quarto processo é causado pela variação espacial da tensão superficial devido aos gradientes térmicos e de composição química na superfície da poça de fusão (Figura 4.7g e h). Estes gradientes promovem o surgimento de forças de tensão superficial, que ocasionam o movimento convectivo do metal líquido, sendo este denominado de escoamento de Marangoni (Figura 4.7c e d) (DAVID & DEBROY, 1992).

Sendo assim, o aumento da penetração e, concomitantemente, da diluição com o aumento da energia de soldagem pode ser atribuído primeiramente a uma maior quantidade de calor fornecida ao sistema que por si só já conduz a um aumento do volume de metal fundido. Uma vez que a velocidade de alimentação de arame é constante, parte do calor excedente passa a atuar na fusão do substrato. Por fim, destaca-se o importante papel do aumento da corrente de soldagem, o qual tem efeito direto sobre as características geométricas do cordão de solda, visto que a corrente de soldagem interfere na ação das forças eletromagnéticas que atuam sobre o mecanismo de convecção da poça de fusão.

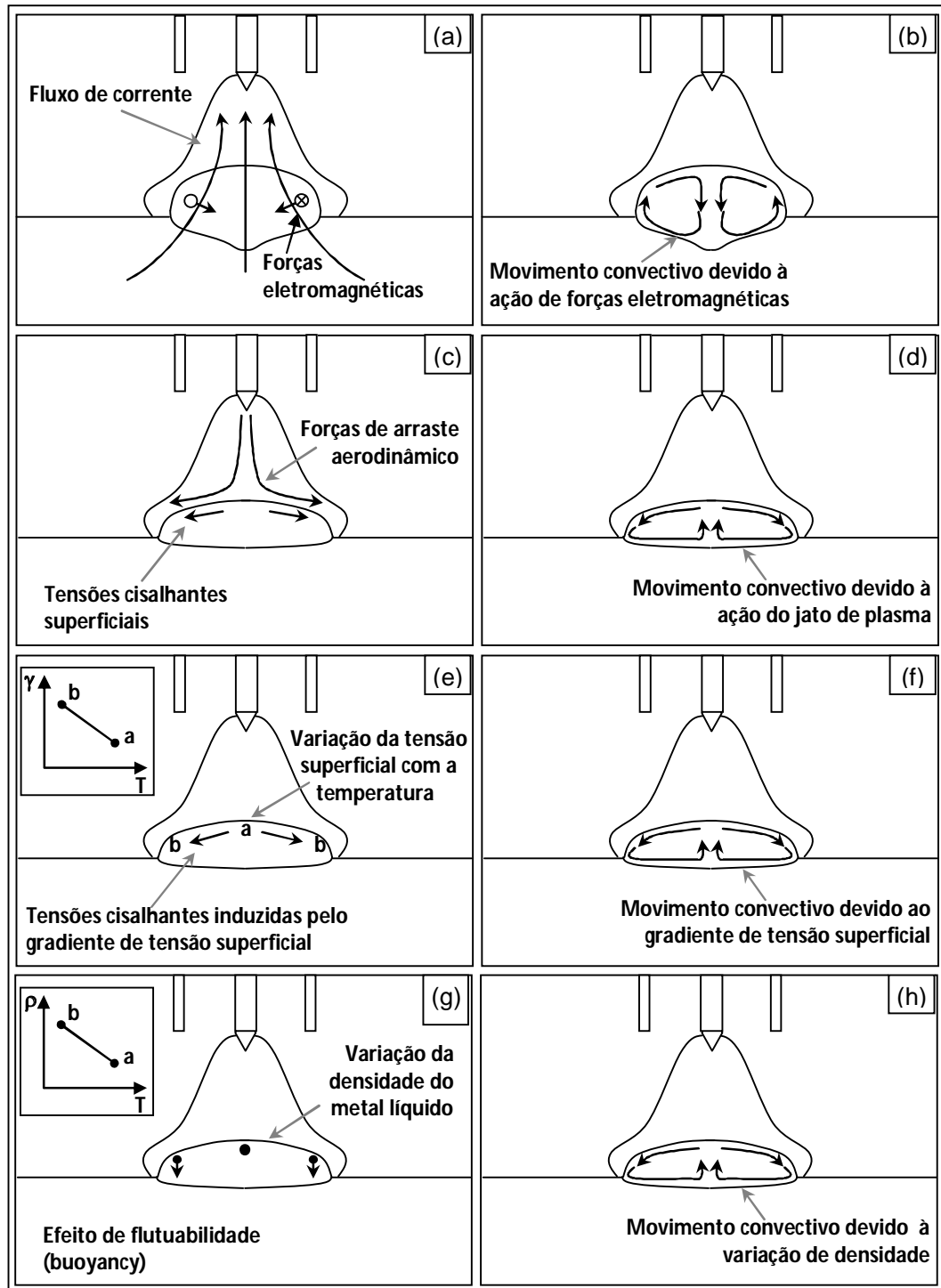


Figura 4.7. (a) Forças eletromagnéticas; (b) movimento convectivo devido às forças eletromagnéticas; (c) arraste aerodinâmico; (d) movimento convectivo devido ao jato de plasma; (e) tensão superficial; (f) movimento convectivo devido à tensão superficial; (g) efeito de flutuabilidade; (h) movimento convectivo devido à variação de densidade.

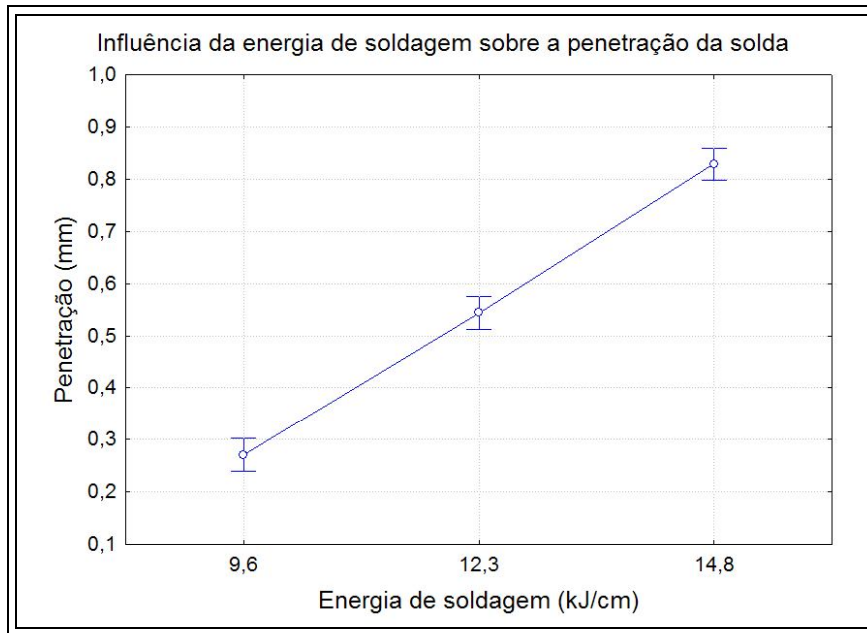


Figura 4.8. Influência da energia de soldagem sobre a penetração do cordão de solda.

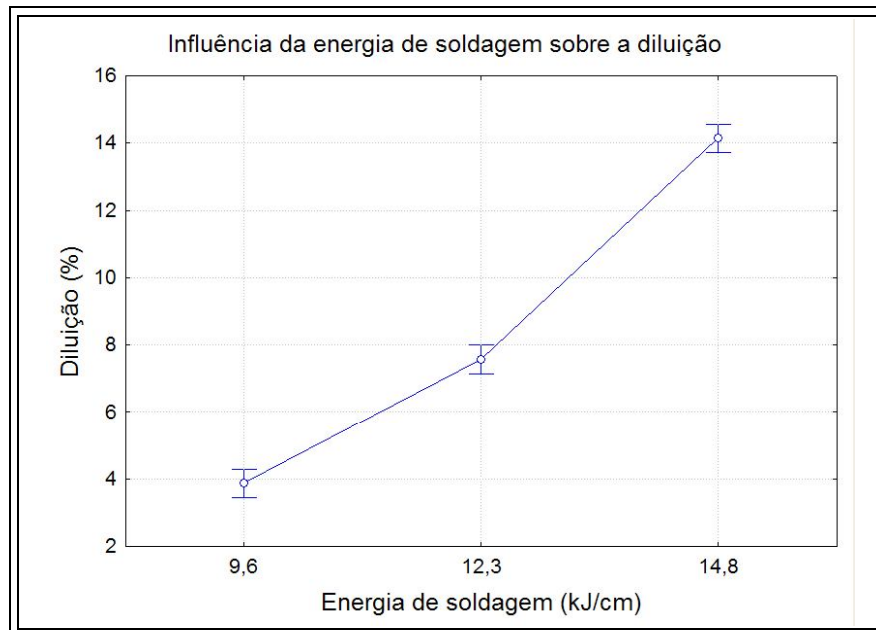


Figura 4.9. Influência da energia de soldagem sobre a diluição.

Após avaliar individualmente o efeito da variação da energia de soldagem sobre o reforço e a largura do cordão de solda, foi procedida a análise da razão reforço/largura (R/L), a qual é apresentada na Figura 4.10. É possível observar que o aumento da energia causa uma pronunciada redução da razão R/L. A queda nos valores da razão R/L pode ser atribuída aos efeitos combinados de aumento da largura e diminuição do reforço,

especialmente para o mais alto nível de energia. Conforme já apontado, a redução deste parâmetro (R/L) traz benefícios para a soldagem de revestimento, visto que o mesmo denota indiretamente uma menor convexidade do cordão de solda, o que reduz a possibilidade de defeitos na soldagem multipasse.

O produto da diluição D pela razão R/L – $D \times R/L$ – apresentado na Figura 4.11 também é outro importante parâmetro a ser considerado na avaliação de soldas de revestimento. Quanto menor este parâmetro, melhores são as características do cordão de solda para obtenção de um bom revestimento. Isto significa que bons parâmetros de soldagem são aqueles que aliam um baixo nível de diluição, boas características geométricas e produtividade. Avaliando somente sob o prisma dos dois primeiros fatores, baseado no produto $D \times R/L$, a melhor condição de ajuste é obtida para o menor nível de energia de soldagem. No entanto, deve-se avaliar se a dimensão do cordão de solda é economicamente viável para ser aplicada na deposição de revestimentos.

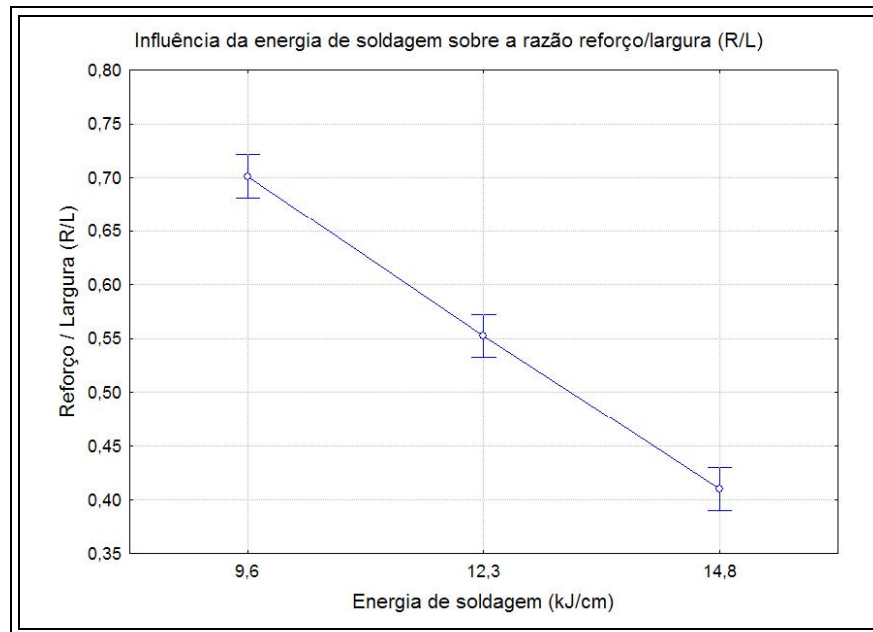


Figura 4.10. Influência da energia na razão reforço/largura (R/L).

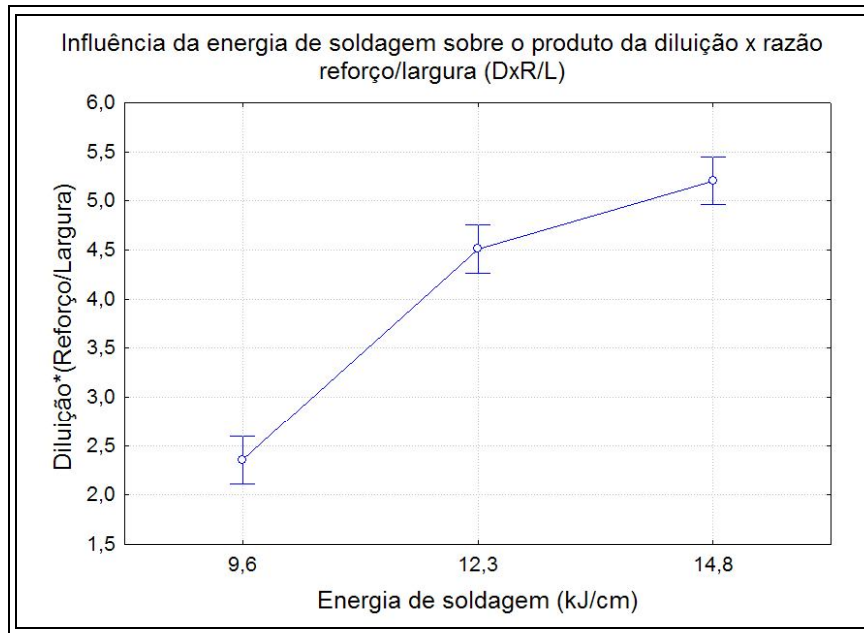


Figura 4.11. Influência da energia sobre o produto da diluição pela razão reforço/largura (R/L).

4.4 Influência da técnica da energia sobre a geometria do cordão de solda

Conforme destacado anteriormente, a técnica da energia foi dividida em dois grupo:

- ✓ TE I - A técnica TE I corresponde à mudança no nível de energia através da alteração da corrente de soldagem, mantendo fixa a velocidade de soldagem.
- ✓ TE V - A técnica TE V corresponde à alteração no nível de energia através da variação da velocidade de soldagem, mantendo constante a corrente de soldagem.

Os resultados da análise de variância são apresentados na Tabela 4.3. Observa-se que os níveis de significância “ α ” calculados a partir de ANOVA foram todos inferiores a 0,05. Com base nestes resultados, pode-se considerar que todas as variáveis respostas sofreram influência da técnica de energia.

Na Figura 4.12 são apresentados os efeitos da variação da energia de soldagem sobre o reforço do cordão de solda, considerando-se as duas técnicas de energia. É possível observar através da figura que há um aumento no reforço da solda com aumento da energia empregando a técnica TE V (alterando a velocidade de soldagem). Contudo, para a técnica TE I (alteração da corrente eficaz) o comportamento quanto à variação do reforço da solda ocorre de maneira inversa, com a redução do reforço para sucessivos aumentos de energia de soldagem.

Tabela 4.3. Influência da técnica da energia sobre as variáveis de resposta.

Variáveis de Resposta	Nível de Significância “ α ”
Reforço	0,000
Largura	0,000
Penetração	0,000
Diluição	0,000
Reforço / Largura	0,000
Diluição*(Reforço/Largura)	0,000

O crescente aumento do reforço observado para a variação da energia de soldagem através da técnica TE V tem seu comportamento baseado no efeito da influencia da velocidade de soldagem sobre a taxa de deposição de material por unidade de comprimento. Para um mesmo comprimento de cordão de solda, grandes velocidades de deslocamento implicam em menores tempos para a deposição de material, conseqüentemente, tem-se cordões menores, com menor reforço. No entanto, baixas velocidades de soldagem acarretam num maior tempo de arco sobre um dado ponto, proporcionando uma maior deposição de material. Este aumento na deposição de metal colabora para o aumento de volume do cordão de solda, resultando tanto num aumento do reforço quanto de largura, como será visto na Figura 4.13.

Já o comportamento oposto do reforço para a variação de energia de soldagem pela mudança no nível de corrente pode ser atribuído a diversos fatores. Primeiro, o aumento da corrente de soldagem promove o aumento da dimensão (diâmetro) do arco, o qual se estende sobre uma maior área sobre a chapa. Com uma poça mais extensa, o metal líquido tende a se espalhar mais, reduzindo o reforço. O segundo é que o aumento da corrente afeta diretamente a temperatura do arco, proporcionando um acréscimo de calor ao sistema (DU *et al.*, 2009). Este aumento na quantidade de calor promove um maior aquecimento da poça e do metal adicionado, fazendo com que o metal líquido na poça se torne mais fluido e aumentando, conseqüentemente, a molhabilidade do cordão. Isso faz com que haja um maior espalhamento do metal líquido sobre a superfície do substrato, conduzindo a uma redução no reforço e um aumento da largura do cordão de solda.

Além disso, o aumento da corrente de soldagem promove o crescimento da pressão do arco sobre a superfície da poça de fusão (FAN & SHI, 1996). Esta maior pressão pode ocasionar a conformação do cordão de solda, de forma a aumentar sua largura e reduzir o reforço. Outra observação importante é que as forças eletromagnéticas e as forças cisalhantes oriundas do jato de plasma também aumentam com o crescimento da corrente (DU *et al.*, 2009; FAN & SHI, 1996). Estes dois fatores conforme apresentado anteriormente, atuam no mecanismo de convecção da poça. Especialmente o cisalhamento provocado pelo

escoamento do gás de plasma sobre a superfície da poça, pode ocasionar o arraste do líquido do topo da poça para a borda, favorecendo a diminuição do reforço, como mostra a Figura 4.12.

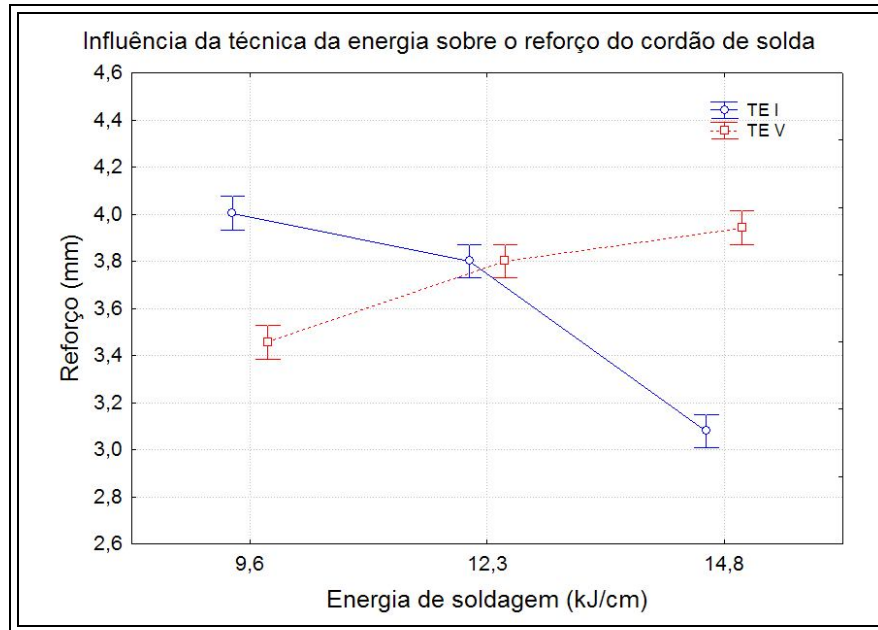


Figura 4.12. Influência da técnica da energia sobre o reforço do cordão de solda.

O comportamento da largura do cordão de solda devido à variação da energia de soldagem para ambas as técnicas empregadas foi similar, seguindo uma tendência de crescimento com o aumento da energia, como pode ser observado na Figura 4.13. Para a soldagem com níveis de energia baixo e intermediário, os valores de largura observados para ambas as técnicas foram bastante semelhantes. Já para o maior nível de energia de soldagem, pode-se verificar um aumento mais pronunciado da largura do cordão de solda, especialmente quando o aumento da energia é produzido pela variação da corrente. Além das explicações dadas anteriormente, novamente deve ser destacado que o aumento da largura, no caso do TE I, é bastante influenciado pelo aumento do diâmetro do arco, enquanto que para TE V, o aumento da largura é afetado principalmente pelo aumento no volume de metal adicionado à poça, em função do aumento da taxa de deposição por unidade de comprimento (Figura 4.14).

A seguir são apresentados os resultados da análise de variância para o efeito da técnica de energia sobre a penetração do cordão de solda. Conforme apresentado na Figura 4.15, é possível observar que para a variação da energia de soldagem pela aplicação da

técnica TE V, a penetração seguiu uma leve tendência de aumento da penetração com o aumento da energia de soldagem. No entanto, quando a variação da energia é obtida através da mudança no nível de corrente (TE I), verifica-se um significativo efeito sobre a penetração.

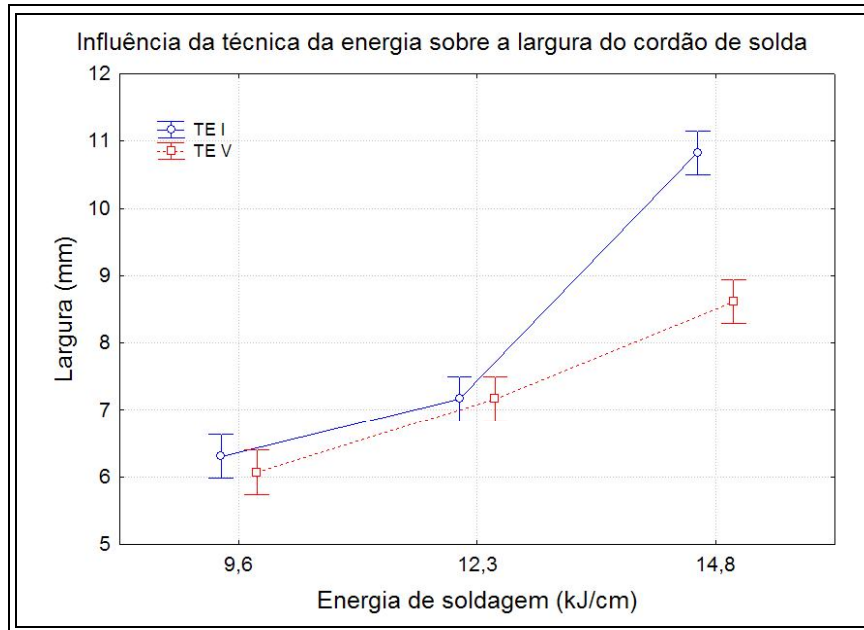


Figura 4.13. Influência da técnica da energia sobre a largura do cordão de solda.

Um importante efeito do aumento da corrente de soldagem sobre as características do arco é o aumento do diâmetro do arco, que por sua vez, causa um aumento da área de contato do arco com o substrato, a qual causa uma maior área fundida e uma maior distribuição do metal líquido sobre esta área, reduzindo o reforço e aumentando a largura (Figura 4.14). Neste ponto, é importante destacar que o metal líquido na poça atua como uma barreira entre o calor do arco e o substrato. Embora ocorra a transferência de calor por condução devido ao volume de metal de adição fundido, a quantidade destinada ao substrato é bem menor se comparado à incidência direta do arco sobre o substrato, sem adição de material. Caso o reforço seja reduzido, esta barreira torna-se menos efetiva e uma maior quantidade de calor pode ser transferida diretamente do arco para o substrato, fundindo-o mais. Como consequência desta maior fusão do substrato, tem-se um aumento da penetração e, é claro, da diluição.

Além disso, o aumento da corrente de soldagem além de promover o aumento do diâmetro do arco, causa também o aumento da temperatura do arco, da tensão do arco, da intensidade das forças eletromagnéticas, da pressão do arco, da velocidade de jato de

plasma, dentre outros fatores (DU *et al.*, 2009). Uma maior temperatura do arco e, conseqüentemente, maior energia fornecida, promove o aumento do volume da poça de fusão, resultando num aumento da largura e da penetração (mantendo constante a velocidade de alimentação).

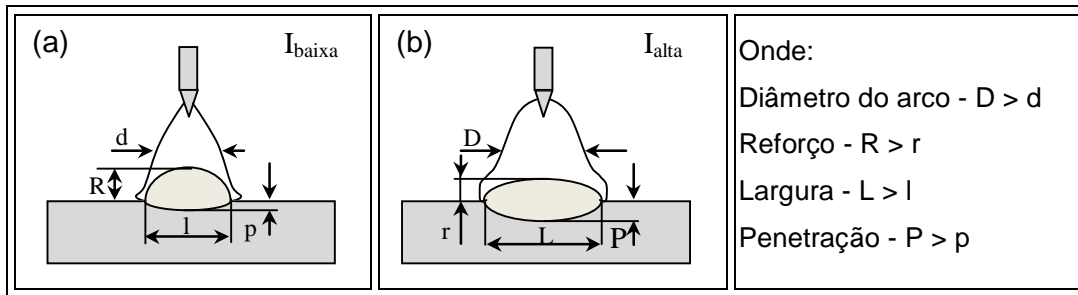


Figura 4.14. Efeito do aumento da corrente sobre a dimensão do arco e seu reflexo na geometria do cordão de solda. (a) Corrente de soldagem baixa (I_{baixa}). (b) Corrente de soldagem alta (I_{alta}).

Quanto ao aumento da pressão do arco e das forças eletromagnéticas, ambos os fatores contribuem para que o movimento convectivo no metal líquido na poça de fusão ocorra da região mais quente da poça (centro da superfície) para o fundo da mesma. Isso faz com que haja um maior aporte de calor para o interior da poça, aumentando assim a penetração e a diluição (TSAI & KOU, 1990; KOU & SUN, 1985).

O mesmo não ocorre para a técnica TE V, cujo aumento da penetração se dá principalmente devido ao maior tempo de permanência do arco por unidade de comprimento. Como pode ser observado na Figura 4.15, a variação da penetração com a variação do nível de energia é bem menor, quando comparada com a técnica TE I. Neste caso, o aumento da penetração é menor visto que o maior tempo de permanência aumenta a energia, mas em contrapartida, aumenta a quantidade de material depositado que irá atuar como barreira entre o arco e o substrato.

Uma vez que a diluição depende principalmente do nível de penetração da poça de fusão no substrato, o seu comportamento foi semelhante ao verificado para a penetração. Conforme apresentado na Figura 4.16, o efeito da TE sobre a diluição seguiu a mesma característica apresentada pela penetração, com um significativo crescimento com o aumento da energia para a técnica TE I, e uma leve tendência de crescimento com o aumento da energia para a técnica TE V.

Resultado semelhante foi reportado por MAGALHÃES (2008) o qual avaliou o efeito dos parâmetros do processo MIG/MAG sobre o comportamento do cordão de solda e verificou que o efeito de alteração da energia de soldagem através da variação da corrente (TE I) foi significativamente maior do que a variação da velocidade de soldagem (TE V), quanto ao comportamento da penetração e da diluição.

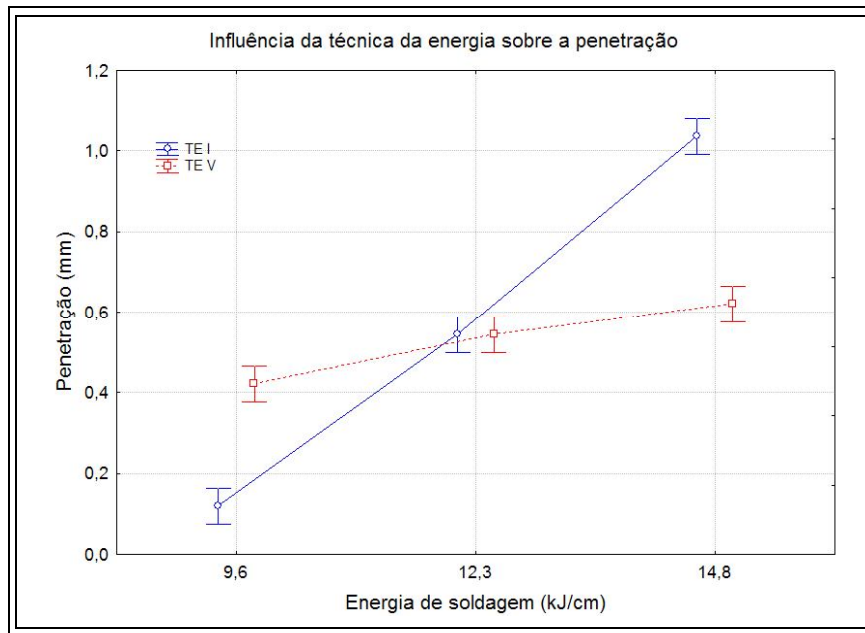


Figura 4.15. Influência da técnica da energia sobre a penetração.

Os mesmos argumentos apresentados para justificar o aumento da penetração podem ser aplicados para correlacionar o efeito da variação de energia de soldagem sobre a diluição, em função da técnica de energia empregada. Assim é possível aumentar a energia de soldagem sem aumentar consideravelmente a diluição, desde que a corrente permaneça constante em um nível adequado. De fato, a corrente de soldagem tem efeito marcante sobre os fenômenos físicos que ocorrem tanto no arco quanto na poça de fusão, sendo então seu papel sobre as características geométricas do cordão de solda muito mais relevantes quando comparada à velocidade de soldagem.

Uma importante informação advinda do estudo da técnica de energia é quanto ao seu efeito sob o ponto de vista metalúrgico. Segundo mostrado na Figura 4.16, as diferentes TE's empregadas proporcionam níveis distintos de diluição para o metal de solda para diferentes quantidades de energia. Isso demonstra que é possível aumentar a produção/produzividade do processo de revestimento com o aumento da energia de soldagem, sem implicar em significativo aumento de diluição e ainda com um pequeno

incremento no reforço, somente através da escolha adequada da variável a ser ajustada para o aumento da energia, no caso, a velocidade de soldagem.

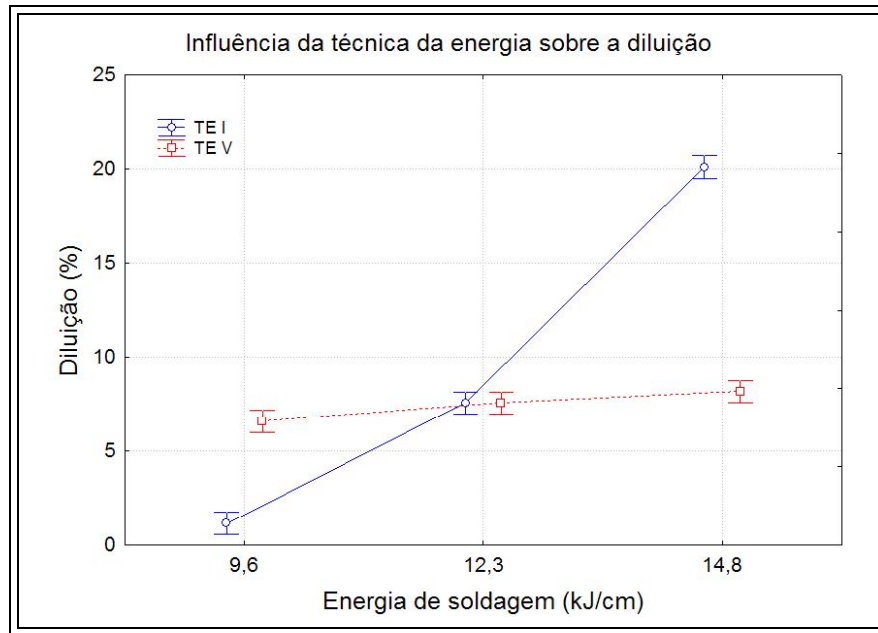


Figura 4.16. Influência da técnica da energia sobre a diluição.

A avaliação do efeito da TE sobre a razão reforço/largura (Figura 4.17) mostra que a alteração da energia de soldagem devido à mudança no nível de corrente (TE I) é muito mais efetiva na variação deste parâmetro do que a técnica TE V. Para a técnica TE V observa-se uma pequena tendência de queda da relação R/L com o aumento da energia. No entanto, para a técnica TE I tem-se uma significativa queda nos valores de R/L. Conforme visto anteriormente, a largura dos cordões quando usada a técnica TE I, aumenta com o aumento da energia de soldagem enquanto que o reforço diminui. Isto resulta numa grande variação da razão R/L, conforme apresentado.

Segundo os resultados da razão R/L, a melhor condição destinada à soldagem de múltiplos passes para a formação da camada seria a condição de máxima energia com a técnica TE I. No entanto, quando considerado também os resultados de diluição, tal condição torna-se inadequada. Na Figura 4.18 é possível observar o efeito da técnica da energia sobre o produto da diluição (D) pela razão reforço/largura (R/L). O comportamento do produto $D \times R/L$ para a condição de baixo nível de energia de soldagem indica que o uso de menores níveis de corrente proporciona a deposição de cordões com alta razão reforço largura, mas que apresentam baixo nível de diluição. Esta condição pode acarretar em um

revestimento com baixa diluição, porém com maior possibilidade de defeitos na região entre passes.

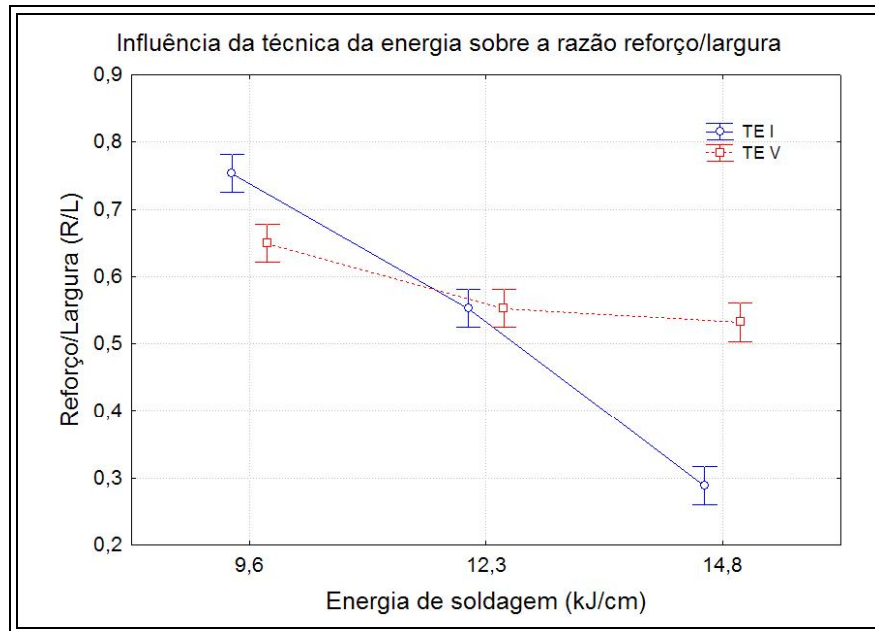


Figura 4.17. Influência da técnica da energia sobre a razão reforço/largura.

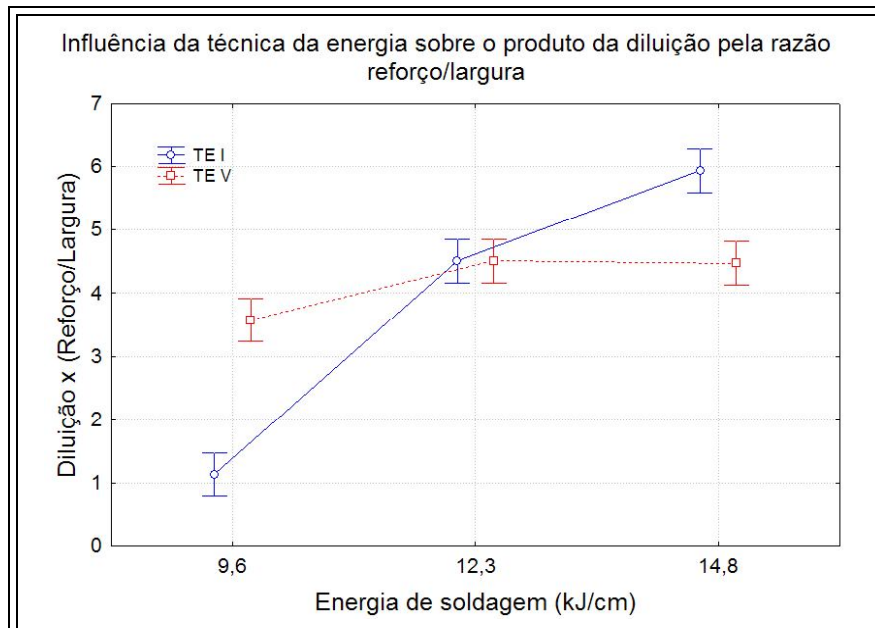


Figura 4.18. Influência da técnica da energia sobre o produto da diluição pela razão reforço/largura.

Já para a condição de máxima energia, verifica-se que o produto $D \times R/L$ é menor quando aplicado através da técnica TE V, cuja diluição é bem inferior quando comparada à técnica TE I, mesmo considerando que a razão R/L não é tão baixa para a técnica TE V quanto para TE I. Estes resultados sugerem que o uso de energia mais alta pela diminuição da velocidade de soldagem (TE V) torna-se mais interessante para o balanço entre diluição e razão R/L, podendo resultar em cordões com razão R/L satisfatória e diluição inferior à 10%. A confirmação de tal comportamento será verificada na próxima etapa que constitui a soldagem de revestimentos.

4.5 Influência da DPEP sobre a geometria do cordão de solda.

Na etapa de testes preliminares foi verificado que a variação da DPEP altera o nível de diluição do cordão de solda. Devido a este fato, foi realizado um estudo mais sistemático do efeito da DPEP sobre as diversas características geométricas do cordão de solda. Com base nos resultados de ANOVA verificou-se que dentre as variáveis resposta analisadas somente o reforço não sofreu influência da DPEP, apresentando nível de significância “ α ” acima de 0,05, como pode ser observado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Influência da DPEP sobre os fatores de controle.

Variáveis de Resposta	Nível de Significância “ α ”
Reforço	0,759
Largura	0,007
Penetração	0,000
Diluição	0,000
Reforço / Largura	0,002
Diluição*(Reforço/Largura)	0,000

O comportamento observado para a largura da solda em função do aumento da DPEP (Figura 4.19), a qual apresenta uma singela variação em função da DPEP, embora seja estatisticamente significativo ($\alpha < 0,05$) não se mostra relevante na prática. Uma observação interessante é que com o aumento da DPEP de 6 para 10 mm a largura do cordão de solda tende a aumentar, enquanto que de 10 para 14 mm a largura tende a diminuir.

A princípio esperava-se que o aumento da DPEP provocasse um aumento da largura do arco e, conseqüentemente, do cordão de solda. De fato, o aumento da DPEP leva ao aumento da área do arco sobre a peça, diminuindo a densidade do fluxo de calor na região anódica (TANAKA *et al.*, 2007). A redução da densidade de corrente causa uma queda na temperatura desta região, fazendo com que haja uma menor quantidade de calor para fundir

o substrato. Associado a isso, tem-se o efeito da fusão do arame que conduz a formação de uma barreira para a ação do arco sobre o substrato. Estes dois fatores podem ser os responsáveis pela redução da largura e convexidade excessiva apresentada nos ensaios com 14 mm de comprimento de arco.

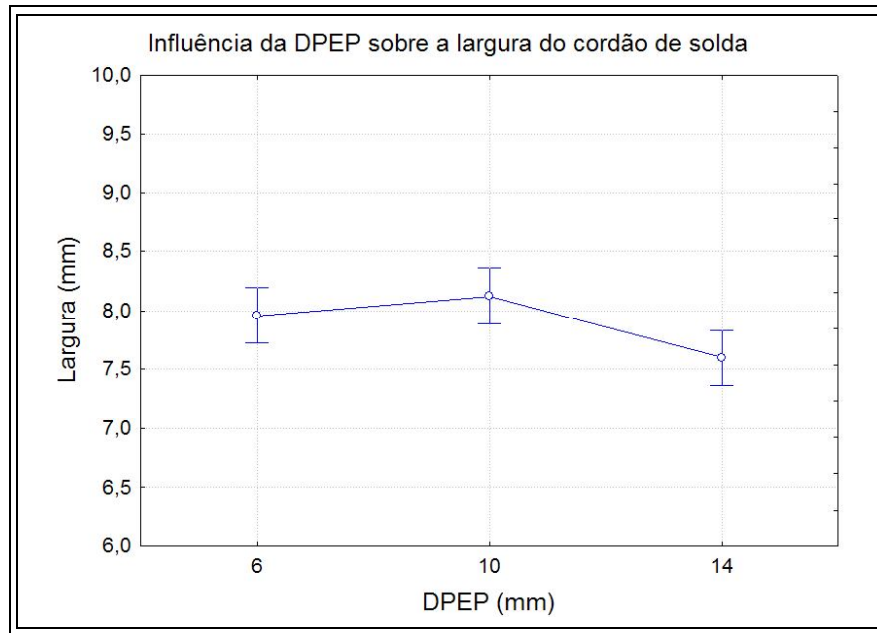


Figura 4.19. Influência da DPEP sobre a largura do cordão de solda.

Contudo, não se deve esquecer a influência que a alimentação de material pode proporcionar. Com o arco mais baixo, o arame entra no arco mais próximo da região catódica, aquecendo mais o arame e produzindo um metal líquido mais fluido. Esta maior fluidez pode proporcionar um melhor espalhamento do metal líquido sobre o substrato. Já com o arco mais alto o arame entra numa região do arco mais fria. Esta menor quantidade de calor para proporcionar a fusão do arame, diminui a sua fluidez, fazendo com que ele espalhe menos e mantendo, de uma forma geral, pouca variação na largura do cordão.

Embora a variação do comprimento do arco (DPEP) não tenha influenciado de forma relevante o reforço e a largura do cordão de solda, seu efeito sobre o comportamento da penetração e da diluição foi bastante expressivo. Na Figura 4.20 é apresentado o efeito da DPEP sobre a penetração do cordão de solda. Observa-se uma significativa redução da penetração com o aumento da DPEP. Vários fatores podem atuar de forma conjunta para proporcionar tal efeito.

Primeiramente, o aumento da DPEP promove o aumento do diâmetro do arco e da área de contato deste com o substrato, resultando na diminuição da densidade de corrente sobre a região anódica. Este aumento da área anódica e redução da densidade de corrente melhora a distribuição do fluxo de calor e reduz a pressão exercida pelo arco sobre a poça (especialmente sobre a região central), o que pode explicar em parte a redução da penetração (FAN & SHI, 1996; YOKOYA & MATSUNAWA, 1993).

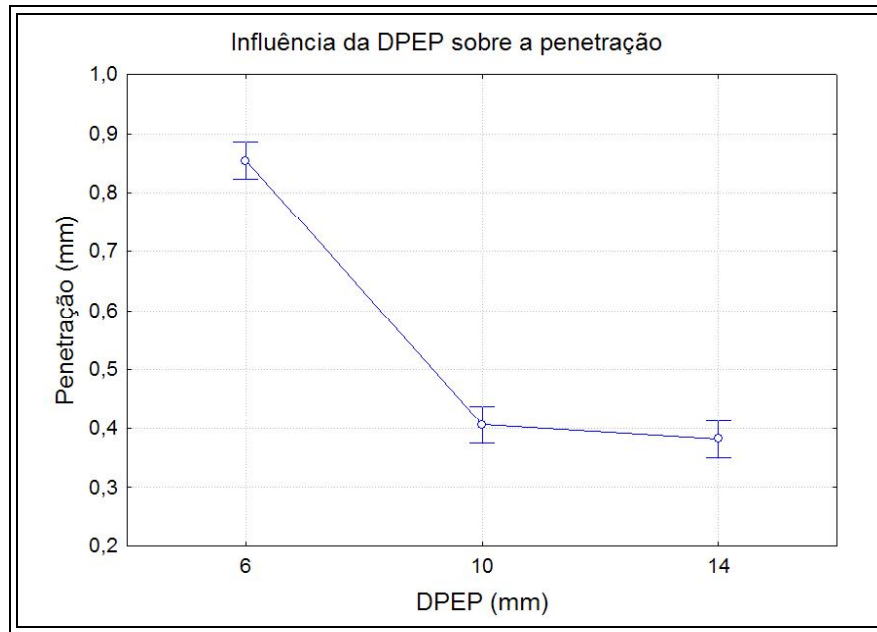


Figura 4.20. Influência da DPEP sobre a penetração.

Outra observação é quanto ao aumento da tensão com o aumento da DPEP. Embora a tensão do arco aumente com o aumento da DPEP (AWS, 2004; DU *et al.* 2009) e isto tenha reflexos no aumento da potência (considerando o mesmo valor de corrente) há evidências de que o aumento do fluxo de calor para o anodo permanece praticamente inalterado (TANAKA *et al.*, 2007).

DU *et al.* (2009) estudaram o efeito de parâmetros como corrente de soldagem e comprimento do arco sobre o fluxo de calor e de fluido na soldagem TIG via simulação computacional. Seus resultados mostraram que variando o comprimento do arco entre 3, 5 e 8 mm, ocorre um aumento na temperatura da região anódica. Entretanto, quando aumentado para 10 mm a temperatura cai para valores próximos aos obtidos para 3 e 5 mm. Já a área anódica sempre aumenta com o aumento do comprimento do arco.

Com o aumento da DPEP ocorre também um aumento na velocidade do jato de plasma sobre a superfície da poça de fusão, visto que haverá um maior comprimento para o gás ser acelerado. Conforme já discutido, o fluxo de gás do jato de plasma em alta velocidade sobre a superfície da poça induz um processo forçado de convecção do metal líquido, devido ao surgimento de tensões cisalhantes superficiais e forças aerodinâmicas de arraste que deslocam o metal líquido do centro para a borda da poça.

Vários autores têm reportado que o mecanismo convectivo devido à ação de forças de arraste devido ao fluxo de gás do jato de plasma, bem como forças de Marangoni devido ao gradiente de tensão superficial podem governar o processo convectivo da poça de fusão (TANAKA *et al.*, 2003; YOKOYA & MATSUNAWA, 1993). Em ambos os processos, o metal da região mais quente da poça é deslocado para a borda, removendo razoável quantidade de calor do centro da poça e transferindo-o para os lados. Esta forte convecção causa o aumento da largura e redução da penetração, tornando a poça mais rasa.

Contudo, é importante destacar que tais estudos foram conduzidos para soldagem autógena com baixos níveis de corrente de soldagem (150 a 200 A), inclusive inferiores ao menor nível aplicado neste trabalho. Sendo assim, é possível que para altos níveis de corrente de soldagem o efeito da pressão do arco e de forças eletromagnéticas seja significativo, conforme destacado por KOU (2003), fazendo com que haja um complexo mecanismo de movimentação da poça, e justificando a forma de taça apresentada por algumas condições de soldagem com 14 mm de DPEP.

É óbvio que o comportamento da profundidade da poça de fusão é bastante complexo, não podendo ser explicado isoladamente por um único fator. Na verdade, considera-se no presente trabalho que o efeito da DPEP sobre a penetração é reflexo da ação conjunta dos diversos fatores destacados anteriormente.

Com relação à diluição, comportamento semelhante ao da penetração fora verificado, como ilustra a Figura 4.21. É possível observar uma significativa queda nos valores de diluição com o aumento da DPEP. Este resultado é importante, pois demonstra que a diluição pode ser reduzida a valores abaixo de 10% com o aumento da DPEP de 6 para 10 mm. Os mesmos fatores usados para justificar a redução da penetração podem ser aplicados neste caso.

Embora haja ainda uma queda na diluição com o aumento da DPEP de 10 para 14 mm, tal redução não justifica sua aplicação na prática, uma vez que os cordões obtidos para a soldagem com DPEP de 14 mm apresentaram grande convexidade e ainda falta de fusão nas bordas para algumas condições.

Para avaliar de forma indireta a convexidade em função da variação da DPEP são apresentados os resultados da razão reforço/largura (R/L) (Figura 4.22). É possível observar que não há uma influência forte na razão R/L com a alteração da DPEP. No entanto, constata-se uma pequena tendência de queda desta variável resposta para a condição de DPEP intermediária.

A avaliação do produto diluição versus razão reforço/largura ($D \times R/L$) é apresentada na Figura 4.23. Observa-se uma expressiva queda do produto $D \times R/L$ com o aumento da DPEP, de 6 para 10 mm o qual já era esperado visto que a diluição foi fortemente influenciada pela DPEP, enquanto que para a razão R/L não foi observado efeito relevante. O resultado demonstra claramente que com o aumento da DPEP de 6 para 10 é possível melhorar significativamente a geometria do cordão de solda, de forma a torná-la a mais adequada para aplicações de revestimento. No entanto, com o aumento continuado de 10 para 14 mm não houve reflexos relevantes.

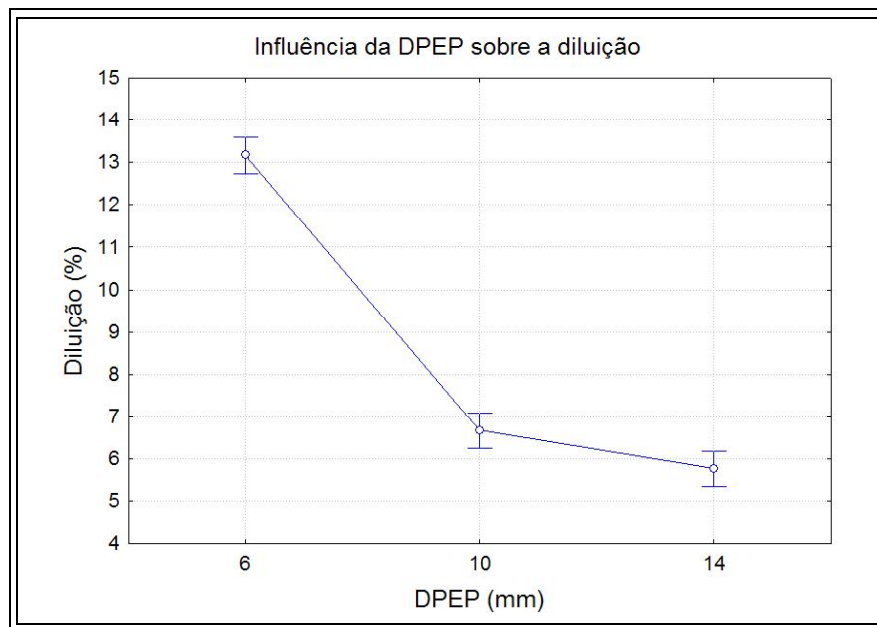


Figura 4.21. Influência da DPEP sobre a diluição.

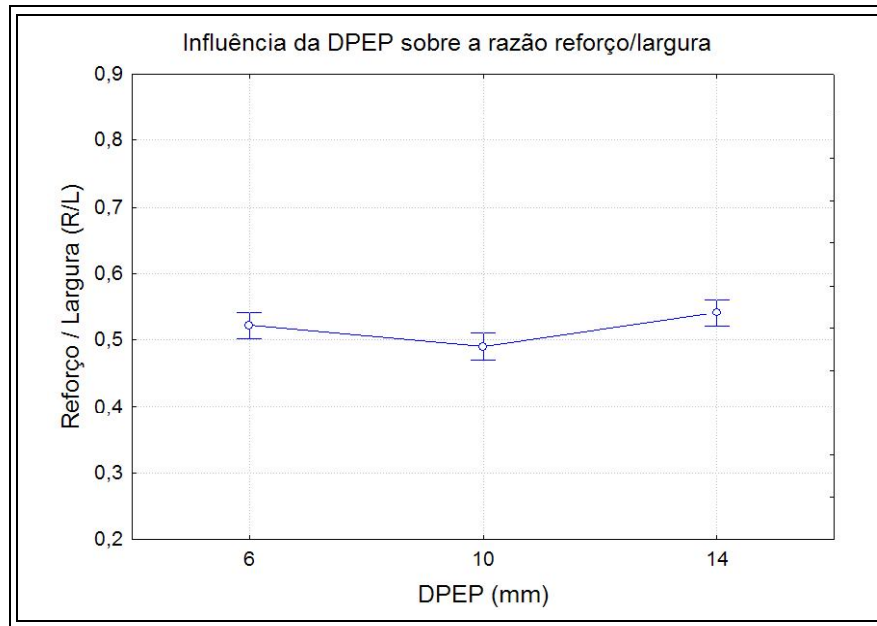


Figura 4.22. Influência da DPEP sobre a razão reforço/largura.

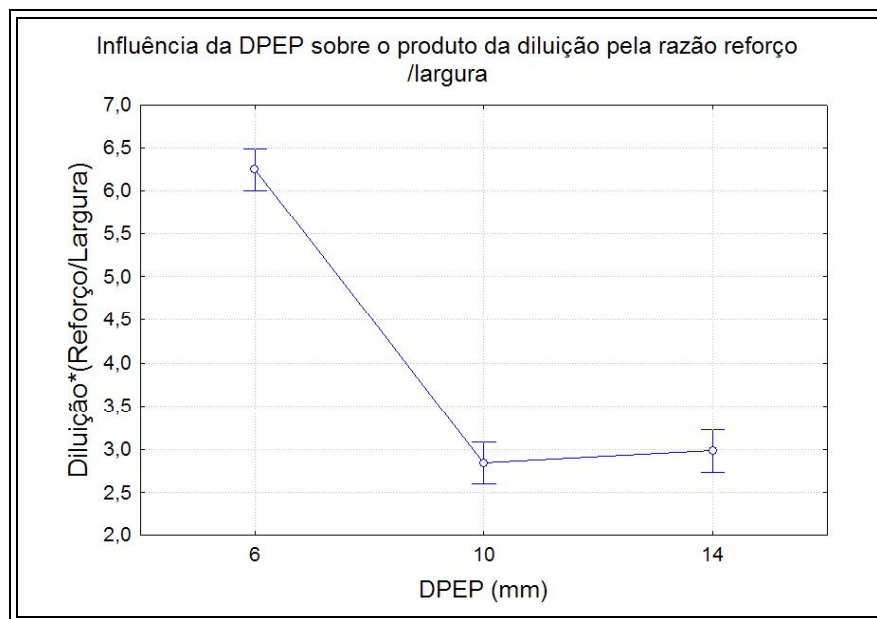


Figura 4.23. Influência da DPEP sobre o produto da diluição pela razão reforço/largura.

4.6 Influência do tecimento sobre a geometria do cordão de solda;

Uma das variáveis estudadas neste trabalho e que possui muito pouca informação sobre sua influência no comportamento da poça de fusão e conseqüentemente, no resultado final da geometria do cordão é o tecimento. O *Welding Handbook* (AWS, 2004) apresenta o

tecimento ou oscilação do arco como uma alternativa para aumentar a largura dos cordões na soldagem TIG. No entanto, conforme será apresentado a seguir, tal técnica pode agregar muitos outros benefícios, especialmente para aplicações de revestimento.

Os resultados da análise de variância considerando o efeito do tecimento sobre as características geométricas da solda são apresentados na Tabela 4.5. É possível observar que todas as variáveis respostas analisadas foram afetadas significativamente pelo uso do tecimento. O comportamento individualizado de cada variável resposta será apresentado a seguir.

Tabela 4.5. Influência do tecimento sobre as variáveis de resposta.

Variáveis de Resposta	Nível de Significância “α”
Reforço	0,000
Largura	0,000
Penetração	0,000
Diluição	0,000
Reforço / Largura	0,000
Diluição*(Reforço/Largura)	0,000

Inicialmente é apresentado o efeito do tecimento sobre o reforço do cordão de solda (Figura 4.24). Observa-se uma redução média de cerca de 17% na altura do reforço com o uso do tecimento. Esta redução no reforço não é considerada atrativa quando avaliada isoladamente pelo prisma da soldagem de revestimento, porém, quando associada a outros resultados como a redução da penetração e diluição e o aumento da largura, o balanço final torna-se positivo. Esta redução no reforço é justamente causada pelo movimento relativo descrito pelo arco durante sua trajetória, resultando numa maior largura e distribuindo o metal líquido sobre esta maior área superficial.

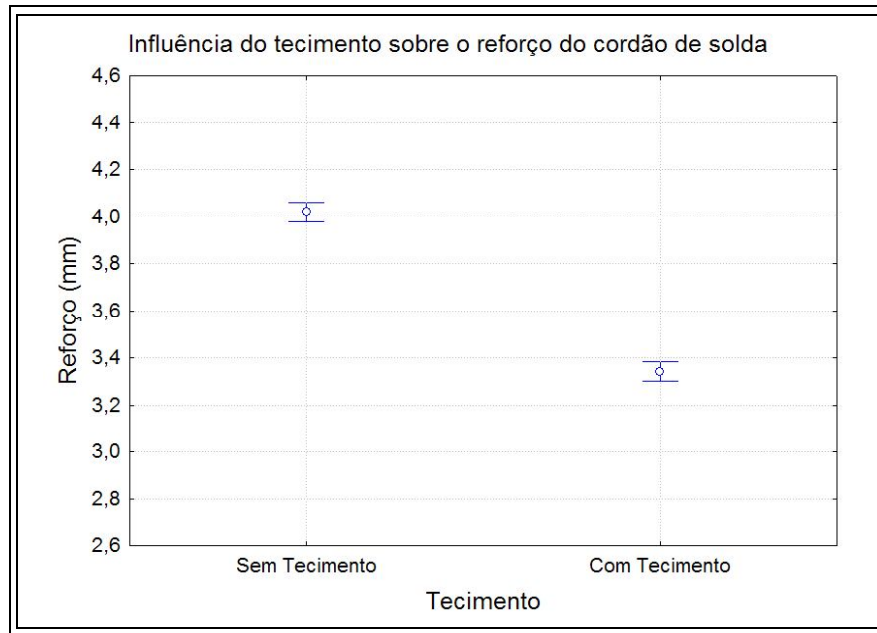


Figura 4.24. Influência do tecimento sobre o reforço do cordão de solda.

Efeito mais significativo foi observado para a análise da largura do cordão, conforme mostrado na Figura 4.25. Com a aplicação do tecimento foi possível aumentar significativamente a largura do cordão de solda, conforme previsto pela literatura (AWS, 2004). O aumento médio da largura de aproximadamente 6,5 mm para 9,0 mm representa um ganho de quase 28% em termos de largura. Este resultado demonstra o primeiro benefício do uso do tecimento para a soldagem de revestimento, o qual reduz a quantidade de passes a serem depositados e, conseqüentemente, o tempo para execução do revestimento.

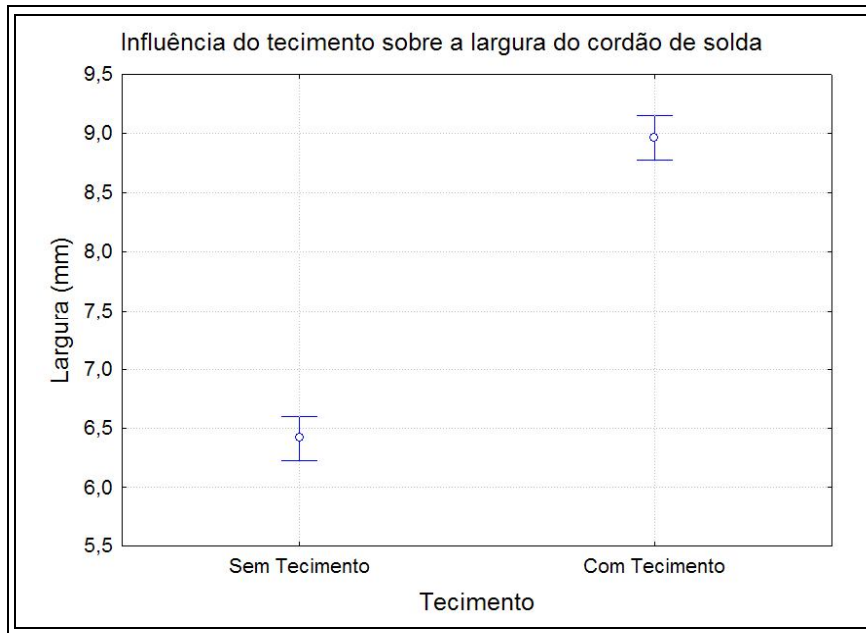


Figura 4.25. Influência do tecimento sobre a largura do cordão de solda.

Outro efeito benéfico do uso do tecimento para aplicações de revestimento foi observado para a penetração, conforme ilustra a Figura 4.26. Uma destacável redução da penetração média foi verificada para a soldagem com tecimento, caindo de 0,8 mm para 0,3 mm. Isso corresponde a uma redução de mais de 65% no valor da penetração com o uso do tecimento. A explicação para este comportamento quanto à penetração se deve ao fato de que com o tecimento, a velocidade de deslocamento do arco sobre a amostra aumenta, mesmo mantendo a mesma velocidade de soldagem. Isto resulta numa melhor distribuição do calor e menor tempo de atuação do arco sobre um determinado ponto da amostra, reduzindo o reforço. Esta melhor distribuição de calor sobre a amostra elimina inclusive o perfil em taça observado em boa parte dos cordões de solda para a soldagem sem o uso do tecimento.

Ao contribuir para a diminuição da penetração, o tecimento auxilia também na redução do nível de diluição do cordão de solda. A Figura 4.27 exhibe o efeito do tecimento sobre a diluição. É possível perceber uma significativa redução da diluição média, inclusive transpondo-a de um nível considerado inaceitável (11%) segundo o estabelecido nos objetivos deste trabalho, que é de 10%, para níveis extremamente baixos da ordem de 6%. Isso representa uma redução de cerca de 45% nos valores médios de diluição.

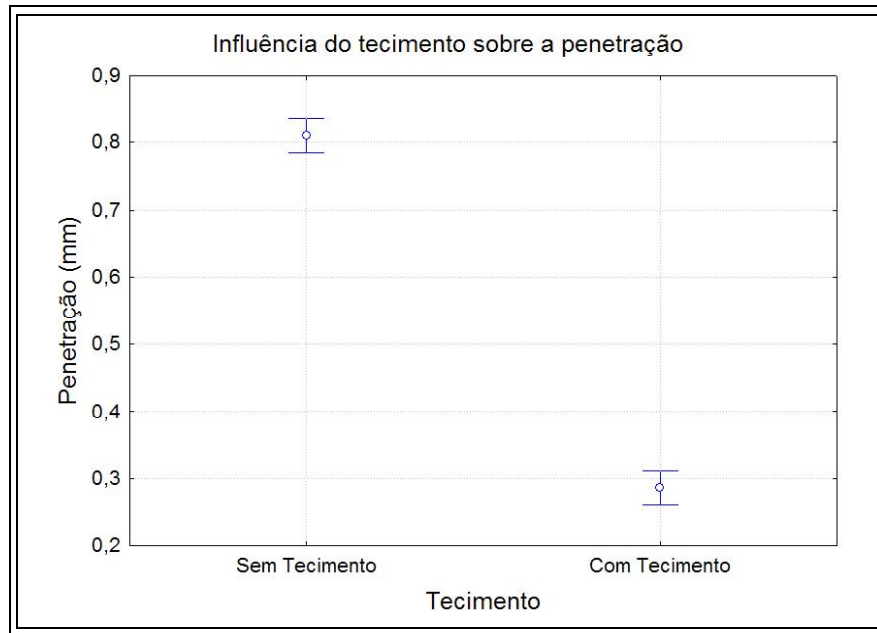


Figura 4.26. Influência do tecimento sobre a penetração.

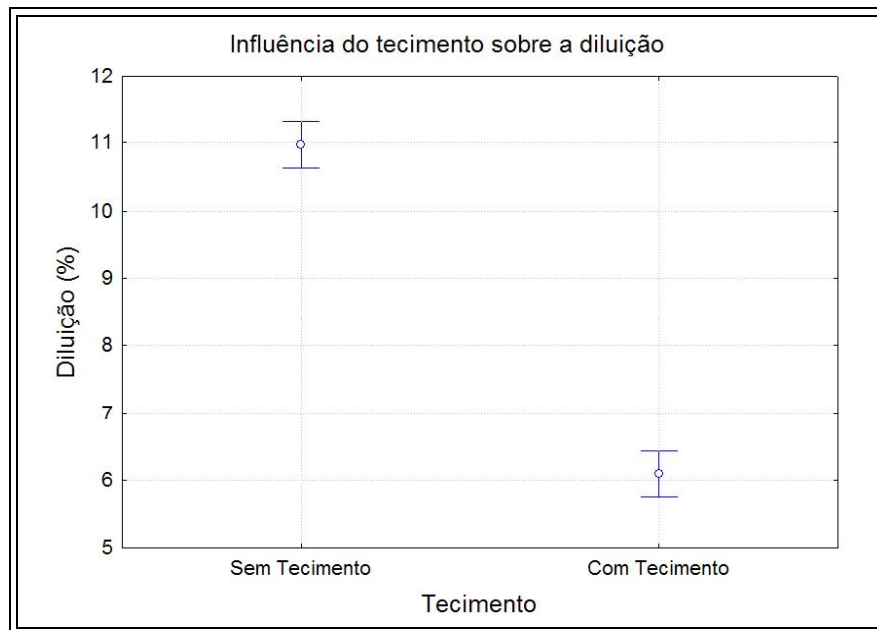


Figura 4.27. Influência do tecimento sobre a diluição.

A redução destas duas variáveis respostas – penetração e diluição – representa talvez a mais importante contribuição realizada pelo uso do tecimento na soldagem de ligas de níquel para aplicações de revestimento. Muito embora a redução do reforço e aumento da largura também convergem para resultados positivos, conforme será destacado a seguir.

Como fora verificado, o uso do tecimento reduz um pouco o reforço e aumenta consideravelmente a largura dos cordões de solda, sendo assim, a razão reforço/largura (Figura 4.28) é alterada significativamente. Esta redução da razão R/L com o uso do tecimento indica que o grau de convexidade do cordão de solda é baixo, indicando uma excelente condição para a soldagem de revestimentos, por minimizar a possibilidade de defeitos entre os passes. Já para a condição sem o uso do tecimento os cordões apresentam uma elevada razão R/L, indicando que o grau de convexidade é excessivo, o que dificulta a adequada sobreposição dos passes.

Com o produto $D \times R/L$ não foi diferente. Verificou-se novamente um excelente efeito do uso do tecimento com relação à este parâmetro. Todas estas informações demonstram que a aplicação da técnica de tecimento é um importante parâmetro operacional que melhora as condições geométricas do cordão de solda, inclusive reduzindo a diluição do metal de solda que é um parâmetro imprescindível para aplicações de revestimento. Além disso, não se tem informação sobre a ação da agitação da poça de fusão devida o tecimento sobre as características microestruturais, nem tão pouco suas implicações sobre o comportamento mecânico e de resistência à corrosão. Tais aspectos também devem ser investigados no presente trabalho.

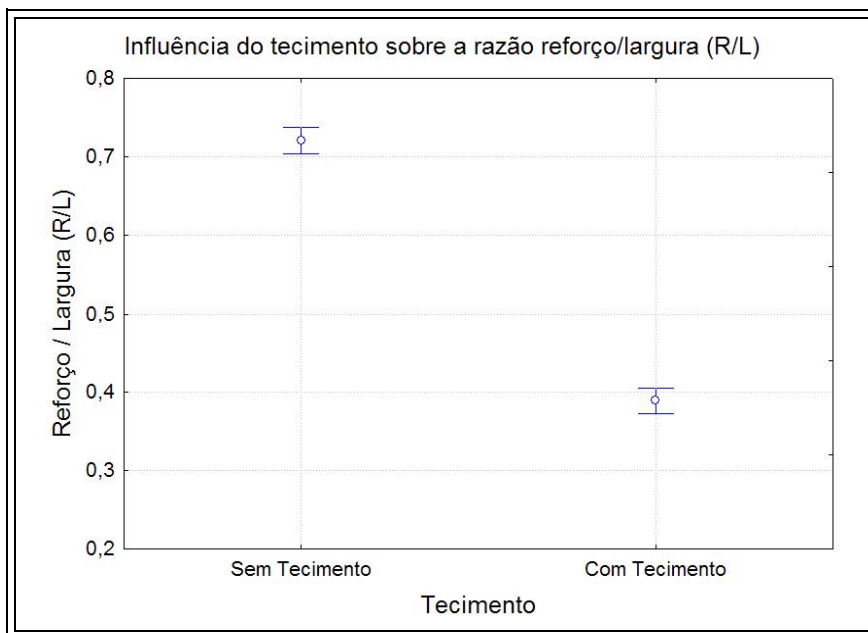


Figura 4.28. Influência do tecimento sobre a razão reforço/largura.

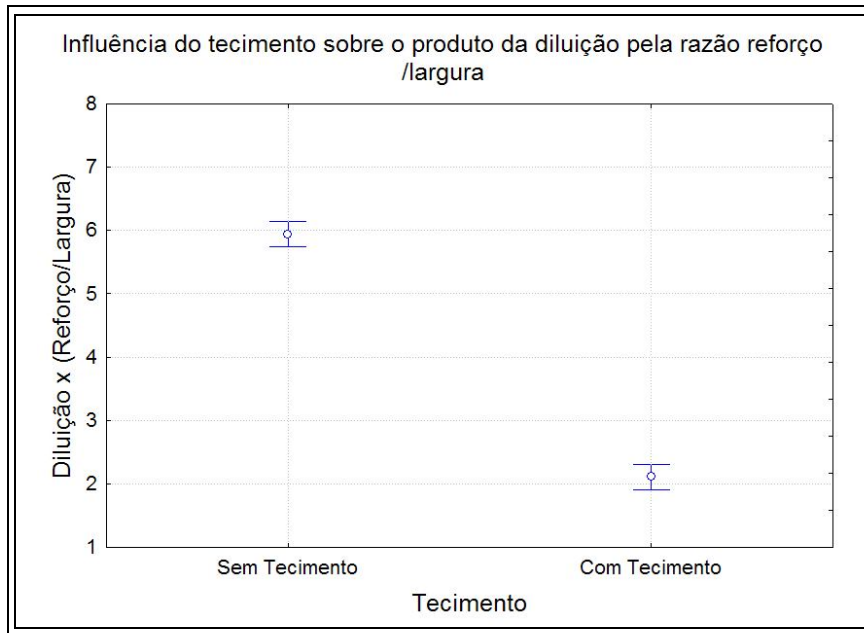


Figura 4.29. Efeito do Tecimento sobre o produto da diluição pela razão reforço/largura.

4.7 Influência da distância da ponta do arame a peça (DPAP)

Uma variável do processo de soldagem TIG com alimentação de arame que pode influenciar o comportamento da geometria do cordão de solda é a posição de entrada do arame no conjunto arco/poça ou distância da ponta do arame a peça (DPAP), como já fora destacado nos Teste Preliminares. Em função destas observações iniciais foi proposta na presente etapa a realização de um estudo sistemático para avaliar a real influência da DPAP sobre a geometria do cordão.

A Tabela 4.6 apresenta os parâmetros de soldagem utilizados e os resultados de reforço, largura, penetração e diluição. No presente estudo, a DPEP foi mantida constante em 10 mm. Foram aplicados dois níveis de energia, sendo estes os valores máximos e mínimos aplicados no item 5.2. A DPAP foi aplicada em três níveis (1, 2 e 3 mm). Também foi avaliado o uso do tecimento e a técnica de energia.

A Figura 4.30 e a Figura 4.31 mostram a seção transversal das amostras soldadas para os diferentes níveis de DPAP, para os níveis de energia baixa e alta, respectivamente. Para o menor nível de energia aplicado, não foi possível verificar alterações perceptíveis quanto à variação da DPAP.

Tabela 4.6. Resultado das soldagens com variação da DPAP.

Ens.	Cond.	Tec.	Pos.	DPAP (mm)	E (kJ/cm)	TE	Dil. (%)	Méd. D(%)	Ref. (mm)	Larg. (mm)	Pen. (mm)	Ref./Larg.	D*(Ref./Larg.)
1	CC3	1	Início	3	3	I	23,3	24,3	3,3	10,7	1,2	0,3	7,2
1	CC3	1	Meio	3	3	I	23,7		3,2	10,9	1,7	0,2	6,9
1	CC3	1	Fim	3	3	I	25,8		3,1	10,6	1,5	0,3	7,5
2	CC3T	2	Início	3	3	I	14,7	13,8	2,8	12,1	0,4	0,2	3,4
2	CC3T	2	Meio	3	3	I	13,9		2,9	11,8	0,4	0,2	3,4
2	CC3T	2	Fim	3	3	I	12,8		2,8	11,7	0,4	0,2	3,1
3	CC4	1	Início	3	1	V	5,3	4,7	3,5	5,5	0,4	0,6	3,5
3	CC4	1	Meio	3	1	V	4,8		3,5	5,5	0,3	0,6	3,0
3	CC4	1	Fim	3	1	V	3,9		3,8	6,0	0,3	0,6	2,4
4	CC4T	2	Início	3	1	V	2,6	3,1	3,4	7,0	0,1	0,5	1,3
4	CC4T	2	Meio	3	1	V	2,8		3,6	7,2	0,1	0,5	1,4
4	CC4T	2	Fim	3	1	V	3,9		3,3	6,4	0,2	0,5	2,0
5	CC3	1	Início	2	3	I	18,9	21,5	3,4	9,4	1,2	0,4	6,8
5	CC3	1	Meio	2	3	I	22,2		3,3	9,8	1,3	0,3	7,6
5	CC3	1	Fim	2	3	I	23,3		3,2	9,9	1,3	0,3	7,6
6	CC3T	2	Início	2	3	I	12,4	18,6	3,1	10,9	0,6	0,3	3,6
6	CC3T	2	Meio	2	3	I	21,2		2,9	11,4	0,7	0,2	5,3
6	CC3T	2	Fim	2	3	I	22,1		2,8	11,1	0,8	0,2	5,5
7	CC4	1	Início	2	1	V	8,9	7,5	4,0	4,7	0,6	0,8	7,5
7	CC4	1	Meio	2	1	V	6,8		4,0	5,0	0,4	0,8	5,4
7	CC4	1	Fim	2	1	V	6,8		4,0	3,5	0,5	1,1	7,6
8	CC4T	2	Início	2	1	V	3,2	3,9	3,2	8,2	0,1	0,4	1,2
8	CC4T	2	Meio	2	1	V	5,5		2,9	8,7	0,2	0,3	1,8
8	CC4T	2	Fim	2	1	V	3,0		3,3	7,5	0,1	0,4	1,3
9	CC3	1	Início	1	3	I	19,5	17,3	3,5	8,7	1,3	0,4	7,7
9	CC3	1	Meio	1	3	I	16,0		3,3	8,6	0,6	0,4	6,1
9	CC3	1	Fim	1	3	I	16,5		3,4	9,6	0,7	0,3	5,8
10	CC3T	2	Início	1	3	I	15,9	17,8	3,0	10,7	0,6	0,3	4,5
10	CC3T	2	Meio	1	3	I	17,0		2,9	11,0	0,6	0,3	4,5
10	CC3T	2	Fim	1	3	I	20,4		2,9	11,1	0,7	0,3	5,3
11	CC4	1	Início	1	1	V	9,4	9,7	3,7	5,0	0,6	0,7	7,0
11	CC4	1	Meio	1	1	V	10,5		3,9	4,9	0,6	0,8	8,5
11	CC4	1	Fim	1	1	V	9,3		3,7	4,7	0,6	0,8	7,4
12	CC4T	2	Início	1	1	V	2,5	2,0	3,2	7,9	0,1	0,4	1,0
12	CC4T	2	Meio	1	1	V	1,6		3,2	7,7	0,7	0,4	0,7
12	CC4T	2	Fim	1	1	V	1,8		3,3	7,3	0,1	0,4	0,8

Onde Ens. – nº do ensaio; Cond. – condição; Tec. – tipo de tecimento; Pos. – posição de onde foi retirado o corpo de prova; DPAP – distância da ponta do arame a peça; E – Energia; TE – técnica da energia; Dil. – diluição; Méd. D. – média da diluição; Ref.- reforço; Larg.- largura; Pen- penetração.

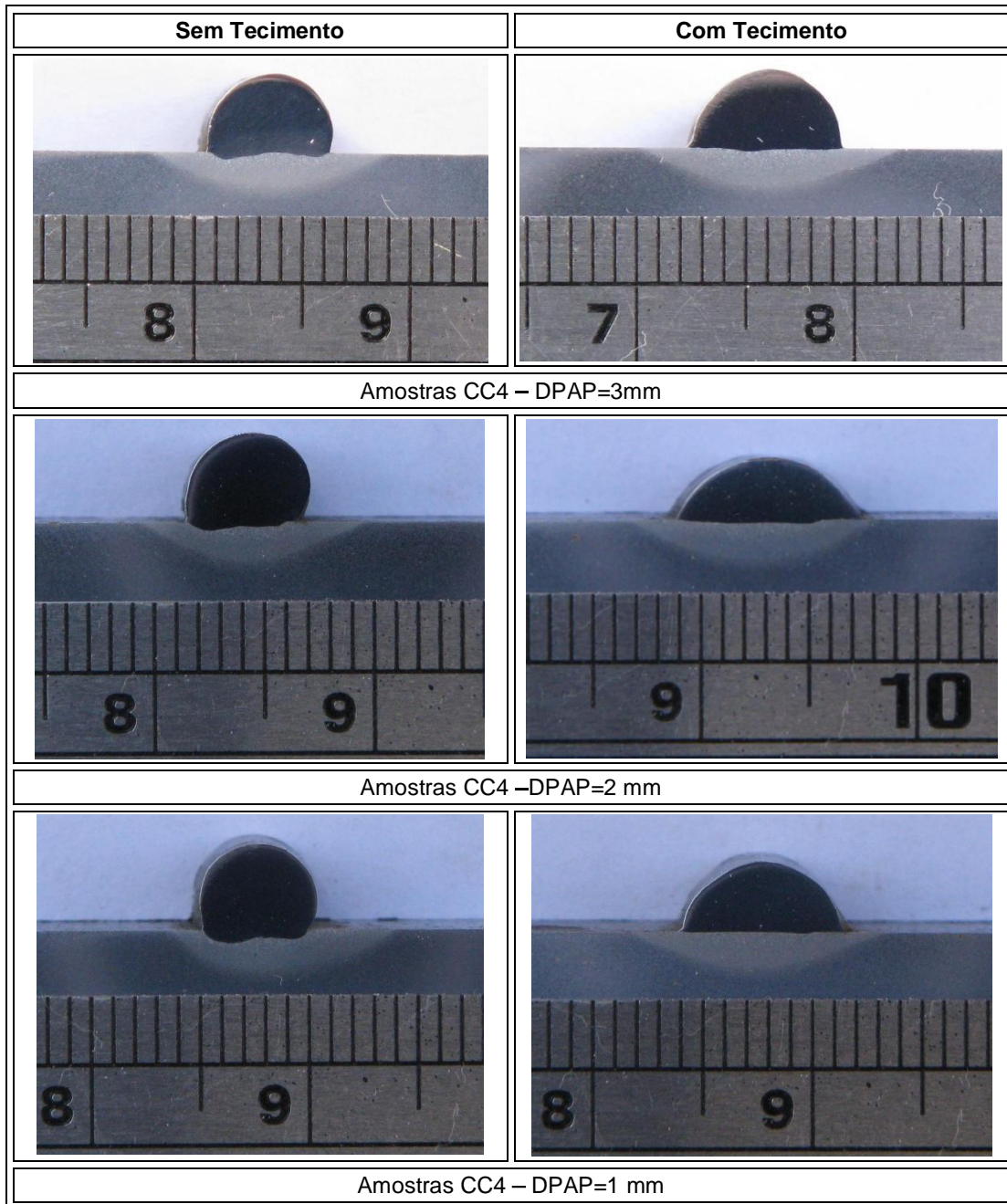


Figura 4.30. Seção transversal cordões de solda com diferentes DPAPs utilizando energia de 9,6 kJ/cm.

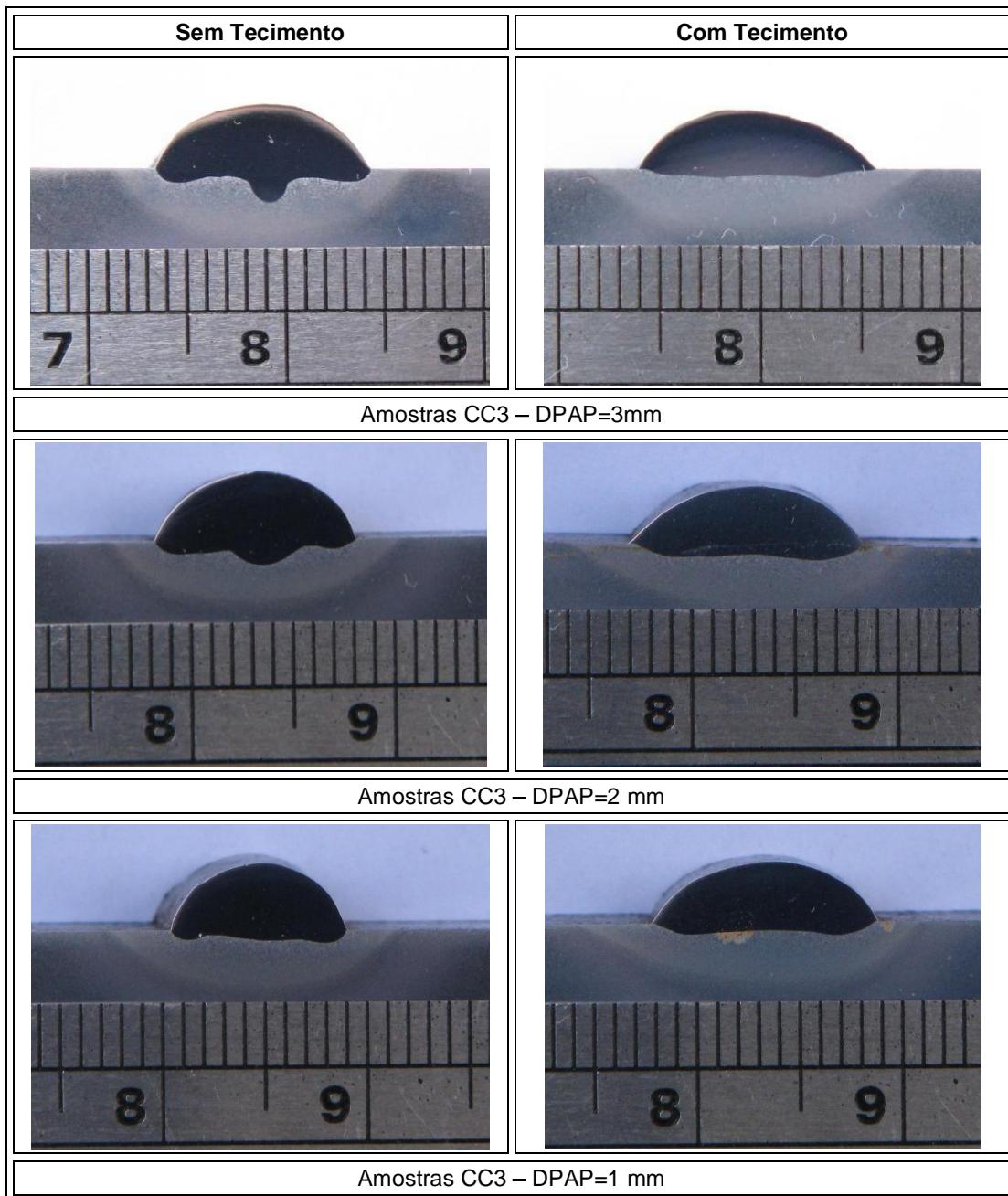


Figura 4.31. Seção transversal cordões de solda com diferentes DPAPs utilizando energia de 12,8 kJ/cm.

Para a soldagem com mais alto nível de energia com tecimento, há indícios de redução da diluição com o aumento da DPAP. Observa-se também que para a condição sem tecimento o cordão de solda apresenta uma grande penetração no centro para altas DPAP (2 e 3 mm), destacando o efeito taça para a forma do cordão. Com a diminuição da DPAP (Figura 4.31) o efeito taça é atenuado até praticamente desaparecer para a soldagem

com DPAP de 1 mm. Com base na análise de variância (Tabela 4.7), a DPAP apresenta efeito estatisticamente significativo para a largura, razão R/L e produto $D \times R/L$. As demais variáveis de resposta (reforço, penetração e diluição) não sofreram influência significativa através da variação da DPAP.

O efeito da variação da DPAP sobre a largura do cordão de solda é apresentado na Figura 4.32. Como pode ser verificado, há uma tendência de crescimento da largura com o aumento DPAP. Embora tenha sido identificado como estatisticamente significativa a variação da razão R/L em função da DPAP, a Figura 4.33 mostra que as mudanças na referida variável resposta não é, em termos práticos, considerada relevante.

Tabela 4.7. Influência da DPAP sobre os fatores de controle.

Variáveis de Resposta	Nível de Significância “ α ”
Reforço	0,306
Largura	0,000
Penetração	0,810
Diluição	0,224
Reforço / Largura	0,033
Diluição*(Reforço/Largura)	0,000

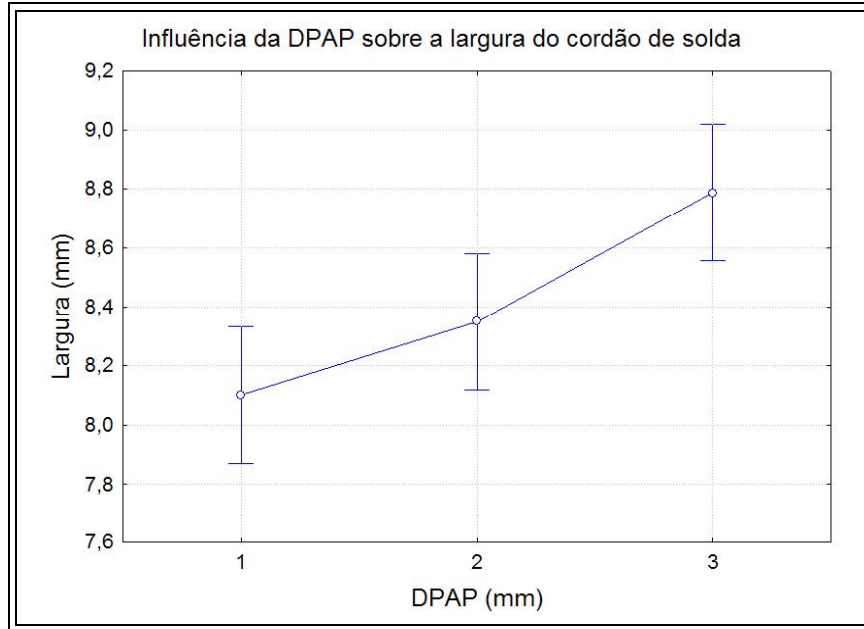


Figura 4.32. Influência da DPAP sobre a largura do cordão de solda.

No entanto, quando adicionado o parâmetro diluição, verifica-se uma redução no produto $D \times R/L$ quando a DPEP é aumentada de 1 ou 2 mm para 3 mm, conforme

apresentado na Figura 4.34. Tal resultado indica a DPAP de 3 mm como a melhor opção no balanço diluição e geometria do cordão (R/L) para aplicações de revestimento.

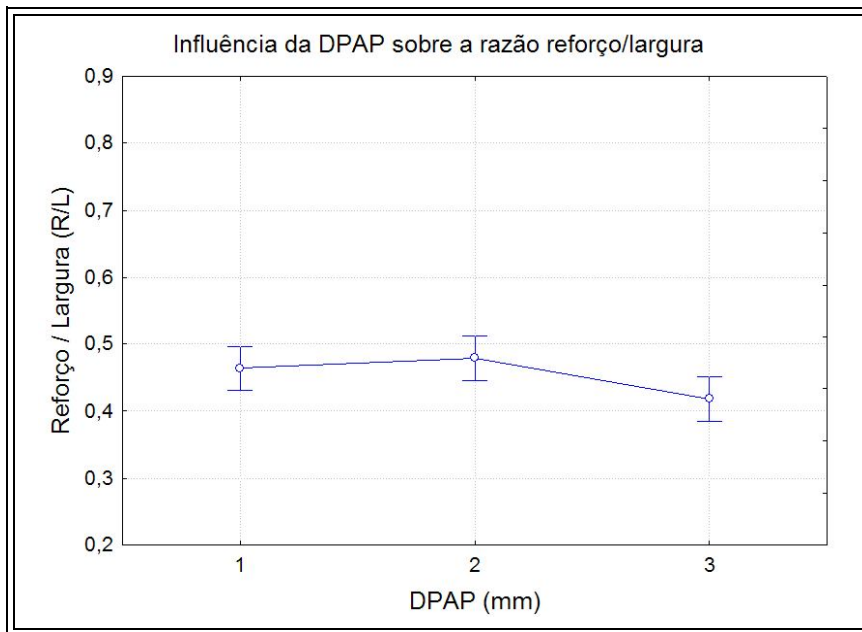


Figura 4.33. Influência da DPAP sobre a razão reforço/largura.

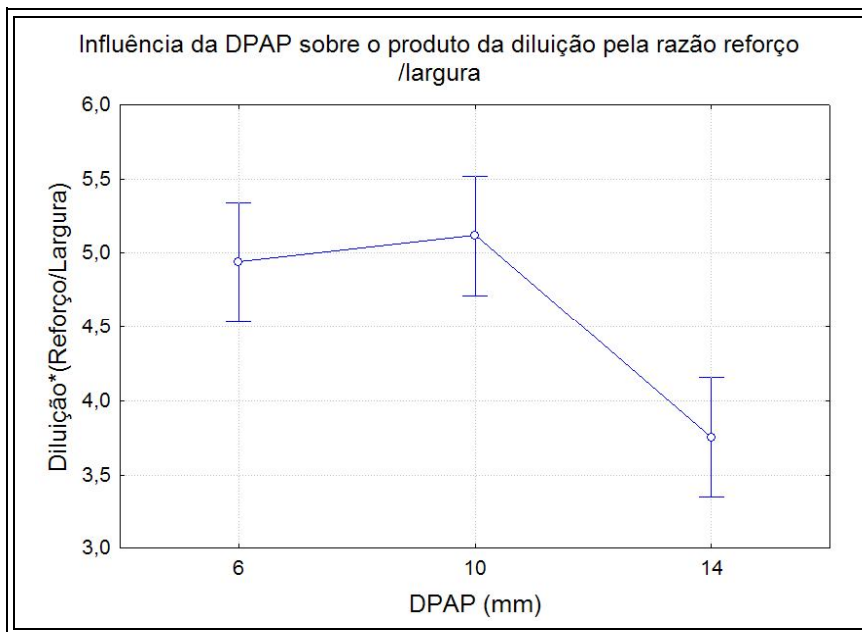


Figura 4.34. Influência da DPAP sobre o produto da diluição pela razão reforço/largura.

4.8 Soldagem com corrente contínua pulsada

As soldagens com corrente pulsada foram realizadas com base nos parâmetros apresentados na Tabela 3.7 onde se busca realizar a soldagem com as mesmas energias empregadas na corrente contínua convencional, porém com nível de corrente média menor quando comparado com a corrente contínua.

Durante as soldagens foi encontrada bastante instabilidade no processo resultando em cordões com péssimo acabamento superficial, sem continuidade, com bastantes respingos. Algumas destas soldagens podem ser visualizadas na Figura 4.35. Atribui-se a dificuldade encontrada na soldagem em corrente pulsada à própria concepção da corrente pulsada para a obtenção de correntes médias mais baixas com controle da poça de fusão. A alteração brusca do nível de corrente ocasiona certos inconvenientes relacionados à alimentação do arame.

No momento em que a corrente de base é usada, a fusão do arame praticamente não ocorre e o volume da poça é reduzido. Sem calor suficiente para fundir o arame (considerando a corrente de base) o mesmo se choca com o fundo da poça fundida, interrompendo momentaneamente a alimentação de arame, o que reduz a taxa de deposição. Já quando a corrente sobe para o valor de pico, ocorre uma forte intensidade de corrente e, conseqüentemente, de calor, gerando uma grande instabilidade na poça e o corte de pedaços de arames não fundidos, resultando grande quantidade de respingos e péssimo acabamento superficial.

Uma solução para a soldagem com corrente pulsada seria aumentar o tempo de pico. Esta solução não seria justificada devido ao fato de se aproximar demais de uma condição de soldagem com corrente contínua convencional, deixando assim a corrente pulsada sem justificativa de uso. Outra opção seria a pulsação da alimentação do arame na mesma frequência da pulsação da corrente. Assim, a alimentação se adequaria ao nível de corrente e os problemas citados anteriormente poderiam ser minimizados. No entanto, nesta condição ocorreria uma queda na produtividade, visto que no momento em que a corrente de base estivesse atuando no arco, a taxa de fusão e de deposição seria reduzida. Dessa forma a soldagem de corrente pulsada com alimentação automática de arame frio pelo processo de soldagem TIG não foi satisfatória quando se considera as exigências da soldagem de revestimento.

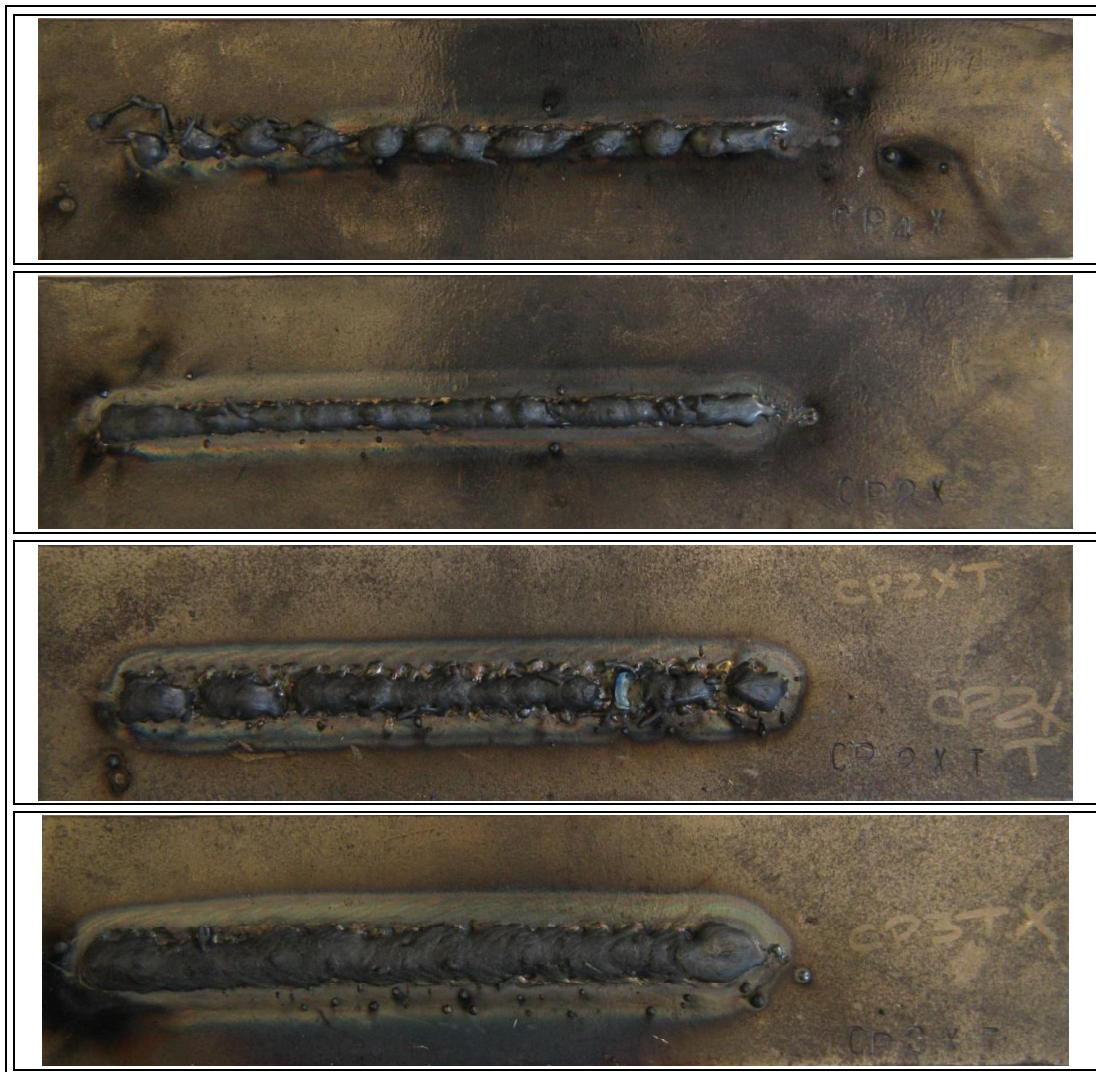


Figura 4.35. Amostras soldadas utilizando corrente pulsada.

CAPÍTULO V

Resultados e Discussão II

5. Ensaio definitivos – Revestimentos

5.1 Planejamento experimental pela técnica de Taguchi

A qualidade de um revestimento obtida através da deposição de camadas sobre um substrato está, em geral, relacionada com a correta sobreposição dos cordões e a minimização da diluição, especialmente na soldagem dissimilar de ligas que devem apresentar alta resistência à corrosão (PALANI et al., 2006). Infelizmente, a grande quantidade de parâmetros a serem avaliados na busca de condições que possibilitem uma boa camada de revestimento com geometria da solda requerida e boa qualidade constituem um problema comum para os fabricantes de equipamentos e estruturas soldadas.

Para superar este problema e tornar menos oneroso o processo de avaliação das condições operacionais em soldagem, vários métodos estatísticos de projeto de experimentos têm sido desenvolvidos para otimização dos parâmetros de entrada em função de uma ou mais características do produto/processo que se deseja alcançar (BENYOUNIS & OLABI, 2008; KIM *et al.* 2003). Dentre os vários métodos de projeto de experimentos, o método Taguchi tem se destacado nos últimos anos no cenário industrial, sendo aplicado no controle e otimização de processos de fabricação como fundição, furação, torneamento, eletrodeposição, dentre outros (SYRCOS, 2003; GHANI et al., 2004; YANG & TARNG, 1998; ROSA et al., 2009). Em especial na área de soldagem, o método Taguchi tem sido aplicado não só no estudo das características geométricas, mas também na otimização das propriedades mecânicas (JUANG & TARNG, 2002; PAN et al., 2004; ANAWA & OLABI, 2006).

O método Taguchi é uma poderosa ferramenta capaz de indicar os parâmetros ótimos de um processo industrial que resultem na maximização de uma determinada propriedade/característica, como por exemplo, qualidade do produto (PALANI *et al.*, 2006). Este método utiliza um arranjo ortogonal planejado especialmente para cada condição a ser avaliada, tornando possível estudar os efeitos dos parâmetros com um reduzido número de experimentos. Antes de ser iniciada a análise dos resultados serão tecidos alguns comentários sobre o método Taguchi.

5.2 Escolha dos fatores de controle

O capítulo anterior apresentou uma avaliação sistemática das principais variáveis do processo TIG com alimentação de arame frio que podem influenciar nas características dos revestimentos. Tal avaliação foi realizada aplicando-se a técnica do fatorial completo. Com base nestes resultados, foi possível verificar que tanto a técnica da energia quanto o nível de energia alteraram significativamente as características geométricas e de diluição dos cordões de solda depositados, necessitando por tanto, de uma avaliação mais detalhada quanto aos seus efeitos sobre a soldagem de revestimento propriamente dita.

O tecimento, conforme resultados anteriores, também apresentou influência sobre as características geométricas e diluição, representando um importante fator de controle. Por este motivo, serão estudados nesta etapa três diferentes tipos de tecimento. Além disso, este é um fator que deve ser investigado mais profundamente, uma vez que as informações existentes na literatura sobre sua influência nas características geométricas da solda são deveras escassas.

Outras variáveis que tiveram efeito moderado ou cujos resultados anteriores indicaram valores ótimos para a aplicação em estudo foram mantidas fixas na presente etapa. A DPEP de 10 mm foi escolhida por resultar em baixos níveis de diluição, melhor produto $D \times R/L$, e não apresentar a formação de defeitos como falta de fusão. Optou-se por fixar a DPAP em 3 mm por também apresentar uma boa relação entre geometria e diluição, muito embora não tenha sido verificado na análise de ANOVA para a diluição um nível de significância que resultassem em um grau de confiabilidade de 95%.

Quanto à velocidade de alimentação de arame, verificou-se nos estudos preliminares que esta é diretamente proporcional ao nível de corrente de soldagem, não devendo ser selecionada como variável independente. Além disso, no Capítulo de Testes Preliminares foi verificado que a melhor condição em relação à redução da diluição é alcançada quando aplicada a máxima velocidade de alimentação.

Visando também avaliar o comportamento dos materiais de consumo (aramé e gás de proteção) sobre as características operacionais e metalúrgicas, foram avaliados também três tipos de ligas de níquel (Inconel 625, Hastelloy C276 e Inconel 686) e três gases de proteção (argônio puro, mistura de argônio e hélio, e mistura de argônio com NO), conforme apresentado no Capítulo III – Materiais e Métodos.

5.3 Seleção do arranjo ortogonal

A seleção do arranjo ortogonal mais adequado para viabilizar o estudo de todas estas variáveis com seus diversos níveis leva em conta o número de fatores de controle a serem avaliados, o número de níveis de cada fator e possíveis interações entre os fatores, sendo todos estes associados ao grau de liberdade total dos experimentos (PHADKE, 1989; MIRANDA, 2003). Além disso, deve ser considerada a dificuldade em se realizar os experimentos. Os graus de liberdade correspondem a quantidade de comparações independentes que pode ser realizada dentro do universo de dados disponíveis. O número de graus de liberdade de um fator é definido como o número de níveis do fator menos um (n^0 . de níveis do fator – 1).

Para a correta escolha do arranjo ortogonal, deve-se garantir que os graus de liberdade do arranjo sejam maior ou pelo menos igual aos graus de liberdade dos parâmetros estudados (fatores de controle). Visto que no presente estudo foram selecionados cinco fatores de controle, sendo um com dois níveis (TE) e os demais (E, G, L, T) com três níveis, e pretende-se avaliar somente os efeitos principais, sem qualquer efeito de interações, tem-se então um total de 10 graus de liberdade.

Com base somente no grau de liberdade, deve-se escolher um arranjo que permita realizar pelo menos 10 experimentos, para que seja possível estimar o efeito de cada fator. No entanto, analisando os arranjos possíveis verifica-se que os arranjos L12 e L16 que são os arranjos que atenderiam inicialmente as necessidades quanto aos graus de liberdade dos experimentos, somente permitem o uso de fatores de controle com dois níveis. Devido a isso, optou-se por um arranjo ortogonal do tipo L18 (Tabela 5.1) a qual apresenta uma coluna com dois níveis e sete colunas com três níveis, permitindo assim o estudo de todos os fatores de controle escolhidos, além de atender as exigências quanto aos graus de liberdade dos experimentos e proporcionar menor erro experimental devido ao maior número de experimentos.

Os parâmetros de soldagem aplicados em cada ensaio do arranjo ortogonal estão apresentados na Tabela 5.2. Nesta Tabela será possível observar um aumento de 2 a 4 V na tensão eficaz para as condições soldadas com a mistura Ar + He como gás de proteção. Em virtude deste comportamento, os níveis de energia de soldagem sofreram um aumento de 2 a 3 kJ/cm para as condições nas quais se empregou a mistura Ar + He. Por este motivo, preferiu-se estabelecer como comparativo os termos E_{baixa} , $E_{média}$ e E_{alta} , ao invés de valores absolutos.

Tabela 5.1. Designação dos fatores de controle para o método taguchi

Fatores de controle	Níveis		
	1	2	3
Técnica da energia (TE)	TE V	TE I	-
Energia de soldagem (E)	E _{Baixa}	E _{Média}	E _{Alta}
Liga (L)	Inconel 625	Hasteloy C276	Inconel 686
Gás de proteção (G)	Argônio	Argônio + NO	Argônio + helio
Tipo de tecimento (T)	Espiral	Triangular	Duplo 8

Tabela 5.2. Parâmetros de soldagem aplicados em cada passe para deposição da camada.

Ensaio	Cordão	I _{ef} (A)	U _{ef} (V)	V _s (cm/min)	E (kJ/cm)	V _{alim} (m/min)
T1*	1	-	-	-	-	-
T2	1	334,2	21,7	25	17,4	6,0
	2	333,9	21,1		16,9	
	3	334,2	20,7		16,6	
	4	334,2	21,1		16,9	
	5	334,3	20,6		16,5	
	6	334,3	20,8		16,7	
	7	334,3	20,5		16,4	
T3	1	335,3	24,9	25	20,0	8,5
	2	335,5	24,0		19,3	
	3	335,5	23,8		19,2	
	4	335,6	23,5		18,9	
	5	335,6	23,5		18,9	
	6	335,5	23,9		19,2	
T4	1	334,2	20,6	21	19,7	7,0
	2	334,3	20,3		19,4	
	3	334,4	20,4		19,5	
	4	334,4	20,2		19,3	
	5	334,3	20,1		19,2	
	6	334,3	20,1		19,2	
	7	334,3	20,0		19,1	
T5	1	334,6	21,3	21	20,4	7,0
	2	334,4	20,9		20,0	
	3	334,3	20,9		20,0	
	4	334,4	21,0		20,1	
	5	334,4	20,4		19,5	
	6	334,3	20,5		19,6	
T6	1	336,7	23,8	21	22,9	9,5
	2	336,6	23,0		22,1	
	3	336,7	22,7		21,8	
	4	337,1	22,8		22,0	
	5	337,5	22,4		21,6	

Continuação da Tabela 5.2						
T7**	1	334.6	21	17	24.8	8,0
	2	334.6	20.7		24.4	
	3	334.6	20.1		23.7	
	4	334.6	20.4		24.1	
	5	334.6	20.2		23.9	
T8	1	335,1	22,8	17	27.0	11,0
	2	335,2	21,7		25.7	
	3	335,6	22,1		26.2	
	4	335,6	21,3		25.2	
	5	335,6	21,1		25.0	
	6	335,2	21,7		25.7	
T9	1	334,2	20,6	17	24.3	8,0
	2	334,3	20,1		23.7	
	3	334,3	20,0		23.6	
	4	334,4	20,1		23.7	
	5	334,3	20,0		23.6	
	6	334,3	19,7		23.2	
T10	1	285,5	21,7	21	17.7	8,5
	2	287,1	21,0		17.2	
	3	286,5	21,9		17.9	
	4	286,1	21,7		17.7	
	5	285,5	21,3		17.4	
	6	285,2	21,5		17.5	
	7	284,8	21,4		17.4	
T11*	1	-	-	-	-	-
T12*	1	-	-	-	-	-
T13	1	333,4	21,5	21	20.5	7,0
	2	333,8	20,5		19.6	
	3	333,5	20,9		19.9	
	4	333,4	21,1		20.1	
	5	333,3	21,2		20.2	
	6	333,3	20,8		19.8	
T14	1	335,4	24,3	21	23.3	9,5
	2	335,5	23,5		22.5	
	3	335,4	23,4		22.4	
	4	335,4	23,4		22.4	
	5	335,4	23,3		22.3	
T15	1	333,2	21,0	21	20.0	7,0
	2	333,3	20,3		19.3	
	3	333,2	20,7		19.7	
	4	333,2	20,6		19.6	
	5	333,3	20,5		19.5	
	6	333,2	20,2		19.2	
T16	1	386,4	23,3	21	25.7	11,0
	2	388,3	23,7		26.3	
	3	386,3	23,3		25.7	
	4	386,2	23,3		25.7	

Continuação da Tabela 5.2						
T17	1	384,7	21,8	21	24.0	8,5
	2	384,7	21,3		23.4	
	3	384,8	21,5		23.6	
	4	384,8	21,2		23.3	
	5	384,9	21,1		23.2	
	6	384,7	21,8		24.0	
T18	1	383,8	21,6	21	23.7	8,5
	2	383,7	21,1		23.1	
	3	383,6	21,5		23.6	
	4	383,7	21,1		23.1	
	5	383,6	20,9		22.9	
	6	383,0	20,8		22.8	
	7	383,8	21,6		23.7	

Observações: *Ensaio que não soldaram. **Ensaio soldou, mas apresentou defeitos entre os cordões de solda.

5.4 Determinação da razão sinal/ruído (η)

No método Taguchi, a característica de qualidade que se pretende analisar é medida através da determinação da razão sinal/ruído (S/N – *sinal/noise*), também denominada de η . Nesta razão o termo sinal corresponde ao valor médio da característica estudada e o ruído refere-se ao quadrado do desvio padrão σ^2 (variância).

Os resultados são otimizados de acordo com a categoria na qual a característica da qualidade melhor se adéqua, podendo ser: menor-melhor (Eq. 5.1), maior-melhor (Eq. 5.2) e nominal-melhor (Eq. 5.3), conforme as equações apresentadas a seguir (PHADKE, 1989). No caso de revestimentos, tem-se como objetivo produzir uma camada com baixa penetração que resulte num baixo nível de diluição, com ausência de defeitos e com a maior largura e reforço possíveis para aumentar a produtividade. Obviamente que não será possível otimizar todas as características de qualidade, ou variáveis resposta, listadas, sendo necessário então avaliar qual ou quais destas são primordiais para a aplicação que se deseja.

$$\eta = -10 \log_{10} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (\text{Menor melhor}) \quad \text{Eq. 5.1}$$

$$\eta = -10 \log_{10} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (\text{Maior melhor}) \quad \text{Eq. 5.2}$$

$$\eta = 10 \log_{10} \left(\frac{\mu^2}{\sigma^2} \right) \quad (\text{Nominal melhor}) \quad \text{Eq. 5.3}$$

Onde: μ é a média dos dados observados, σ é o desvio padrão dos dados observados, n é o número de observações e y_i é o valor do dado observado para a i -ésima característica de qualidade.

Considerando as características de qualidade: diluição, penetração e defeitos; tem-se que tais variáveis resposta devem ser classificadas na categoria menor-melhor, haja vista os requisitos exigidos para revestimentos – baixa diluição; baixa razão R/L e ausência de defeitos. No entanto, o reforço e a largura devem ser agrupados na categoria maior melhor, visto que quanto maior o reforço, maior será a espessura da camada depositada e, conseqüentemente, menor será a necessidade de deposição de múltiplas camadas. Na verdade, como critério de aceitação geral para revestimentos, o reforço mínimo é de 3 mm, considerando a aplicação de revestimentos em uma única camada e sem a necessidade de usinagem posterior para uniformizar o acabamento superficial. No entanto, para aplicações em que a solda deverá sofrer um processo de fabricação posterior para uniformizar a superfície, existirá então a necessidade de maiores valores de reforço. Já com relação à largura, quanto maior for esta característica de qualidade maior será a área recoberta em um passe e, conseqüentemente, menor o tempo para revestir uma determinada área, desde que não comprometa demasiadamente a espessura do reforço. A seguir serão apresentados os resultados da matriz experimentos L18 aplicada neste trabalho.

5.5 Avaliação do acabamento superficial

A primeira avaliação realizada nos corpos de prova definitivos da soldagem dissimilar entre o metal de base ASTM A516 Gr. 60 e a liga de níquel AWS ER NiCrMo-3 (Inconel 625) foi fundamentada na qualidade de sobreposição entre os cordões de solda. Embora esta avaliação tenha sido de caráter subjetivo, sua execução permitiu avaliar o nível do acabamento superficial resultante da camada depositada. As Figuras 5.1 a 5.5 mostram a

superfície dos cordões de solda para as quatro condições de soldagem aplicadas nesta etapa.

De uma forma geral, todas as condições de soldagem empregadas apresentaram excelente acabamento superficial. As exceções foram as condições T1, T7, T11 e T 12, as quais não foram capazes de realizar a deposição da camada. Tal resultado foi considerado positivo e reforça as possibilidades de aplicação da maioria destas condições de soldagem em aplicações de revestimento.

Conforme já destacado, nem todas as condições de soldagem empregadas no projeto de experimentos robusto (análise de Taguchi) apresentaram-se aptas para a realização de camadas. A amostra T1 (Figura 5.1), soldada com a liga Inconel 625, gás de proteção Ar puro, tecimento espiral, e baixo aporte térmico, cujos parâmetros de soldagem encontram-se na Tabela 5.2, não foi capaz de promover a correta sobreposição da camada. Verificou-se que logo após iniciar a soldagem do segundo cordão, houve uma grande oscilação do arco com o tecimento, cujo resultado foi um desvio do arco, o qual não conseguiu em alguns pontos deslocar-se continuamente ao longo da oscilação (tecimento) durante a execução da soldagem, mas sim permanecendo em alguns momentos somente sobre o cordão anterior ou sobre a peça.

Tal comportamento resultou no aspecto do cordão de solda mostrado na Figura 5.1. Nesta figura é possível observar inicialmente alguns defeitos causados pela permanência do arco sobre a peça, o qual não conseguiu sobrepor o cordão e preencher a região entre passes. Mais ao final do processo uma porção na qual a deposição ocorreu exclusivamente sobre o cordão de solda anterior também foi observada. Vale salientar que os parâmetros de tecimento e o passo de sobreposição aplicados em todas as condições de soldagem avaliadas na etapa da análise de Taguchi foram iguais, sendo o passo de 2/3 da largura do cordão inicial, escolhido com base em análises anteriores, conforme estudo exploratório.

Os corpos de prova soldados com as condições T2 a T6 conseguiram formar com sucesso a camada, não sendo observada nenhuma falha ou defeito, e apresentando um excelente acabamento superficial (Figura 5.2). A amostra soldada com a condição T7 não foi capaz de promover a formação da camada. Como pode ser observado na Figura 5.3, inúmeros defeitos foram formados durante a soldagem. Diferentemente do que ocorreu com a amostra T1, nesta condição (T7) o comportamento do arco para formação de defeitos caracterizou-se por sua permanência somente sobre a superfície da chapa, não conseguindo em alguns momentos preencher com o metal líquido a região entre passes, resultando assim nos defeitos observados.

Uma questão intrigante na soldagem de camada com a técnica de energia TE V (Tabela 5.2), no qual a corrente de soldagem permanece constante e a energia de soldagem

é variada pela mudança de velocidade de soldagem, é que a ocorrência de defeitos foi observada para as condições de baixa energia de soldagem (T1) e alta energia (T7). Dois fatores de controle são inerentes às condições T1 e T7, e podem estar associados à causa dos defeitos. A primeira é que ambas as condições foram soldadas com tecimento espiral. A segunda observação é que tanto T1 quanto T7, usam gases de proteção com menor tensão de ionização do arco (Ar puro e Ar+NO). Contudo, uma terceira condição soldada agora com TE I, apresentou problemas na soldagem com o tecimento espiral, sendo a condição T11.



Figura 5.1. Acabamento superficial da amostra soldada com a condição T1.



Figura 5.2. Acabamento superficial da amostra soldada com a condição T2.

Uma terceira condição na soldagem com TE I (soldada com nível de energia intermediário) também utilizou o tecimento espiral (T6), porém, o gás de proteção utilizado foi a mistura Ar+He, a qual apresenta um maior potencial de ionização, aumentando o calor no arco e resultando num metal líquido mais quente, com melhor fluidez, menor tensão superficial, o que melhora a molhabilidade. Com isso, pode-se verificar que os efeitos benéficos associados à adição do hélio no gás de proteção eliminam a possibilidade de defeitos superficiais, tornando a condição com tecimento espiral viável do ponto de vista de defeitos. Destaca-se também que os demais tipos de tecimento (triangular e duplo 8) não apresentaram problemas quando soldados com o Ar puro ou Ar + NO.

Os resultados quanto à técnica de energia TE V (variando o nível de corrente) são apresentados a seguir. Na soldagem com baixo aporte térmico, duas das três condições avaliadas não conseguiram produzir a camada. A condição T10, cujo tecimento foi o duplo 8 e o gás de proteção usado foi a mistura Ar+He, foi a única condição de baixa energia capaz de executar a deposição da camada. Novamente pode ser destacado o papel do gás de proteção na melhoria das propriedades do metal líquido, o qual tem sido extremamente benéfico do ponto de vista de deposição e eliminação de defeitos superficiais.



Figura 5.3. Acabamento superficial da amostra soldada com a condição T7.

Destaca-se na Figura 5.4, o aspecto superficial do cordão de solda para a condição T11. Como pode ser observado, as condições de soldagem não foram suficientes para fusão do metal de base e coalescência do metal líquido proveniente da fusão do arame e consequente formação do cordão de solda.

Alguns fatores podem ser decisivos para justificar tal comportamento. Atribui-se tal efeito ao baixo nível de corrente empregado, o qual não fora suficientemente alto para fundir o arame e a peça. Além disso, o gás de proteção usado nesta condição foi Ar puro, que proporciona um arco com menor energia ou mais “frio”. Outro fator que pode estar associado é o tipo de tecimento, no caso, espiral, cujo efeito sobre a formação de defeitos já foi identificado anteriormente para as condições TE I.



Figura 5.4. Acabamento superficial da amostra soldada com a condição T11.

Todos estes fatores podem atuar em conjunto, prejudicando a soldagem. O baixo nível de corrente de soldagem juntamente com o arco mais frio devido ao uso do Ar permite a fusão do arame, mas não do metal de base. A menor quantidade de calor na soldagem com argônio puro, faz com que as gotas de metal líquido tenham alta tensão superficial, não permitindo o molhamento sobre a chapa, nem a continuidade do cordão de solda.

Quanto ao tecimento espiral, este por sua vez, tem como característica uma grande movimentação da poça de fusão, deslocando-a constantemente para a parte fria da chapa, fazendo com que haja uma maior perda de calor, se comparado aos tecimentos triangular e duplo 8, cujo deslocamento à frente é menor ou há inclusive um retrocesso parcial da poça de fusão, evitando perdas excessivas de calor.

A condição T12 também não conseguiu a deposição da camada sobre o substrato de aço carbono. Diferentemente do observado para a amostra T11, na soldagem com a condição T12 houve a completa coalescência entre o metal de adição e o metal de base, formando inicialmente um cordão com bom acabamento. Contudo, na sobreposição de passes, assim como observado para os cordões T1 e T7, houve a formação de um cordão

descontínuo com a deposição de metal sobre a chapa e sobre a borda do cordão anterior, mas sem promover o preenchimento na região entre passes (Figura 5.5). Novamente, o baixo aporte térmico deve ser o principal responsável pela presença de defeitos neste caso.

O gás de proteção utilizado nesta condição (Ar + NO) também deve favorecer a promoção dos defeitos, haja vista que este também proporciona um arco com menor energia, com isso a “resistência” do arco é menor, refletindo assim, em um menor calor do arco. Contudo, destaca-se que em relação ao Ar puro houve uma evolução, visto que a condição T12 foi capaz de promover a soldagem de pelo menos 3 cordões enquanto que na soldagem com Ar puro (T11) não foi possível nem a formação completa de um cordão de solda. Isto pode ser devido a presença em pequena quantidade de gás ativo (óxido nítrico - NO), o qual deve atuar na diminuição da tensão superficial. Este comportamento de redução da tensão superficial pela presença de gás ativo em aços tem sido reportado na literatura. Efeito semelhante deve ocorrer para o níquel. Quanto ao tecimento na condição T12 (triangular), este é menos prejudicial para a perda de calor, pois o arco avança menos, concentrando mais o calor.



Figura 5.5. Acabamento superficial da amostra soldada com a condição T12.

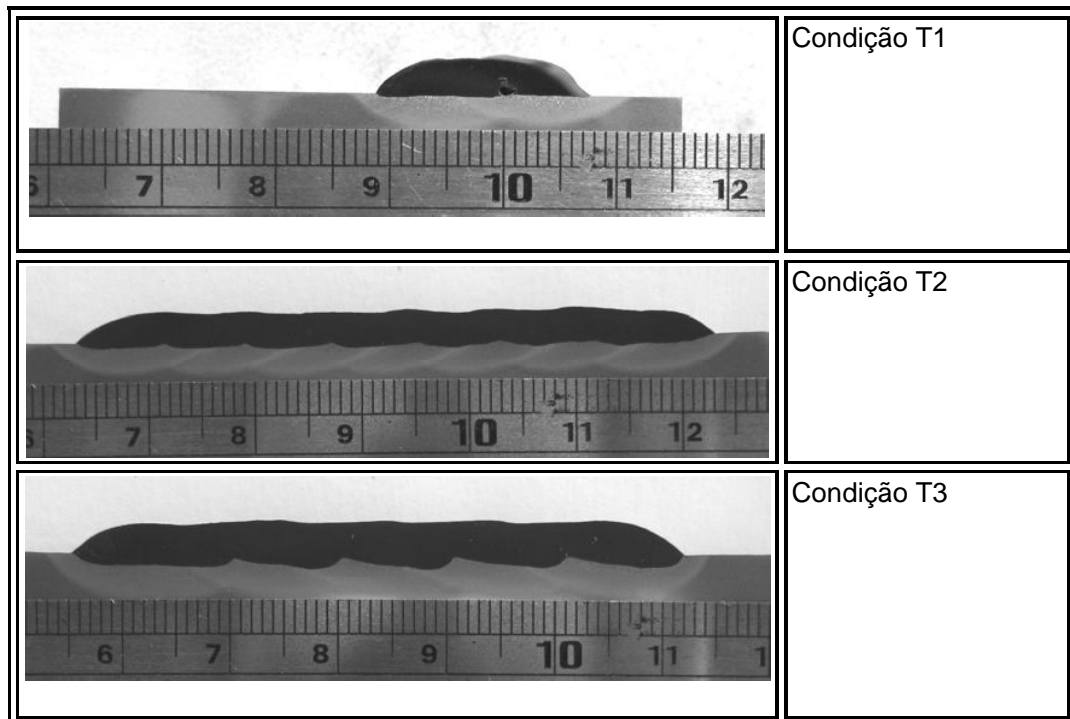
As demais camadas soldadas com as condições de energia de soldagem média (T13 a T15) e energia de soldagem alta (T16 a T18) não apresentaram defeitos superficiais. A ausência de defeitos superficiais para estas condições foi atribuída ao maior nível de corrente de soldagem empregada, a qual aumenta a potência e, conseqüentemente, a energia de soldagem, favorecendo principalmente uma melhor fusão do arame e um metal

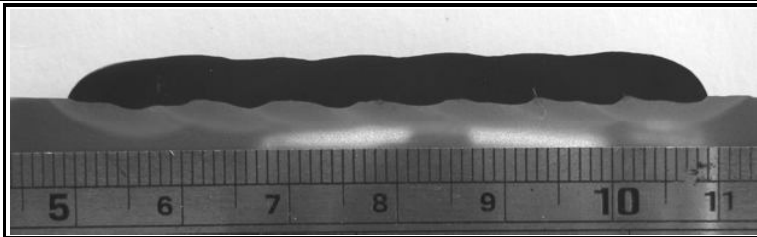
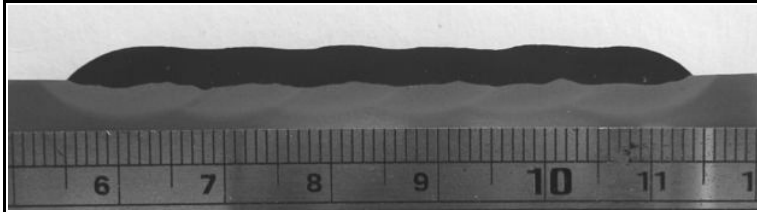
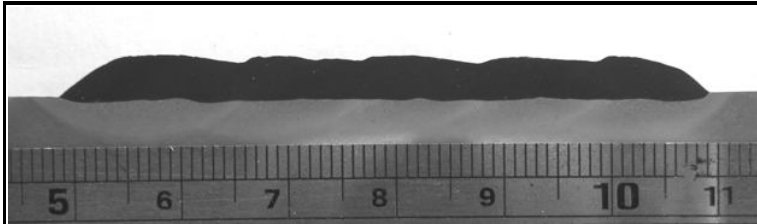
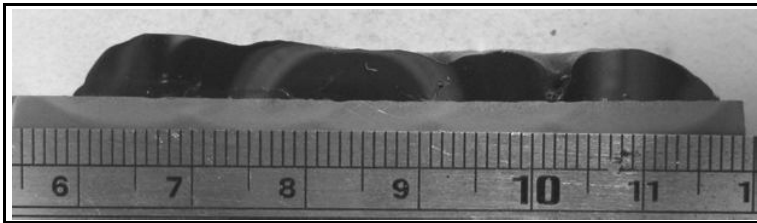
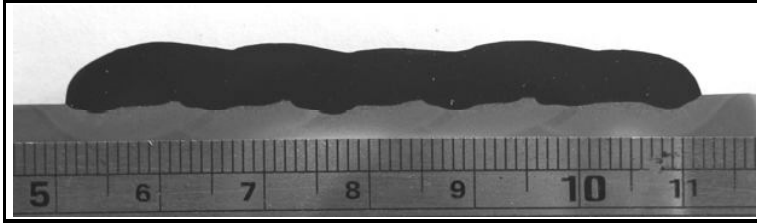
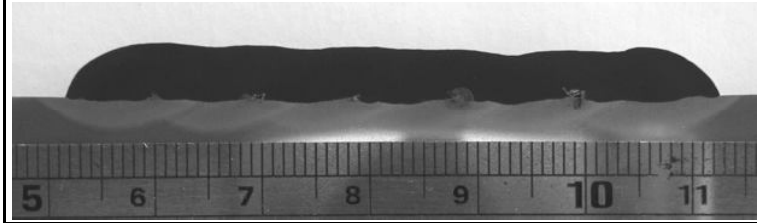
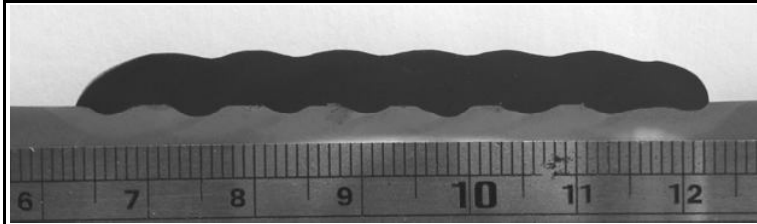
líquido mais quente, com menor viscosidade e tensão superficial, o que facilita a molhabilidade, a formação e a sobreposição dos cordões de solda.

5.6 Determinação das características geométricas

A seguir, são apresentados os resultados da avaliação das características geométricas obtidas através da seção transversal das camadas depositadas. Estes resultados são fundamentais para estabelecer comparações entre as condições aplicadas, bem como critérios de aceitação.

As macrografias da seção transversal dos corpos de prova estão apresentadas na Figura 5.6. Os resultados da avaliação da geometria das camadas, diluição e defeitos são apresentados na Tabela 5.3, bem como os fatores de controle e seus níveis. É importante destacar que o resultado de diluição para a amostra T11 não é real, mas sim um valor médio das diluições das amostras que não apresentaram defeitos. Tal medida foi tomada para completar a tabela de experimentos da análise de Taguchi, tornando o ruído causado por esta condição menos efetivo sobre a resposta da análise de Taguchi. As amostras T1, T7 e T12, embora não tenham conseguido formar completamente a camada, tiveram os valores de geometria determinados.



	Condição T4
	Condição T5
	Condição T6
	Condição T7
	Condição T8
	Condição T9
	Condição T10

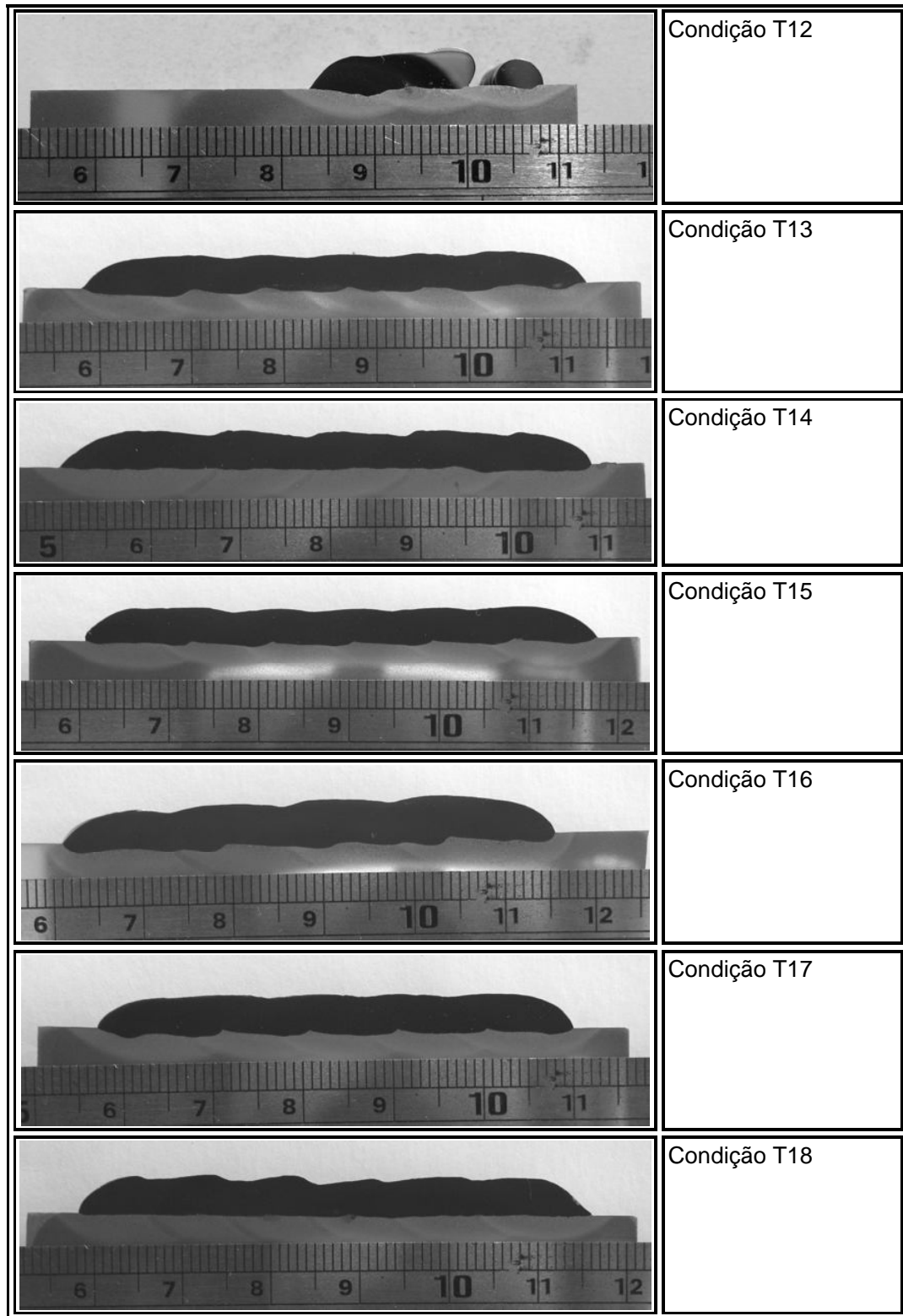


Figura 5.6. Seção transversal das camadas soldadas no Método Taguchi.

Além das características geométricas, outra característica da qualidade a ser considerada na análise das camadas depositadas, é a ausência de defeitos na região entre

passes. Recentemente, alguns trabalhos têm sido encontrados na literatura apresentando estudos sobre a aplicação de revestimentos por diversos processos, no entanto, tais trabalhos avaliam somente as características geométricas e diluição através da deposição de apenas um cordão de solda (LV *et al.*, 2008; SIVA *et al.*, 2008; PALANI & MURUGAN, 2007; TU *et al.*, 2006).

É obvio que o estudo das condições operacionais através da deposição de um cordão de solda é capaz de fornecer grande quantidade de informação com relação à diluição, penetração, largura e reforço, além de reduzir o tempo e a quantidade de experimentos. Contudo, é importante destacar que a soldagem multipasses para a formação da camada também deve ser considerada para o estudo, especialmente para se verificar as condições de sobreposição que garantam um bom acabamento superficial. No caso da soldagem TIG com alimentação de arame frio, a instabilidade que pode ocorrer devido ao fato da alimentação do arame ser independente do arco voltaico, e a influência da quantidade de calor usada para a fusão do arame alterar as características físicas do metal líquido, tornam ainda mais importante a avaliação através da deposição de camadas.

O Ensaio T1, embora tenha depositado somente dois cordões de solda, apresentou grande instabilidade, a qual resultou tanto em defeitos superficiais quanto na formação de grandes defeitos entre passes. Assim, foram atribuídos 6 defeitos a este ensaios, que correspondem a provável quantidade de interseções que haveriam entre os passes e, portanto, correspondem a estimativa de defeitos que deveriam ser observados na análise da seção transversal, já que não foi possível soldar esta condição até o fim em virtude de sua baixa qualidade. Para as demais condições que não soldaram adequadamente - T7, T11 e T12 – também foram atribuídos 6 defeitos, sendo que a condição T7, a qual optou-se por soldar até atingir a largura necessária, comprovou as suspeitas, apresentando defeitos em todas as regiões entre passes.

Dentre as condições que conseguiram depositar sem promover defeitos superficiais, verificou-se que o ensaio T4 apresentou defeitos em todas as regiões entre passes, conforme destacado na Figura 5.7.

A Figura 5.8 e a Figura 5.9 apresentam a seção transversal das amostras T8 e T9. Ambas foram soldadas com alta energia para a técnica TE V. Além destas a condição T7, que não soldou, também compõe o grupo TE V com alta energia. Em comum, todas apresentaram alta instabilidade e formação de defeitos, indicando que o uso de alta energia para a técnica TE V não é uma condição favorável à deposição de camada.

A condição T10 também apresentou defeitos entre passes, como pode ser observado na Figura 5.10. Uma observação quanto ao grupo de ensaios que esta amostra está vinculada, é que as demais amostras do grupo (T11 e T12) não conseguiram executar a

deposição adequada da camada, com defeitos superficiais ou até mesmo sem conseguir a coalescência entre o metal de adição e o substrato (T11).

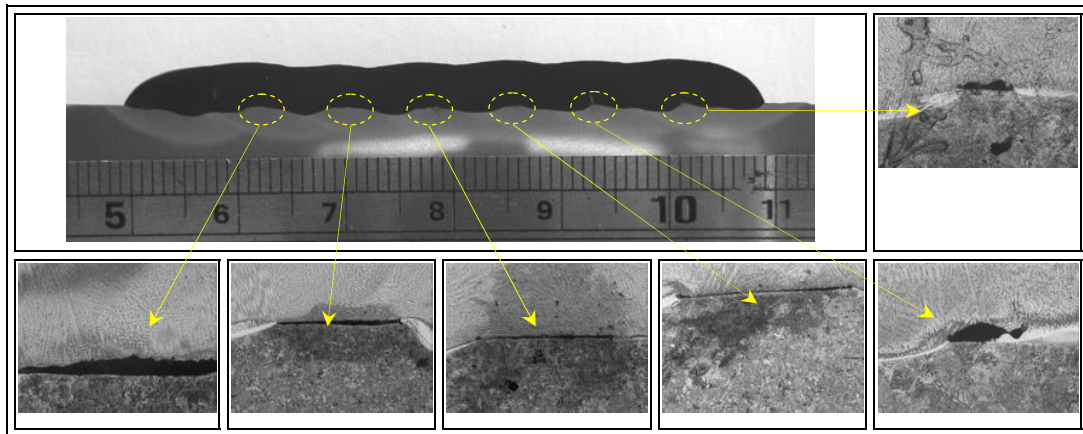


Figura 5.7. Detalhe dos defeitos entre passes para a amostra T4.

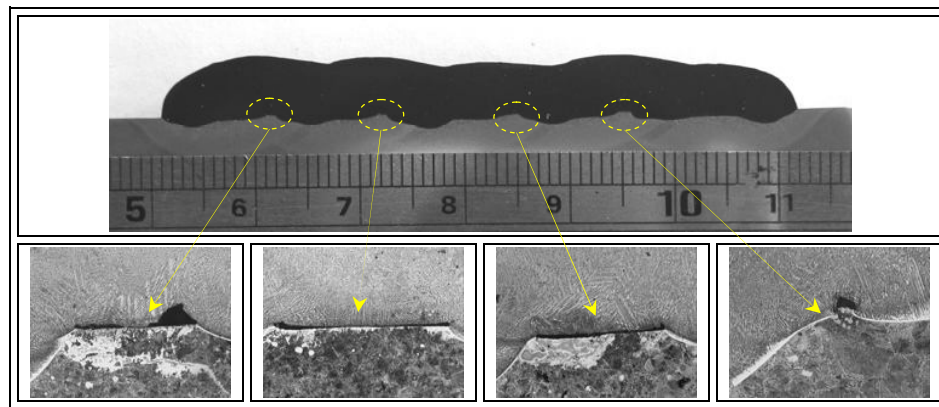


Figura 5.8. Detalhe dos defeitos entre passes para a amostra T8.

A amostra T15 apresentada na Figura 5.11 apresentou apenas dois defeitos na região entre passes. Contudo, para aplicações em que se necessita alta confiabilidade a ausência total de defeitos deve ser considerada fundamental para garantia da integridade estrutural dos equipamentos e dutos. A condição T18 embora tenha alcançado excelentes níveis de diluição, abaixo de 5%, não conseguiu bons resultados com relação à presença de defeitos, conforme mostrado na Figura 5.12. A quantidade de defeitos em cada condição da matriz de experimentos está apresentada na Tabela 5.3.

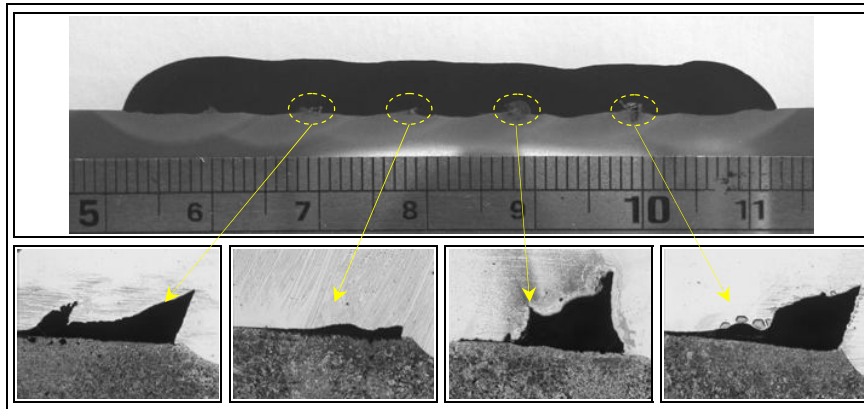


Figura 5.9. Detalhe dos defeitos entre passes para a amostra T9.

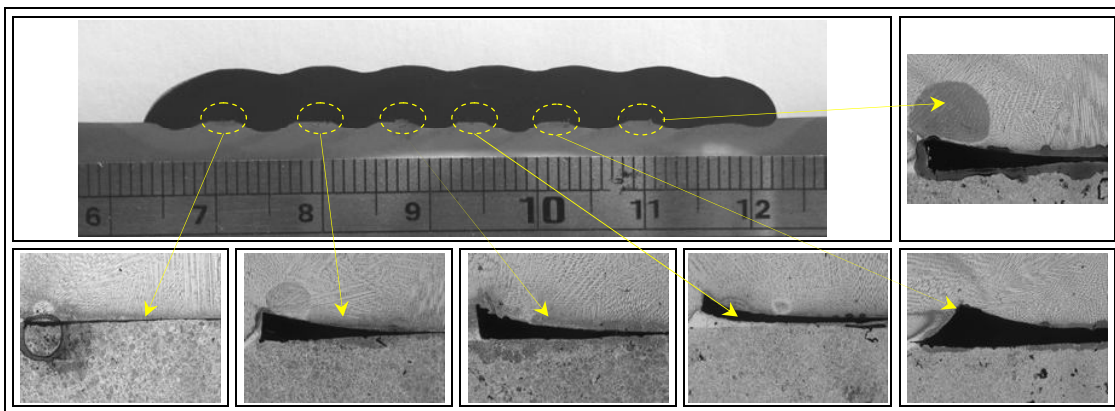


Figura 5.10. Detalhe dos defeitos entre passes para a amostra T10.

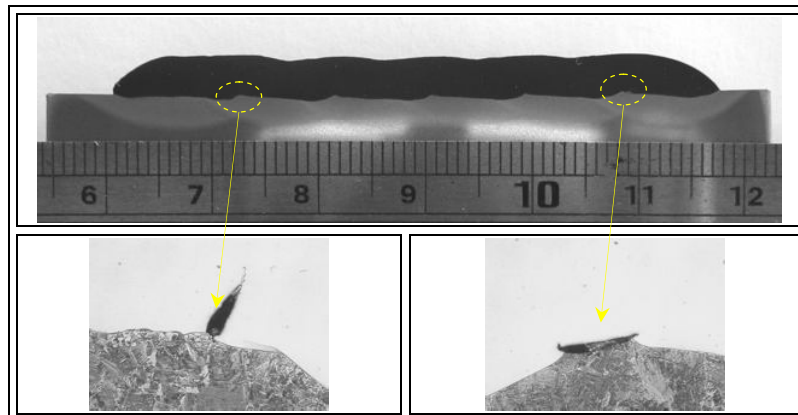


Figura 5.11. Detalhe dos defeitos entre passes para a amostra T15.

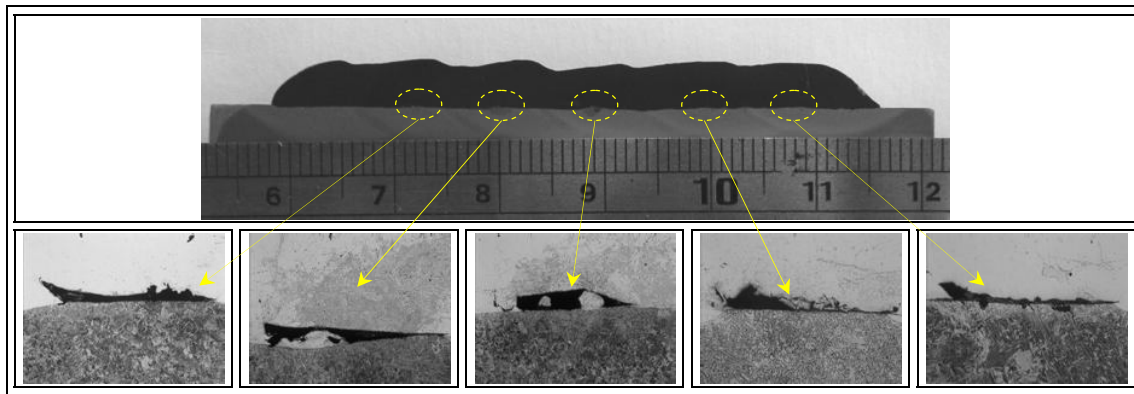


Figura 5.12. Detalhe dos defeitos entre passes para a amostra T18.

Tabela 5.3. Resultados dos ensaios da planilha L18 utilizando o Método Taguchi.

Ensaio	TE	E	L	G	T	R	L/P	P	D	R/L	D*(R/L)	Defeitos
T1*	1	1	1	1	1	3,2	9,3	0,3	5,3	0,3	1,8	6
T2	1	1	2	2	2	2,9	8,6	0,6	13,9	0,3	4,6	0
T3	1	1	3	3	3	3,2	9,5	1,1	22,0	0,3	7,5	0
T4	1	2	1	1	2	4,1	8,5	0,6	7,7	0,5	3,7	6
T5	1	2	2	2	3	3,2	9,8	0,5	8,6	0,3	2,8	0
T6	1	2	3	3	1	3,8	12,1	0,5	8,7	0,3	2,7	0
T7**	1	3	1	2	1	4,5	11,2	0,3	4,6	0,4	1,8	6
T8	1	3	2	3	2	5,2	12,1	1,2	12,5	0,4	5,3	3
T9	1	3	3	1	3	4,6	10,0	0,5	7,0	0,5	3,2	5
T10	2	1	1	3	3	5,0	8,5	0,9	9,1	0,6	5,4	6
T11**	2	1	2	1	1	3,9	8,3	0,7	10,0	0,5	4,7	6
T12**	2	1	3	2	2	3,3	8,6	0,6	9,8	0,4	3,8	6
T13	2	2	1	2	3	3,6	9,0	0,6	10,4	0,4	4,1	0
T14	2	2	2	3	1	4,0	11,8	0,3	7,4	0,3	2,5	0
T15	2	2	3	1	2	3,5	9,4	0,6	9,4	0,4	3,5	2
T16	2	3	1	3	2	4,1	13,5	1,0	15,4	0,3	4,6	0
T17	2	3	2	1	3	3,7	10,8	1,0	14,0	0,3	4,8	0
T18	2	3	3	2	1	4,3	9,7	0,3	4,2	0,4	1,8	5

Onde: TE – Técnica da energia; E – Nível de energia; L – Liga de níquel; G – Gás de proteção; T – Tecimento; R – reforço; L/P – Largura/nº de passes; P – Penetração; D – Diluição; R/L – Razão reforço/largura (L/P); D×R/L – Produto diluição/razão R/L. *O valor de diluição para a condição T11 corresponde à media entre os demais valores. **Condições que não soldaram ou apresentaram defeitos.

5.7 Avaliação das características geométricas

5.7.1 Diluição

Primeiramente, serão avaliados os resultados da análise de Taguchi para a diluição, visto que tal variável resposta é de suma importância para garantir boas características

metalúrgicas ao revestimento e assim proporcionar excelente desempenho em serviço. A avaliação foi realizada por meio da análise dos valores da razão sinal/ruído (η) obtidos pela variável resposta utilizando, no caso da diluição, a função menor-melhor. Os gráficos de Taguchi foram construídos com base nos valores de η para cada fator de controle em cada nível aplicado, assim, independente do tipo de equação utilizada, **os melhores parâmetros serão sempre aqueles de máximo valor de η** . Os valores de η para cada condição da matriz experimentos estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Valores de η para a diluição.

Ensaio	TE	E	L	G	T	η
T1*	1	1	1	1	1	-14,49
T2	1	1	2	2	2	-22,86
T3	1	1	3	3	3	-26,85
T4	1	2	1	1	2	-17,73
T5	1	2	2	2	3	-18,69
T6	1	2	3	3	1	-18,79
T7**	1	3	1	2	1	-13,26
T8	1	3	2	3	2	-21,94
T9	1	3	3	1	3	-16,90
T10	2	1	1	3	3	-19,18
T11**	2	1	2	1	1	-20,00
T12**	2	1	3	2	2	-19,82
T13	2	2	1	2	3	-20,34
T14	2	2	2	3	1	-17,38
T15	2	2	3	1	2	-19,46
T16	2	3	1	3	2	-23,75
T17	2	3	2	1	3	-22,92
T18	2	3	3	2	1	-12,46

*O valor de diluição para a condição T1 corresponde à media entre os demais valores.

**Condições que não soldaram ou apresentaram defeitos.

Na Figura 5.13 são apresentados os efeitos dos fatores de controle sobre a diluição, cuja equação empregada foi a menor-melhor. É possível observar que o primeiro fator de controle (Técnica da energia - TE) não exerceu forte influência sobre o nível de diluição, embora apresente uma tendência de otimização para a técnica TE V (Nível 1), cuja variação da energia é conseguida pela mudança da velocidade de soldagem. Com relação aos níveis de energia (E), verifica-se que embora o valor de η para tais resultados não tenham ultrapassado a linha do intervalo de confiança, que demonstra que o efeito do fator de controle sobre a variável resposta não é relevante, ainda assim, é possível verificar uma tendência de redução da diluição com o aumento da energia de soldagem. Conforme

mostrado na Figura 5.13, o uso de energias médias e altas foi mais efetivo para a redução da diluição quando comparado com energia baixa.

Uma explicação para este comportamento pode estar associado ao volume de metal depositado em cada nível de energia. Níveis de energias médios e altos têm maior capacidade de fusão, permitindo o aumento da velocidade de alimentação, o que resulta em grandes volumes de metais depositados, promovendo um alto reforço. Para o nível de energia intermediário, o volume de metal líquido da poça de fusão depositado através da fusão do arame atua como uma barreira à ação do arco sobre o substrato, ocasionando uma redução na penetração, a qual resulta em menores níveis de diluição. No entanto, para o nível de energia mais elevado, embora o reforço continue atuando positivamente como barreira protetora contra a ação direta do arco, o calor produzido é excessivo, o que ocasiona uma maior fusão do metal de base e, conseqüentemente, aumenta a penetração. Contudo, mesmo com o aumento da penetração, o balanço final entre a área adicionada pela deposição do metal de adição e a área fundida do metal de base, acaba resultando num baixo nível de diluição, como será visto à frente. Já no caso do nível de energia mais baixo, o reforço pode não ser suficientemente alto para promover uma boa proteção, proporcionando uma maior fusão do substrato e, conseqüentemente, maior diluição.

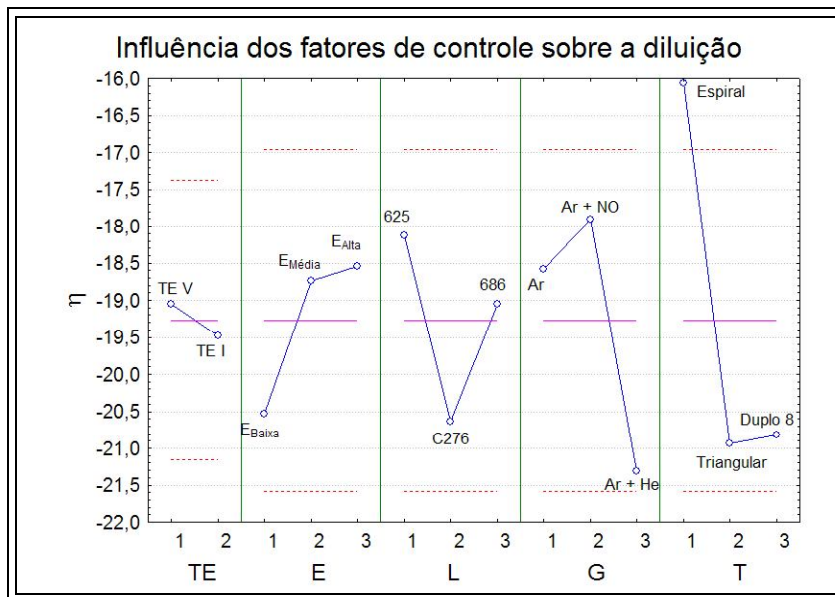


Figura 5.13. Gráfico de Taguchi para a diluição.

Quanto ao tipo de liga de níquel empregada, tem-se uma percepção clara do aumento da diluição para a liga 2 (Hasteloy C276) quando comparada às demais ligas estudadas (Figura 5.13). Em termos de maximização do η ou minimização da diluição, tem-se que a liga 1 (Inconel 625) foi a que apresentou melhores resultados. Embora todas as ligas sejam

à base de níquel, e a literatura apresente propriedades físicas muito semelhantes para todas, é possível que algumas características das ligas no estado líquido como viscosidade, fluidez, tensão superficial, dentre outras, tenham diferenças em função da composição química, que justifiquem tal comportamento.

Outro fator de controle que, embora não tenha apresentado influência estatisticamente significativa, apresentou efeito relevante sobre a diluição na prática foram os gases de proteção utilizados. Na Figura 5.13, observa-se uma tendência de aumento do η com o uso da mistura Ar + NO, seguido por um menor efeito do Ar_{puro}. No entanto, com o uso da mistura Ar + He, verifica-se uma redução do valor de η em relação ao η médio. A adição de NO ao gás ativo, mostrou ser benéfica à soldagem com ligas de níquel, devido à sua atuação na diminuição da tensão superficial e aumento da molhabilidade da poça de fusão.

A adição de elementos secundários pode atuar também no modo de convecção Marangoni da poça de fusão. LU *et al.* (2004a, 2004b) demonstraram que o oxigênio pode atuar na mudança do mecanismo de convecção da poça de fusão. Os autores verificaram que pequenas adições de O₂ ou CO₂ ao argônio, acima de 0,2% em volume, podem causar a absorção de oxigênio pelo metal líquido de aço inoxidável em teores acima de 100 ppm, e esta absorção altera o movimento convectivo da poça de fusão do centro para borda que passa a ser do centro para o fundo da poça, aumentando assim a penetração. Outros trabalhos reportam que a faixa de oxigênio absorvido a partir da qual a convecção Marangoni é afetada é entre 150 e 350 ppm (TAIMATSU *et al.*, 1992).

É provável que mesmo em pequena quantidade, a dissociação das moléculas de NO em nitrogênio e oxigênio monoatômico, cause a interação destes elementos com a superfície da poça de fusão, reduzindo a tensão superficial. Como a pressão parcial destes gases secundários é bem diminuta, as suas absorções por parte do volume total de metal líquido torna-se insignificante e se restringem à região superficial (DEBROY & PALMER, 1996). No caso em questão, os teores de oxigênio são bem inferiores aos citados por LU *et al.* (2004a, 2004b) para causar a modificação do movimento convectivo da poça, o que seria desastroso para a aplicação a que se destina o trabalho. No entanto, em pequena quantidade como verificado, a adição tanto do nitrogênio quanto do oxigênio na forma de NO, embora estatisticamente não significativa, foi de grande relevância prática para a soldagem de revestimento com ligas à base de níquel.

Além das alterações na tensão superficial e movimento convectivo da poça, a adição de nitrogênio ao argônio promove o aumento da temperatura no anodo (TANAKA *et al.*, 2008). No presente trabalho, acredita-se que tal efeito ocorra em quantidade muito pequena devido ao percentual reduzido de gás ativo introduzido na mistura, e acabe não elevando significativamente a temperatura do arco.

Com relação ao tipo de tecimento aplicado, este foi o único fator que afetou a diluição de forma estatisticamente significativa (Tabela 5.5), e com forte efeito sobre o comportamento da diluição, conforme mostrado na Figura 5.13. Para este fator de controle, verifica-se que o tecimento tipo 1 (espiral) foi o que melhor se aplicou para a redução do nível de diluição, enquanto que para os tecimentos triangular e duplo 8, não se verificou variação alguma em termos de valor de η . Considerando como variável resposta somente a diluição, poderia-se considerar o tecimento 1 (espiral) como o melhor a ser aplicado para a soldagem de revestimentos. Contudo, é importante destacar que tal fator de controle pode ter sido contaminado por ruídos externos, uma vez que algumas condições nas quais foram aplicados o tecimento espiral (T1, T7 e T11) não foram capazes de depositar a camada de revestimento satisfatoriamente, mas tiveram algumas de suas características geométricas inseridas na matriz experimentos para viabilizar a análise de Taguchi. Desta forma, outras características (variáveis respostas) devem ser consideradas antes de se determinar a condição ótima pelo método de Taguchi, conforme será discutido no decorrer deste capítulo.

A análise de variância indicou que a técnica de energia (TE) bem como o nível (E) tiveram uma pequena participação sobre o comportamento da diluição, correspondendo a 0,49 e 8,73% da contribuição total para a otimização desta característica de qualidade. Em função da baixa contribuição, estes fatores de controle foram considerados com efeito desprezível sobre a diluição. Desta forma, os ensaios que foram empregados para avaliar os dois níveis de TE e os três níveis de E serão considerados repetição dos demais fatores de controle. Este procedimento é de comum aplicação em planejamentos estatísticos que apresentam reduzido número de experimentos por concepção de otimização e é denominado de “*pooling*” do erro nesta análise (PHADKE, 1989). Os consumíveis aplicados tiveram efeito moderado sobre a diluição, conforme indicado na Tabela 5.5. O principal fator de controle que afetou a diluição foi o tecimento, sendo este responsável por mais de 55% da contribuição dentre os fatores. Conforme pode ser visto na Tabela 5.5, este parâmetro foi o único dos fatores de controle analisados que afetou estatisticamente a diluição.

Com base nas contribuições de cada nível, dentro dos diversos fatores de controle, foi possível determinar a condição ótima para a diluição. Segundo o gráfico de Taguchi, a condição otimizada é composta pela sequência de níveis 1-3-1-2-1, que corresponde à condição 7, que não soldou (Tabela 5.6). Entretanto, conforme já comentado, o uso do aporte térmico mais alto, a princípio, não causou impacto significativo sobre a diluição quando comparado à energia no nível médio.

Além disso, o tecimento espiral embora tenha se destacado como redutor da diluição, sua instabilidade e favorecimento à formação de defeitos torna-o inadequado em aplicações na qual a energia envolvida é baixa. Assim, pretende-se analisar também uma condição

alternativa composta pelos níveis 1-2-1-2-3, na qual serão aplicados o nível intermediário de energia ($E_{MÉDIO}$) e o tecimento duplo 8.

Tabela 5.5. Análise de variância dos fatores de controle sobre a diluição.

Efeito	Análise de variância Média = -19,3 ∴ $\sigma = 3,7$ *Efeito dos fatores utilizados para o <i>pooling</i> do erro					
	SQ	GI	QM	F	α	Contribuição (%)
TE*	0,82	-	-	-	-	0,49
E*	14,51	-	-	-	-	8,73
L	19,32	2	9,66	1,33	0,302	11,62
G	39,09	2	19,55	2,70	0,111	23,52
T	92,48	2	42,24	6,40	0,014	55,64
Erro residual	79,47	11	7,22			

Onde: SQ = Soma dos quadrados dos fatores; gl = graus de liberdade; QM = Quadrado médio; F = Fator F; α = nível de significância.

Tabela 5.6. Condição ótima – diluição.

Fator	Razão S/N (η) esperada para a condição otimizada Média = -19,3 ∴ $\sigma = 3,7$ *Efeito excluído do modelo para o <i>pooling</i>		
	Nível do fator	Varição causada	Erro padrão
TE	1	0,21	
E	3	0,72	
L	1	1,14	1,10
G	2	1,36	1,10
T	1	3,20	1,10
η_{ot} previsto		-13,56	

5.7.2 Penetração

Os valores de η para a penetração foram determinados e encontram-se disponíveis na Tabela 5.7. O comportamento da penetração do cordão de solda seguiu praticamente o mesmo comportamento da diluição (Figura 5.14). Novamente, verifica-se que a técnica da energia praticamente não apresenta alteração no valor do η , não apresentando efeito direto sobre a redução da penetração.

Com relação à energia de soldagem, verificou-se que a otimização do η para a penetração foi conseguida para o uso de energias intermediárias. Já para o uso de energias baixas e altas houve uma diminuição do η . O aumento da penetração para energias altas pode ser justificado pelo maior aporte térmico, que conduz a um aumento da porção de

metal base fundido e, conseqüentemente, maior penetração. Embora seja conhecido que a redução da penetração contribua para diminuir a diluição, uma vez que se tem uma menor fusão do substrato, o uso de energia elevadas com alta taxa de fusão pode ainda ter a diluição reduzida pelo aumento da altura do reforço e, conseqüentemente, da área adicionada.

Tabela 5.7. Valores de η para a penetração.

Ensaio	TE	E	L	G	T	η
T1*	1	1	1	1	1	10,46
T2	1	1	2	2	2	4,58
T3	1	1	3	3	3	-1,14
T4	1	2	1	1	2	3,74
T5	1	2	2	2	3	5,35
T6	1	2	3	3	1	6,19
T7**	1	3	1	2	1	10,75
T8	1	3	2	3	2	-1,51
T9	1	3	3	1	3	5,51
T10	2	1	1	3	3	0,54
T11**	2	1	2	1	1	3,74
T12**	2	1	3	2	2	4,88
T13	2	2	1	2	3	4,73
T14	2	2	2	3	1	11,70
T15	2	2	3	1	2	4,58
T16	2	3	1	3	2	-0,26
T17	2	3	2	1	3	-0,26
T18	2	3	3	2	1	11,37

*O valor de penetração para a condição T11 corresponde à media entre os demais valores. **Condições que não soldaram ou apresentaram defeitos.

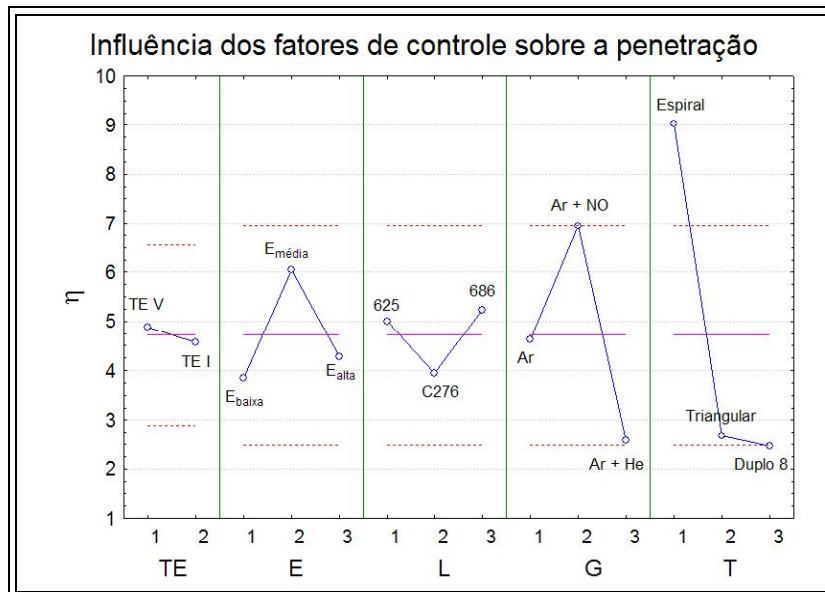


Figura 5.14. Gráfico de Taguchi para a penetração.

Dentre as ligas estudadas, novamente verifica-se que a liga L2 (Hasteloy C276) tende a contribuir negativamente para a redução da penetração. Conforme já citado anteriormente, tal liga apresentou durante a execução dos ensaios de soldagem da matriz experimentos do Taguchi uma melhor molhabilidade da poça de fusão sobre o substrato. Contudo, esta observação até o momento foi apenas aparente e de caráter intuitivo, necessitando ainda de um estudo mais aprofundado para explicar tal comportamento. Para as demais ligas (Inconel 625 e 686) não foram verificadas alterações nos valores de η que justificassem a escolha de uma ou outra como melhor opção.

Em termos de gás de proteção, os resultados da análise de Taguchi indicam que o efeito do gás tem influência significativa na penetração (Tabela 5.8). Na Figura 5.14 é observado que os níveis deste fator de controle encontram-se no limiar do intervalo de confiança, demonstrando haver uma forte influencia do fator sobre a penetração. Com base na Figura 5.14, observa-se que a mistura com Ar+NO foi a que se mostrou mais adequada para promover a redução da diluição. Já a mistura com hélio conduziu aos maiores níveis de penetração.

O tecimento novamente foi o fator de controle que mais influenciou a penetração, mas seu efeito deve ser avaliado com cautela, pois o mesmo tipo de tecimento que promove redução da penetração e diluição, foi responsável pela formação de defeitos, sendo provável a contaminação deste fator de controle. Analisando de forma pura o tecimento, verifica-se que o tipo espiral foi o que alcançou maior valor de η dentre os tipos de tecimento avaliados. Quanto aos tipos triangular e duplo, estes não apresentaram variação quanto à maximização do η .

Os resultados da análise de variância indicaram que os fatores TE, E e L praticamente não contribuíram para a redução da penetração, conforme Tabela 5.8, sendo os fatores TE e L usados para a *pooling*. Para o gás de proteção e o tecimento, verificou-se que ambos afetam a penetração com boa confiabilidade, contabilizando 23 e 67,8% de contribuição, respectivamente.

De uma forma geral, verificou-se que as melhores condições para minimizar a penetração são similares às condições em que se obtém a redução da diluição. Isso demonstra que a redução da penetração tem um papel bastante efetivo na diminuição do nível de diluição entre a liga e o substrato.

Os resultados apontaram a sequência fator/nível 1-2-3-2-1 como sendo a condição ótima para minimizar a penetração da solda. Embora a penetração tenha sido avaliada, não se pretende realizar os ensaios de confirmação para esta variável resposta, uma vez que a busca por uma baixa penetração se reflete na prática em se alcançar o menor nível de

diluição, o qual já será avaliado em condições muito semelhantes à ótima para a penetração.

Tabela 5.8. Análise de variância dos fatores de controle sobre a penetração.

Efeito	Análise de variância Média = 4,72 ∴ σ = 4,25 *Efeito dos fatores utilizados para o <i>pooling</i> do erro					
	SQ	GI	QM	F	α	Contribuição (%)
TE*	0,47	-	-	-	-	0,2
E	16,45	2	8,22	1,36	0,296	6,6
L*	5,74	-	-	-	-	2,3
G	57,04	2	28,52	4,72	0,033	23,0
T	167,74	2	83,87	13,89	0,000	67,8
Erro residual	66,41	11	6,04			

Tabela 5.9. Condição ótima – penetração.

Fator	Razão S/N (η) esperada para a condição otimizada Média = 4,72 ∴ σ = 4,25 *Efeito excluído do modelo para o <i>pooling</i>		
	Nível do fator	Variação causada	Erro padrão
TE*	1	0,16	-
E	2	1,32	1,00
L*	3	0,51	-
G	2	2,22	1,00
T	1	4,31	1,00
η esperado		12,59	

5.7.3 Reforço

Os resultados da análise de Taguchi considerando o reforço da solda como variável resposta estão apresentados na Figura 5.15 e os valores de η para as condições avaliadas são apresentadas na Tabela 5.10. Salienta-se que para esta variável resposta a equação utilizada para o cálculo do η foi a da categoria maior melhor, uma vez que existe a necessidade de uma espessura mínima da camada resistente à corrosão, e que para algumas aplicações, além da espessura mínima resistente pode existir ainda a necessidade de sobremetal para futuras operações de acabamento. Nesta figura é possível observar que a técnica da energia não influenciou de forma significativa o reforço.

Quanto a energia de soldagem, verifica-se que esta influencia significativamente o comportamento do reforço do revestimento. Neste caso, deve ser destacado o efeito combinado da energia de soldagem com a velocidade de alimentação do arame (V_{alim}). Observa-se claramente que o aumento da energia atuou decisivamente para o aumento do

reforço. Este comportamento se deve ao fato de que com o aumento da energia existe uma maior quantidade de calor disponível para fundir o arame, permitindo aumentar também a V_{alim} de forma a alcançar maiores taxas de deposição. Como consequência deste aumento da taxa de deposição, ocorre um aumento do volume de material depositado por unidade de comprimento, que resulta no aumento do reforço do cordão de solda.

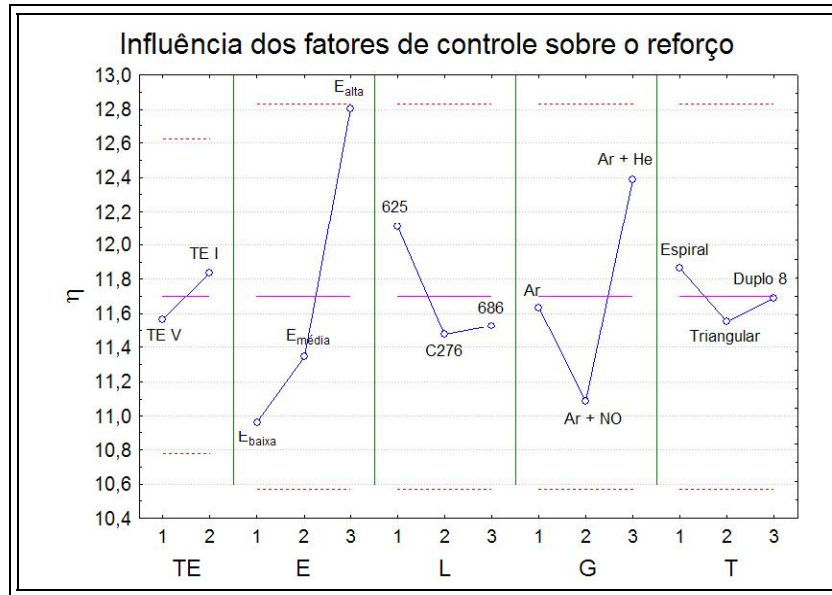


Figura 5.15. Gráfico de Taguchi para o reforço.

Este aumento do reforço com o acréscimo da energia de soldagem, resultou no aumento da área adicionada. Este comportamento se refletiu em benefícios com respeito à mistura entre a liga depositada e o substrato (diluição). Recordando os resultados de diluição e penetração, observou-se que a otimização da diluição com o uso do maior nível de energia de soldagem foi de certa forma ocasionado pelo aumento significativo da quantidade de material depositado, visto que a penetração também aumentou e, conseqüentemente, a área fundida do metal de base também sofreu um aumento. Contudo, no balanço entre o comportamento do reforço e da penetração, o resultado observado foi uma minimização do η da diluição para a condição com mais alto nível de energia, ou seja, redução da diluição. Já para a condição de mais baixa energia, a quantidade de material depositado é menor, o reforço é pequeno e, embora a quantidade de calor produzida pelo arco seja menor quando comparada aos demais níveis de energia, a proteção exercida pela deposição do material não se mostrou efetiva para proteger o substrato da ação do arco, resultando no aumento da diluição e da penetração, como mostrado anteriormente.

Quanto as ligas estudadas, verificou-se uma tendência de otimização desta variável resposta com o uso da liga L1 (Inconel 625). O gás de proteção que mais adequou-se para

o aumento do reforço foi a mistura com Ar + He, visto que o hélio proporciona a mistura um maior poder calorífico, necessitando de um maior fornecimento de arame e, como resultado, uma maior taxa de deposição. Já o tecimento não apresentou uma forte influencia sobre os resultados do reforço.

Tabela 5.10. Valores de η para o reforço.

Ensaio	TE	E	L	G	T	η
T1*	1	1	1	1	1	10,07
T2	1	1	2	2	2	9,19
T3	1	1	3	3	3	10,23
T4	1	2	1	1	2	12,25
T5	1	2	2	2	3	10,16
T6	1	2	3	3	1	11,57
T7**	1	3	1	2	1	13,06
T8	1	3	2	3	2	14,26
T9	1	3	3	1	3	13,29
T10	2	1	1	3	3	14,00
T11**	2	1	2	1	1	11,82
T12**	2	1	3	2	2	10,44
T13	2	2	1	2	3	11,05
T14	2	2	2	3	1	12,04
T15	2	2	3	1	2	10,98
T16	2	3	1	3	2	12,19
T17	2	3	2	1	3	11,39
T18	2	3	3	2	1	12,60

*O valor de reforço para a condição T11 corresponde à media entre os demais valores.

**Condições que não soldaram ou apresentaram defeitos.

A Tabela 5.11 apresenta a análise de variância para os fatores de controle avaliados. A técnica de energia TE e o tecimento, por apresentarem efeito pouco expressivo sobre o comportamento do reforço tiveram seus graus de liberdade utilizados no *pooling* do erro. Dentre os demais fatores de controle, verifica-se que somente a energia de soldagem teve efeito estatisticamente significativo, correspondendo por mais de 73% do efeito dos parâmetros analisados sobre o comportamento do reforço. Depois deste fator, o que mais afetou o reforço foi o gás de proteção, que embora não tenha tido nível de significância maior que 95%, ainda assim correspondeu a mais de 33% do efeito. Entretanto, conforme já comentado, o tipo de gás atua de forma importante no comportamento do arco, especialmente sobre o aumento do calor produzido, tendo efeito prático relevante, mesmo quando estatisticamente insignificante. Com base nos resultados verificou-se que a condição otimizada para o reforço foi composta pela sequência de níveis 2-3-1-3-1, conforme destacado na Tabela 5.12.

Tabela 5.11. Análise de variância dos fatores de controle sobre o reforço.

Efeito	Análise de variância Média = 11,70 ∴ σ = 1,41 *Efeito dos fatores utilizados para o <i>pooling</i> do erro					
	SS	GI	MS	F	α	Contribuição (%)
TE*	0,32	-	-	-	-	2,11
E	11,33	2	5,66	3,90	0,05	73,78
L	1,47	2	0,73	0,51	0,61	9,60
G	5,10	2	2,55	1,76	0,22	33,20
T*	0,29	-	-	-	-	1,87
Erro residual	15,96	11	1,45			

Tabela 5.12. Condição ótima – Reforço.

Fator	Razão S/N (η) esperada para a condição otimizada Média = 11,70 ∴ σ = 1,41 *Efeito excluído do modelo para o <i>pooling</i>		
	Nível	Effect size	Erro
TE*	2	0,13	-
E	3	1,10	0,49
L	1	0,40	0,49
G	3	0,68	0,49
T*	1	0,16	-
η esperado		13,89	

5.7.4 Defeitos

Para avaliar o comportamento dos defeitos utilizou-se a classificação menor-melhor, no entanto, durante a condução da análise verificou-se uma inconsistência devido ao preenchimento da matriz experimentos com resultados com ausência de defeitos (zero defeitos), que resultaram em erro na determinação do valor de η. Em decorrência deste fato, foi estabelecido ao invés do valor absoluto da quantidade de defeitos, um valor referente a faixas, sendo o valor 2 atribuído às amostras que não apresentaram defeitos, 4 para as amostras que apresentaram de 2 a 3 defeitos, 8 para amostras com 4 ou 5 defeitos, 10 para amostra com quantidade de defeitos maior que 5. Tal medida possibilitou a análise dos resultados.

A Tabela 5.13 apresenta os valores de η para as diversas condições de soldagem estudadas. O gráfico de Taguchi para os defeitos (Figura 5.16) mostra que em termos de defeitos, a técnica da energia não afeta o comportamento dos defeitos.

Quanto ao nível de energia de soldagem empregado, verificou-se que o nível intermediário de aporte térmico otimizou significativamente o comportamento da formação de defeitos. Este resultado é deveras importante, pois demonstra que o uso da energia no

nível intermediário aplica-se tanto à otimização da diluição quanto ao combate sobre a formação de defeitos entre os passes que compõem o revestimento.

Tabela 5.13. Valores de η para os defeitos.

Ensaio	TE	E	L	G	T	η
1*	1	1	1	1	1	-20,00
2	1	1	2	2	2	-6,02
3	1	1	3	3	3	-12,04
4	1	2	1	1	2	-20,00
5	1	2	2	2	3	-6,02
6	1	2	3	3	1	-6,02
7**	1	3	1	2	1	-20,00
8	1	3	2	3	2	-12,04
9	1	3	3	1	3	-18,06
10	2	1	1	3	3	-20,00
11**	2	1	2	1	1	-20,00
12**	2	1	3	2	2	-20,00
13	2	2	1	2	3	-6,02
14	2	2	2	3	1	-6,02
15	2	2	3	1	2	-12,04
16	2	3	1	3	2	-6,02
17	2	3	2	1	3	-6,02
18	2	3	3	2	1	-18,06

*O valor de defeitos para a condição T11 corresponde à media entre os demais valores. **Condições que não soldaram ou apresentaram defeitos.

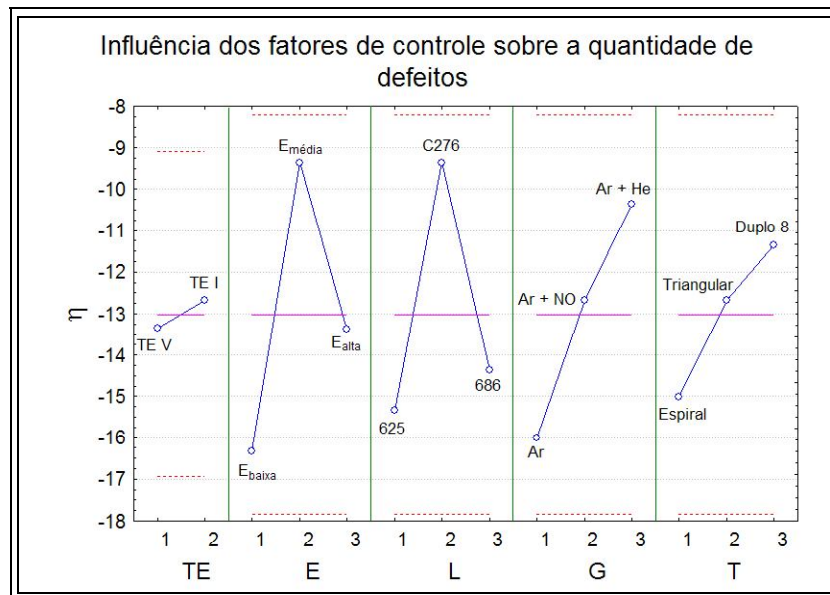


Figura 5.16. Gráfico de Taguchi para os defeitos.

Dentre as ligas avaliadas, a L2 (Hasteloy C276) foi a que apresentou melhor resposta à formação de defeitos. Este comportamento tem sua explicação atribuída aos mesmos

fatos destacados na análise da diluição e da penetração. Conforme já destacado, embora todas as ligas sejam à base de níquel, é possível que a composição química diferenciada possa atuar na modificação de algumas das características físicas das ligas no estado líquido como viscosidade, fluidez, tensão superficial, dentre outras. Assim, com uma menor viscosidade e maior fluidez, o metal líquido da liga L2 tem maior capacidade para preencher as regiões entre passes.

O gás de proteção que mais agregou benefícios ao processo quanto à presença de defeitos no revestimento foi a mistura Ar + He, visto que o maior calor do arco proporciona não só uma maior quantidade de material fundido, mas também um metal líquido mais quente que apresenta menor viscosidade e maior fluidez. No entanto, é importante destacar o comportamento da mistura Ar + NO, a qual otimizou significativamente o η , em relação ao Ar puro. Tal efeito pode ser atribuído a uma possível atuação do gás ativo presente nesta mistura (NO) sobre a diminuição da tensão superficial do metal líquido, a qual resulta em um aumento da fluidez e da molhabilidade do cordão, implicando assim no preenchimento da região entre passes pelo metal líquido.

Quanto ao tipo de tecimento, verificou-se uma grande contribuição do tecimento tipo duplo 8 em relação aos demais. Neste tipo de tecimento o arco descreve uma trajetória em forma de hélice que faz com que o arco avance pouco para frente, fazendo com que haja uma menor perda de calor, se comparado aos tecimentos triangular e espiral, cujo deslocamento à frente é maior, evitando perdas excessivas de calor e melhorando o escoamento do metal líquido na borda do cordão anterior.

Tabela 5.14. Análise de variância dos fatores de controle sobre os defeitos.

Efeito	Análise de variância					
	Média = -13,02 ∴ $\sigma = 6,36$					
	*Efeito dos fatores utilizados para o <i>pooling</i> do erro					
	SQ	GI	QM	F	α	Contribuição (%)
TE*	2,01	-	-	-	-	0,6
E	147,64	2	73,82	2,54	0,12	33,1
L	123,89	2	61,95	2,13	0,16	22,6
G	97,22	2	48,61	1,67	0,23	28,1
T*	41,11	-	-	-	-	15,6
Erro residual	320,21	11	29,11			

Em termos de contribuição, verificou-se uma boa distribuição do percentual de efeito dos fatores de controle principalmente para a energia E, liga L e gás de proteção G, os quais corresponderam a 33,1, 22,6 e 28,1%, respectivamente, conforme mostrado na Tabela 5.14. Já os fatores técnica de energia e tecimento apresentaram menor efeito e tiveram seus

graus de liberdade aplicados na realização do *pooling* do erro. O valor do η ótimo foi constituído pelos níveis 2-2-2-3-3, conforme apresentado na Tabela 5.15.

Tabela 5.15. Condição ótima – Defeitos.

Fator	Razão S/N (η) esperada para a condição otimizada Média = -13,02 \therefore $\sigma = 6,36$ *Efeito excluído do modelo para o <i>pooling</i>		
	Nível do fator	Variação causada	Erro padrão
TE*	2	0,33	-
E	2	3,66	2,20
L	2	3,66	2,20
G	3	2,66	2,20
T*	3	1,66	-
η_{ot} esperado		-3,02	

5.8 Teste de confirmação do Taguchi

Para avaliar se a suposição do modelo aditivo está correta, deve ser realizado um teste de confirmação, o qual compara o valor da variável resposta prevista para a condição ótima com a medida obtida experimentalmente, resultante do teste de confirmação. Caso o valor medido esteja próximo do valor previsto para a condição, o projeto de experimentos pode ser empregado com segurança para avaliar a variável resposta em questão.

Para avaliar o modelo aditivo empregado no presente trabalho, foi realizado o teste de confirmação para a diluição. Conforme apresentado anteriormente, a condição ótima (condição A) para a diluição é 1-3-1-2-1 (Tabela 5.6). Tal sequência corresponde a condição 7 da planilha de experimentos do método Taguchi, que não soldou adequadamente, apresentando defeitos entre os passes. No entanto, a redução do avanço ou comprimento de onda do tecimento de 1,2 para 1,0 mm, e um leve esmerilhamento da superfície, ao invés de escovamento, seguido de limpeza com acetona, foram as medidas encontradas experimentalmente para possibilitar a deposição adequada da camada. Com isso, foi possível realizar o teste de confirmação para a condição ótima de diluição (Condição A) segundo o método Taguchi.

Também foi selecionada uma segunda opção (Condição B), na qual o tecimento em espiral foi substituído pelo tecimento duplo 8, cuja resposta em termos de diluição é semelhante ao tecimento triangular, contudo, em se tratando de formação de defeitos é o que dá a melhor resposta. Baseada nas condições raízes A e B, cuja liga indicada é a liga 1 (Inconel 625), foram realizadas mais quatro testes adicionais considerando as demais ligas estudadas: liga 2 (Hastelloy C276) e liga 3 (Inconel 686). Desta forma, as condições A e B

foram convertidas nos grupos de confirmação A e B. A Figura 5.17 apresenta a seção transversal das amostras de confirmação avaliadas e a Tabela 5.16 apresenta os valores de η para cada condição, a diluição prevista e a diluição medida.

Para avaliar se o modelo aditivo para a diluição é válida, e se este pode ser aplicado com sucesso para a análise em questão, foi então determinado o intervalo de confiança IC, o qual corresponde a uma faixa admissível na qual o resultado medido da variável resposta deve estar contido. O equacionamento utilizado para determinação do intervalo de confiança pode ser facilmente encontrado na literatura, e não será apresentado no presente trabalho (PHADKE, 1989; MIRANDA, 1999).

Tabela 5.16. Ensaio de confirmação para a diluição.

Ensaio de confirmação	TE	E	L	G	T	η diluição	Diluição (%) prevista	Diluição (%) medida
A1*	1	3	1	2	1	-12,6	4,3	4,1
A2	1	3	2	2	1	-15,1	5,7	5,5
A3	1	3	3	2	1	-13,5	4,8	4,6
B1*	2	2	1	2	3	-18,0	7,9	6,8
B2	2	2	2	2	3	-20,5	10,6	9,7
B3	2	2	3	2	3	-18,9	8,8	8,6

*Condição ótima para a diluição indicada pelo método Taguchi.

O intervalo de confiança determinado foi de $\pm 5,5$ para a Condição A e de $\pm 7,0$ para a Condição B, e a faixa do η_{ot} dentro da qual o valor medido do teste de confirmação deve estar contido para comprovar que o método aditivo pode ser aplicado encontra-se apresentada na Tabela 5.17.

Como pode ser observado na Tabela 5.17, a faixa de η_{ot} e da diluição calculada a partir da determinação do IC é extremamente ampla. Isto se deve ao fato de que os experimentos foram realizados sem repetição, resultando em maiores erros. No entanto, é válido destacar que embora se tenha um intervalo amplo para validar o modelo aditivo, os resultados obtidos dos ensaios de confirmação foram muito próximos dos valores previstos, indicando claramente que o modelo é extremamente confiável e pode ser aplicado com sucesso para avaliar o comportamento dos fatores de controle sobre a diluição.

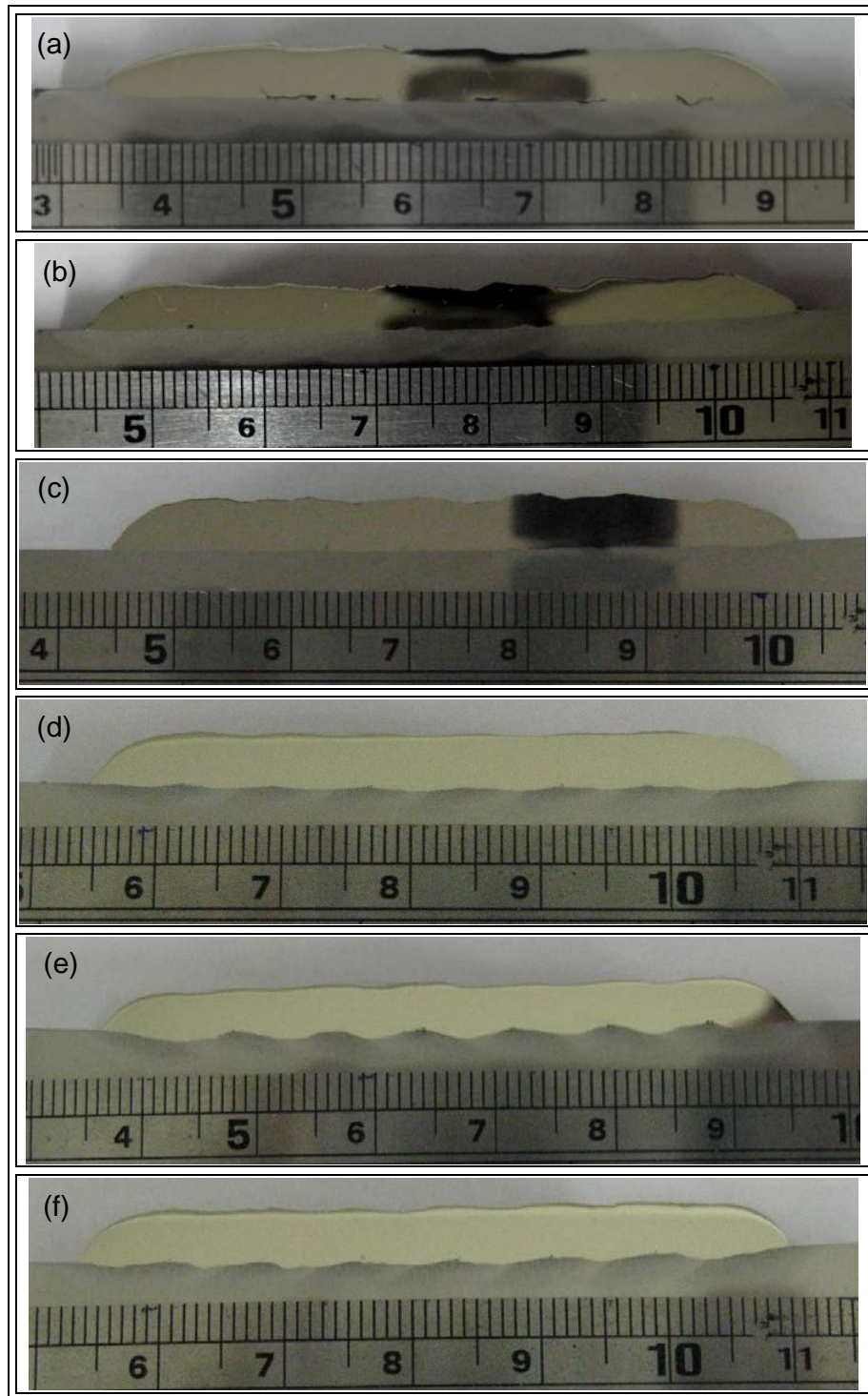


Figura 5.17. Seção transversal dos ensaios de confirmação do método Taguchi. (a) Ensaio A1 (Inconel 625). (b) Ensaio A2 (Hastelloy C276). (c) Ensaio A3 (Inconel 686). (d) Ensaio B1 (Inconel 625). (e) Ensaio B2 (Hastelloy C276). (f) Ensaio B3 (Inconel 686).

Tabela 5.17. Faixa admissível para o η_{ot} e a diluição.

Ensaio	η_{min}	η_{ot}	η_{max}	Diluição			
				Mínima D_{min} (%)	Prevista D_{prev} (%)	Máxima D_{max} (%)	Medido D_{medido} (%)
A1	-18,1	-12,6	-7,1	2,3	4,3	8,0	4,1
A2	-20,6	-15,1	-9,6	3,0	5,7	10,7	5,5
A3	-19,0	-13,5	-8,0	2,5	4,8	9,0	4,6
B1	-27,5	-20,5	-13,5	4,7	10,6	23,7	9,7
B2	-25,0	-18,0	-11,0	3,5	7,9	17,8	6,8
B3	-25,9	-18,9	-11,9	3,9	8,8	19,7	8,6

É importante destacar que a condição ótima para a diluição apontada pelo método Taguchi foi capaz de produzir revestimentos com diluição inferior a 5,0%, como observado para as condições A1 e A3 (soldadas com as ligas Inconel 625 e Inconel 686), ou muito próximo deste valor, como no caso da condição A2 (soldada com a liga Hastelloy C276). Não foram observados defeitos, exceto a amostra A1, a qual apresentou trincas de solidificação devido à formação de fase Laves nos contornos de grão de solidificação próximo à interface revestimento/substrato. Além disso, todos os revestimentos dos testes de confirmação apresentaram altura do reforço superior a 4,0 mm.

Uma vez que os resultados experimentais, tanto do teste de confirmação como no caso das condições T9 e T18, proporcionaram revestimentos dentro dos critérios de aceitação estabelecidos no presente trabalho, de diluição inferior a 5,0% e reforço superior a 3,0 mm, pode-se concluir que uma parte do objetivo geral da presente tese foi alcançada com sucesso.

CAPÍTULO VI

Resultados e Discussão III

6 Caracterização microestrutural dos revestimentos

Após uma avaliação criteriosa do comportamento operacional e das características geométricas na soldagem de revestimento pelo processo TIG com alimentação de arame frio, procedeu-se a avaliação das características metalúrgicas dos materiais envolvidos, dando ênfase aos aspectos microestruturais das interfaces revestimento/substrato e formação de fases secundárias nos revestimentos à base de níquel. A seguir serão apresentados os principais resultados obtidos através das diversas técnicas de análise microestrutural aplicada neste trabalho.

6.1. Caracterização microestrutural das interfaces revestimento/substrato

Iniciou-se as análises avaliando a interface revestimento/substrato que constitui uma região de grande interesse, por se tratar de um local onde existe uma significativa mudança microestrutural, um considerável gradiente químico, e a presença de regiões críticas em termos de propriedades mecânicas, estando muitas vezes associadas à problemas como fragilização por hidrogênio, perda de tenacidade, descolamento, corrosão sob-tensão e corrosão (SAVAGE *et al.*, 1976; ROWE *et al.*, 1999; BAESLACK III *et al.*, 1979; WANG *et al.*, 1993). Além disso, é a partir desta região que se inicia o processo de solidificação do metal líquido. Esta região de transição é resultante da incompleta mistura entre materiais com diferença significativa de composição química (DOODY, 1992; OMAR, 1998; ORNATH *et al.*, 1981; BAESLACK III *et al.*, 1979).

Avaliando detalhadamente a região da interface entre o revestimento e o substrato foi possível observar nitidamente os limites entre os dois materiais (Liga de níquel e aço C-Mn). Contudo, no interior do metal de solda é notória a presença de uma zona de transição, constituída por uma faixa clara, cuja extensão varia de algumas dezenas de microns. Esta zona de transição é composta por duas regiões distintas: uma lisa, na qual não são observadas as presenças tanto de contornos de grão como de interfaces entre células ou dendritas (zona Φ), e cuja morfologia sugere ter solidificado de forma planar (Figura 6.1); e posteriormente existe uma segunda zona, desta vez com características de crescimento celular (zona Ω), conforme observado na Figura 6.1. Por fim, tem-se o volume do metal de solda cuja morfologia varia entre celular dendrítico e colunar dendrítico.

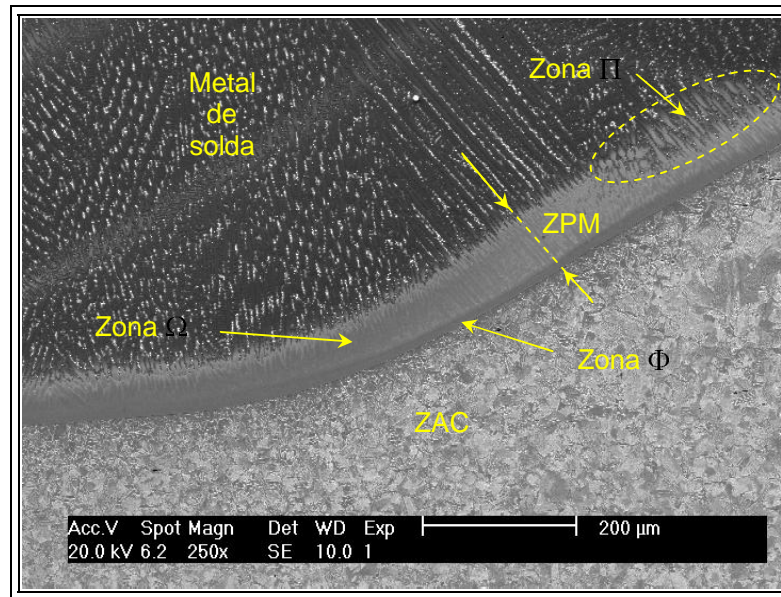


Figura 6.1. Interface revestimento/substrato indicando a formação de uma zona de transição (ZPM). Metal de adição Hastelloy C276.

SAVAGE & SZEKERES (1967) observaram a formação de uma zona de transição na soldagem dissimilar entre um aço HY-80 e um eletrodo de aço tipo E11018G, a qual denominou de “zona não misturada” (*un-mixed zone*). Desde então diversos trabalhos têm buscado compreender a formação desta camada na interface de soldas dissimilares (YANG & KOU, 2007; KOU & YANG, 2007; CUI *et al.*, 2006; DEHMOLAEI *et al.*, 2008). Em alguns casos, existe ainda a presença de uma zona com elevada dureza devido à formação de martensita, causada por uma mistura parcial entre o metal de base fundido e o metal de adição líquido.

Conforme destacado no Capítulo III – Revisão Bibliográfica, diversos termos são encontrados na literatura para denominar a interface entre soldas dissimilares entre aços carbono, C-Mn e baixa liga, e aços inoxidáveis e ligas de Ni, sendo algumas destas nomenclaturas destinadas somente a classificar zonas frágeis formadas na interface. Neste contexto, o termo “zona parcialmente misturada” (ZPM) tem sido adotado por alguns autores como DUPONT & KUSKO (2007) e BEAUGRAND *et al.* (2009). No presente trabalho, adota-se o termo “zona parcialmente misturada” (ZPM) para denominar a camada observada ao longo do contorno de fusão cuja composição química varia gradualmente deste a composição química do metal de base até alcançar a composição global do metal de solda. Quando nestas regiões forem observadas zonas endurecidas através da formação de martensita ou devido a uma possível migração de carbono para o interior da zona fundida, os termos ZPM-M e ZPM-C serão utilizados, respectivamente.

No âmbito das interfaces na soldagem dissimilar, diversas zonas com características distintas têm sido observadas. No entanto, muitos trabalhos têm restringido suas atenções para zonas nas quais são observadas a formação de martensita com conseqüente aumento de dureza. BEAUGRAND *et al.* (2009) têm estudado a soldagem dissimilar entre um aço baixa liga forjado e a liga de Níquel 625 para aplicações submarinas e tem dado atenção especial à caracterização da microestrutura e aos mecanismos de falha que podem ocorrer na ZPM.

BEAUGRAND *et al.* (2009) propuseram uma classificação para as diversas zonas existentes na interface dissimilar, as quais são definidas abaixo.

Zona Δ – Corresponde a uma estreita faixa descarbonetada localizada no metal de base adjacente ao contorno de fusão.

Zona M – Constitui uma região rica em Fe no interior da zona fundida, a qual se inicia, em geral, no contorno da linha de fusão penetrando alguns microns para o interior do metal de solda cuja microestrutura é formada por ripas de martensita.

Zona Φ – Uma região no interior da zona fundida imediatamente após o contorno de fusão exibindo uma microestrutura aparentemente monofásica e homogênea sob uma escala microscópica.

Zona Π – Região observada após a zona Φ , contendo inúmeras partículas precipitadas, exibindo uma distribuição interdendrítica, consistente com a esperada segregação de Mo e Nb durante a solidificação desta zona altamente diluída.

Considerando a classificação de BEAUGRAND *et al.* (2009), as zonas M, Φ e Π constituem a zona parcialmente misturada com presença de martensita (ZPM-M), a qual será analisada e discutida posteriormente. Para a ZPM, a qual não apresenta a formação da zona M, somente as zonas Φ e Π deveriam ser observadas. No entanto, diferentemente do encontrado por BEAUGRAND *et al.* (2009), uma zona livre de precipitados adjacente à zona Φ exibindo uma morfologia semelhante ao modo de solidificação celular foi observada no presente trabalho, a qual será denominada de zona Ω . Desta forma, as zonas Φ , Ω e Π constituem a ZPM, cuja abordagem mais detalhada será tratada a seguir.

Através de análise química por EDS foi possível mapear a composição química da ZPM. Como pode ser observado na Figura 6.2, a região clara apresenta uma transição em termos de composição química entre o aço e a liga Inconel 625. Avaliando inicialmente o canto inferior direito tem-se o aço cuja composição é praticamente constituída por ferro. Seguindo em direção ao canto superior esquerdo, em diagonal, tem-se um contínuo empobrecimento de Fe juntamente com um enriquecimento de Ni, Cr e Mo.

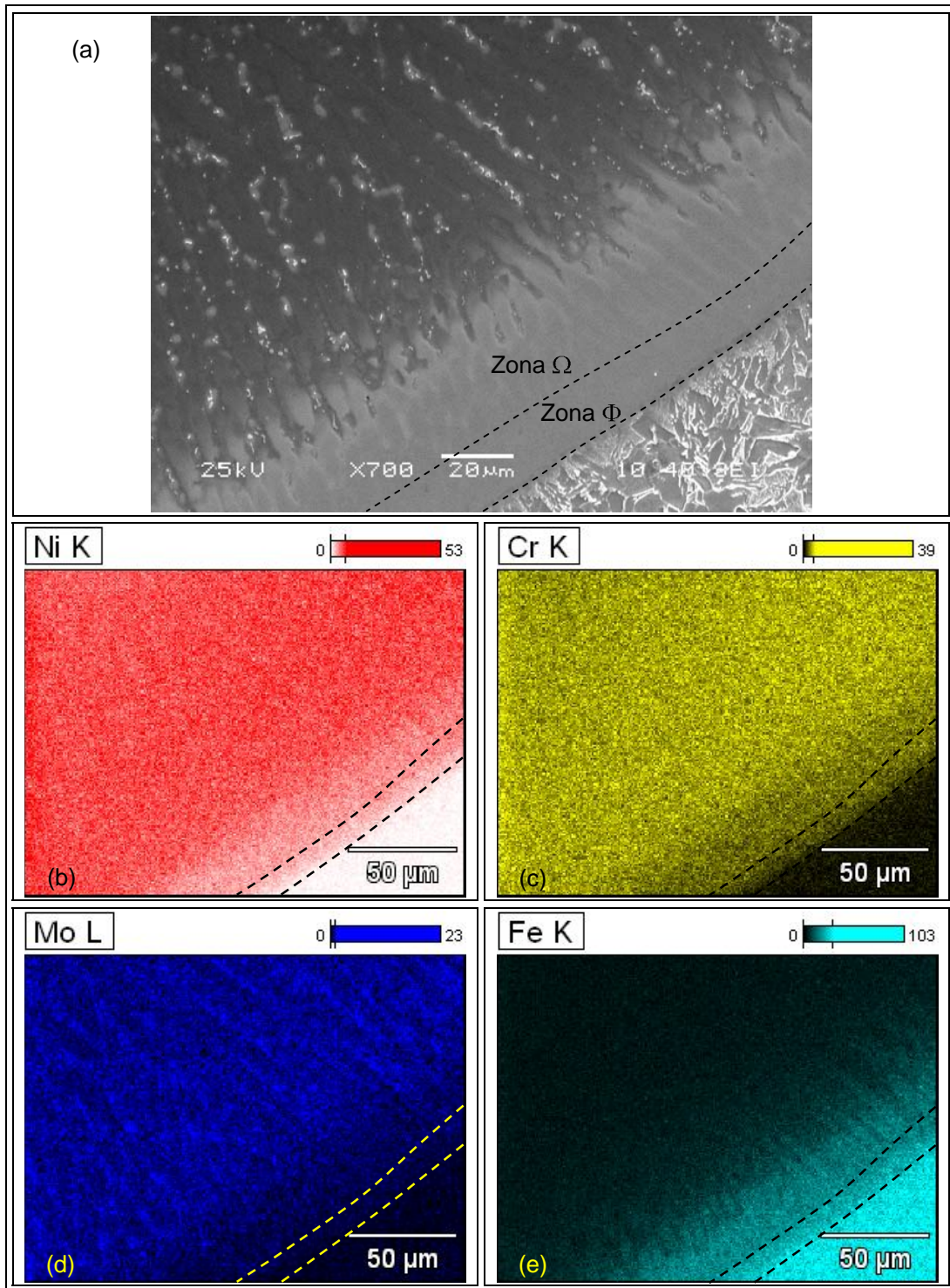


Figura 6.2. Mapeamento químico por EDS da região da interface para a amostra T4. Metal de adição Inconel 625.

Esta transição pode ser melhor observada através da análise do perfil de composição química, como mostra a Figura 6.3. Seguindo a avaliação da direita para a esquerda, tem-se inicialmente uma composição constituída quase 100% de Fe, correspondendo ao metal de

base de aço C-Mn. Em seguida, observa-se a “zona de transição”, cujo teor de ferro cai rapidamente ao longo da sua extensão, estabilizando em aproximadamente 10% após deixar a ZPM. O níquel cresce rapidamente alcançando ao final da transição um teor de aproximadamente 56%, estabilizando neste valor. Os demais elementos como Cr, Mo e Nb crescem em uma menor taxa e também estabilizam após saírem da ZPM.

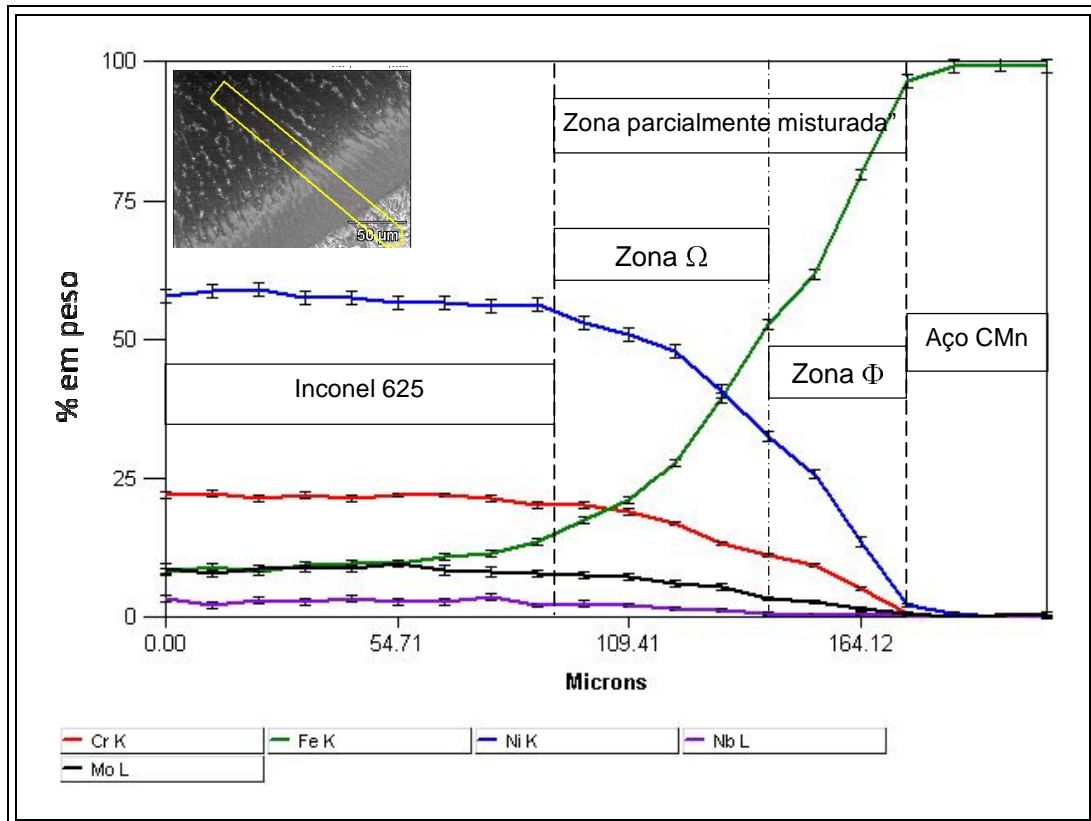


Figura 6.3. Perfil de composição química ao longo da interface para a amostra T4.

A incompleta mistura entre o volume líquido do metal de solda e o metal de base fundido no contorno da poça de fusão e o gradiente de composição química observado na ZPM pode ser atribuído ao mecanismo de escoamento do metal líquido no interior da poça de fusão. Segundo os conceitos da mecânica dos fluidos, um líquido escoando sobre uma superfície sólida apresenta uma zona cuja velocidade varia desde a velocidade de escoamento até zero na adjacência com o sólido, a qual é denominada de camada limite (FOX *et al.*, 2004). Desta forma, mesmo no caso da soldagem, no qual a ação de diversas forças motrizes causa uma intensa agitação do metal líquido na poça de fusão, ainda assim, na linha de fusão onde a agitação é enfraquecida, o líquido pode encontrar-se estagnado ou sob escoamento laminar, impedindo assim, sua completa mistura (SAVAGE *et al.*, 1976).

Como não ocorre a mistura completa entre os dois materiais, um gradiente de composição química é observado. As possíveis razões para a existência deste gradiente de composição têm sido atribuídas principalmente ao processo difusional entre os dois líquidos – metal de solda e metal de base na fase líquida, embora a mistura mecânica parcial entre os dois líquidos e a segregação de soluto durante a solidificação também sejam apontadas como possíveis fatores (KOU & YANG, 2007).

Como visto, dentro da ZPM existe uma significativa mudança de composição química, que pode causar mudanças nas propriedades do metal líquido durante a solidificação. Em termos de temperatura de solidificação, esta pode variar dependendo da composição do líquido. De fato, considerando a temperatura *liquidus* do metal de base T_{LB} como sendo 1.530°C e a temperatura *liquidus* dos metais de adição T_{LA} variando entre 1.350°C e 1370°C , tem-se então que $T_{LA} < T_{LB}$.

Conforme apresentado anteriormente, na região fundida imediatamente à frente do contorno de fusão (zona Φ) o metal líquido apresenta uma composição química semelhante à do metal base. Como $T_{LA} < T_{LB}$, o metal contido no volume da poça de fusão permanece no estado líquido mesmo que a temperatura da poça esteja abaixo da temperatura T_{LB} . Contudo, o metal líquido rico em Fe contido no contorno da poça fundida, cuja temperatura *liquidus* é praticamente T_{LB} , ao cruzar sua temperatura *liquidus* própria, dá início ao processo de solidificação, originando assim a zona parcialmente misturada rica em Fe, como pode ser observado na Figura 6.4.

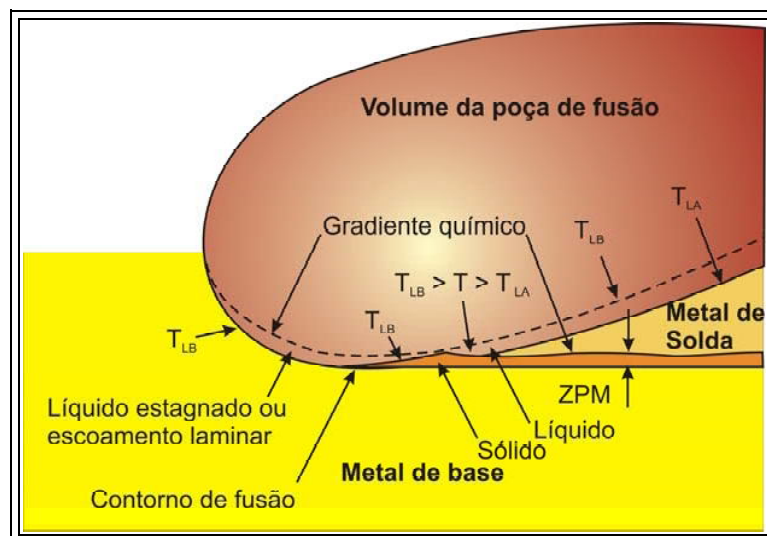


Figura 6.4. Mecanismo de formação da ZPM. (Baseado em KOU & YANG, 2007)

Quanto ao modo de solidificação da ZPM, a imagem de MEV (Figura 6.2a) mostra que na interface existe inicialmente uma zona clara e que, aparentemente, não apresenta

nenhum indício de contorno de grão ou sub-grão, nem evidências de interface celular ou dendrítica – Zona Φ – (região abaixo da linha pontilhada). Logo após esta região, ainda sobre a faixa clara, é possível observar uma zona onde existe a presença de uma estrutura com morfologia semelhante ao modo de solidificação celular (Zona Ω), a qual é evidenciada por um leve contraste entre o centro das células e as interfaces.

Avaliando a Figura 6.2e, cujo mapa representa a distribuição de Fe sobre a imagem, é possível observar inicialmente que sobre a faixa clara na interface revestimento/substrato (Zona Φ) não há qualquer mudança aparente de composição química, resultante de processos de segregação. Posteriormente, observa-se uma região com um leve contraste devido à diferença na composição que revela uma estrutura com morfologia de solidificação do tipo celular (Zona Ω). Para os demais elementos (Ni, Cr e Mo) tais observações não são verificadas para a mesma região. No entanto, após esta zona de transição de composição química é evidenciada na Figura 6.2d uma intensa segregação de Mo para a região interdendrítica.

O perfil de composição química realizada ao longo da faixa clara (Figura 6.5a) é apresentado na Figura 6.5c. Verifica-se um alto teor de Fe, um percentual elevado de Ni e alguma pequena quantidade de Cr, Mo e Nb. Embora haja uma variação nos percentuais de Fe e Ni, os perfis dos demais elementos permanecem bem estáveis, indicando não ter havido segregação destes elementos. Já para a varredura ao longo da região após a ZPM (Figura 6.5b), tem-se uma intensa segregação de Mo e Nb para a região intercelular ou interdendrítica enquanto que o Ni nestas regiões sofre um empobrecimento, assim como o Fe. As linhas pontilhadas na Figura 6.5d correspondem às regiões interdendríticas nas quais foram observadas mudanças de composição química, confirmando haver um processo de segregação.

Outra grande diferença entre estas duas regiões em termos de composição química se deve à mudança entre solvente e soluto que ocorre ao longo da ZPM. Na zona Φ , tem-se como solvente o Fe enquanto os principais solutos são o Ni e o Cr. Na zona Ω , devido ao gradiente químico existente na transição, esta apresenta inicialmente teores de Ni e Fe bastante similares, passando logo em seguida o Ni a se estabelecer como o solvente, enquanto o Fe torna-se soluto juntamente com o Cr, Mo e Nb, os quais já se encontram em teores próximos aos do volume do metal de solda.

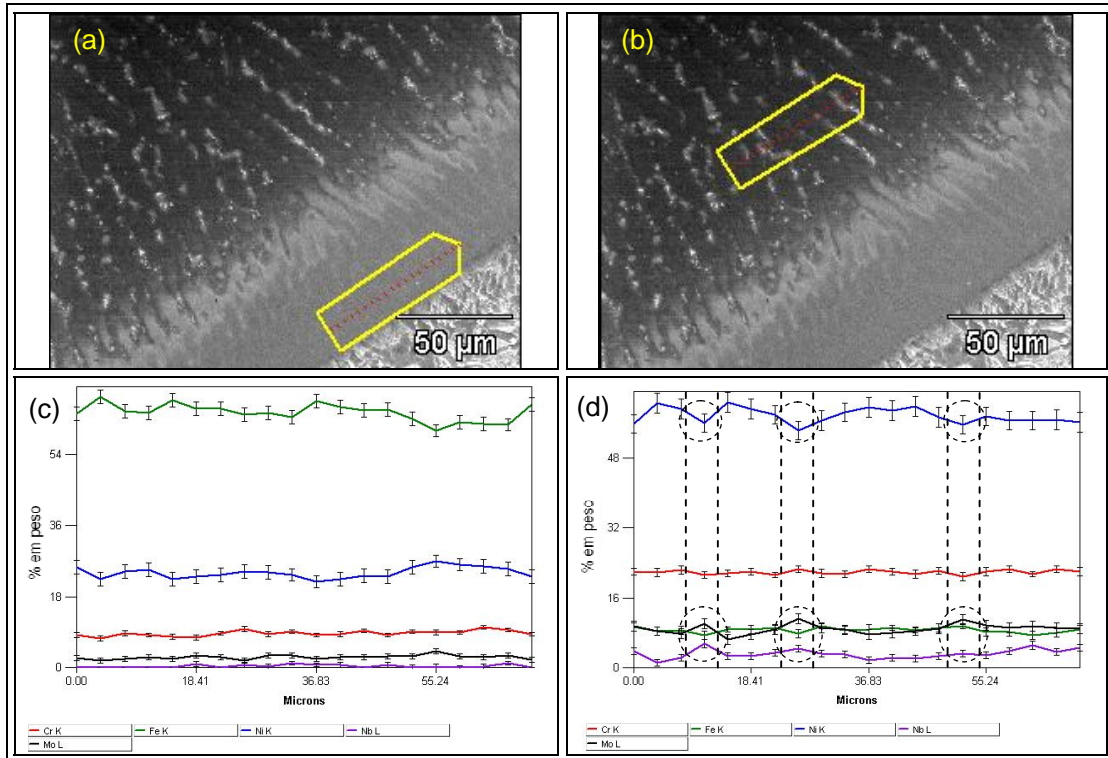


Figura 6.5. Indicação do perfil de composição química. (a) Imagem MEV – ZPM; (b) Imagem MEV – volume do metal de solda; (c) Perfil de composição na ZPM; (d) Perfil de composição no metal de solda.

Análises de EBSD foram realizadas sobre a região da interface revestimento/substrato para buscar avaliar alguma possível mudança de orientação cristalográfica ao longo da ZPM até o volume do metal de solda. Como pode ser observado na Figura 6.6, não houve mudança de orientação cristalográfica entre as zonas Φ , Ω e o volume do metal de solda. De fato, para metais e ligas que apresentam estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), um dado conjunto de células ou dendritas presentes dentro de um grão apresentam a mesma orientação cristalográfica, mesmo após mudarem de modo de solidificação, pois crescem segundo a direção preferencial $\langle 100 \rangle$ (SAVAGE & ARONSON, 1966; DAVID *et al.*, 2003).

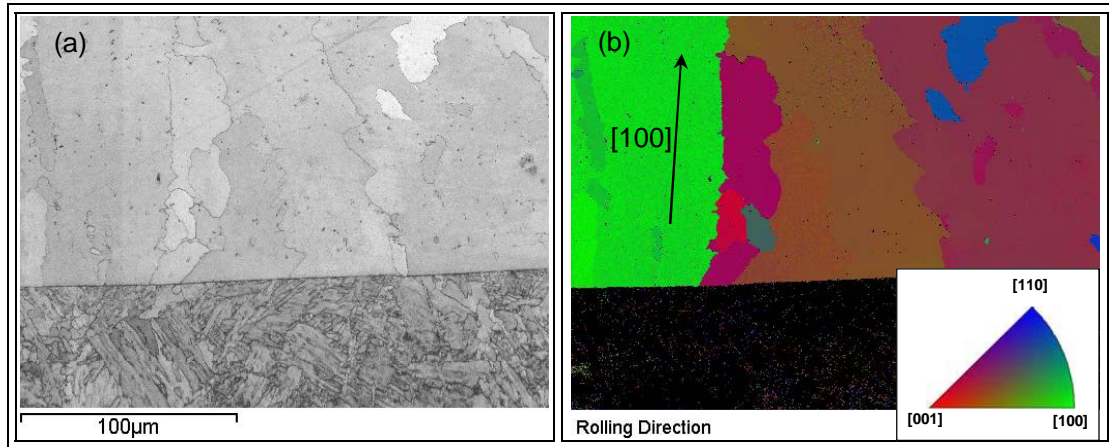


Figura 6.6. Análise de EBSD da região da interface revestimento/substrato. (a) Imagem do padrão de qualidade (EBSD); (b) Imagem da orientação cristalográfica da matriz γ .

Conforme observado, na zona Φ o metal líquido apresenta um alto teor de Fe com substancial adição de Ni, cuja solubilidade é completa, e uma pequena quantidade de elementos como Nb e Mo, a qual favorece a solidificação de uma estrutura austenítica CFC. Com o prosseguimento do processo de solidificação ocorre a transição para a liga de Ni cuja estrutura cristalizada também é do tipo CFC. Desta forma, embora haja uma grande diferença na composição química entre as zonas, em todos os casos a estrutura cristalográfica é a mesma. Uma vez que a orientação cristalográfica da interface constituída pelas zonas Φ e Ω se mantém ao longo do volume do metal de solda, conclui-se que as mudanças de microestrutura observadas que permitem identificar cada uma das regiões são decorrentes de alterações associadas ao processo de microsegregação de elementos de liga durante a solidificação, que por sua vez influencia no comportamento do ataque químico.

Tais resultados corroboram com a afirmativa de que a zona Φ seja uma região na qual o processo de solidificação iniciou com crescimento planar. Acredita-se que durante o processo de solidificação a interface sólido/líquido seja estável o suficiente para permitir o crescimento planar, mesmo durante um curto período de tempo, seguida por uma mudança no modo de solidificação de planar para celular (zona Ω) devido ao super-resfriamento constitucional. Alguns trabalhos destacam que o modo de crescimento planar necessita de condições muito estáveis para ocorrer, como na solidificação de metais puros (SAVAGE & ARONSON, 1966). No entanto, como o Fe e o Ni possuem alta solubilidade e coeficiente de partição (k) maior que 1, estes não apresentam tendência a segregar para o líquido (KOU, 2003). Além disso, os teores de elementos como Mo e Nb na interface são muito baixos, assim, a quantidade de soluto rejeitado à frente da interface sólido/líquido pode não ser suficiente para desestabilizar a interface e permitir o super-resfriamento constitucional.

Com o avanço do processo de solidificação e a mistura parcial entre a composição do metal de adição e o metal de base no interior do líquido, tem-se então um maior teor de elementos como Mo e Nb (considerando tanto a liga 625 como a 686 e C276), os quais segregam fortemente para o líquido, tornando a interface sólido/líquido instável, e alterando o modo de solidificação de planar para celular (zona Ω). Ao alcançar a composição do metal de solda cujo solvente é o níquel o modo de solidificação passa de celular para celular dendrítico.

De fato, a condição crítica para ocorrer o super-resfriamento constitucional não deve ser alcançada instantaneamente com o início da solidificação, pois a formação da camada limite rica em soluto demanda um determinado tempo para que a segregação ocorra. Segundo SAVAGE *et al.* (1976) o super-resfriamento constitucional somente ocorre quando a rejeição de soluto para o líquido próximo à interface sólido/líquido é efetiva para permitir uma queda de temperatura abaixo da temperatura de fusão em um dado ponto. Destacam ainda que durante a formação transiente inicial o crescimento planar deve prevalecer. Assim, no presente trabalho o processo de solidificação da poça de fusão tem início através de um crescimento planar (zona Φ), mudando em seguida para um crescimento celular ainda na zona de transição (ZPM), a qual corresponde a zona Ω . Posteriormente, já no volume do metal de solda, ocorre o crescimento celular propriamente dito, e em seguida uma zona de transição celular-dendrítica. Por fim, com o avanço da solidificação e uma maior quantidade de soluto segregado, tem-se uma nova mudança no modo de solidificação, o qual passa de celular-dendrítico para colunar dendrítico (Figura 6.7). Embora a análise tenha sido baseada nos resultados apresentados para a amostra T4, soldada com a liga Inconal 625, resultados semelhantes foram observados para as demais ligas (Inconel 686 e Hastelloy C276).

A espessura média da ZPM foi determinada através de medições ao longo de toda a extensão da interface revestimento/substrato para cada condição de soldagem. Os resultados mostraram, em todas as condições estudadas, um aumento da extensão da ZPM na região entre passes, quando comparada ao fundo da poça (centro do cordão de solda). Com base nos resultados quantitativos, foi realizada uma análise através do método Taguchi para verificar alguma provável tendência de influência dos fatores de controle sobre a extensão da ZPM, com função objetiva do tipo menor melhor.

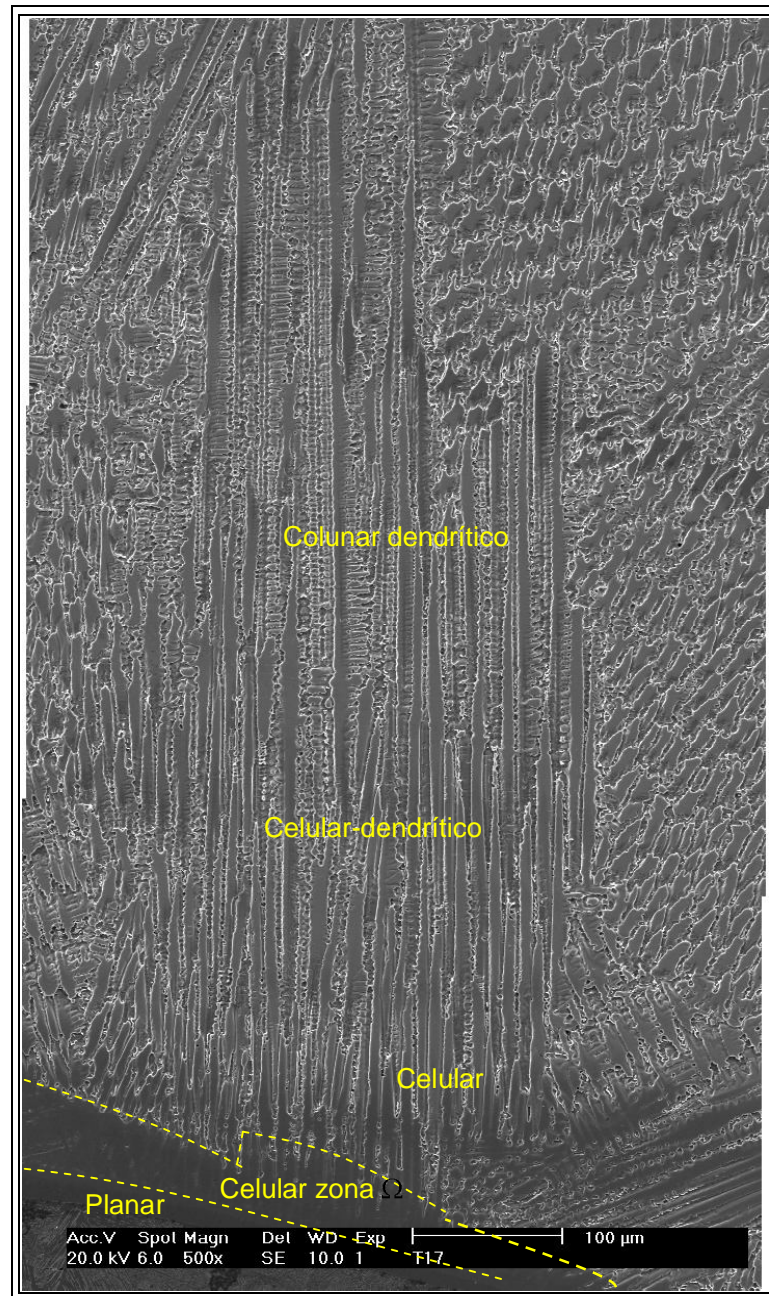


Figura 6.7. Microestrutura do metal de solda depositado com a liga C276. Amostra T2.

Os resultados apresentados na Figura 6.8 mostraram uma tendência de redução da extensão da ZPM com o uso da técnica da energia TE V. Além disso, foi verificado que o aumento da energia de soldagem também tende a atuar de forma positiva para a redução da extensão da ZPM. Este comportamento pode ser atribuído ao fato do aumento da energia proporcionar tanto um aumento do volume de metal líquido na poça de fusão quanto uma maior permanência do metal no estado líquido, o qual possibilita uma maior difusão entre os metais líquidos do volume do metal de solda e do metal de base fundido na

interface. Com respeito ao aumento da poça, grandes volumes de metal líquido tornam mais difícil o movimento convectivo, reduzindo a agitação da poça, considerando constante as forças motrizes para o promover a movimentação. Outro aspecto é que o aumento da energia através da técnica de energia TE V, a qual é conseguida pela redução da velocidade que conduz a um maior tempo de permanência do arco sobre um determinado ponto. Isso faz com que o metal permaneça mais tempo na fase líquida e com isso, haja uma maior possibilidade de difusão, minimizando a formação da ZPM.

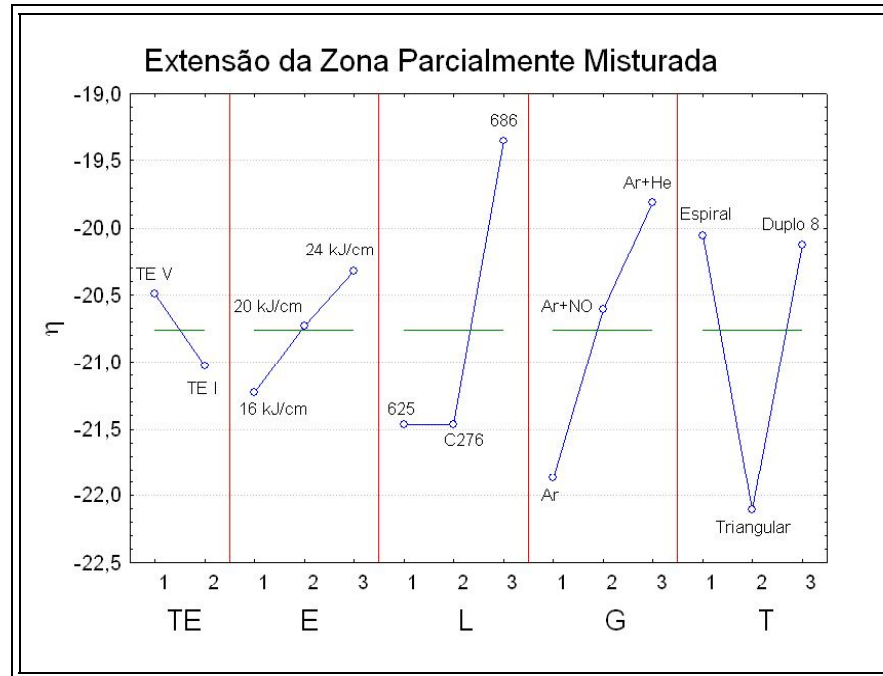


Figura 6.8. Gráfico de Taguchi para a extensão da ZPM. Onde: TE – Técnica da energia; E – Energia de soldagem; L – Liga; G – Gás de proteção; T – Tecimento.

A Figura 6.9 apresenta três interfaces para os três níveis de energia empregados, para um mesmo tipo de tecimento (duplo 8). É possível observar nestas figuras a presença das diversas ZPM's. Observou-se claramente a redução da extensão da ZPM com o aumento da energia de soldagem. Contudo, outra importante informação foi obtida através da observação da interface, como mostra a Figura 6.9. Observou-se que a redução da ZPM é devido a contínua redução da zona de crescimento celular (zona Ω). No entanto, não foi observada alterações significativas para a extensão da zona Φ , cujo o crescimento é planar e a composição química é praticamente a composição do metal de base (extremamente rica em Fe).

Como já comentado, a temperatura liquidus do metal de base é superior ao do volume do metal de solda, e esta característica faz com que o metal de base líquido adjacente ao

contorno da poça de fusão seja o primeiro líquido a solidificar. Assim, acreditava-se que com o aumento da energia de soldagem fosse possível retardar este processo e permitir a difusão entre os líquidos nesta região (zona Φ). Contudo, o que foi observado na prática foi que, de uma forma geral, a redução da extensão da ZPM se deu pela redução ou quase eliminação da zona Ω , sem grandes efeitos sobre a extensão da zona Φ .

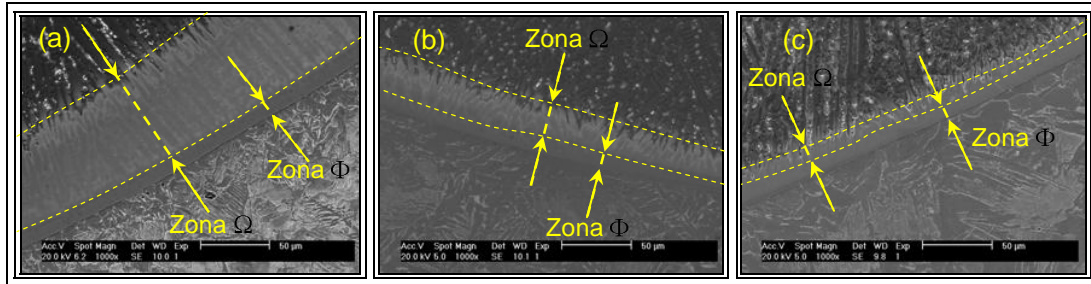


Figura 6.9. Interface revestimento/substrato. (a) T10 ($E = 17,5$ kJ/cm); (b) T13 ($E = 20$ kJ/cm); (c) T17 ($E = 25$ kJ/cm).

Acredita-se que, para a soldagem com baixa energia, a zona de crescimento planar solidifique rapidamente e logo após a sua formação, uma pequena difusão entre o líquido rico em Fe à frente da zona Φ e o líquido do volume da poça cause a desestabilização da interface sólido/líquido de planar para celular. Contudo, acredita-se que a quantidade de calor proporcionada pelo menor nível de energia de soldagem não permitiu uma suficiente difusão entre os líquidos para garantir a completa homogeneização. Assim, esta região apresenta-se ainda rica em Fe, com uma temperatura *liquidus* superior ao do volume rico em Ni, fazendo com que esta solidifique antecipadamente em comparação ao restante da poça. Considerando o aumento de energia, uma redução na velocidade de solidificação permite uma maior difusão entre os líquidos próximos à interface antes da solidificação.

Outro aspecto a ser destacado é que com o aumento da energia de soldagem há uma maior variação das propriedades físicas do metal líquido como densidade, tensão superficial, fluidez, as quais são associadas ao escoamento do metal líquido na poça de fusão, o que contribui para misturar os líquidos na região de estagnação da camada limite. Contudo, conforme observado, a zona de crescimento planar (zona Φ) não sofreu alterações significativas em termos de extensão. Talvez este comportamento seja devido ao fato desta região praticamente não sofrer interferência do escoamento do metal líquido na poça de fusão, e qualquer difusão de elementos como o Ni, Cr e Mo não seja suficiente para reduzir a temperatura *liquidus* desta região (zona Φ), devido ao curto tempo. Assim, esta região solidifica praticamente da mesma forma, independente da energia utilizada.

Dentre os demais fatores de controle analisados, o tipo de gás demonstrou ter efeito sobre a extensão da ZPM, assim como o tipo de tecimento. O efeito do tipo de gás pode ser compreendido sob dois aspectos, aumento da energia de soldagem e alteração da tensão superficial e viscosidade do metal líquido. Assim, acredita-se que a adição de NO ao argônio puro cause uma alteração nas propriedades físicas do metal líquido responsáveis por seu escoamento na poça, causando desta forma uma maior mistura entre os líquidos na interface. Este resultado está de acordo com os resultados observados na análise das características geométricas e diluição dos revestimentos, os quais foram melhorados pela adição de NO ao gás de proteção, tendo sido este comportamento atribuído a uma possível alteração da tensão superficial do metal líquido, resultando numa maior molhabilidade. Quanto ao efeito da adição do He ao Ar puro, atribui-se o efeito sobre a extensão da ZPM ao aumento da tensão do arco e, conseqüentemente, da energia de soldagem que afeta tanto o escoamento do metal líquido como a velocidade de solidificação.

O tecimento também apresentou efeito sobre o comportamento da ZPM, sendo este um grande responsável pela agitação do metal líquido no contorno da poça de fusão. Acredita-se que o grau da agitação da poça de fusão aumente na seguinte sequência: triangular → duplo 8 → espiral. Assim, os tipos de tecimento que ocasionam um alto grau de agitação do metal líquido no contorno da poça de fusão (tecimento espiral e duplo 8) favorecem uma intensa mistura entre os líquidos próxima a interface, minimizando a formação da ZPM, quando comparado ao tecimento triangular.

Quanto às propriedades mecânicas, nenhuma alteração aparente foi observada. Ensaios de microdureza realizados sobre a zona Φ são apresentados na Figura 6.10. Como pode ser observado, as diferenças de dureza entre as ZPMs e as regiões adjacentes (metal base e metal de solda) são pequenas, indicando não haver qualquer indício de formação de martensita ou zona fragilizante.

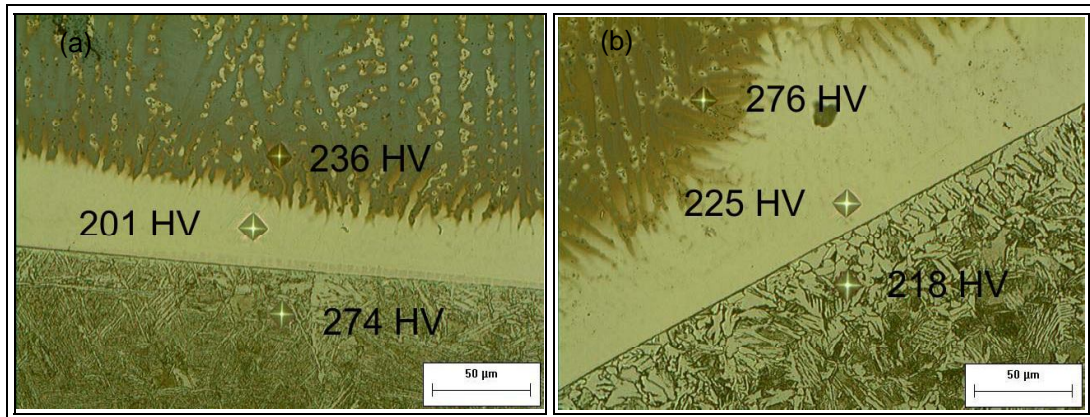


Figura 6.10. Ensaio de microdureza na ZPM da amostra T4. Aumento 500X.

Após a caracterização da ZPM na qual não houve alteração no comportamento da dureza, concentraram-se as atenções para as zonas nas quais ocorreram alterações significativas de microestrutura e que resultaram no surgimento de regiões endurecidas. A primeira destas é a ZPM-M, a qual consiste numa fina e descontínua região localizada na interface do revestimento/substrato com formação de martensita. A Figura 6.11 apresenta as três morfologias típicas adotadas pela literatura: praia, península ou baía, e ilha (BEAUGRAND *et al.*, 2009; DODDY, 1992). Em todos os casos é possível observar claramente a estrutura martensítica.

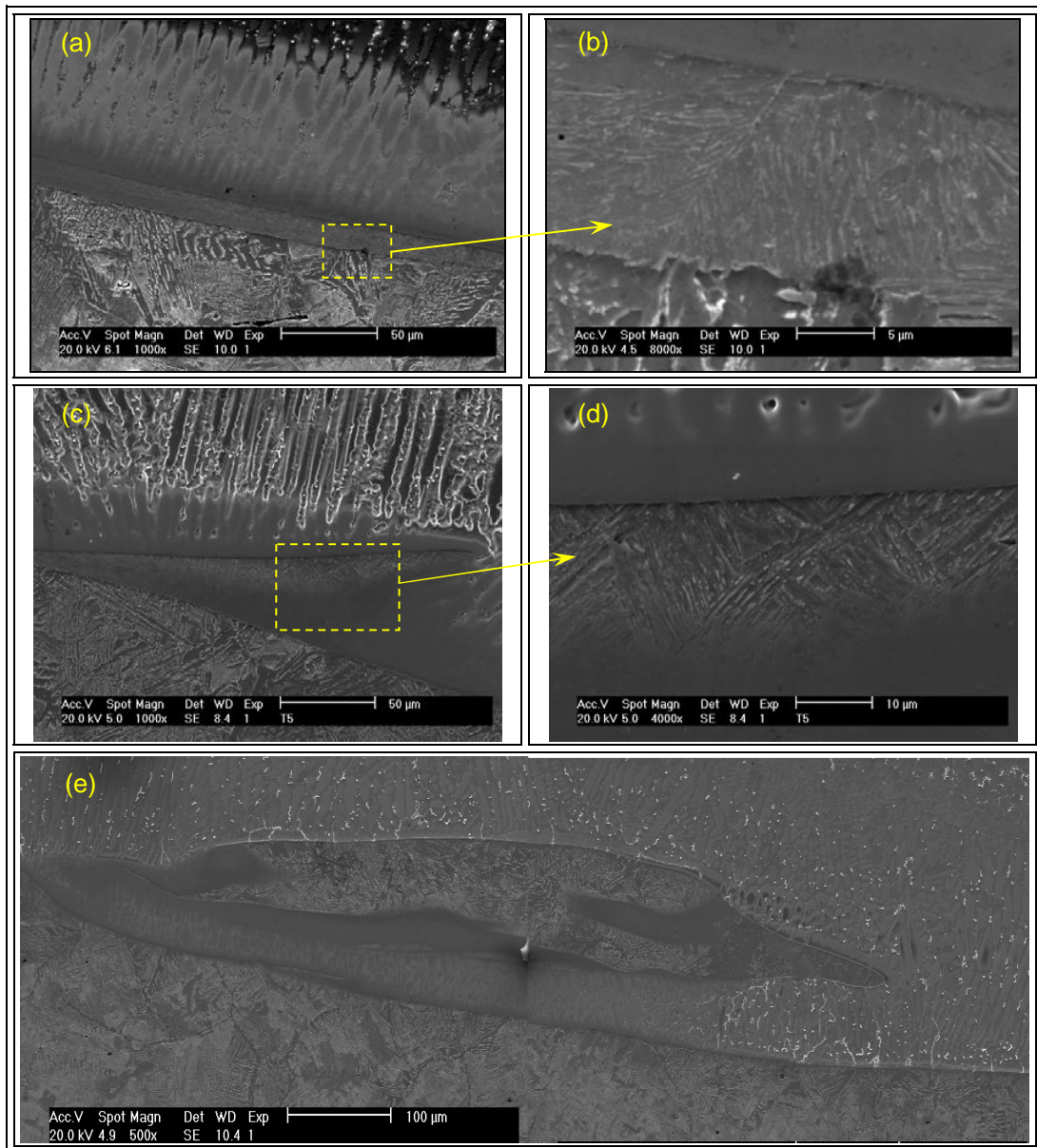


Figura 6.11. Zonas parcialmente misturadas com formação de martensita. (a) e (b) Morfologia praia – Amostra T4; (c) e (d) Morfologia peninsular – Amostra T5; (e) Morfologia ilha – Amostra T15.

Estas ZPM-Ms foram observadas na maioria das amostras avaliadas, a exceção das amostras T8 e T9, que foram soldadas com alto aporte térmico produzido com a combinação de corrente intermediária e baixa velocidade. Alguns trabalhos encontrados na literatura reportam uma possível redução ou eliminação destas zonas com a substituição de consumíveis de aço inoxidável por ligas de níquel (ORNATH *et al.*, 1981). Contudo, tal redução somente é alcançada para condições específicas de soldagem, como será detalhado posteriormente.

Ensaio de microdureza foram realizados sobre as ZPM-M, conforme mostrado na Figura 6.12a e b. Como pode ser observado, nota-se claramente a impressão de microdureza bem menor sobre a ZPM quando comparada com a vizinhança. O valor de dureza na ZPM-M alcança aproximadamente 400 HV, enquanto o metal de base e o metal de solda possuem dureza da ordem de 250 HV. Tais resultados confirmam o significativo aumento de dureza na ZPM-M causado pela formação de martensita.

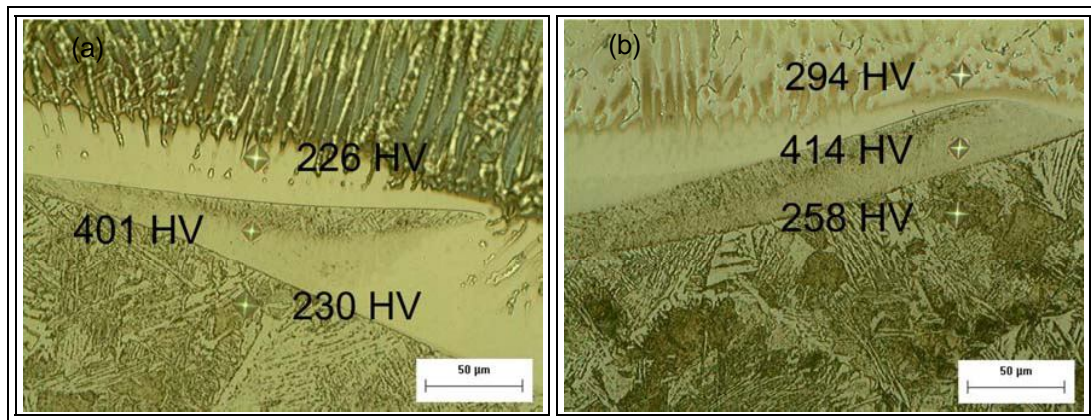


Figura 6.12. Ensaio de microdureza nas ZPM-M da Amostra T5.

Através de análise de EDS foi realizado um mapeamento químico de uma destas ZPM-M presente na amostra T4 soldada com a liga Inconel 625, o qual é apresentado na Figura 6.13. Na imagem de MEV (Figura 6.13a) é possível observar que a ZPM inicia na interface revestimento/substrato e penetra para o interior da zona fundida. Os teores de Ni, Cr, Mo e Nb são muito pequenos na região martensítica, mas na região clara abaixo da ZPM-M, há um leve enriquecimento destes elementos.

O gradiente de composição química foi determinado ao longo de duas regiões da interface. No primeiro caso a varredura cruzou a interface martensítica no contorno de fusão (morfologia praia), como pode ser observado na Figura 6.14a. Nesta Figura são destacadas as diversas regiões observadas ao longo da ZPM-M. Considerando a evolução do teor de Fe, inicialmente no aço seu percentual é praticamente 100%. Ao ingressar na zona M,

observa-se uma leve queda, formando um patamar com teor praticamente constante. Em seguida, tem-se a zona Φ de crescimento planar, na qual o teor de Fe despenca para valores abaixo de 50%. Na zona Ω , cujo crescimento é celular, o teor de Fe continua caindo, mas com uma taxa menor quando comparado à zona Φ . Finalmente o teor de Fe tende a estabilizar quando a varredura adentra ao volume do metal de solda.

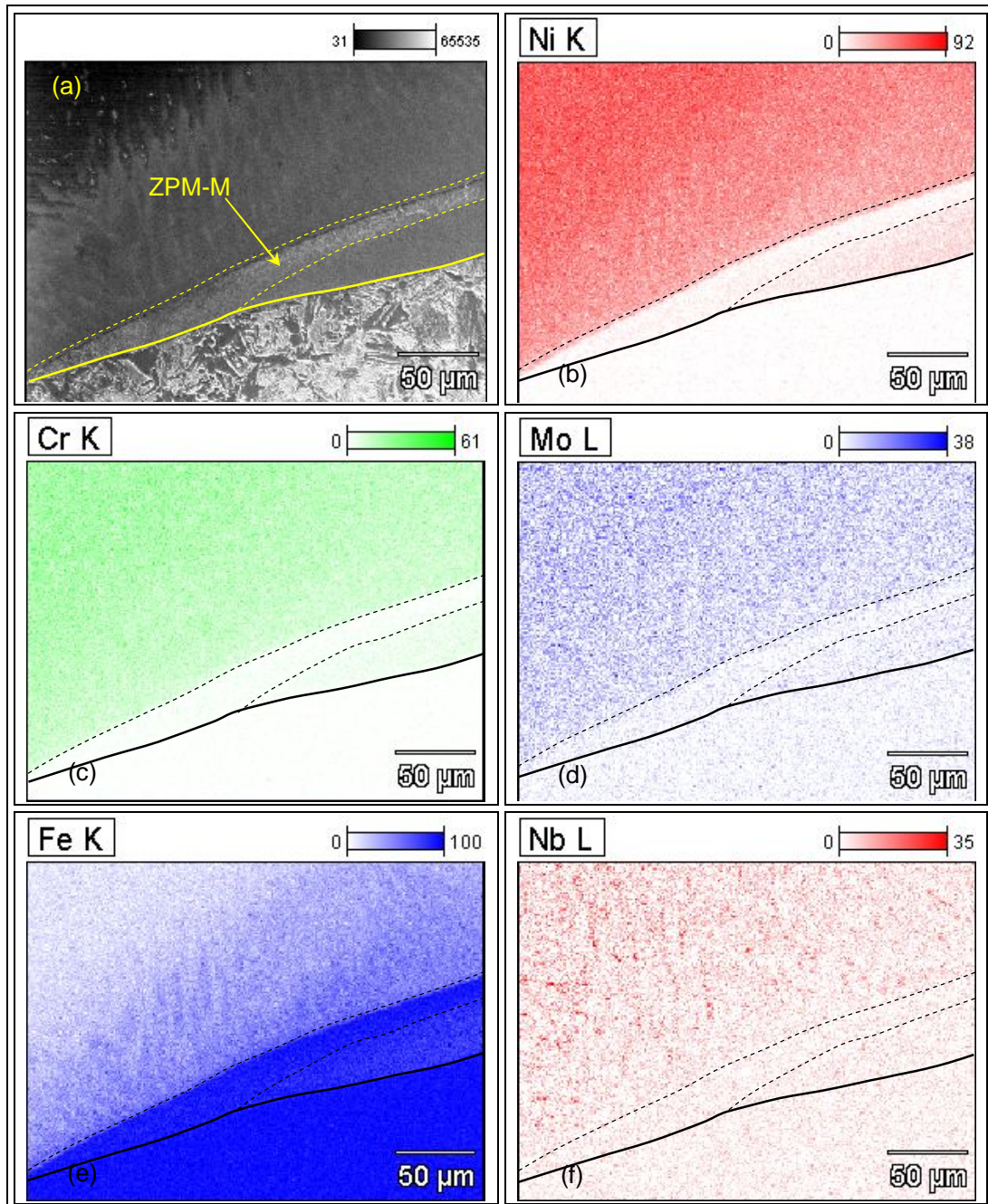


Figura 6.13. Mapeamento químico da ZPM-M. Amostra T4. (a) Imagem MEV; (b) Níquel; (c) Cromo; (d) Molibdênio; (e) Ferro; (f) Nióbio.

Dentre as mudanças de composição química observadas para as diversas zonas em função dos demais elementos avaliados, verifica-se a princípio que na zona M há um enriquecimento por elementos presentes na liga de níquel, sendo o Ni o principal elemento a participar da composição local, seguido pelo Cr, os quais são os elementos mais abundantes na composição do metal de solda. Tal mudança da composição química deve ser suficiente para alterar a temperabilidade local, permitindo assim a transformação martensítica. Ambos os elementos permanecem com teores constantes ao longo de toda a zona M (martensita), formando um patamar assim como o observado para o Fe.

Foi realizada também a determinação do gradiente de composição química ao longo da região peninsular, na qual a zona M penetra para o interior do metal de solda. Pela imagem de MEV é possível verificar a presença de duas zonas Φ (monofásica e sem precipitados), a primeira entre a zona M e o metal de base e a segunda posterior à zona M. Ambas são indicadas na varredura por EDS, como mostra a Figura 6.15.

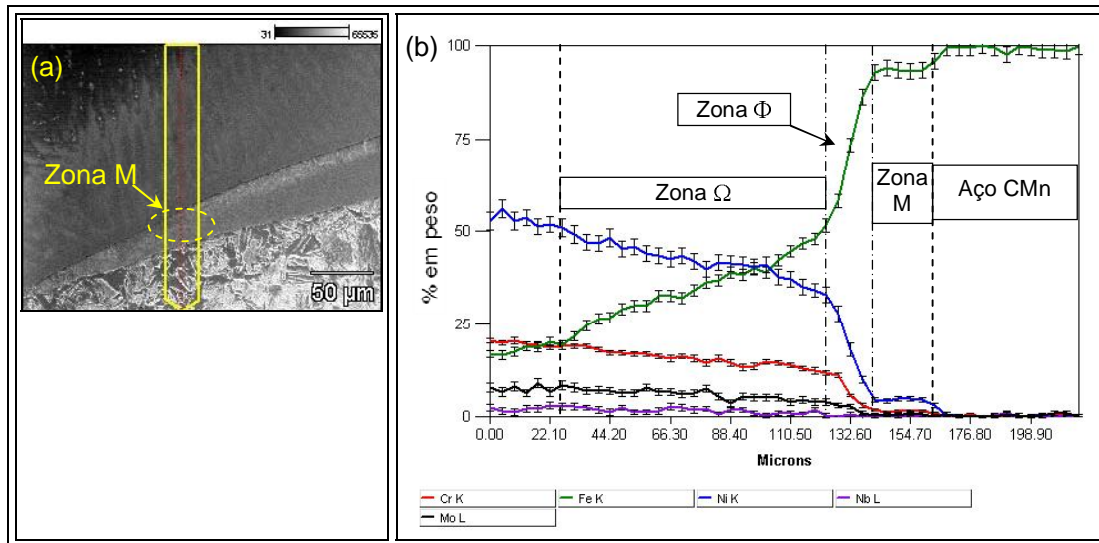


Figura 6.14. Gradiente de composição química ao longo da ZPM-M com morfologia praia.

(a) Imagem de MEV indicando a localização. (b) Perfil de composição química.

Novamente a varredura considerando o elemento Fe inicia com um teor de quase 100%, a qual cai próximo de 75% ao centro da primeira zona Φ . Prosseguindo, verifica-se um novo aumento no teor de Fe no interior da zona M. Ao cruzar a segunda zona Φ , observa-se novamente uma expressiva queda para teores abaixo de 50%, seguindo em queda com menor taxa ao longo de toda a zona Ω , até alcançar a composição do volume do metal de solda.

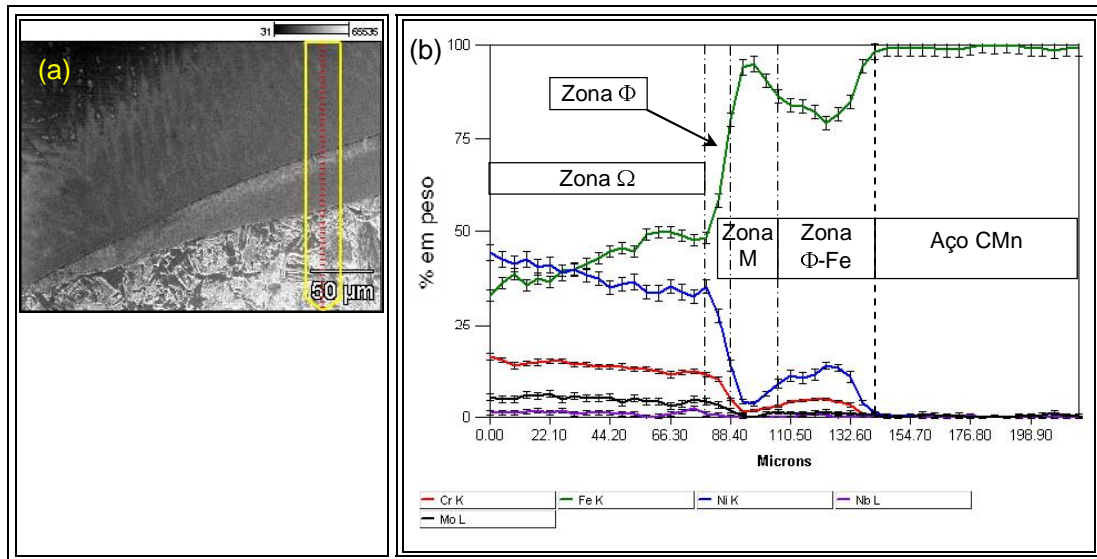


Figura 6.15. Gradiente de composição química ao longo da ZPM-M peninsular. (a) Imagem de MEV indicando a localização. (b) Perfil de composição química.

Avaliando o comportamento do Ni, fica claro que a mistura parcial entre os metais líquidos causa uma alteração significativa na composição química da primeira zona Φ . O teor elevado de Ni, oriundo do metal de solda, nesta região foi suficiente para modificar a cinética de transformação do metal de base líquido na interface, estabilizando em austenita a microestrutura desta zona rica em Fe. As demais regiões apresentam comportamento semelhante ao observado para a ZPM-M do tipo praia comentado anteriormente.

Através de MET foi possível examinar mais detalhadamente a interface destas soldas dissimilares. A Figura 6.16 mostra uma imagem de campo claro da interface revestimento/substrato de uma ZPM-M, na qual foi possível observar estruturas agulhadas com largura nanométrica as quais correspondem à martensita. A composição química obtida por EDS desta região (A) indicou um alto teor de ferro (89 %) com uma significativa quantidade de Ni (6,8 %), Cr (1,9 %) e Mo (1,6 %). Observou-se ainda a presença de Mn (0,7%). Tal composição química assemelha-se à observada na Figura 6.14, a qual corresponde ao patamar que compreende a ZPM-M. A análise química da região logo abaixo (Região B) indicou somente a presença de Fe (98,8 %) e Mn (1,0 %), com pouco mais de 0,2% de Ni, a qual corresponde à composição química do metal de base.

Muitos autores têm tentado associar a presença das ZPM-M à diluição global do metal de solda (KEJELIN, 2006; DOODY, 1992). De fato, a mudança microestrutural para a formação da ZPM-M é decorrente da alteração na composição química. Uma das ferramentas usadas para auxiliar na compreensão da microestrutura de soldas dissimilares em função da composição química é o Diagrama de SCHAEFFLER (1949). Contudo, a

avaliação pelo diagrama baseado na diluição global somente permite prever a microestrutura do volume do metal de solda.

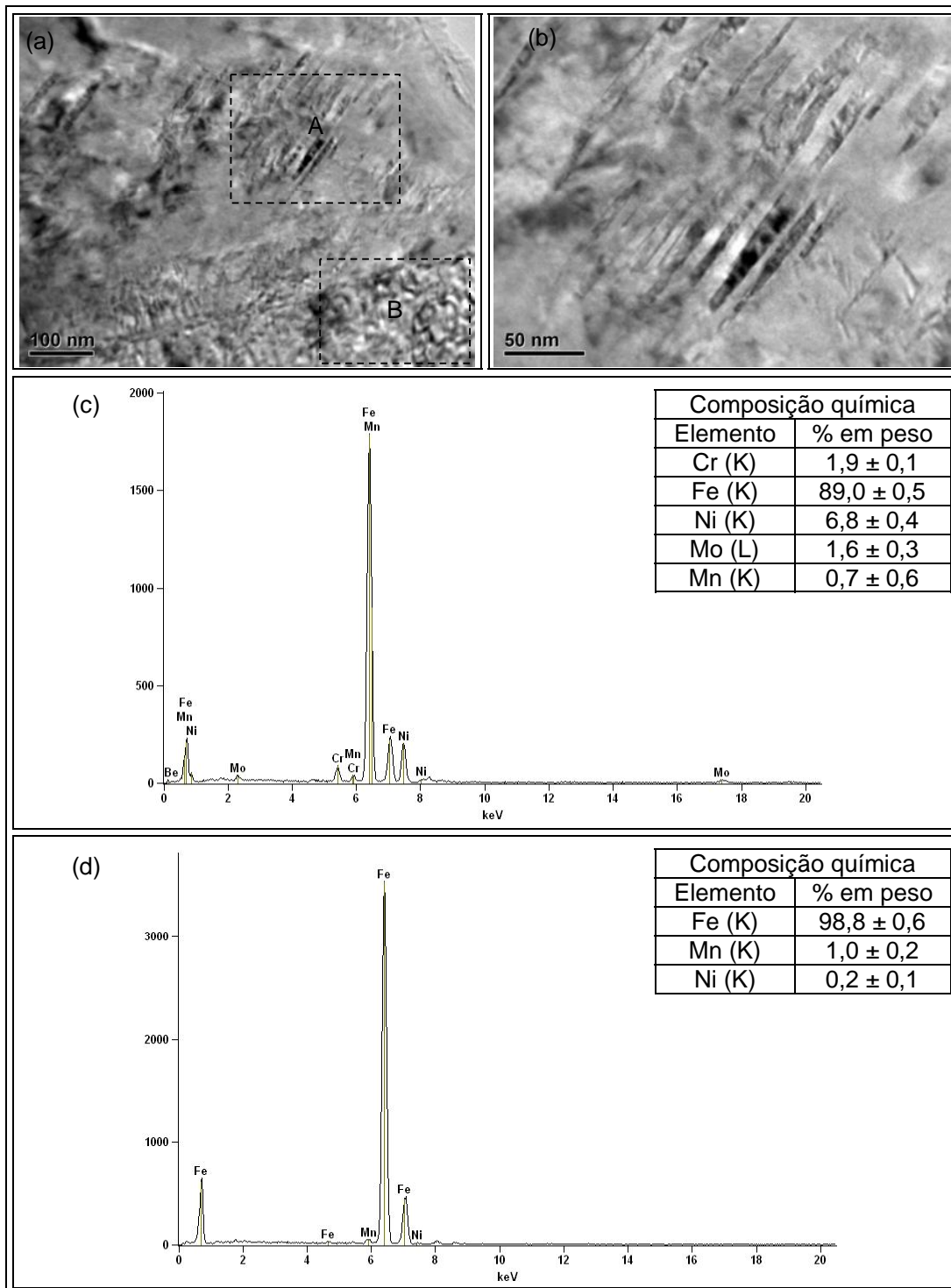


Figura 6.16. (a) Imagem de MET da ZPM-M na amostra T14 (Liga Hastelloy C276); (b) Ampliação das agulhas de martensita da ZPM; (c) EDS da região da ZPM-M (Região A); (d) EDS do metal de base (Região B)

Para avaliar a predição da formação da ZPM-M com o uso do diagrama de Schaeffler foram escolhidas duas ZPM-M, sendo uma formada com a liga 625 e outra pela liga 686. Em ambos os casos a composição química prevista para o volume do metal de solda baseado no nível de diluição indicou que a microestrutura seria completamente austenítica, pois os níveis de diluição global são bem baixos.

Porém, nas diversas regiões da ZPM a composição química varia significativamente do volume. Assim, para permitir a avaliação da ZPM-M, foram determinados os teores de elementos de liga em cada uma das zonas e calculados os valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} (Equações 6.1 e 6.2).

$$Cr_{EQ} = \% Cr + \% Mo + 1,5(\% Si) + 0,5(\% \Lambda) \quad \text{Eq. 6.1}$$

$$Ni_{EQ} = \% Ni + 30(\% C) + 0,5(\% Mn) \quad \text{Eq. 6.2}$$

A composição química de cada região (zona Φ rica em Fe, zona M e metal de solda) da amostra T4 soldada com a liga 625 foi obtida a partir da média de três medidas e está apresentada na Tabela 6.1. Os dados mostram um alto teor de Ni da zona Φ , seguido por um aumento em menor proporção de Cr e a presença de Mo e Nb, os quais não fazem parte da composição do metal de base. Na zona M, a composição química local indica que o Ni é o elemento de liga de maior teor na região, seguido pelo Cr e o Mo. A adição de pequenas quantidades destes elementos de liga altera a temperatura de início de martensita (M_i), tornando a composição local semelhante à de um aço baixa liga transformável termicamente.

Embora a análise química por EDS tenha fornecido os teores dos principais elementos de liga que podem participar das alterações microestruturais na zona M, tal análise não foi capaz de quantificar os teores de dois elementos cuja presença tem importante influência na transformação martensítica, o C e o Mn. O Mn não foi determinado diretamente devido a sua baixa concentração. No caso do C, sua quantificação não é confiável através desta técnica, por se tratar de um elemento leve. Desta forma, tais elementos foram estimados considerando o nível de diluição local a partir da composição de elementos principais como o Fe. O Si foi outro elemento que não foi possível quantificar. Contudo, sua concentração é a mesma tanto no metal de base quanto no metal de adição. Então, considerou-se um teor de 0,2% para todas as zonas. A diluição para a zona Φ foi de 83% e para a zona M a diluição foi de 95%. Baseando nestes valores foram estimados os percentuais de C e Mn em

ambas as regiões (Tabela 6.1). Análise semelhante foi realizada na amostra T18, a qual foi soldada com a liga 686 e cujos resultados encontram-se na Tabela 6.2.

Tabela 6.1. Composição química das diversas regiões da zona parcialmente misturada para a liga Inconel 625. *Valores estimados a partir da diluição.

Elemento	Zona Φ I Austenita (Rica em Fe)	Zona M Martensita	Matriz γ (Rica em Ni)
Ni	12,6 ± 1,4	3,9 ± 0,4	49,6 ± 7,4
Cr	4,6 ± 0,3	1,6 ± 0,3	18,0 ± 2,4
Mo	0,7 ± 0,6	0,4 ± 0,5	8,0 ± 1,8
Fe	81,7 ± 1,8	93,9 ± 1,4	21,7 ± 12,5
Nb	0,4 ± 0,6	0,1 ± 0,1	2,9 ± 1,3
C*	0,13	0,14	-
Mn*	0,82	0,91	-
Cr _{EQ}	5,8	2,4	-
Ni _{EQ}	16,9	8,6	-

Tabela 6.2. Composição química das diversas regiões da zona parcialmente misturada para a liga Inconel 686. *Valores estimados a partir da diluição.

Elemento	Austenita (Rica em Fe)	Zona M Martensita	Matriz γ (Rica em Ni)
Ni	20,8 ± 2,8	7,1 ± 1,0	40,7 ± 3,1
Cr	7,5 ± 0,5	1,5 ± 0,4	14,5 ± 0,7
Mo	4,3 ± 0,6	0,25 ± 0,3	9,3 ± 1,2
Fe	66,3 ± 2,6	91,2 ± 2,9	32,3 ± 2,1
W	1,8 ± 1,7	0,0 ± 0,0	3,3 ± 1,8
Si*	0,15	0,12	-
Mn*	0,71	0,89	-
C*	0,10	0,14	-
Cr _{EQ}	12,0	1,9	-
Ni _{EQ}	24,2	11,7	-

Com base nos valores de Cr_{eq} e Ni_{eq}, e utilizando o diagrama de Schaeffler (Figura 6.17), foi possível determinar a provável microestrutura de cada uma das zonas. Para os valores obtidos para a amostra T4 (liga 625), a zona M como era esperado, foi localizada na região cuja microestrutura é martensita. No caso da zona Φ rica em Fe, o diagrama de

Schaeffler indicou que a microestrutura deveria ser constituída por austenita e martensita, o que na prática não ocorreu. Já para a amostra soldada com a liga 686 (T18) verificou-se que a zona M foi localizada na região de formação de martensita enquanto que a zona Φ rica em Fe localizou-se no campo austenítico.

KEJELIN (2006) considerando a soldagem dissimilar entre a liga 625 e tubos de aço API 5L X60, verificou através do diagrama de Schaeffler que a máxima diluição permitida para evitar a formação de martensita na zona fundida seria de 70%, considerando a diluição global. Contudo, mesmo nas condições em que o nível de diluição global foi bem abaixo do máximo permitido (70%), houve a ocorrência de zonas M. Os autores atribuíram tal observação ao fato de que localmente a interface apresenta níveis de diluição bem mais altos que 70%.

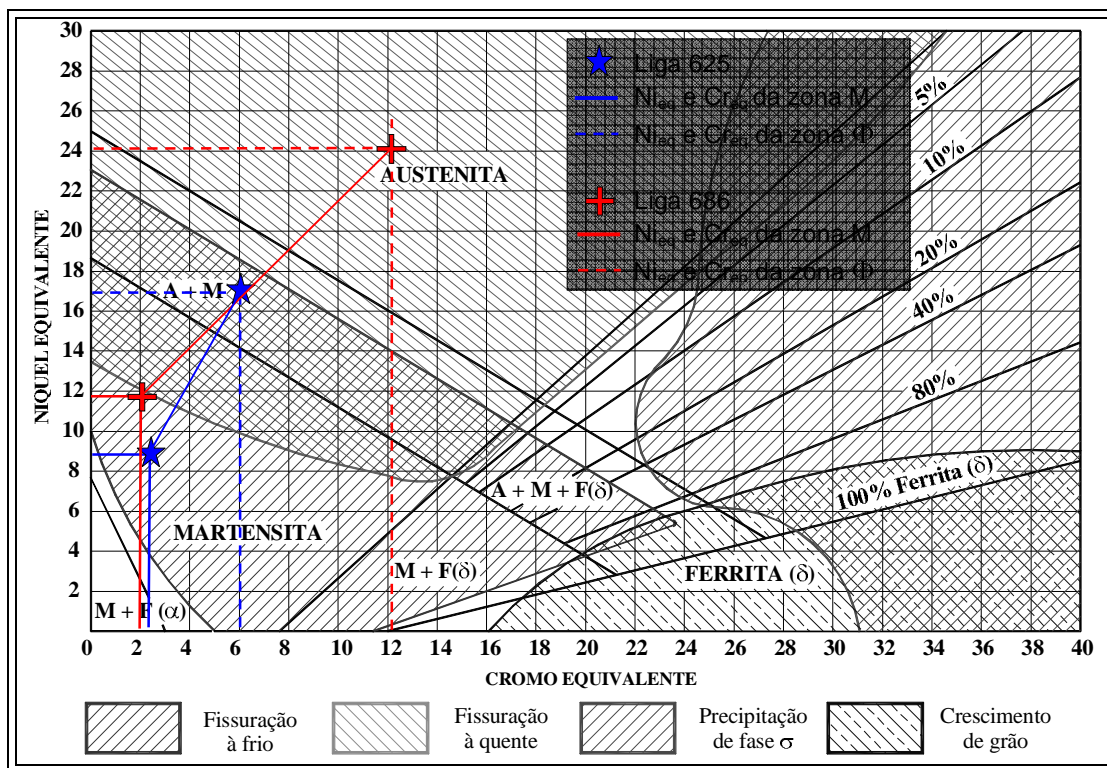


Figura 6.17. Diagrama de Schaeffler (1949).

Outra opção para avaliar a formação da zona M em interfaces dissimilares tem sido proposta por GITTOS & GOOCH (1992). A Equação 6.3 baseada na composição química busca prever a temperatura de início de transformação martensítica (M_i), a qual é apresentada a seguir. Com base nesta equação foram calculadas as temperaturas M_i 's para as zonas M e Φ rica em Fe da amostra soldada pela liga 625. Os resultados indicaram que a temperatura M_i para a zona M foi de 287°C, enquanto que para a zona Φ rica em Fe a

temperatura foi de -69°C, indicando não ser possível formar martensita nesta zona, a não ser que haja um resfriamento abaixo desta temperatura.

$$M_i = 540 - [497 \cdot (\%C) + 6,3 \cdot (\%Mn) + 36,3 \cdot (\%Ni) + 10,8 \cdot (\%Cr) + 46,6 \cdot (\%Mo)] (^\circ C) \quad \text{Eq. 6.3}$$

Em princípio, a Equação 6.3 (GOOCH, 1977) apresenta boa correlação com a microestrutura observada na prática. Contudo, um inconveniente desta análise é que deve-se conhecer a composição química local da interface, a qual é bastante influenciada por fatores complexos como modo de convecção do metal líquido e grau de agitação da poça, sendo pouco aproveitada na prática para orientar na escolha dos parâmetros e condições de soldagem.

De fato, a tentativa de correlacionar a microestrutura da interface de soldas dissimilares com base somente em dados de composição química e através do diagrama de Schaeffler não é uma boa opção. Isso porque, conforme destacado ao longo deste Capítulo, a interface revestimento/substrato apresenta um forte gradiente químico devido à incompleta mistura entre os materiais na fase líquida. Assim, um dos principais fatores para uma maior ou menor mistura dos líquidos na interface, e conseqüente formação da microestrutura, está associado principalmente aos fenômenos de convecção e difusão do metal líquido e agitação da poça de fusão. Outro fator que não é considerado no diagrama de Schaeffler é o comportamento do fluxo de calor e velocidade de resfriamento durante a soldagem.

De forma a avaliar o efeito das condições operacionais sobre a formação das ZPM-M, análises foram realizadas ao longo de toda a extensão da interface revestimento/substrato, determinando-se a quantidade de eventos observados, bem como sua extensão, espessura e morfologia. Os resultados da quantificação são apresentados na Tabela 6.3. Em termos gerais, as ZPM-M com tipo praia foram as mais comuns, com 30 observações. As com morfologia peninsular também foram encontradas em grande número, 20 ao total. As ZPM-M tipo ilha, que demandam uma forte agitação da poça de fusão, foram as menos observadas, 3 no total, sendo duas destas encontradas em dois corpos de prova soldados com o tecimento espiral, o qual causa a máxima agitação e instabilidade à poça.

Com relação às dimensões das ZPM-M, estas apresentaram variações significativas tanto para a extensão quanto para a espessura dentro de uma mesma amostra. Contudo, em termos de média, não foi observada variação significativa entre as amostras. Assim, de uma forma geral, a extensão média das ZPM-M observadas foi de 243 $\mu\text{m} \pm 35$, enquanto a espessura foi de 28 $\mu\text{m} \pm 10$. Os valores indicados na Tabela 6.3 foram inseridos na matriz de experimentos do método Taguchi para buscar avaliar o possível efeito dos fatores de

controle sobre a formação das ZPM-M. O resultado desta análise está apresentado na Figura 6.18.

Tabela 6.3. Resumo da quantidade de ZPM-M. *Valores médios.

Amostra	ZPM-M			
	Praia	Península	Ilha	TOTAL
T1*	-	-	-	3,8
T2	4	1	0	5
T3	0	1	0	1
T4	5	3	0	8
T5	2	4	0	6
T6	3	2	1	6
T7*	-	-	-	3,8
T8	0	0	0	0
T9	0	0	0	0
T10	1	2	0	3
T11*	-	-	-	3,8
T12*	-	-	-	3,8
T13	7	1	0	8
T14	2	1	0	3
T15	1	2	1	4
T16	1	0	0	1
T17	4	1	0	5
T18	0	2	1	3
TOTAL	30	20	3	53

Como pode ser observado, dentre os fatores de controle estudados, três apresentaram forte influência sobre a formação das ZPM-M. Dos que apresentaram efeito menos significativo quanto à promoção das zonas M na interface, tem-se a técnica da energia, a qual já era esperada, pois independente do tipo de variação da energia (se por corrente de soldagem ou por velocidade de soldagem), a quantidade de calor fornecida deve ser a mesma. No entanto, pode se verificar uma pequena tendência de melhoria quando usada a técnica TE V. Este comportamento pode ser atribuído ao efeito da corrente de soldagem que pode afetar a convecção da poça e forçar alguma penetração de líquido rico em Fe para o interior do metal de solda. O segundo fator que praticamente não influenciou foi a liga. De fato, não seriam esperadas variações significativas para este fator de controle, uma vez que os principais elementos de liga que participam da formação das ZPM-M's são o Ni, o qual constitui o elemento principal das três ligas, e o Cr, cujos teores são semelhantes entre as três ligas estudadas.

Com relação ao nível de energia de soldagem, este influenciou significativamente o número de observações das ZPM-M's, como pode ser observado na Figura 6.18. A análise indicou que a máxima energia de soldagem aplicada atua fortemente para a redução das ZPM-M's, enquanto o nível intermediário foi o mais prejudicial quanto à promoção das ZPM-

M's. Quanto ao nível mais baixo de energia de soldagem aplicado, este não apresentou efeito significativo. No entanto, deve-se fazer uma ressalva com relação a este parâmetro em particular. Dentre as 4 condições de soldagem que apresentaram alta instabilidade do processo e não conseguiram soldar a camada com sucesso, 3 foram condições de baixo aporte térmico. Por este motivo, os valores apresentados na Tabela 6.3 correspondem ao valor médio observado para as demais condições. Assim, a influência dos fatores de controle para estas condições torna-se neutro, e tal aspecto pode ser o responsável pelo efeito insignificante da soldagem com baixa energia.

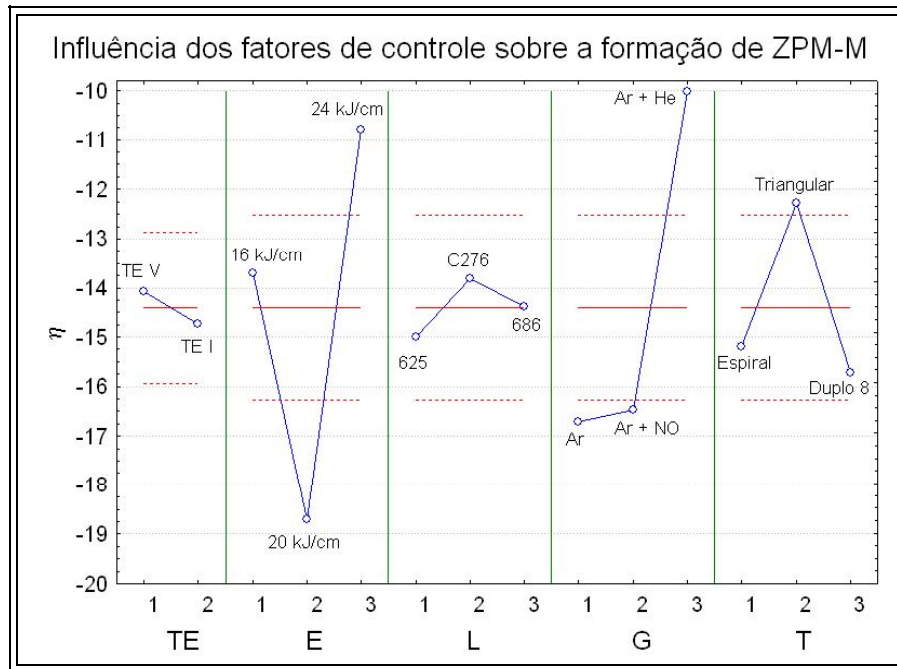


Figura 6.18. Gráfico de Taguchi para a formação de ZPM-M.

Dentre os principais fatores associados à máxima energia de soldagem aplicada, os quais podem atuar de forma positiva para reduzir a ocorrência das ZPM-M's, destacam-se a diminuição da taxa de solidificação e a redução da velocidade de resfriamento. A redução da taxa com que o material solidifica, permite uma maior permanência de ambos – metal de base e metal de solda – na fase líquida. Este maior tempo de permanência na fase líquida favorece uma maior difusão entre os líquidos, diminuindo o gradiente e permitindo que a quantidade de Ni adicionada ao metal de solda rico em Fe seja suficiente para proporcionar redução da temperatura M_i , favorecendo a formação de uma microestrutura austenítica ao invés de martensita. Com relação à velocidade de resfriamento, quanto mais alta a energia de soldagem, mais lenta esta será e, conseqüentemente, menor a possibilidade de formação de martensita.

Outro fator de controle que contribui indiretamente para minimizar a formação das ZPM-M's é o tipo de gás. Como pode ser observado, a mistura Ar + He contribui de forma positiva e significativa para promover a redução da quantidade de ZPM-M. Ar puro ou com adição de NO (Ar + NO) tem efeitos semelhantes, haja vista que a concentração de NO na mistura é muito pequena. Ambos os gases contribuíram negativamente, colaborando para a formação das ZPM-M's. É importante destacar que o efeito dos gases aqui observados se deve principalmente à sua contribuição para o aumento da energia de soldagem, através do aumento da tensão arco.

O terceiro fator de controle a atuar sobre a formação das ZPM-M's foi o tipo de tecimento. Dentre os três tipos de tecimento avaliados, o que proporcionou uma ação positiva em termos de redução das ZPM-M's foi o tecimento triangular. Dentre os três tipos avaliados, este é o que apresenta, a princípio, uma menor agitação da poça de fusão. Para os demais tipos de tecimento, cuja agitação da poça é mais significativa, houve uma piora em termos de formação de ZPM-M's.

Para fazer uma avaliação do papel da agitação da poça sobre a formação das ZPM-M's, foi realizada uma análise considerando a quantidade total de ZPM-M formada somente para os corpos de prova que soldaram, e normalizando este total em função da quantidade de amostras soldadas com cada tipo de tecimento.

Os resultados indicaram que 46% das ZPM-M's formadas foram observadas em amostras soldadas com o tecimento tipo 1 (Espiral), o qual foi o mais instável quando avaliado sob o ponto de vista de processo. Em escala de agitação da poça de fusão, o tecimento duplo-8 foi considerado na avaliação de processo o segundo lugar, e na avaliação das ZPM-M's este foi responsável por 36% do total observado.

O tipo de tecimento triangular, considerado o menos intenso em termos de agitação da poça e indicado pelo método Taguchi como o melhor para minimizar a formação de ZPM-M's foi responsável somente por 18% das ZPM-M's observadas. Embora menos realística, pois despreza o efeito dos demais fatores de controle, esta análise permitiu eliminar o efeito dos corpos de prova que não soldaram.

Também foi realizada uma análise semelhante, mas desta vez considerando somente as morfologias de ZPM-M que necessitam de um alto grau de agitação da poça (penínsulas e ilhas). O resultado mostrou que 42% destas formações foram observadas em revestimentos soldados com o tecimento espiral, 33% para o tecimento duplo-8 e 25% para o tecimento triangular. Tais resultados demonstram que um alto grau de agitação da poça pode contribuir para a formação das ZPM-M's, visto que esta forte agitação tende a forçar a entrada de uma grande porção de metal de base líquido rico em Fe para o interior da poça de fusão rica em Ni, favorecendo a formação de praias, penínsulas e ilhas.

Por fim, foi construído o gráfico apresentado na Figura 6.19, o qual destaca um comparativo entre o grau de diluição global versus a quantidade de ZPM-M para as amostras analisadas. Como pode ser observado, não houve qualquer relação entre o nível de diluição da solda e a formação das zonas M.

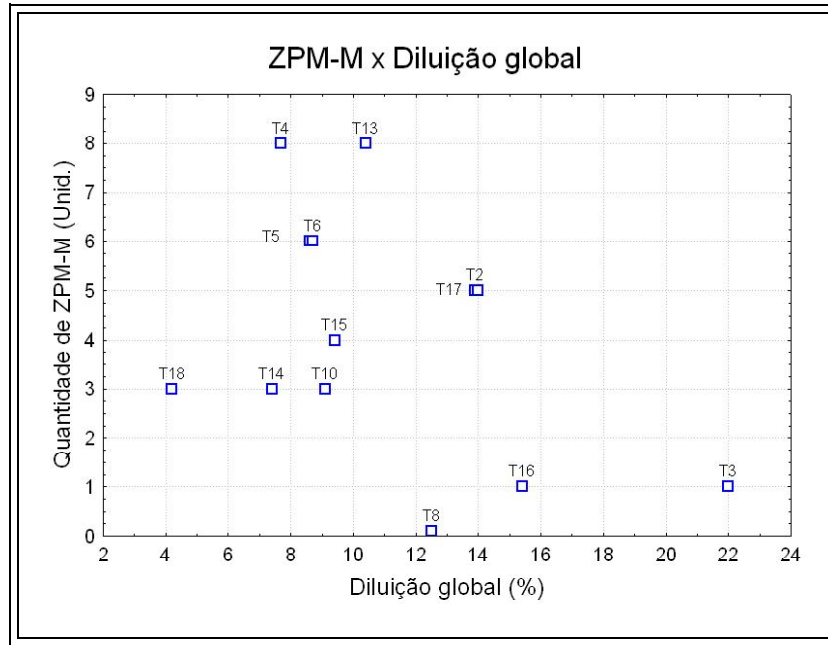


Figura 6.19. Efeito da diluição global sobre a quantidade de ZPM-M.

Além da ZPM-M, foram observadas regiões com mudança de coloração (regiões escurecidas) no interior da zona Φ adjacente a linha de fusão, as quais apresentaram significativo aumento de dureza (Figura 6.20a e b). Nestas zonas não foram observados indícios de formação de estruturas agulhadas ou em forma de placas semelhante à martensita. Também foi observado na ZAC adjacente a linha de fusão uma faixa completamente ferrítica, indicando um processo de descarbonetação (Figura 6.20c e d).

A literatura apresenta que na soldagem dissimilar entre aços austeníticos ou ligas de Ni e aços C, C-Mn ou baixa liga, pode ocorrer um fenômeno conhecido como migração de carbono, no qual o C contido no metal de base, por efeito difusional, migra através da interface para o metal de solda (LUNDIN, 1982). Por isso, acredita-se que tal comportamento no metal de solda (aumento de dureza) seja decorrente de um processo de enriquecimento de carbono. A grande dificuldade em caracterizar estas regiões reside justamente na determinação do carbono.

Migração de carbono e formação de zonas descarbonetadas têm sido encontradas por outros autores, contudo, somente após tratamentos térmicos (GITTO & GOOCH, 1992;

DOODY, 1992). LUNDIN (1982) destaca que zonas empobrecidas de C no metal de base e zonas enriquecidas em C no metal de solda em aços inoxidáveis e ligas de Ni não são presentes na condição como soldado e sim após tratamentos térmicos pós-soldagem ou longos períodos de exposição à elevada temperatura.

Contudo, no presente trabalho, estas zonas nas quais não foram observados indícios da presença de martensita e cuja dureza aumentou consideravelmente, foram encontradas nos materiais como soldado, sem terem sido expostos diretamente a um tratamento térmico ou operação. Estas zonas serão denominadas como ZPM-C, no qual o termo C designa o efeito da supersaturação do carbono. A Figura 6.20a e a Figura 6.20b mostram dois exemplos destas regiões onde é possível observar o menor tamanho da impressão de microdureza sobre a região escurecida e seu consequente aumento de dureza, alcançando valores superiores a 350 HV. Um importante detalhe sobre estas regiões é que, em geral, estas ocorreram em maior frequência para os corpos de prova soldados com alta energia e nas interfaces de cordões de solda que foram submetidos a novos ciclos térmicos. Assim, é possível que os múltiplos ciclos térmicos de soldagem tenham sido suficientes para promover a difusão do C e formação das ZPM-C e zonas descarbonetadas.

No entanto, o principal problema relacionado à migração de carbono reportado na literatura não reside no aumento da dureza do metal de solda (ZPM-C), mas sim no empobrecimento deste elemento ao longo do metal de base adjacente à interface. GITTOS & GOOCH (1992) destacam que em revestimentos nos quais houve um apreciável nível de descarbonetação do material do substrato, as falhas ocorridas nos ensaios de CTOD foram caracterizadas por clivagem ao longo de grãos grosseiros nas zonas descarbonetadas.

Outros trabalhos têm destacado que em soldas dissimilares falhas ocorrem, em geral, ao longo da zona descarbonetada e descolamento do revestimento ocorre no metal de solda, justamente na região da ZPM-M e ZPM-C (KLUEH & KING, 1982; JONES, 1974; DOOLEY *et al.*, 1982). Resultados semelhantes foram reportados por BEAUGRAND *et al.* (2009), no qual as ZPM-M foram consideradas zonas frágeis localizadas a partir das quais ocorreram as falhas. No entanto, também foi verificada a formação de clivagem no metal de solda enriquecido em C. Assim, é possível verificar a importância da escolha de condições operacionais adequadas, de forma a minimizar a formação destes tipos de defeitos, para prevenir possíveis falhas em operação.

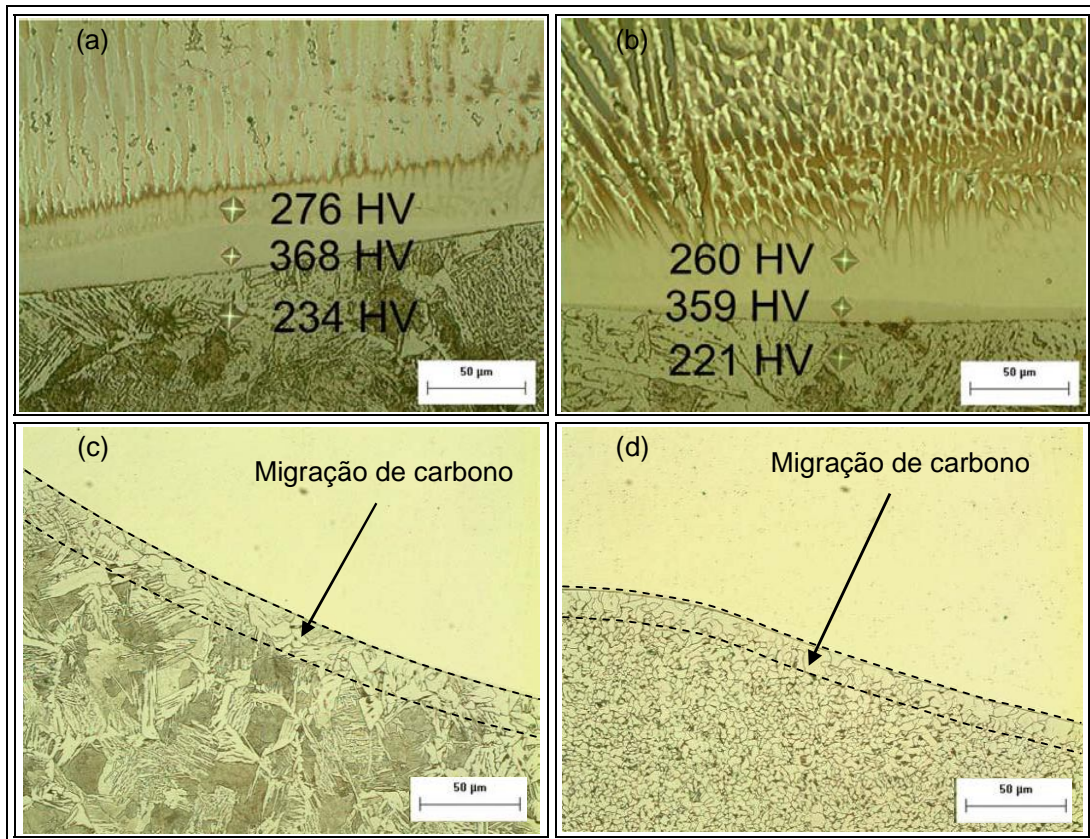


Figura 6.20. Ensaio de microdureza na ZPM-C. Aumento: 200X. (a) Amostra T6; (b) Amostra T8. Zonas empobrecidas de carbono. Aumento 200X. (c) Amostra T8; (d) Amostra T16.

6.2. Avaliação da composição química dos revestimentos – Diluição

Os resultados da análise química na superfície dos revestimentos a 3,0 mm da interface revestimento/substrato obtidos por fluorescência de raio-X (FRX) encontram-se apresentados na Tabela 6.4. Nesta tabela são apresentados os principais elementos químicos que compõem as ligas em questão, além de elementos secundários, presentes em pequenos teores. Avaliando inicialmente o teor de Fe, os resultados mostram que este variou entre 1,6 a 23,1%, dentro do universo de amostras analisadas (L18 do ensaio de Taguchi), demonstrando haver uma grande variação em termos de diluição, como será mostrado a frente.

As amostras soldadas com a liga 625 teve uma variação da ordem de 5% do teor de Cr em função da diluição, sendo observado 14,8% de Cr na amostra T16, cujo teor de Fe foi de 17,9, enquanto a amostra T10 alcançou um teor de Cr de 21,1%, para 8,0% de Fe. Já o teor de Mo permaneceu praticamente estável variando entre 8,1 e 8,9%. O Nb também manteve-se estável em torno de 3,1%, a exceção da amostra T16 cujo teor de Nb foi de

2,2%. Outros elementos minoritários foram detectados como o Ti e o Si, cujos teores variaram entre 0,17 a 0,28%, e entre 0,21 a 0,26%, respectivamente. O Mn que foi encontrado nas demais ligas avaliadas não foi observado na liga 625.

Para a liga C276 os teores de Cr variaram entre 13,4 a 16,7%, no entanto, para a amostra T17 o teor de Cr foi de 18,3%. Para o Mo, os teores observados variaram entre 13,7 a 15,2%. Os teores de W variaram entre 2,9 a 3,7%. Elementos como o Mn, Si e Al também foram observados em pequena quantidade. Observou-se ainda a presença de Co e V em teores de 0,1 e 0,2%, respectivamente. Salienta-se que o Co e o V somente foram observados nas ligas C276.

Para a liga 686 verificou-se que o teor de Cr variou entre 19,7 a 22,7%, sendo muito próximo do estabelecido para a liga pura, sem diluição, que é de 20%. Já o Mo variou de 11,9% para a amostra T3, cujo teor de Fe foi de 23%, até 16,4% para a amostra T9, com teor de Fe de 5,1%. Quanto ao W, este manteve um teor próximo de 4% em algumas amostras (T3, T15 e T18), sendo observada uma queda somente para a amostra T6 e T9 para valores da ordem de 3%. Foram ainda detectados elementos minoritários como o Mn, Si e o Al.

Tomando como base o teor de Fe dos revestimentos obtidos através de análise química de FRX, foram determinados os níveis de diluição para cada condição de soldagem aplicada. A diluição foi determinada através da Equação 6.4, onde: C_{ms} constitui a concentração do elemento, no caso o Fe, no metal de solda; C_{ma} é a concentração do elemento no metal de adição; e C_{mb} é a concentração no metal de base. Para o metal de base (substrato) o teor de ferro foi de 98,2%. Já os teores de Fe nos metais de adição variam, sendo 0,19% para a liga 625, 6,1% para a liga C276 e 0,29% para a liga 686. Além disso, é apresentado também o valor estimado de diluição considerando a geometria do revestimento, bem como uma avaliação feita inicialmente através da técnica de EDS.

$$D = \frac{C_{ms} - C_{ma}}{C_{mb} - C_{ma}} \quad \text{Eq. 6.4}$$

Primeiramente são comparados os resultados das medidas obtidas pela três técnicas. Os resultados mostram que as análises geométrica e de FRX apresentam, na maioria dos casos, valores muito parecidos, indicando uma boa correlação entre as técnicas. A Figura 6.21 mostra que houve uma boa correlação entre as duas técnicas de análise empregadas. Já os resultados obtidos com a técnica de EDS apresentaram uma maior diferença quando comparado com os valores obtidos pela demais técnicas, não sendo indicado para avaliar

Tabela 6.4. Composição química dos revestimentos determinada por fluorescência de raio-X. *% C estimado pela diluição.

Ensaio	Liga	Composição química (% em peso)														
		Ni	Cr	Mo	Fe	W	Nb	Mn	Si	Al	Co	Ti	V	C*		
T1	625	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T2	C276	45,0	14,0	13,7	22,0	2,7	-	0,67	0,36	0,11	-	0,12	0,035			
T3	686	35,7	22,7	11,9	23,1	3,9	-	0,67	0,26	0,47	-	-	0,043			
T4	625	60,1	20,5	8,9	6,2	-	3,1	-	0,21	-	0,26	-	0,020			
T5	C276	44,9	15,5	14,2	19,6	3,1	-	0,72	0,19	0,36	0,12	0,22	0,031			
T6	686	53,9	20,1	14,7	6,9	2,9	-	0,45	0,14	0,51	-	-	0,020			
T7	625	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
T8	C276	53,5	13,4	14,7	13,5	3,1-	-	0,71	0,12	0,35	0,10	0,12	0,022			
T9	686	55,5	18,9	16,4	5,1	3,1	-	0,32	-	0,36	-	-	0,018			
T10	625	58,5	21,1	8,1	8,0	-	3,2	-	0,26	0,28	0,24	-	0,022			
T11	C276	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
T12	686	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
T13	625	57,1	20,1	8,2	10,9	-	3,0	-	0,22	0,2	0,28	-	0,026			
T14	C276	50,5	16,7	15,0	11,3	3,3	-	0,61	0,16	-	0,09	0,17	0,019			
T15	686	49,9	19,7	15,0	9,6	3,8	-	0,5	0,21	0,56	-	-	0,024			
T16	625	55,6	14,8	8,8	17,9	-	2,2	-	0,23	-	0,17	-	0,036			
T17	C276	44,4	16,3	15,2	15,0	3,7	-	0,9	0,38	1,04	0,10	0,25	0,025			
T18	686	56,2	20,4	16,2	1,6	4,0	-	0,28	0,19	0,39	-	-	0,013			

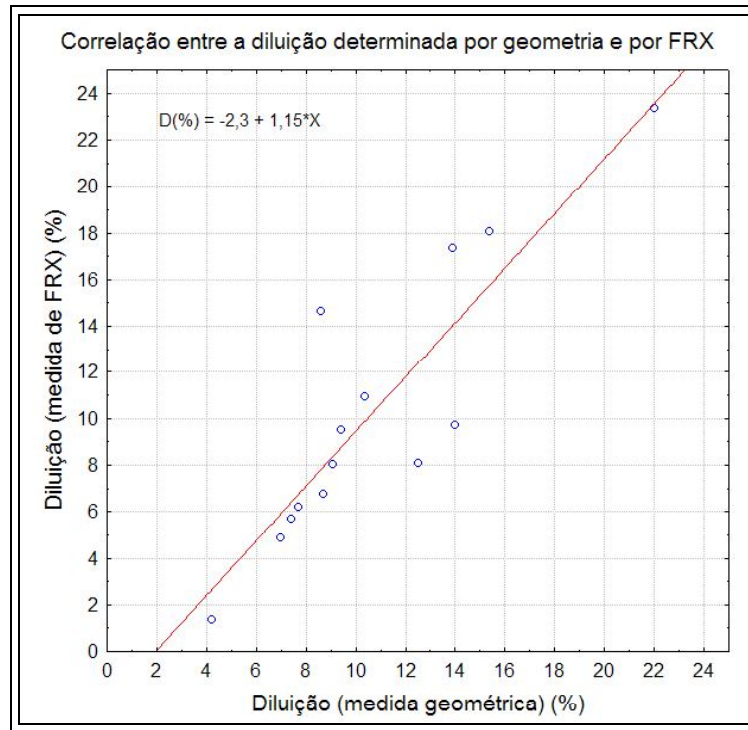


Figura 6.21. Comparação entre os valores de diluição obtidos por análise química de FRX e estimados via análise da geometria dos revestimentos.

de forma quantitativa a composição química global dos revestimentos. A boa correlação entre os valores estimados por geometria e os confirmados por FRX é importante, pois demonstra que as avaliações do comportamento da diluição em função das características operacionais são válidas.

Considerando os dados apresentados na Tabela 6.5, verifica-se que pelo menos 5 condições de soldagens aplicadas alcançaram valores de diluição abaixo ou muito próximo de 5% (T4, T6, T9, T14 e T18), o que resulta em teores de Fe abaixo ou muito próximo de 5%, como recomendado pelas normas internacionais. A exceção deste caso foi a condição T14, que mesmo apresentando uma baixa diluição (5,7%) apresentou um teor de Fe superior à 10% (11,3% de Fe) devido ao elevado teor de Fe já presente na composição da liga C276. Além destas, outras quatro condições obtiveram níveis de diluição entre 5 e 10%, podendo ser enquadradas na categoria Fe10, no entanto, novamente duas destas apresentaram teores de Fe acima do máximo que é 10% (T8 – 13,5% Fe; T17 – 15,2% Fe). Os teores de Fe encontrados nas amostras T10 e T15 foram de 8,0 e 9,6%, respectivamente. Estes resultados indicam que é possível depositar revestimentos de ligas à base de Ni em uma única camada e alcançar níveis de diluição e teores de Fe dentro das faixas estabelecidas por norma. Isso mostra que o processo TIG com alimentação de arame frio é uma boa opção para soldagens destinadas a aplicações de revestimentos.

Tabela 6.5. Resultados de diluição obtidos por análise geométrica e análise química.

Ensaio	Diluição		
	Geometria	EDS	FRX
T1*	-	-	-
T2	13,9	20,1	17,3
T3	22,0	18,9	23,3
T4	7,7	6,0	6,2
T5	8,6	19,0	14,6
T6	8,7	15,1	6,7
T7*	-	-	-
T8	12,5	16,5	8,1
T9	7,0	8,2	4,9
T10	9,1	14,6	8,0
T11*	-	-	
T12*	-	-	
T13	10,4	9,2	10,9
T14	7,4	14,8	5,7
T15	9,4	8,7	9,5
T16	15,4	15,1	18,0
T17	14,0	9,6	9,7
T18	4,2	2,6	1,4

*Condições que não soldaram ou produzem revestimentos com defeitos superficiais.

6.3. Caracterização da microestrutura do metal de solda (Fases secundárias)

6.3.1 Liga Inconel 625

As microestruturas dos revestimentos das ligas Inconel 625 apresentaram comportamento semelhante, sendo formadas por uma matriz γ e fases secundárias precipitadas intercelular e interdendriticamente. A morfologia destes precipitados observados nas várias amostras soldadas variou consideravelmente. A princípio, quatro principais morfologias foram encontradas nos revestimentos para a liga Inconel 625.

Inicialmente são apresentados pequenos precipitados com morfologia em forma de blocos e aspecto cúbico (Figura 6.22). Estes precipitados foram encontrados tanto aprisionados próximo aos centros das dendritas quanto nas regiões interdendríticas, mas

em alguns casos eles podem ocorrer também próximo aos contornos de grão de solidificação. A análise química por EDS (Figura 6.23) indicou que tais precipitados são ricos em Ni, Cr, Mo, e principalmente Nb. Os elementos Ni, Cr e Mo são os constituintes principais da liga e podem aparecer em teores relativamente altos devido à interação de elétrons do feixe com a matriz, mesmo quando o ponto de análise esteja sobre o precipitado.

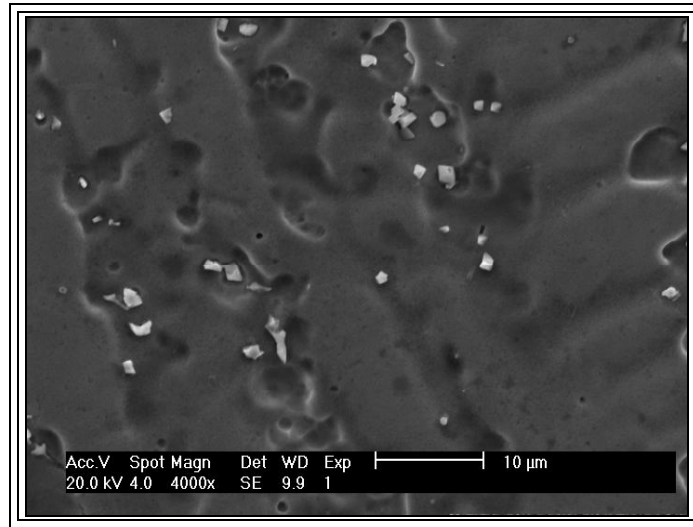


Figura 6.22. Precipitados cúbicos em revestimento da liga Inconel 625. Amostra T10.

O teor de Nb da liga é de aproximadamente 4%, entretanto, o resultado do EDS indicou que os precipitados são ricos em Nb, com 23,3% deste elemento em sua composição. Também foi observada a presença de Ti (0,95%), o qual é um elemento conhecido por ser um forte formador de carbonetos e nitretos. Outra observação importante foi a presença considerável de C (1,3%), que embora seja um elemento leve e sua quantificação por análise de EDS não seja correta, o fato do espectro apresentar um pico deste elemento pode ser um indicativo de que o precipitado seja um carboneto rico em Nb.

Embora o teor de C destas ligas seja controlado durante a sua produção para conservá-los em níveis significativamente baixos, o percentual deste elemento na liga diluída pode ser elevado consideravelmente devido à mistura com o substrato, o qual apresenta aproximadamente 0,2% C.

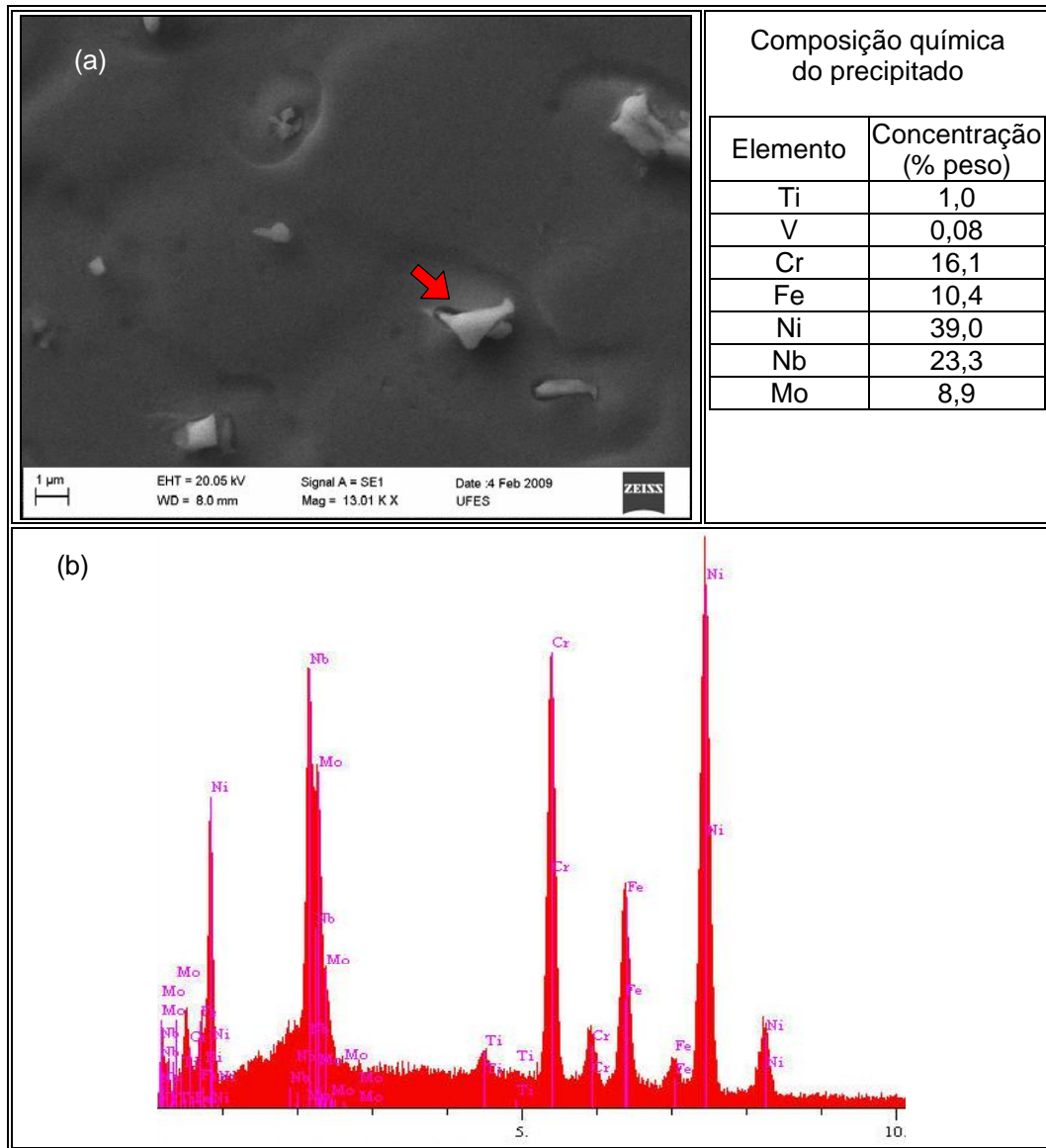


Figura 6.23. (a) Imagem de MEV de um precipitado com poligonal na amostra T4. (b) Análise química por EDS do respectivo precipitado.

A presença de carbonetos MC na liga 625 não é uma surpresa, visto que inúmeros trabalhos têm reportado a presença destes microconstituintes (DUPONT *et al.*, 2003; CIESLAK *et al.*, 1988). No entanto, a morfologia cúbica destes precipitados é que difere do normalmente encontrado na literatura. DUPONT (1998c) em um trabalho avaliando dados de solubilidade com o método PHACOMP (*Phase Computation*) para estimar a temperatura de solidificação de fases secundárias em metais de solda de ligas de Ni depositados sobre aço carbono verificou a formação de carbonetos MC do tipo NbC, contudo, a morfologia desta fase secundária foi somente eutética, não sendo informada a presença de carbonetos com morfologia cúbica.

CIESLAK et al (1988) também estudaram a solidificação da liga 625 e identificaram a presença de carbonetos MC com morfologia eutética. Outra morfologia comumente reportada na literatura para carbonetos MC é denominada de escrita chinesa (*Chinese-script*). No presente trabalho, de uma forma geral, carbonetos MC observados apresentaram morfologia cúbica ou em forma de grandes blocos, não sendo observada a formação de carbonetos eutéticos ou com morfologia escrita chinesa.

Também foram observados precipitados com aspecto agulhado e morfologia cruciforme. Como podem ser observados na Figura 6.24a, alguns destes precipitados parecem ser formados por um precipitado central com as estruturas agulhadas crescendo a partir do núcleo com uma orientação bem definida (ver detalhe na Figura 6.24b).

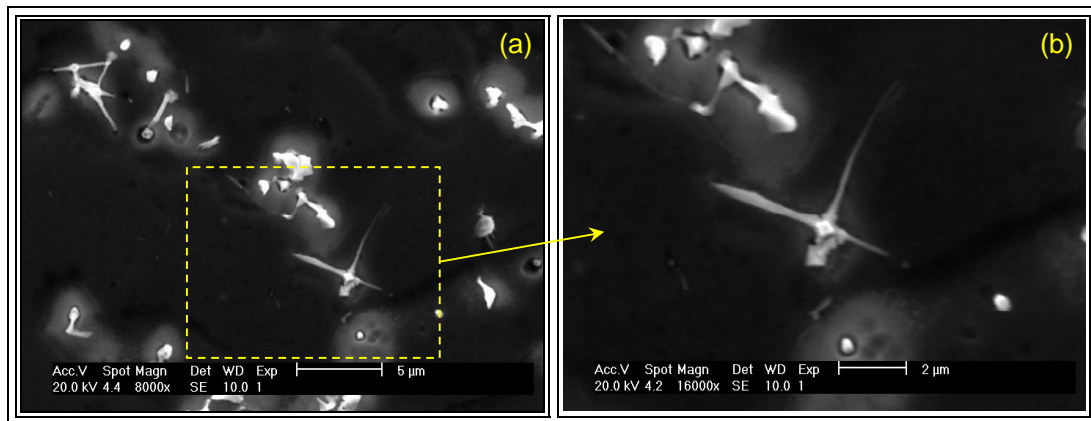


Figura 6.24. Precipitados com morfologia agulhada observados na amostra T4.

Um destes precipitados agulhados (precipitado em forma de V) foi encontrado associado a uma estrutura com morfologia eutética na amostra T10. Através de mapeamento químico foi possível observar que este microconstituente não tem relação direta com a estrutura eutética (Figura 6.25). Os resultados para os elementos Ni, Cr e Fe indicam um empobrecimento destes elementos no interior do precipitado. Os resultados para o Mo indicaram um enriquecimento tanto no precipitado agulhado quanto no eutético. Contudo, as atenções foram concentradas somente para o precipitado agulhado, ficando o eutético para ser comentado posteriormente.

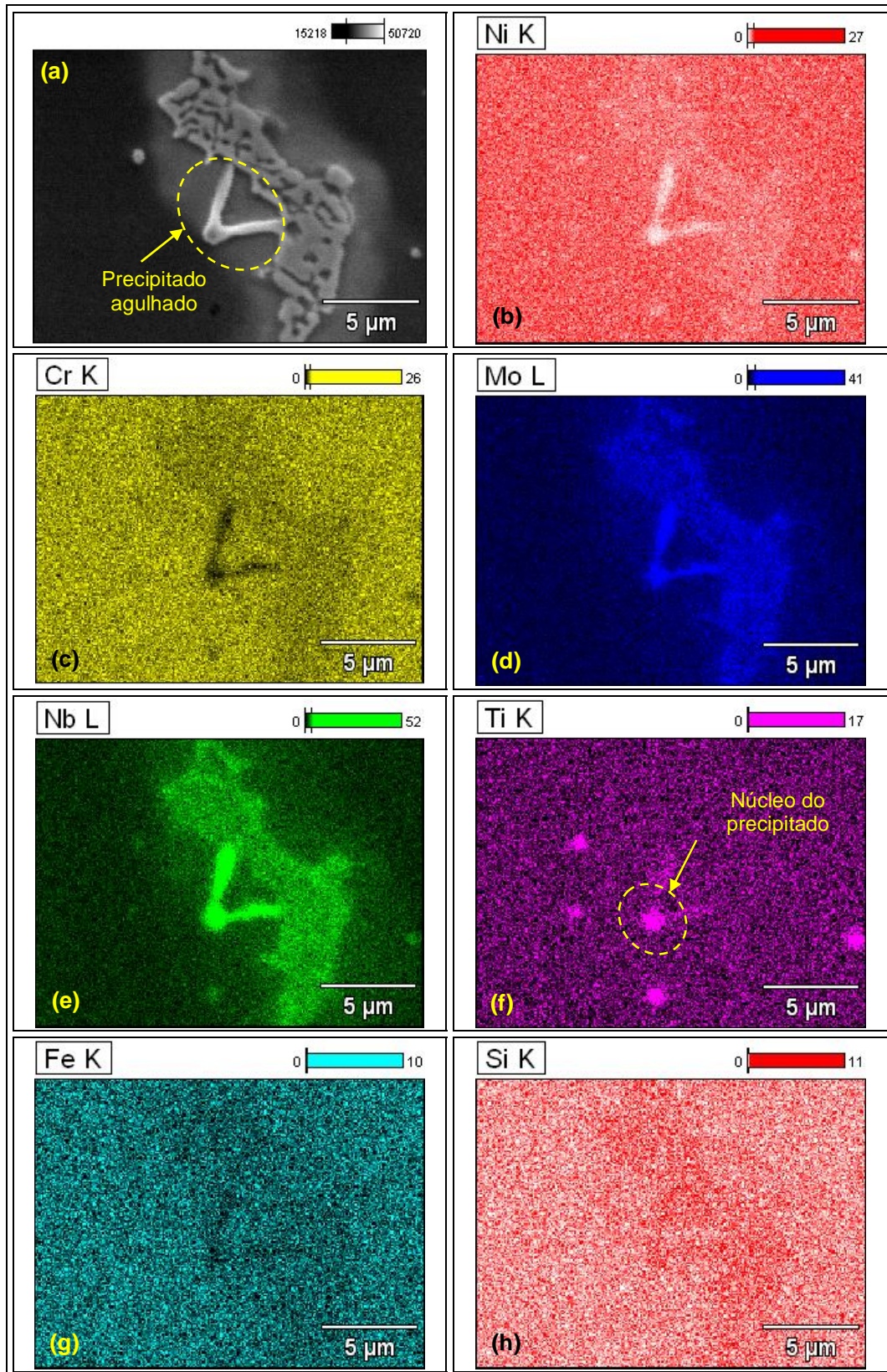


Figura 6.25. Mapeamento químico sobre dois precipitados, sendo um cruciforme e outro com morfologia eutética. Amostra T10.

Como pode ser observado na Figura 6.25, o resultado para o Nb mostra um enriquecimento significativo deste elemento sobre o precipitado agulhado. Tal comportamento é um indicativo de que as agulhas são constituídas por carbonetos primários MC do tipo NbC. Também foi observada a presença significativa de Ti concentrado somente no vértice do precipitado agulhado, o qual corrobora com as suspeitas de que tal precipitado é na verdade constituído por um precipitado central cujas agulhas crescem a partir da sua superfície. Destaca-se ainda a presença de outros pequenos precipitados ricos em Ti e Nb na vizinhança da estrutura eutética.

A varredura ao longo do precipitado indicou um alto teor de Nb ao longo de praticamente todo o precipitado, como mostra a Figura 6.26. Para o Ti foi observado um enriquecimento no vértice do precipitado e em seguida uma queda para valores da ordem de 5%, caindo este valor para zero ao entrar no precipitado eutético.

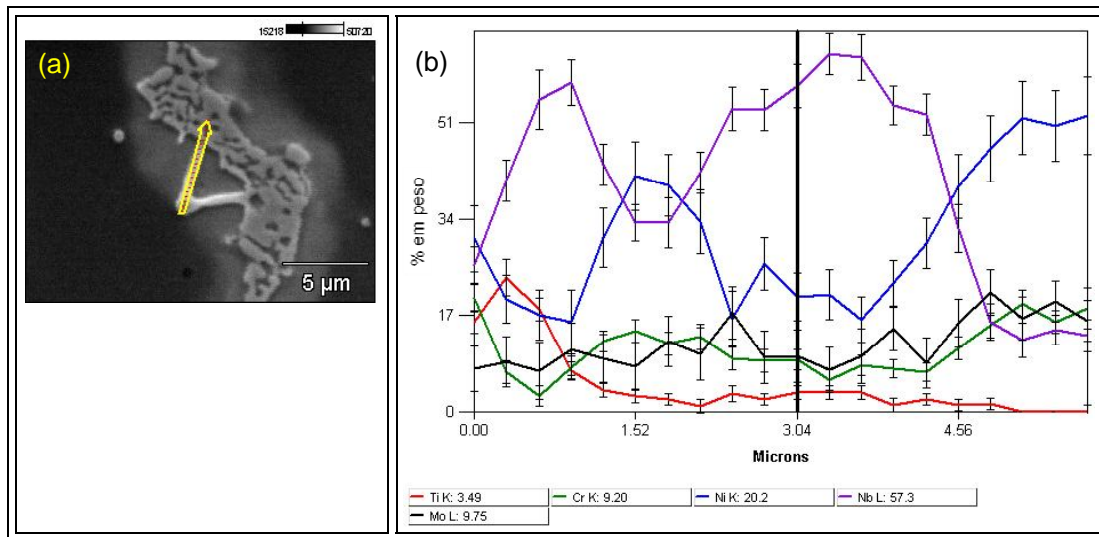


Figura 6.26. Varredura de composição química ao longo do precipitado agulhado. (a) Imagem de MEV indicando a região de análise. (b) Perfil de composição química.

Por microscopia eletrônica de transmissão foram encontrados precipitados com estrutura facetada e morfologia que se assemelha as estruturas com morfologia cúbica observadas na análise de MEV. A Figura 6.27a apresenta a imagem em campo claro de um precipitado com estrutura facetada encontrado na amostra T16. Nesta imagem é possível observar uma leve diferença de tonalidade entre a região central e a borda do precipitado, a qual pode ser causada por mudança no contraste devido ao fenômeno da difração de elétrons, indicando uma possível presença de um precipitado no interior do outro. Tais precipitados foram identificados inequivocamente por difração de elétrons de área selecionada (SAD) como sendo carbonetos MC (NbTiC) (Figura 6.27b).

Sua correspondente análise química obtida por EDS revelou um resultado interessante. De fato, a região clara observada no interior do precipitado corresponde a uma nova fase. No entanto, diferentemente do que se acreditava, o precipitado no interior não apresentou elevados teores de Ti como fora observado nas análises de MEV, mas sim a presença de Mg e O. Através da Figura 6.28 é possível observar na porção central da partícula uma intensa concentração de O e Mg e o empobrecimento dos demais elementos. O restante do precipitado apresentou-se rico em elementos como C, N, Ti e Nb, enquanto o Ni, Cr, Fe e Mo foram observados somente na matriz. Esta porção central foi então caracterizada como óxido de magnésio MgO, com estrutura cristalina cúbica, grupo espacial Fm-3m e parâmetro de rede $a = 0,421$ nm.

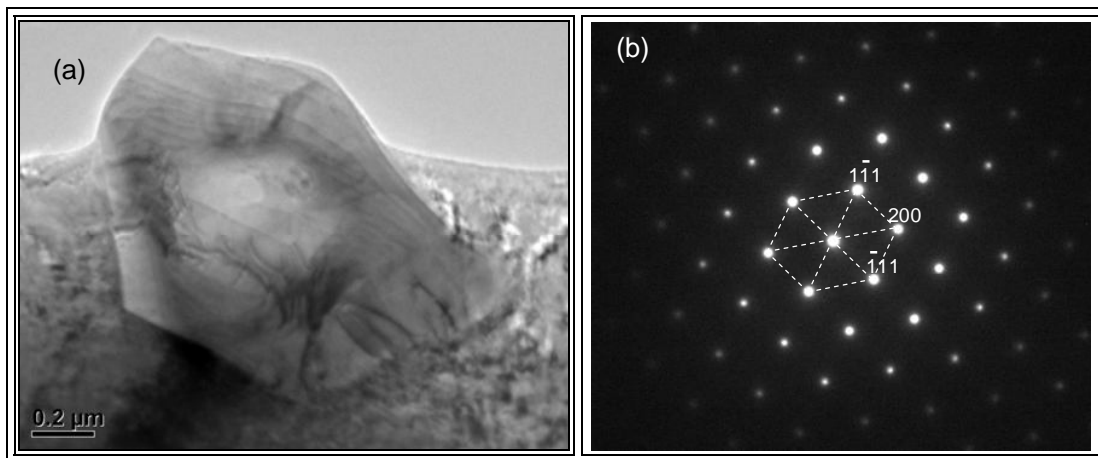


Figura 6.27. Carboneto NbTiC precipitado na liga Inconel 625. (a) Imagem em campo claro. (b) Padrão de difração de elétrons de área selecionada (Eixo de zona $[0\ 1\ 1]$). Amostra T16.

Destaca-se ainda que o mapa de composição dos elementos N e Ti, indicaram que os mesmos apresentaram uma maior concentração ao redor do MgO, enquanto o C apresentava-se distribuído uniformemente sobre o precipitado, e o Nb apresentou uma tendência a se localizar na borda do precipitado. Assim, para este primeiro caso, tem-se um precipitado constituído, a princípio, por duas fases, sendo um núcleo de óxido de magnésio revestido por uma casca constituída a princípio por um carbonitreto de Ti e Nb. No entanto, indícios apontam ainda para a possibilidade de uma evolução de um nitreto (TiNb)N para um carboneto do tipo (NbTi)C.

Para verificar a evolução do possível carbonitreto de titânio em carboneto de Nb, foi avaliado o gradiente de composição química desde o centro do precipitado até a sua borda, como mostrado na Figura 6.29. O ponto zero indica a região central do precipitado, assim, verifica-se inicialmente um elevado teor de Mg, o qual cai após cerca de 300 nm, constituindo o óxido. Observa-se também um crescente aumento da concentração de Ti, o

qual alcança teores da ordem de 70%, seguindo posteriormente em queda até praticamente zero ao iniciar a matriz.

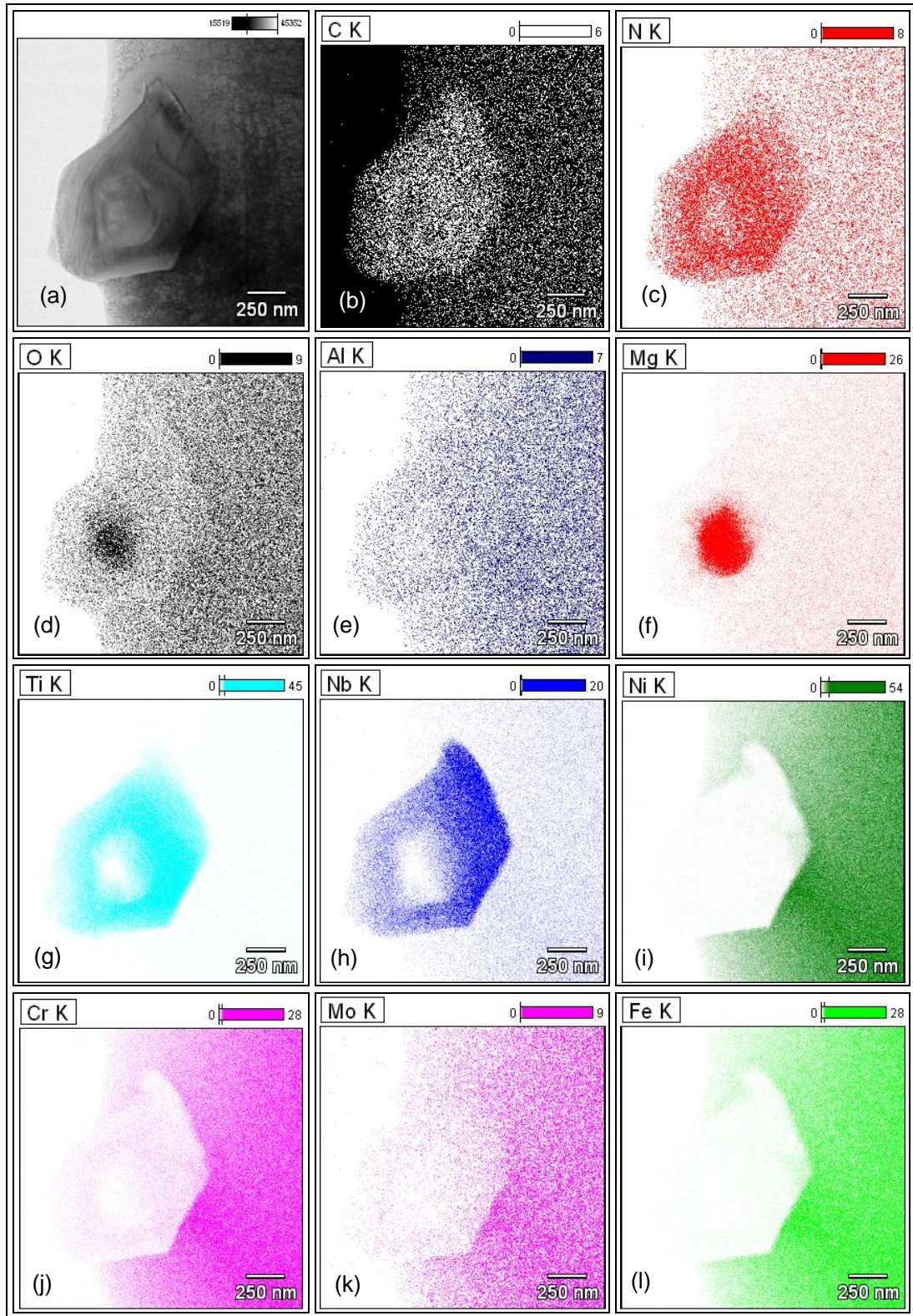


Figura 6.28. Mapeamento químico do precipitado obtido por MET. Amostra T16 (% peso).

O Nb apresenta comportamento diferente do Ti, apresentando uma concentração quase nula no interior do óxido, posteriormente crescendo lentamente até sofrer um aumento mais significativo ao final do precipitado. Observa-se ainda um aumento no teor de Cr ao longo do óxido, o qual se torna praticamente constante ao longo de todo o precipitado e continuando matriz adentro. Estes resultados demonstram claramente que o Ti permanece concentrado na porção mais interna do precipitado, ao redor do óxido de magnésio, enquanto o Nb tende a se localizar na borda, enriquecendo ao redor do Ti.

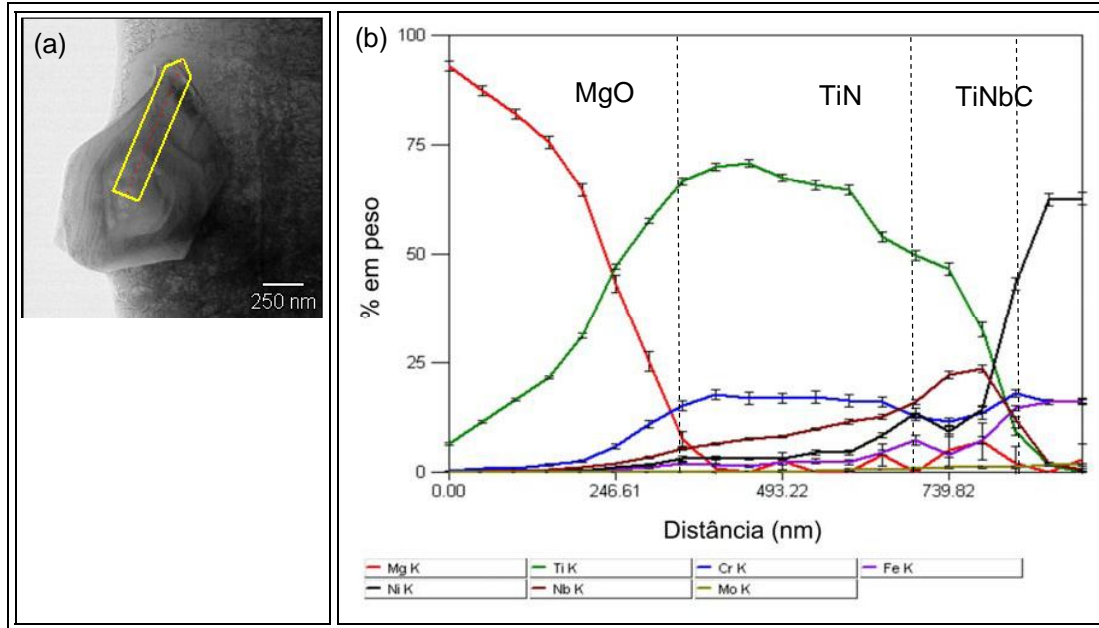


Figura 6.29. (a) Imagem de MET indicando a posição da varredura. (b) Perfil de composição química ao longo do precipitado.

Um segundo precipitado encontrado na análise da liga 625 é apresentado na Figura 6.30a. Nesta imagem em campo claro não é possível observar qualquer alteração no contraste que revelasse a presença de duas ou mais fases no mesmo precipitado, como fora observado no caso anterior. A imagem de campo escuro é apresentada na Figura 6.30b utilizando o feixe referente ao plano difratado (20-2). O padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAD) do precipitado é apresentado na Figura 6.30c.

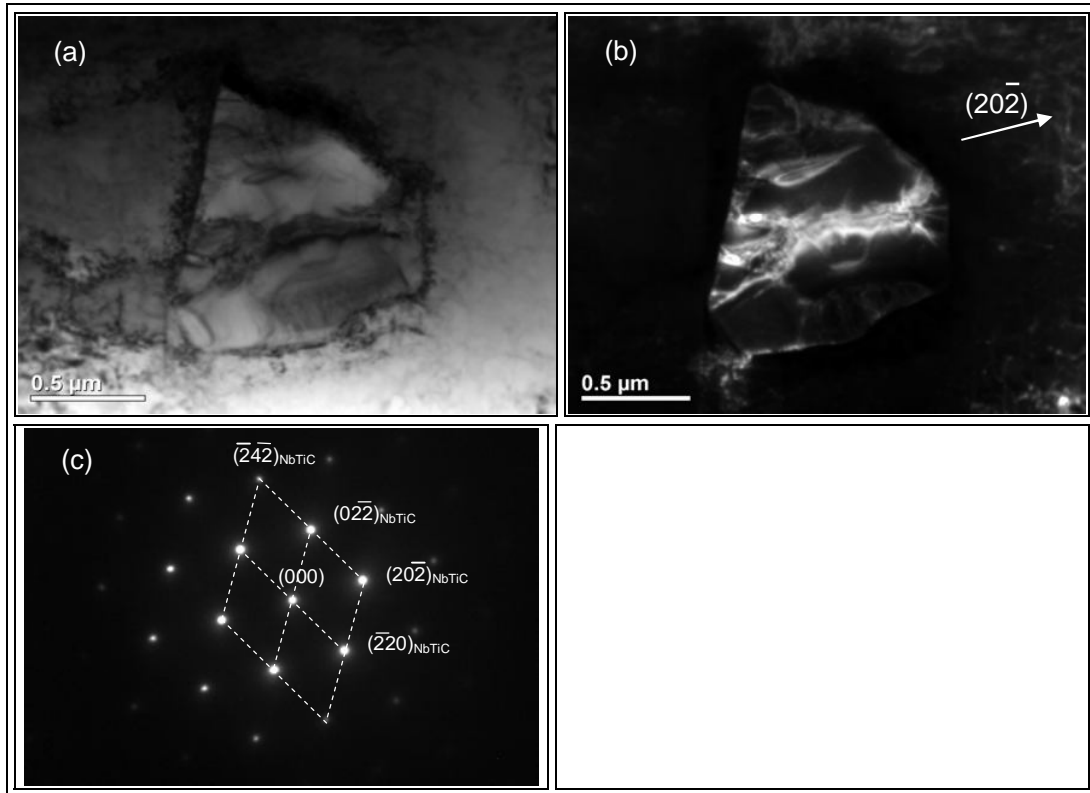


Figura 6.30. (a) Imagem do carbonitreto de Ti Nb em campo claro. (b) Imagem do precipitado em campo escuro na direção (20-2). (c) Padrão de difração de elétrons do precipitado indexado como NbC no eixo de zona [111].

A análise de composição química deste segundo precipitado não indicou a presença de qualquer óxido no núcleo do mesmo, diferente do que ocorreu para o primeiro precipitado apresentado. Contudo, uma importante informação foi obtida através da análise desta segunda partícula. Através do mapeamento químico foi possível verificar que o precipitado apresenta empobrecimento dos elementos Ni, Cr, Mo e Fe (Figura 6.31), enquanto C, N, Nb e Ti se encontram concentrados sobre a partícula. No entanto, a informação mais importante desta análise química está relacionada à evolução química do precipitado. Como pode ser observado nos mapas dos elementos Ti e Nb, houve uma clara separação entre estes elementos no interior do precipitado, sendo o Ti concentrado ao centro formando um núcleo e o Nb distribuído ao redor deste núcleo rico em Ti, formando um invólucro. O nitrogênio apresentou comportamento semelhante ao do titânio, concentrando-se ao centro do precipitado.

Um dado importante que até então não havia sido comentado é justamente a presença do titânio nas partículas de precipitados. Inúmeros trabalhos sobre a microestrutura de ligas 625 têm sido reportados na literatura, contudo, poucos trabalhos tem mencionado a ocorrência de carbonetos ou carbonitreto contendo Ti, e em geral os carbonetos

encontrados são caracterizados como NbC, isso tanto para materiais em condições de tratamento térmico e envelhecimento (EVANS *et al.*, 2008; SHANKAR *et al.*, 2001; MATHEW *et al.*, 2004; RODRIGUES *et al.*, 2003; MATHEW *et al.*, 2008) quanto na condição como soldado (DUPONT *et al.*, 1998a; DUPONT *et al.*, 1998b; CIESLAK *et al.*, 1988; CIESLAK, 1991).

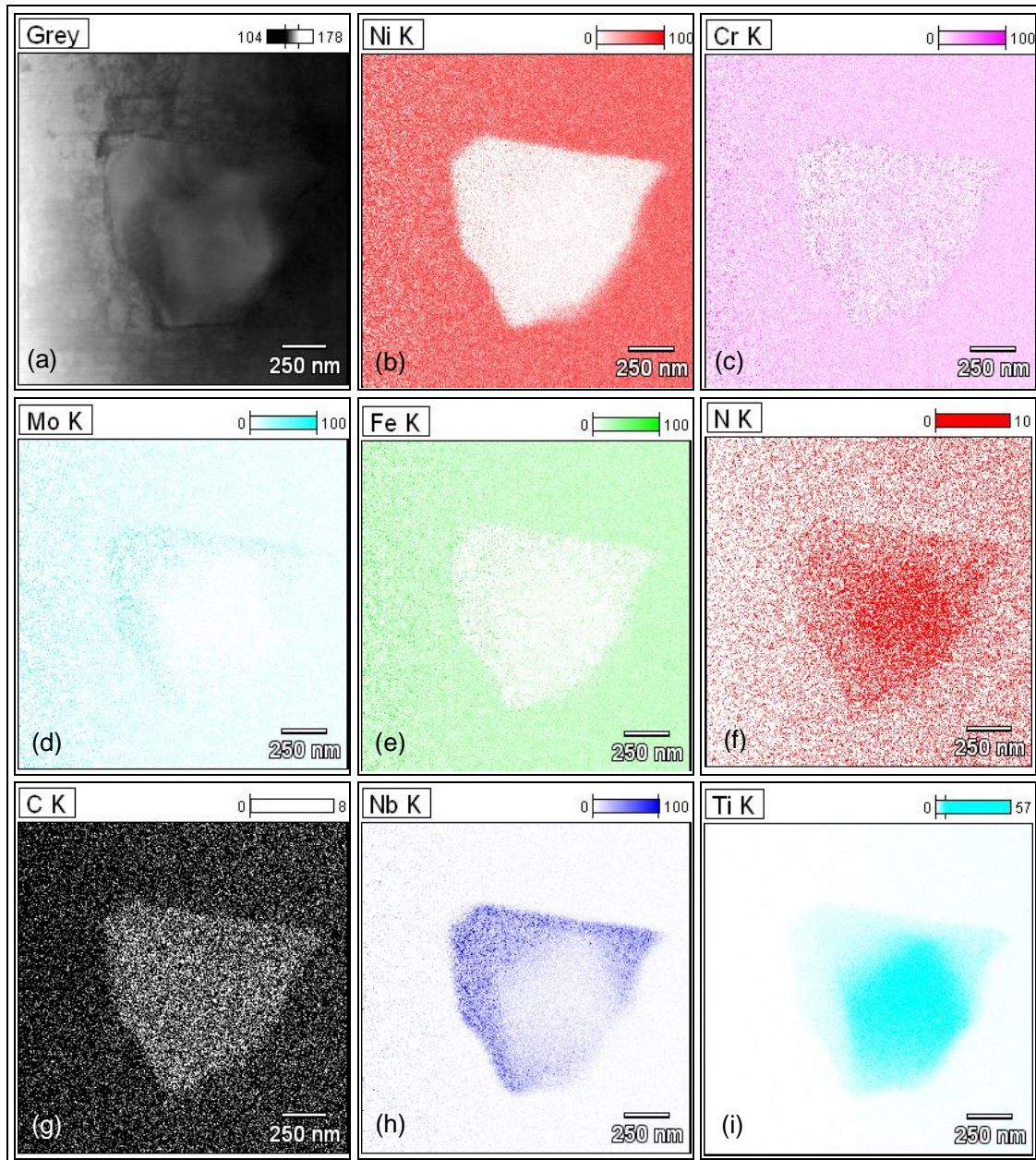


Figura 6.31. (a) Imagem de campo claro obtida por STEM. Mapeamento químico via EDS mostrando a evolução de TiN para NbC. (b) Níquel; (c) Cromo; (d) Molibdênio; (e) Ferro; (f) Nitrogênio; (g) Carbono; (h) Nióbio; (i) Titânio.

Um dos poucos trabalhos encontrados que comenta a presença de Ti nos precipitados presentes em soldas de ligas 625 é o de MAGUIRE & MICHAEL (1994). Os autores destacam o comportamento anômalo deste elemento durante a segregação para a região interdendrítica. Mesmo não existindo fases do tipo Ni_2Ti no sistema Ni-Ti, este elemento é um formador de fase Laves do tipo Fe_2Ti , porém sua presença não foi observada nos eutéticos de fase Laves rica em Nb. A análise dos carbonetos, no entanto, revelou a presença do Ti. Desta forma, os autores concluíram que Ti teve um papel muito mais importante na formação de carbonetos eutéticos do tipo (Nb,Ti)C do que na promoção da fase Laves. CORTIAL *et al.* (1994) também verificaram a presença de Ti na composição de carbonetos MC, contudo, nenhum comentário sobre a presença do elemento foi dado. Outros investigadores têm reportado a presença de carbonetos de Ti e Nb em ligas 718 (KNOROVSKY *et al.*, 1989; CIESLAK *et al.*, 1989a).

O perfil de composição química ao longo do precipitado é apresentado na Figura 6.32b. Os resultados comprovam a existência de um gradiente químico ao longo do precipitado. Analisando da direita (núcleo) para a esquerda (casca), tem-se uma alta concentração de Ti, estabilizada em praticamente 70% em peso no centro do precipitado. Após este patamar, o teor de Ti passa a cair continuamente até que na interface matriz precipitado seu teor cai a praticamente zero. O Nb por sua vez, apresenta-se estável e em baixa concentração (entre 8 e 10%) no centro do precipitado, onde o Ti apresenta-se estável e em alta concentração. A partir do ponto em que o teor de Ti começa a cair o teor de Nb passa a crescer, indicando haver uma substituição gradual do Ti por Nb na região denominada de casca, alcançando na interface matriz/precipitado concentrações semelhantes. O Cr é o único elemento que permanece constante desde a matriz até o precipitado, os demais elementos sofrem uma significativa redução em suas concentrações no interior do precipitado.

Na Figura 6.32c também é apresentado o perfil de composição química considerando a presença do carbono (C), enquanto que a Figura 6.32d considera a presença do nitrogênio (N). Para o C foi possível observar que o mesmo somente apresenta alta concentração na região da casca, enquanto o N somente é observado no núcleo rico em Ti. Este resultado indica fortemente que os precipitados com morfologia cúbica ricos em Ti e Nb observados nos revestimentos depositados com a liga 625 não são carbonitretos do tipo (NbTi)(CN) como se acreditava, mas sim um precipitado complexo composto por um núcleo de nitreto de Ti e Nb (TiNb)N e uma casca de carboneto de Nb e Ti (NbTi)C.

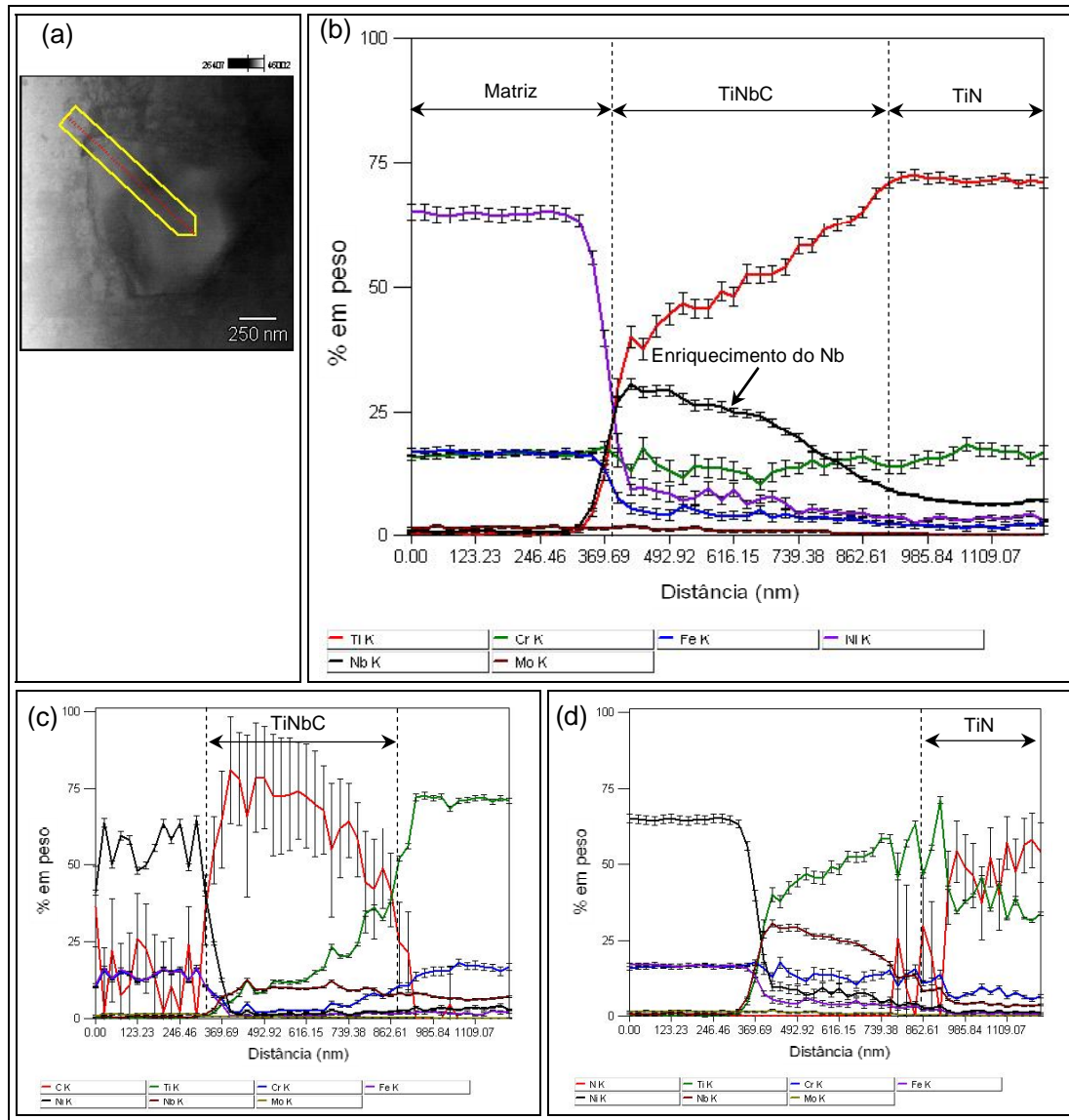


Figura 6.32. (a) Imagem de MET em campo claro. (b) Perfil de composição química ao longo do precipitado. (c) Perfil de composição química considerando a presença do carbono. (d) Perfil de composição química considerando a presença de nitrogênio.

Para tentar compreender a origem destes precipitados com aspecto cúbico e rico em Ti na microestrutura dos revestimentos, foi realizada a análise metalográfica do arame da liga 625 (Figura 6.33). Observou-se através de microscopia ótica a presença de partículas amareladas com morfologia cúbica, a qual foi caracterizada posteriormente por MEV e análise de EDS (Figura 6.34). O resultado da análise química indicou a ausência de C, presença de significativa quantidade de N (14%), e um alto teor de Ti (58%). Os precipitados apresentaram ainda 14% de Nb, 8% de Ni e 5% de Cr. Com base na análise química pode-se caracterizar os precipitados como sendo nitretos de titânio e nióbio do tipo (TiNb)N. Tal informação é extremamente importante, pois auxilia na compreensão do mecanismo de

precipitação de fases secundárias durante a solidificação da liga 625. Uma vez que o nitreto de titânio possui ponto de fusão de 2.927°C (LENGAUER, 2000) e, portanto, mais que duas vezes a temperatura *liquidus* da liga 625, é provável que estes precipitados sejam transferidos no estado sólido para o metal líquido durante a fusão do arame.

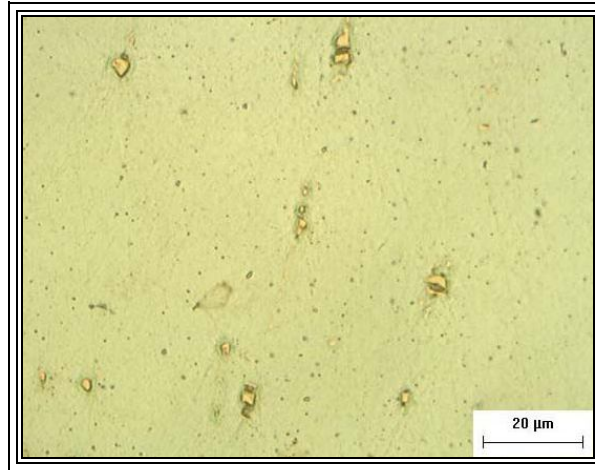


Figura 6.33. Micrografia do metal de adição (arame) sem ataque indicando a presença de precipitados de TiNbN.

RAMIREZ & LIPPOLD (2004a) têm reportado resultado semelhante para a liga de níquel FM-52, verificando a presença de grandes precipitados de (TiCr)(CN) no metal de solda. Observaram também a presença de grandes precipitados de TiN no metal de adição. Os autores concluíram que os grandes blocos de (TiCr)(CN) observados no metal de solda correspondem à evolução dos TiN transferidos a partir da fusão do arame.

HONG *et al.* (2002) estudaram o efeito da adição de nióbio e titânio sobre a precipitação de carbonetos e carbonitreto em aços ARBL. Os autores encontraram que para ligas em que foi adicionado somente nióbio, os carbonetos NbC e carbonitreto Nb(CN) foram completamente dissolvidos após tratamento térmico em 1250°C. No entanto, para os aços cujo titânio foi adicionado juntamente com o nióbio, os precipitados não foram completamente dissolvidos durante o processo de reaquecimento, verificando-se ainda a presença de carbonitreto (TiNb)(CN) ricos em Ti, os quais se formam durante o processo de solidificação em temperaturas extremamente elevadas.

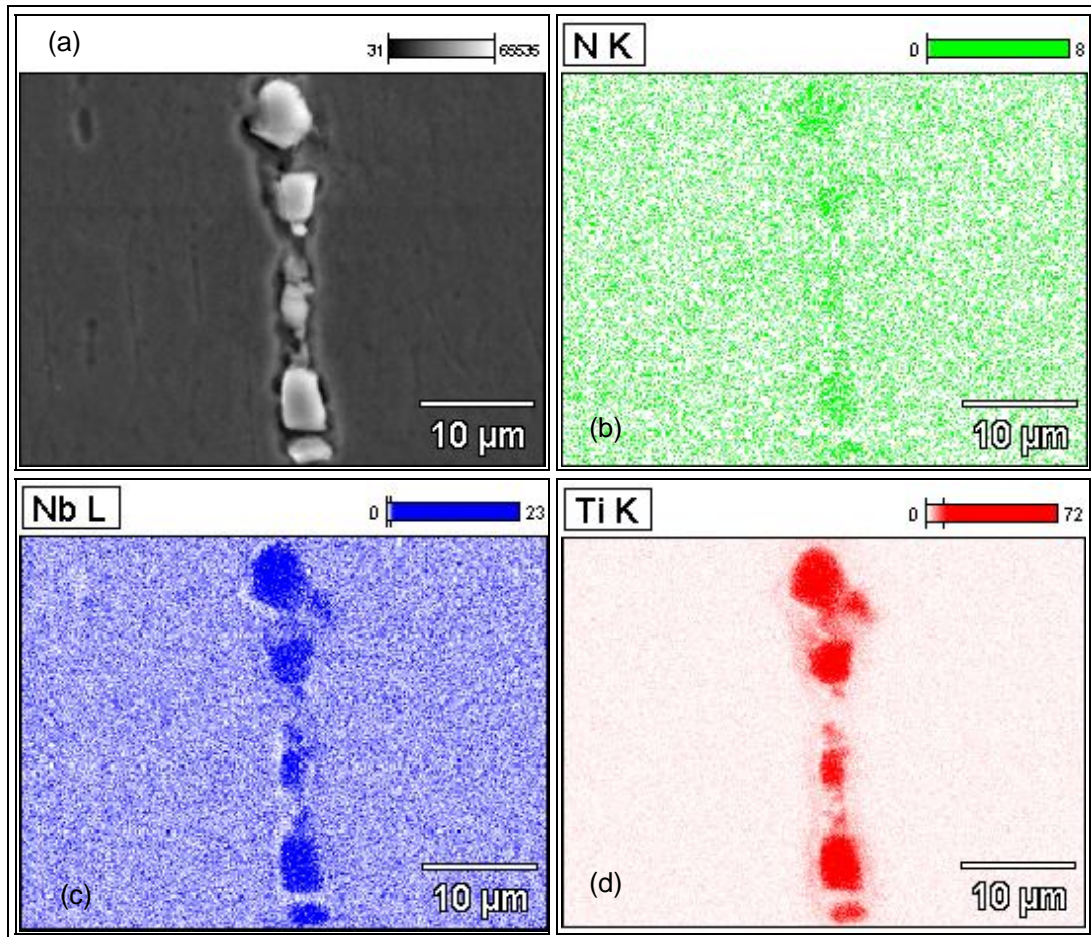


Figura 6.34. (a) Imagem de MEV. Mapeamento químico dos nitretos de titânio e nióbio presentes no metal de adição (arame) da liga 625. (b) Nitrogênio; (c) Nióbio; (d) Titânio.

No presente trabalho, é provável que os (TiNb)N presentes no metal de adição tenham sido transferidos através da fusão do arame para a poça de fusão e resistidos as altas temperaturas e condições termodinâmicas durante a solidificação. A possibilidade de nucleação de nitretos diretamente do metal líquido também é uma hipótese possível e não deve ser desconsiderada. Contudo, os resultados apresentados reforçam as possibilidades da ocorrência do primeiro mecanismo ser mais favorável. Independente disto, é fato que estes nitretos estão atuando como agentes nucleantes para que parte do Nb presente no metal líquido solidifique na forma de carboneto (NbTi)C. A composição química heterogênea em termos de N e C ao longo dos precipitados observados por MET indicam claramente a existência do núcleo constituído de (TiNb)N, a partir do qual houve a formação do carboneto (NbTi)C. Muito embora também seja observado que há substituição gradual do Ti por Nb, produzindo um gradiente de composição suave entre estes elementos. Verificou-se ainda que em alguns casos, o (TiNb)N inicialmente presente na liga, tem nucleado sobre partículas de óxido, o que justifica a presença de óxido de Mg em uma das análises.

A cristalografia dos precipitados não apresentou qualquer alteração, indicando não haver mudança na estrutura cristalina em função da mudança de composição. De fato, uma mudança na cristalografia do precipitado é pouco provável, uma vez que ambos os precipitados apresentam a mesma estrutura cristalina, do tipo cúbica NaCl, e seus parâmetros de rede são muito parecidos: TiC – $a = 0.4327$ nm; TiN – $a = 0.4235$ nm; Ti(CN) – $a = 0.4297$ nm; NbC – $a = 0.4449$ nm; (NbTi)C – $a = 0.4427$ nm (GUILLEMANY *et al.*, 1992; GOLDSCHMIDT, 1949; MORRA *et al.*, 1992). Isto demonstra que o nióbio e o titânio podem se substituir mutuamente na rede cristalina sem causar alterações significativas nos parâmetros de rede (CHARLEUX *et al.*, 2001).

Com base nos resultados apresentados de análise química e nas informações da literatura, é possível estabelecer que tais precipitados não sejam carbonitreto ricos em Ti e Nb como reportado por MAGUIRE & MICHAEL (1994) e CORTIAL *et al.* (1994), mas sim um processo de nucleação e crescimento mais complexo devido a presença de uma fase pré-existente. A teoria proposta para explicar este evento é de que os (TiNb)N oriundos do metal de adição são apenas parcialmente dissolvidos durante a fusão do arame, permanecendo no estado sólido durante a solidificação.

Estes nitretos são parcialmente expelidos pelo sólido para o líquido interdendrítico concomitantemente com a segregação de elementos como Nb e Mo durante a solidificação (Figura 6.35a). Então, a presença de nitretos de titânio no metal líquido pode atuar como agente nucleante, desde que as partículas apresentem tamanho suficiente para vencer as condições termodinâmicas em termos de raio crítico, fazendo com que as superfícies livres do nitreto se tornem favoráveis para a incorporação de átomos para dar continuidade ao processo de crescimento. Visto que o Nb e o Ti apresentam forte tendência à formação de carbonetos e nitretos, as estruturas cristalinas de seus carbonetos e nitretos são cúbicas e os parâmetros de rede são semelhantes, apresentando pouca variação, é possível que tais afinidades permitam que o Nb seja incorporado à superfície do nitreto de Ti. Com o enriquecimento do líquido à frente da interface sólido/líquido e da região interdendrítica por Nb, o qual apresenta um teor significativamente maior na composição da liga em comparação ao Ti e uma alta capacidade para segregar para o líquido, torna a região do líquido ao redor do (TiNb)N extremamente favorável para a incorporação de átomos de Nb sobre a superfície do (TiNb)N, fazendo com que a partícula cresça substituindo gradualmente o Ti por Nb. Existe ainda a substituição do N por C, como mostrado pela análise de EDS (Figura 6.32) fazendo com que sobre o nitreto formada inicialmente uma casca de carbonitreto (NbTi)CN e com a substituição gradual do Ti por Nb e do N por C, podendo o crescimento prosseguir com a formação somente de carboneto (NbTi)C (Figura 6.35b), ou até forma carbonetos NbC (Figura 6.35c).

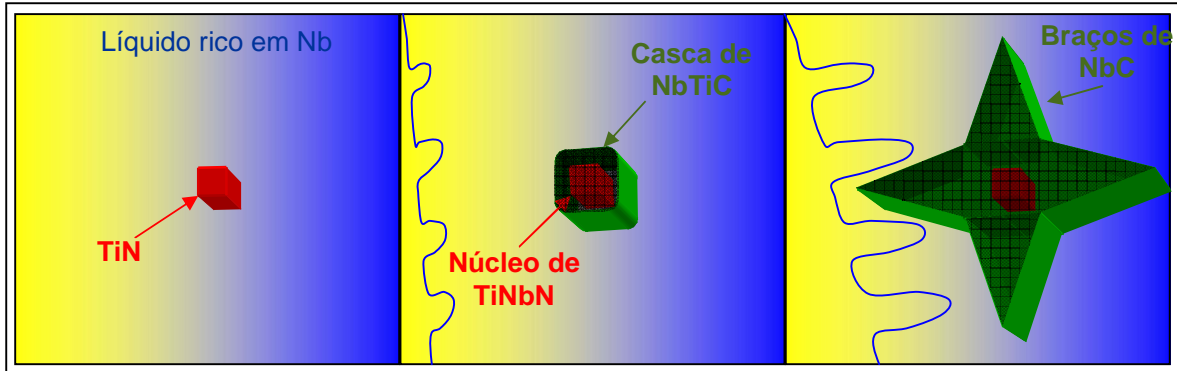


Figura 6.35. Modelo de crescimento do carboneto de nióbio e titânio ($NbTiC$) sobre o núcleo de nitreto de titânio ($TiNbN$).

Este processo complexo de formação de carbonetos ($NbTi$)C sobre a superfície dos nitretos ($TiNb$)N é o que explica a presença dos precipitados em forma de bloco ou com morfologia cúbica. Contudo, acredita-se ainda que com a continuidade do processo de solidificação, ou devido aos múltiplos reaquecimentos pelos ciclos térmicos de soldagem, o ($TiNb$)N torna-se totalmente envolvido por uma casca de ($NbTi$)C, sobre a qual crescem, segundo orientações preferenciais, braços de carbonetos NbC (Figura 6.35c) que dão origem aos precipitados com morfologia cruciforme, apresentados na Figura 6.24 e na Figura 6.25. Além disso, a presença dos nitretos ($TiNb$)N atuando como precursores para o crescimento destes precipitados com morfologia cruciforme ou em bloco pode ser a causa para a ausência de carbonetos de nióbio (NbC) com morfologia acicular ou escrita chinesa (*chinese-script*) tão observados em ligas 625 e 718.

Tal teoria é suportada pelo trabalho de HUANG *et al.* (1997) os quais estudaram o efeito de pequenas adições de nitrogênio sobre as características dos carbonetos formados em ligas à base de Ni durante a solidificação unidirecional. Os autores verificaram que TiN foram formados em temperaturas extremamente elevadas e que estes nitretos serviram como núcleos para a formação de carbonetos de titânio TiC . Eles também observaram que com o aumento da concentração de N de 0,0024% para 0,0050% a morfologia dos carbonetos mudou progressivamente de acicular e escrita chinesa para blocos.

Outros trabalhos sobre aços ARBL com adição de nióbio e titânio têm confirmado o processo de nucleação heterogênea de carbonetos NbC ou ($NbTi$)C sobre nitretos TiN ou carbonitretos ($NbTi$)(CN) ricos em Ti e não dissolvidos em alta temperatura (YUAN & LIANG, 2009; HONG *et al.*, 2003; POTHS *et al.*, 2001). HONG *et al.* (2002) observaram através de microscopia de alta resolução (HRTEM) que os carbonetos ($NbTi$)C precipitam coerentemente sobre os carbonitretos ($NbTi$)(CN) pré-existentes, com relação de orientação cubo-cubo, e distorção da rede cristalina de 2%.

Por fim, destaca-se que a presença de nitretos (TiNb)N no metal de adição atuando como nucleadores para a formação de carbonetos ricos em Nb tem efeito benéfico sobre as características microestruturais do metal de solda. Ao favorecerem a formação destes carbonetos, eles auxiliam no consumo do excesso de Nb segregado para o líquido interdendrítico, minimizando a formação de fases com baixo ponto de fusão como a fase Laves, a qual está diretamente associada à formação de trincas à quente.

Uma terceira morfologia de precipitados bastante observada nas amostras soldadas com a liga 625, especialmente para a amostra T4 foi uma estrutura alongada na forma de bastonetes ou em alguns casos apresentando morfologia eutética. A Figura 6.36a apresenta alguns destes precipitados na região interdendrítica da matriz γ .

A análise química de EDS destas partículas revelou um alto teor de Nb, com cerca de 27% em peso, além de Fe (8,3%), Cr (13,5%), Ni (31,2%) e Mo (19,5%) (Figura 6.36b). Considerando que a liga apresenta somente 3,5 a 4,0% de Nb, tem-se no precipitado um teor de Nb quase 7 vezes maior do que a matriz. Diferentemente do observado para os carbonetos/nitretos (NbTi)C/(TiNb)N, não foram detectados as presenças de C, N e Ti em quantidade significativa. Além disso, houve a presença de um pico de Si.

Em alguns casos observou-se a formação tanto de precipitados em forma de blocos quanto na forma de bastonetes num mesmo volume interdendrítico. Através de mapeamento químico foi possível verificar um destes casos nos quais são observados bastonetes e um precipitado na forma de bloco, como mostrado na Figura 6.37. É possível observar um leve empobrecimento de Ni, Cr e Fe para o precipitado em forma de bloco enquanto que nos precipitados em forma de bastonetes esta mudança de composição química não foi observada. No entanto, ambos os precipitados apresentaram um enriquecimento de Nb e Mo. Quanto ao Ti, observou-se a presença deste elemento concentrado especialmente sobre a região correspondente ao precipitado em forma de bloco, o qual corresponde a conjunto nitreto de Ti – carboneto de Nb já apresentado.

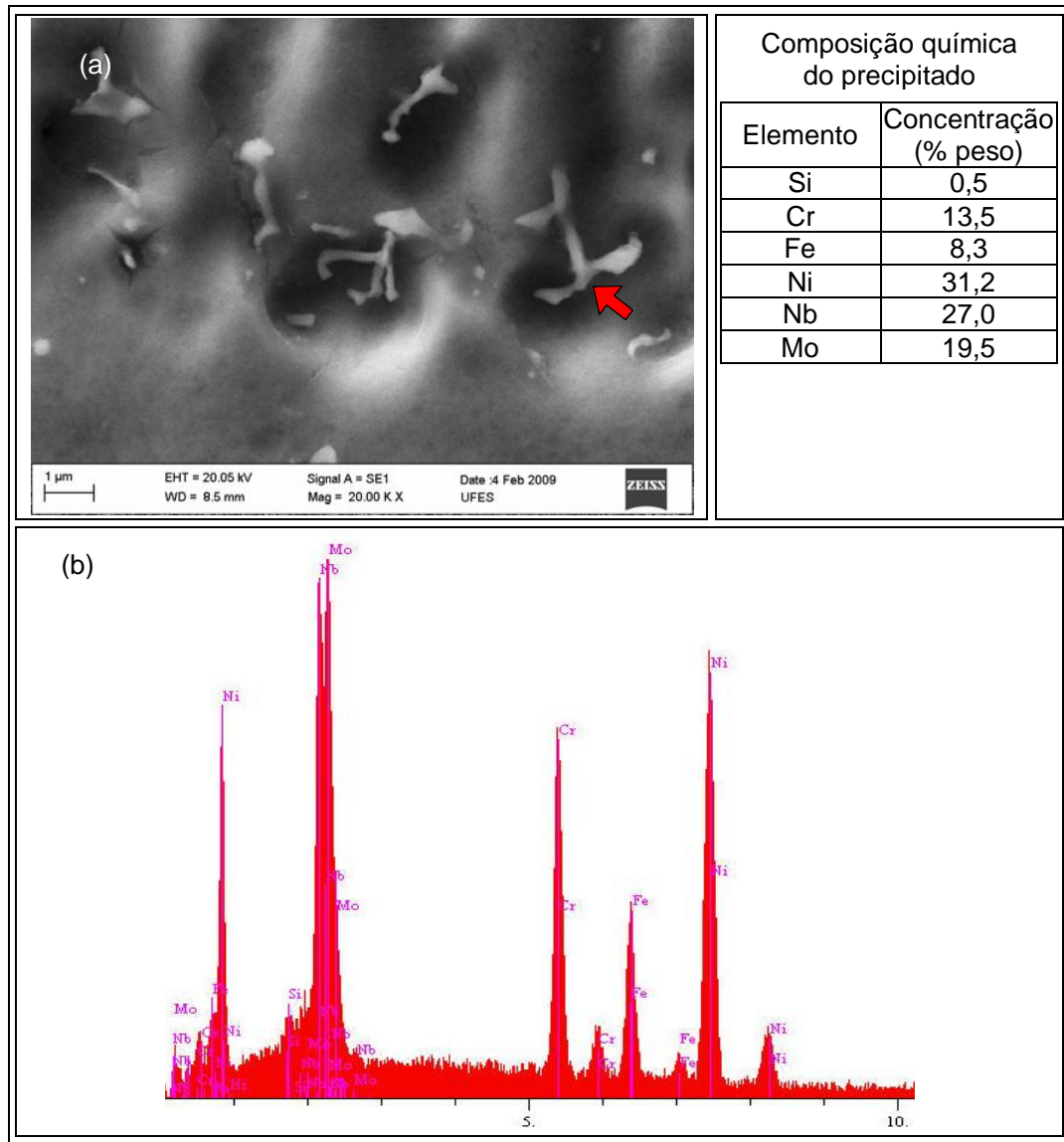


Figura 6.36. (a) Precipitado alongado presente na região interdendrítica. Amostra T4. (b) Análise química por EDS do precipitado indicado na Figura 6.36a.

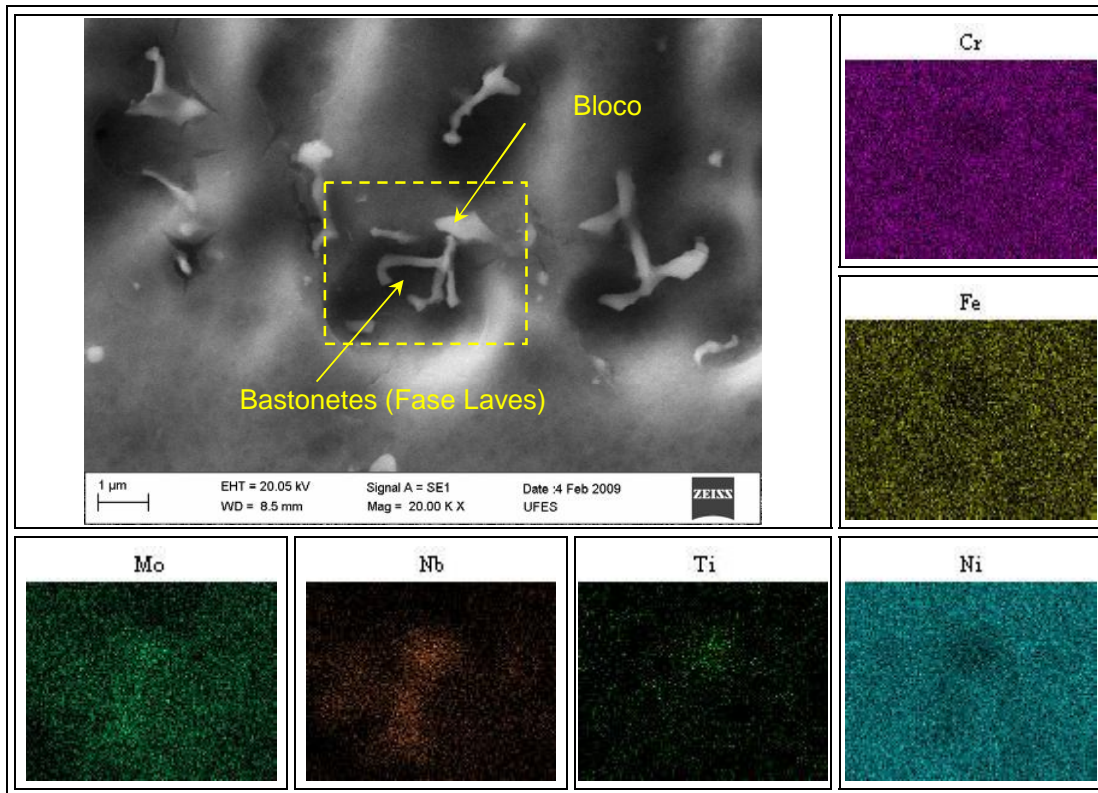


Figura 6.37. Mapeamento químico de uma região interdendrítica com dois tipos de precipitados. Amostra T4

Estas fases secundárias foram identificadas principalmente com sendo fase Laves com estrutura hexagonal ($a \approx 0,476$ nm, $c \approx 0,713$ nm), ricas em Nb, semelhante às observadas por CIESLAK (1991). DUPONT (1996) em seu trabalho estudando soldas de revestimento com liga 625 encontrou na microestrutura a presença de fase Laves, cuja composição química média foi de 18% de Fe, 30,2% de Ni, 11,6% de Cr, 16,7% de Mo e 22,1% de Nb, além de 1,1% de Si.

CIESLAK *et al.* (1988) verificaram que durante a solidificação o Si segrega fortemente e participa da formação tanto de fase Laves quanto de carbonetos do tipo M_6C , não sendo observado em carbonetos do tipo MC. De fato, não foram observados picos de Si nos precipitados cúbicos constituídos pelo conjunto $(TiNb)N/(NbTi)C$. Além disso, quando houve a detecção de picos de Si nos precipitados não foi observada a presença de Ti, C ou N, sendo um indicativo de que a fase seja realmente Laves e reduzindo a possibilidade de se tratar de carbonetos do tipo M_6C .

As informações obtidas até então são consistentes com os resultados reportados na literatura. Os teores dos elementos determinados através da análise de EDS são

compatíveis com os encontrados por DUPONT (1996) para a fase Laves rica em Nb, indicando que os precipitados em forma de bastonetes são fases Laves rica em Nb.

Outros precipitados com forma irregular e que apresentam em alguns casos uma estrutura semelhante a de um eutético foram observados. O detalhe de um destes precipitados pode ser observado na Figura 6.38. Através de análise de EDS foi possível obter o mapeamento químico da região, a qual indicou a presença de dois precipitados ricos em Nb, Mo e Si e empobrecidos de Ni, Fe e Cr. Além destes, outros dois precipitados com menor tamanho e aspecto mais regular apresentaram-se ricos em Nb e Ti, mas sem qualquer alteração nos demais elementos.

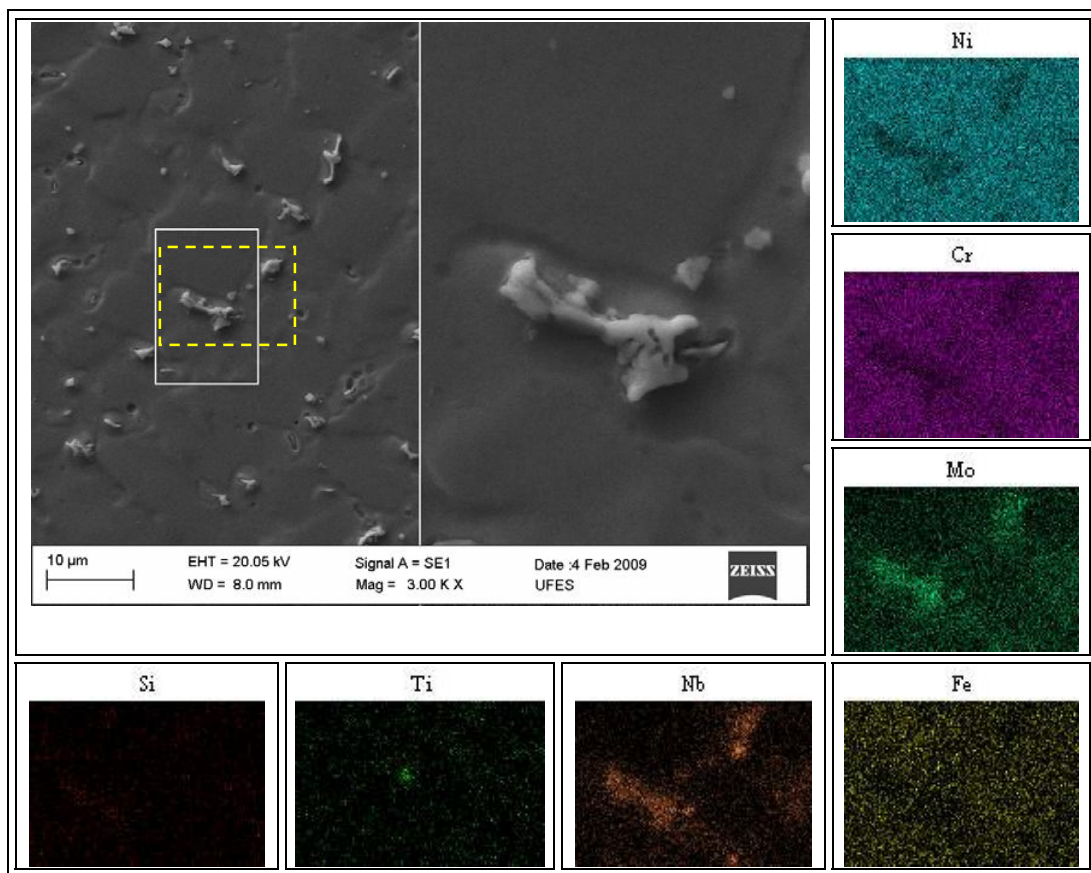


Figura 6.38. Mapeamento químico por EDS de um precipitado com geometria irregular e morfologia semelhante a um eutético. Amostra T4.

Estes resultados indicam que os precipitados irregulares são fase Laves ricas em Nb e os precipitados menores são o conjunto TiN/(NbTi)C. Precipitados com aspecto eutético também foram encontrados tanto por CIESLAK *et al.* (1988) quanto por DUPONT *et al.* (2003) os quais foram caracterizados como fase Laves rica em Nb. Muito embora carbonetos do tipo MC também podem apresentar morfologia eutética.

Na amostra T16 foram observadas grandes colônias destas fases secundárias com morfologia eutética lamelar rica em Nb, como pode ser observado na Figura 6.39. Esta morfologia é característica das fases Laves em ligas de Ni contendo Nb. A maior quantidade destes precipitados ocorreu na região do metal de solda próximo à superfície do cordão de solda. Também foi observada a presença de carbonetos MC associados às fases Laves, contudo em menor quantidade. A análise química por EDS indicou uma composição química semelhante às demais apresentadas, constituída por um elevado teor de Nb, Mo e presença de Si, denotando serem partículas de fase Laves.

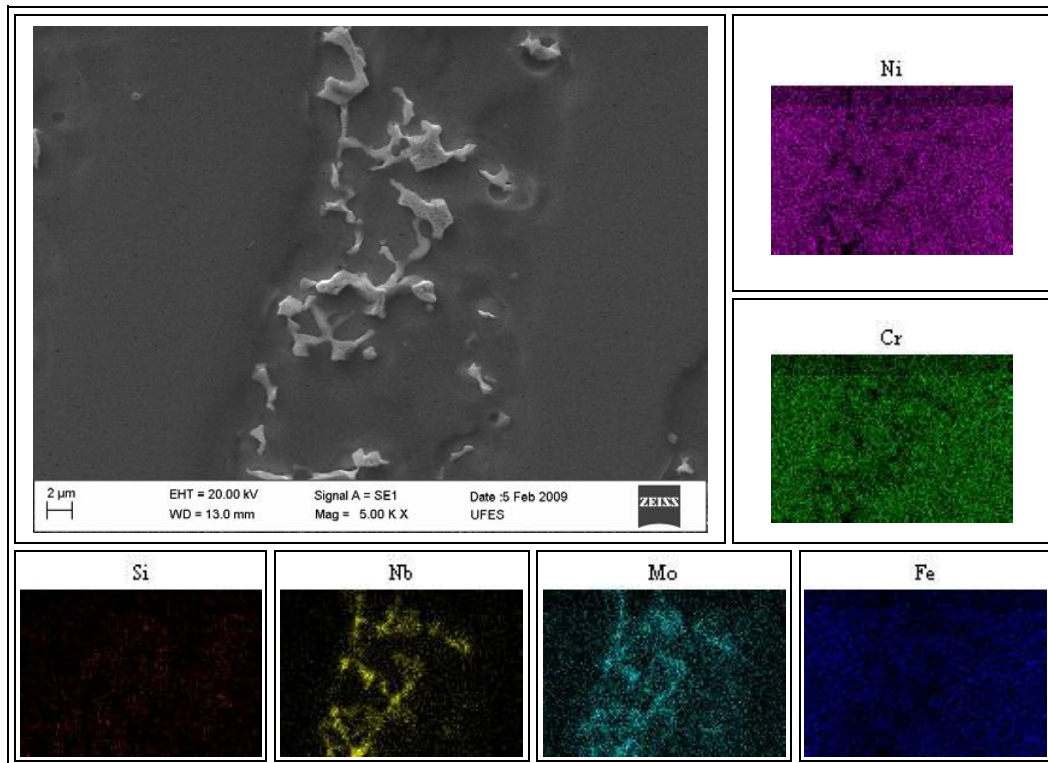


Figura 6.39. Colônias de fase Laves precipitadas na região interdendrítica. Amostra T16.

Na análise por MET foram encontrados alguns precipitados alongados com morfologia de bastonetes semelhante aos observados nas análises de MEV. A Figura 6.40a apresenta uma imagem em campo claro de um destes bastonetes. O padrão de difração de área selecionada deste precipitado é apresentado na Figura 6.40b, o qual foi caracterizado inequivocamente como sendo fase Laves.

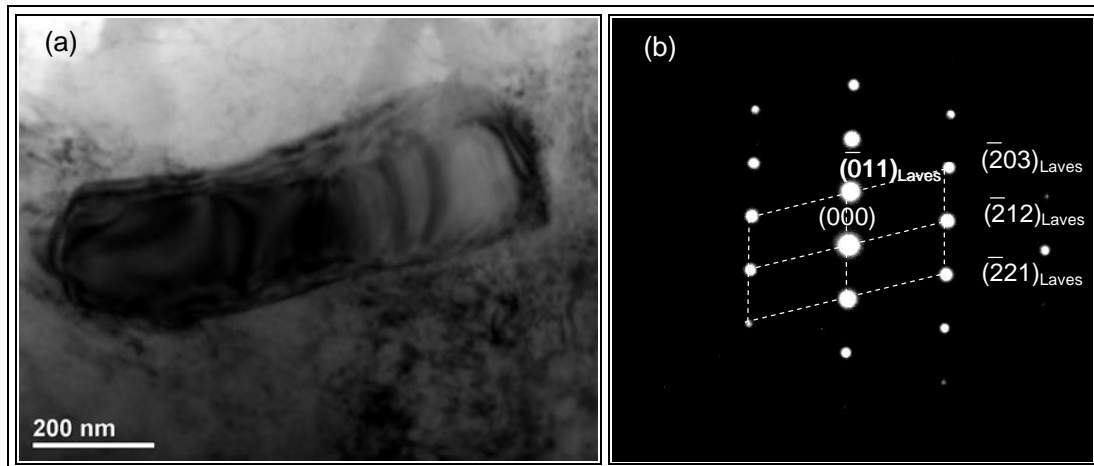


Figura 6.40. (a) Imagem em campo claro de um precipitado em forma de bastonete obtida por MET. (b) Padrão de difração de elétrons de área selecionada do referido precipitado.

Eixo de zona $[322]=[41-56]$. Amostra T16.

A formação destas fases secundárias nos volumes interdendríticos é atribuída principalmente ao processo de segregação de alguns elementos químicos durante a solidificação do metal de solda. Visto que o evento da solidificação ocorre fora do equilíbrio, a segregação de certos elementos pode ocasionar uma supersaturação do líquido ao final da solidificação, fazendo com que este exceda o limite de solubilidade da fase γ e sua condição de enriquecimento favoreça a solidificação de outras fases. Conforme já destacado no capítulo Revisão Bibliográfica, o coeficiente de distribuição (k), que representa termodinamicamente a tendência de um dado elemento segregar para o líquido ou o sólido durante o processo de solidificação, tem papel fundamental no processo de microsegregação. Elementos com $k < 1$ tendem a segregar para o líquido enquanto elementos com $k > 1$ tendem a segregar para o sólido (CIESLAK, 1991)

A análise da composição química do volume do metal de solda indicou uma forte segregação de elementos como Mo e Nb para a região interdendrítica, enquanto que elementos como Ni, Cr e Fe apresentaram um leve empobrecimento nestas regiões (interdendríticas), conforme mostrado na Figura 6.41 para a amostra T4.

O perfil de composição química traçado ao longo de algumas dendritas na direção transversal à direção de solidificação denota claramente a variação dos elementos. Na região do núcleo da dendrita é observado um significativo aumento no teor de Ni e um leve acréscimo do Fe e do Cr. Para as regiões interdendríticas, indicadas na Figura 6.42 através das seta, é possível observar um aumento nos teores de Mo e Nb.

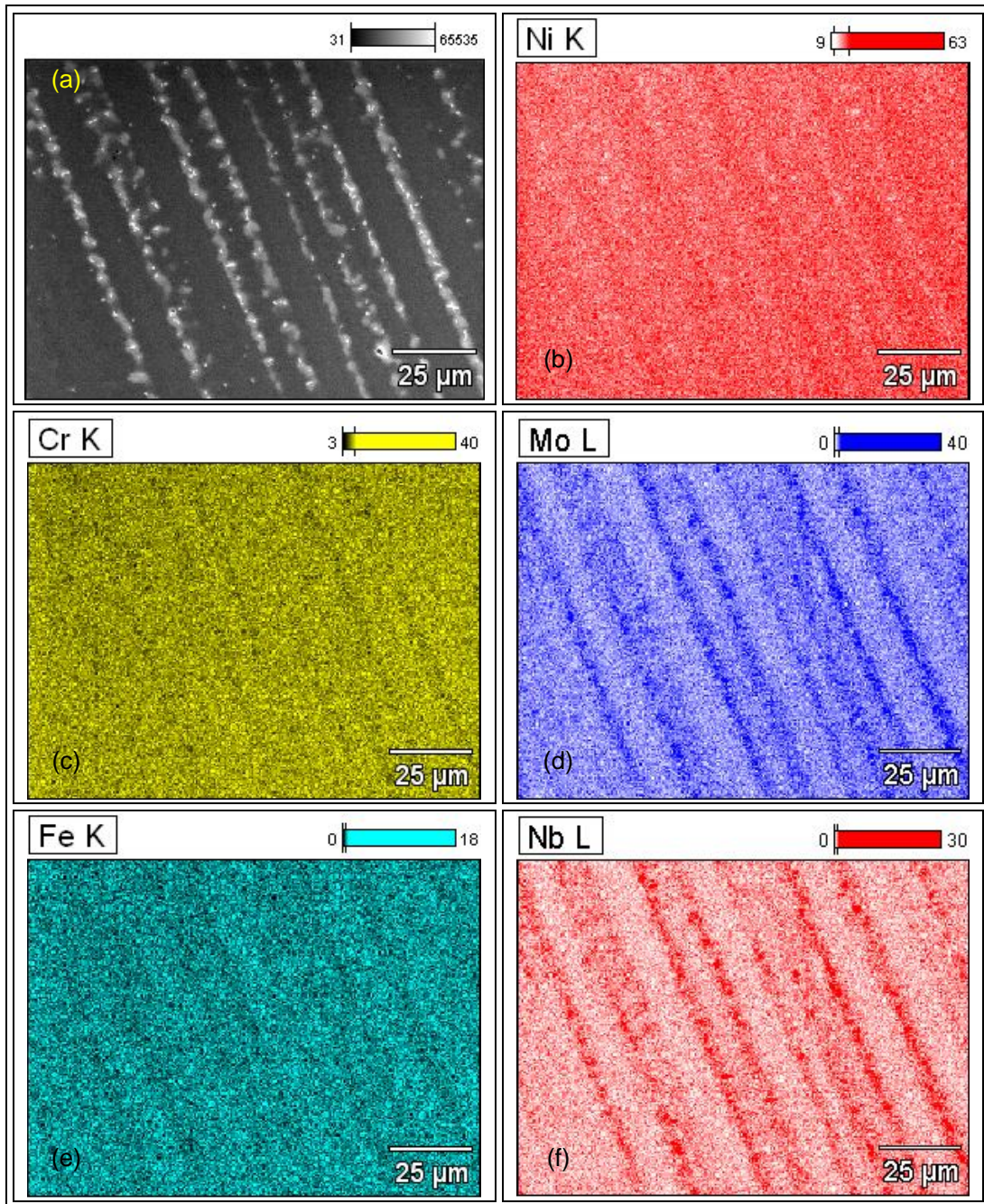


Figura 6.41. Mapeamento químico do volume do metal de solda indicando uma forte segregação dos elementos Mo e Nb. Amostra T4.

Um importante parâmetro que auxilia na investigação do processo de microsegregação durante a solidificação é o coeficiente de distribuição k . Conforme comentado no Capítulo II – Revisão Bibliográfica, este coeficiente denota a intensidade e a direção da microsegregação esperada para um dado elemento durante a solidificação de uma liga. A Tabela 6.6 apresenta as concentrações do centro da dendrita (C_s) e do

interdendrítico (C_i) para duas amostras soldadas com a liga 625, tendo sido uma soldada com baixo aporte térmico (T10) e a outra soldada com energia média (T4). A análise química foi obtida por EDS. Assumindo condições normais de solidificação, comumente encontradas para processos de soldagem à arco voltaico, tem-se que a região do centro da dendrita, a qual é a primeira região a solidificar, deve apresentar uma concentração kC_0 , na qual C_0 é a composição nominal da liga (metal de solda considerando a diluição com o substrato). Com base na composição do sólido (C_s) mostrada na Tabela 6.6 e na composição nominal da liga (C_0) determinada experimentalmente por FRX e apresentada na Tabela 6.4, foram calculados os valores dos k através da Equação 6.5, e encontram-se na Tabela 6.6.

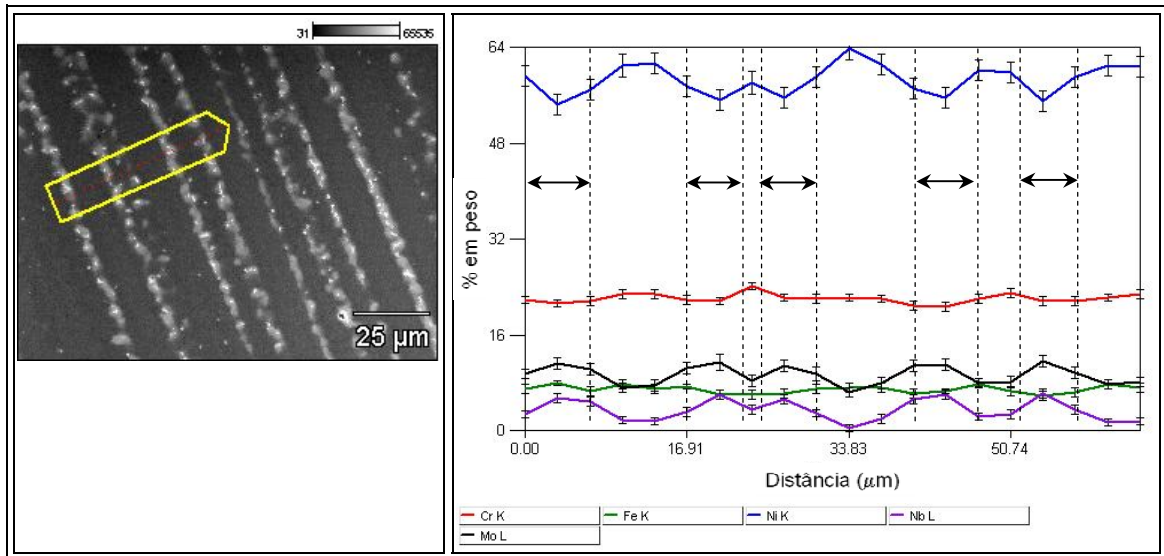


Figura 6.42. Perfil de composição química da amostra T4 evidenciando a segregação de elementos durante a solidificação. As setas indicam a região interdendrítica.

$$k = \frac{C_s}{C_0} \quad \text{Eq. 6.5}$$

Os coeficientes k de alguns elementos como o Ni e o Fe (Tabela 6.6) apresentaram valores pouco superior a 1, indicando uma leve segregação destes elementos para o sólido. Quanto ao Cr, este apresentou valores também superiores a 1, assim, o seu comportamento segue semelhante aos dos elementos Ni e Fe. Já o Mo apresentou um coeficiente de distribuição inferior a 1, segregando para o líquido e enriquecendo a região interdendrítica ao final da solidificação. Assim como o Mo, o Nb também segregou para o líquido, porém com uma intensidade maior quando comparado ao Mo. Também é observado que o

comportamento da segregação dos elementos de liga foi praticamente o mesmo, independente do aporte térmico utilizado. Destaca-se ainda que esta forte segregação de Nb é a principal responsável pela formação das fases secundária observadas na microestrutura dos revestimentos da liga 625.

Tabela 6.6. Distribuição de elementos químicos nas regiões dendríticas e interdendríticas e coeficiente de distribuição k.

Elemento	Amostra T10			Amostra T4		
	C _s	C _i	k	C _s	C _i	K
Ni	60,1 ± 2,9	52,6 ± 1,5	1,03	62,2 ± 2,2	58,6 ± 1,3	1,04
Cr	21,6 ± 0,7	19,6 ± 0,8	1,02	21,2 ± 1,2	20,7 ± 1,4	1,04
Mo	7,7 ± 1,5	12,3 ± 1,2	0,95	7,9 ± 1,5	10,1 ± 1,9	0,89
Nb	1,6 ± 0,9	6,5 ± 2,0	0,50	1,5 ± 0,4	6,2 ± 1,0	0,49
Fe	8,8 ± 1,0	8,9 ± 0,8	1,09	7,1 ± 0,9	7,0 ± 0,5	1,14

De fato, para ligas que contém adição de Nb, como o caso da liga 625, tem sido apontado na literatura a existência de um perfil característico de segregação, idêntico ao apresentado anteriormente na Figura 6.42. CIESLAK *et al.* (1988) determinaram a distribuição dos elementos químicos ao longo das dendritas através de análise de microsonda. Os autores verificaram que elementos como Nb, Mo, Ti e Si ($k < 1$) segregam fortemente para a região interdendrítica, enriquecendo esta região, enquanto os centros das dendritas tornam-se empobrecidos destes elementos e ricos em Ni e Fe ($k > 1$). Quanto ao Cr, não foram observados indícios de segregação deste elemento para a região interdendrítica. Comportamento semelhante foi observado por DUPONT *et al.* (2003). Estes resultados estão em consonância com o perfil de segregação observado no presente trabalho.

A Tabela 6.7 apresenta alguns valores de coeficientes de distribuição para os principais elementos encontrados nas ligas 625 e 718 (cuja composição assemelha-se à 625). Além do Nb, outros elementos como C, Si e Ti, apresentam valores de $k < 1$, indicando sua forte tendência a segregar para o líquido. Embora no presente trabalho não tenham sido detectados com precisão estes elementos, sabe-se que eles estão presentes na composição global e devem apresentar comportamento semelhante em termos de microsegregação. O Mo, de acordo com os resultados da literatura, também segrega para o líquido ($k < 1$), mas os valores de k são maiores que os apresentados pelo Nb, Ti, Si e C. O Ni e o Fe possuem uma pequena tendência à segregação para o sólido, semelhante ao observado no presente trabalho.

Quanto ao Cr, no presente trabalho, este elemento apresentou uma leve tendência a segregar para o sólido ($k > 1$), o que é interessante, pois evita que precipitados ricos em Cr, como carbonetos, sejam formados ao final da solidificação. Segundo a literatura, este elemento apresenta pequenas variações de K, sempre com valores muito próximos de 1, indicando um baixo potencial de segregação. BANOVIC *et al.* (2002) avaliando a microsegregação na soldagem dissimilar entre a liga 625 e um aço inoxidável superaustenítico, verificaram que o Cr apresentou uma leve tendência à segregar para o líquido ($k < 1$). Já nos trabalhos de CIESLAK *et al.* (1990) e DUPONT (2003) foram encontrados valores de $k_{Cr} > 1$. Em ambos os casos, os valores são muito próximos de 1, variando entre 0,95 até 1,05, assim, é possível que a tendência para segregar deste elemento varie de condição para condição, ou que esta diferença de comportamento seja decorrente dos erros de medida da composição química.

Tabela 6.7. Coeficiente de distribuição, k.

Elemento	Liga 625 (Cieslak <i>et al.</i> , 1988)	Liga 625 (overlay) (DuPont <i>et al.</i> , 1996)	Liga 718 (Cieslak <i>et al.</i> , 1990)
C	0,21	-	-
Si	0,57	-	0,67
Nb	0,54	0,46	0,48
Ti	-	-	0,63
Mo	-	0,86	0,82
Ni	-	1,04	1,0
Cr	-	1,05	1,03
Fe	-	1,02	1,04

A diluição também pode influenciar sobremaneira a microestrutura resultante das ligas durante a solidificação. O C e o Si influenciam fortemente a formação de carbonetos e de fase Laves, respectivamente. Avaliando o diagrama binário Ni-Nb obtido através do programa Thermocalc[®] (Figura 6.43) verifica-se que não há a formação desta fase para este sistema binário, requerendo então a presença de outros elementos para o seu favorecimento. Neste contexto, o Fe se torna também um elemento importantíssimo para favorecer a formação da fase Laves em ligas à base de Ni, dada a sua capacidade em formar fase Laves do tipo Fe₂Nb.

DUPONT (1996) estudou o processo de solidificação de ligas 625 soldadas sobre um substrato de aço 2,25Cr-1Mo e verificou o efetivo papel do Fe na soldagem de revestimento com estas ligas. O autor reporta que o significativo enriquecimento da liga 625 por Fe devido

a diluição com o substrato foi preponderante para a microestrutura de solidificação resultante, a qual ocorreu ao longo de uma faixa de temperatura de 170°C seguindo a sequência:

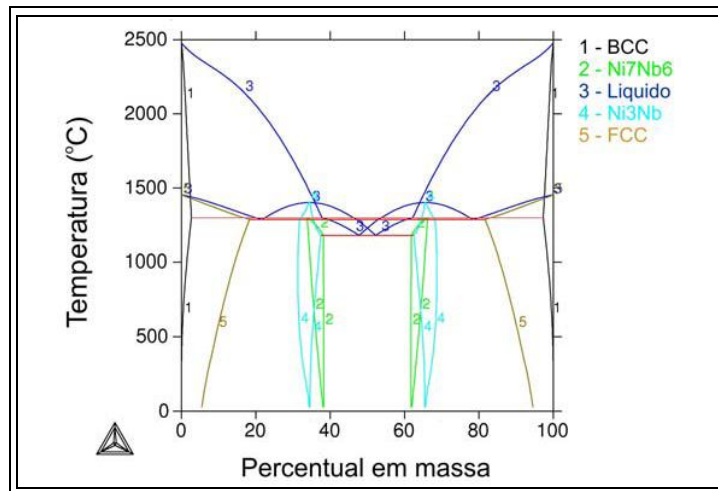
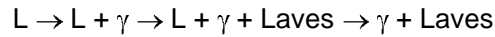


Figura 6.43. Diagrama binário Ni-Nb.

Outro fator apontado por DUPONT para este caminho de solidificação foi o baixo teor de C do substrato, o qual foi de 0,13%. Considerando o teor de C do substrato usado neste trabalho %C = 0,15 (ASTM A516 Gr. 60), este se assemelha ao teor de C do substrato utilizado por DUPONT (1996). ZHAO *et al.* (1993) estudaram a microestrutura de revestimentos da liga 625 soldados sobre aço carbono com teor de 0,25% e observaram a presença de ambas as fases ricas em Nb, carbonetos e Laves, porém o teor de carbono do substrato é 40% superior ao do aço ASTM A516 Gr 60.

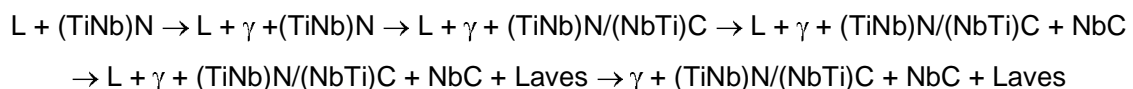
CIESLAK *et al.* (1988) estudaram a solidificação da liga 625 variando os teores de C, Si e Nb. Os autores verificaram que quando a liga continha baixos teores de C (0,009%) e Si (0,03%), associado a um teor de Fe de 2,3% e 3,6% de Nb, houve uma pequena população (0,3% vol.) de fases secundárias interdendríticas consistindo de fases Laves rica em Nb e carbonetos MC (NbC). Já quando houve a adição de 0,038% de C ocorreu somente a formação de carbonetos MC (NbC), indicando que a presença do C mesmo em quantidade ainda pequena pode ter sido capaz de suprimir a formação da fase Laves. Em outra liga na qual foi adicionado 0,38% de Si e o teor de carbono era baixo, houve a formação de fase Laves rica em Nb e de carbonetos do tipo M_6C . Quando foram adicionados conjuntamente C (0,035%) e Si (0,46%), ambas as fases foram formadas durante a solidificação, carbonetos

MC (NbC) e Laves rica em Nb. Todos estes resultados foram confirmados através de análise térmica diferencial e microscopia eletrônica.

Teoricamente, considerando somente a semelhança entre os teores de C dos substratos usados no presente trabalho e o usado por DUPONT (1996), seria esperado que no final da solidificação ocorresse somente a formação de eutéticos de fase Laves rica em Nb. No entanto, os teores de Fe presentes nos revestimentos devido à diluição com o substrato variaram entre 6 e 15 %. Estes valores são bem inferiores ao valor verificado por DUPONT (1996) em seu trabalho no qual a liga 625 solidificou formando somente fase Laves como constituinte secundário, cujo teor de Fe foi de 28%. Assim, é possível que os menores teores de Fe dos revestimentos aqui estudados não sejam suficientes para possibilitar a completa solidificação do líquido interdendrítico (rico em Nb) em fase Laves, permitindo então a formação de carbonetos durante a solidificação.

De fato, DUPONT (1996) tem destacado que o aumento do teor de Fe na liga 625 aparentemente favoreceu a formação da fase Laves rica em Nb ao ponto de suprimir completamente a formação de carbonetos NbC. Vale destacar que no trabalho de DuPont (1996) o revestimento foi depositado segundo uma única condição de parâmetros de soldagem, não sendo avaliado o efeito de outros fatores que não a composição química.

Além disso, deve ser destacado o importante papel dos nitretos (TiNb)N presentes no metal de adição, os quais atuam como nucleadores de carbonetos (NbTi)C durante o processo de solidificação. Isto posto, uma nova rota para explicar o processo de solidificação da liga 625 é proposta no presente trabalho, conforme mostrado abaixo:



Inicialmente tem-se o volume da poça de fusão completamente no estado líquido com a presença de partículas sólidas de nitretos de titânio e nióbio (TiNb)N. Com o início da solidificação ocorre a formação da fase γ e posteriormente o início do crescimento de carbonetos ricos em Nb sobre a superfície dos nitretos (TiNb)N pré-existentes. Dependendo das condições de soldagem, pode ocorrer ainda a formação de carbonetos NbC. Com o prosseguimento do processo de solidificação ocorre um expressivo aumento da concentração de Nb no líquido interdendrítico, causando a formação da fase Laves. Por fim, tem-se uma microestrutura constituída pela matriz γ , os precipitados complexos de (TiNb)N/(NbTi)C e carbonetos NbC, além da fase Laves.

De forma a avaliar alguma possível alteração do processo de solidificação ou formação preferencial de alguma destas fases em função das condições de soldagem aplicadas, foi realizada uma avaliação qualitativa baseada na observação da microestrutura e morfologia dos constituintes, bem como análise de difração de raio-X.

A amostra T4, soldada com aporte térmico intermediário ($E = 19,3 \text{ kJ/cm}$) usando a técnica de energia TE V, gás de proteção Ar puro e tecimento triangular, apresentou uma microestrutura constituída predominantemente por precipitados com morfologia de bastonetes ou com aspecto eutético, os quais foram caracterizados como fase Laves rica em Nb. Também são observados os conjuntos $(\text{TiNb})\text{N}/(\text{NbTi})\text{C}$ com morfologia cúbica, em bloco e cruciforme. A Figura 6.44 apresenta micrografias da microestrutura do metal de solda da amostra T4 escolhidas aleatoriamente, as quais são representativas do aspecto geral da microestrutura.

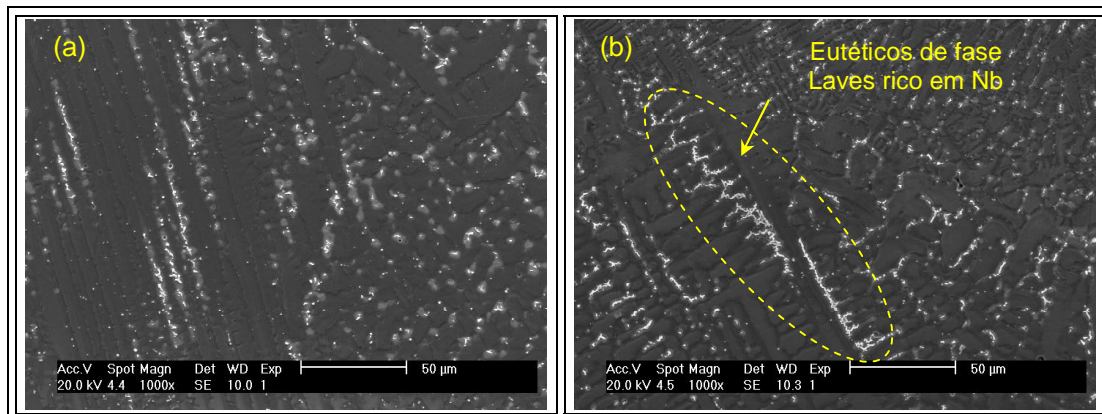


Figura 6.44. Micrografias da amostra T4. (a) último cordão de solda; (b) primeiro cordão de solda.

Diferentemente do verificado para a amostra T4, cuja predominância da fase Laves foi claramente observada, a amostra soldada com a condição T10 apresentou uma microestrutura mais heterogênea constituída por regiões com predominância de fase Laves e outras constituídas principalmente por precipitados cúbicos do sistema complexo $\text{TiNbN}/(\text{NbTi})\text{C}$. Esta amostra foi soldada com aporte térmico baixo ($17,5 \text{ kJ/cm}$), técnica da energia TE I, mistura Ar + He e tecimento duplo-8. Imagens representativas da microestrutura do volume do revestimento para esta condição de soldagem são apresentadas na Figura 6.45a e b.

Em ambas as Figuras são observados precipitados com dimensões bastante reduzidas. Contudo, na Figura 6.45a tem se uma maior predominância de precipitados

cúbicos de carbonetos/nitretos enquanto que na Figura 6.45b verifica-se grande quantidade de precipitados nos volumes interdendríticos, os quais são fases Laves.

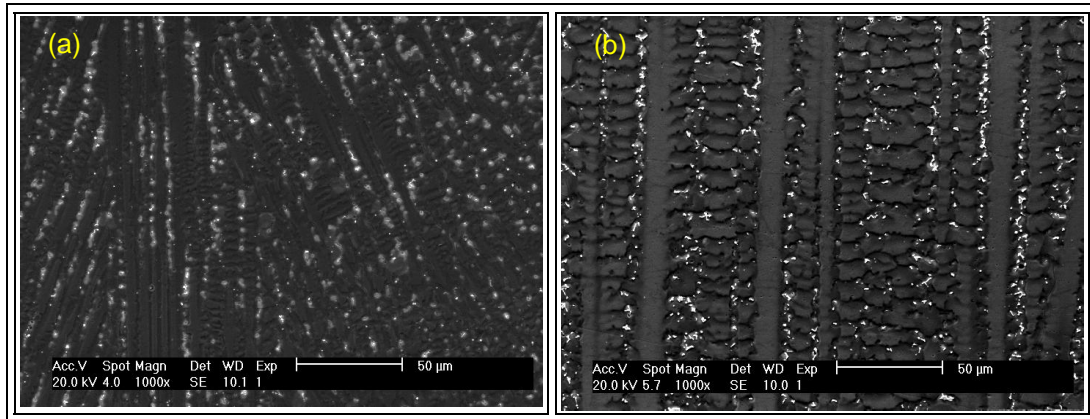


Figura 6.45. Microestrutura da amostra T10. (a) último cordão de solda; (b) primeiro cordão de solda.

Embora grande quantidade dos precipitados de carbonetos/nitretos tenham sido observados, verificou-se na região entre passes, próximo à interface com o substrato, a presença de grande quantidade de estruturas eutéticas em regiões muito específicas, bem como a formação de trincas de solidificação ao longo dos contornos de grão de solidificação. Vale destacar que dentre todas as amostras soldadas na etapa do teste de Taguchi, somente nesta ocorreu a formação de trincas de solidificação. A Figura 6.46a apresenta uma micrografia da região onde foram encontradas as trincas. Também é apresentado um desenho esquemático da localização destas trincas em relação ao cordão de solda (Figura 6.46b). A morfologia destes eutéticos assemelha-se a algumas formações eutéticas observadas nos trabalhos de DUPONT *et al.* (1998a e 1998b) e CIESLAK *et al.* (1989b), a qual foi considerada pelos autores característica de fase Laves rica em Nb. A análise química de um destes eutéticos observados próximo às trincas de solidificação encontradas na amostra T10 está apresentada na Figura 6.47. Observa-se no interior do eutético uma significativa quantidade de Nb, Mo e, em menor quantidade, Si, indicando ser um eutético γ /Laves.

A Figura 6.48 apresenta uma destas trincas de solidificação localizada na região entre o 5º e o 6º cordão de solda próxima à interface revestimento/substrato. Em destaque é apresentada uma ampliação de um eutético de fase Laves rica em Nb e uma ampliação da trinca mostrando a presença de um filme de fase laves entre as superfícies da trinca. Tem sido reportado em diversos trabalhos encontrados na literatura que a segregação durante a solidificação e consequente formação de eutéticos com baixo ponto de fusão são

considerados fatores decisivos para a origem de trincas à quente (NAFFAKH *et al.*, 2009; NOECKER II & DUPONT, 2007; DUPONT *et al.*, 2003; CIESLAK, 1991).

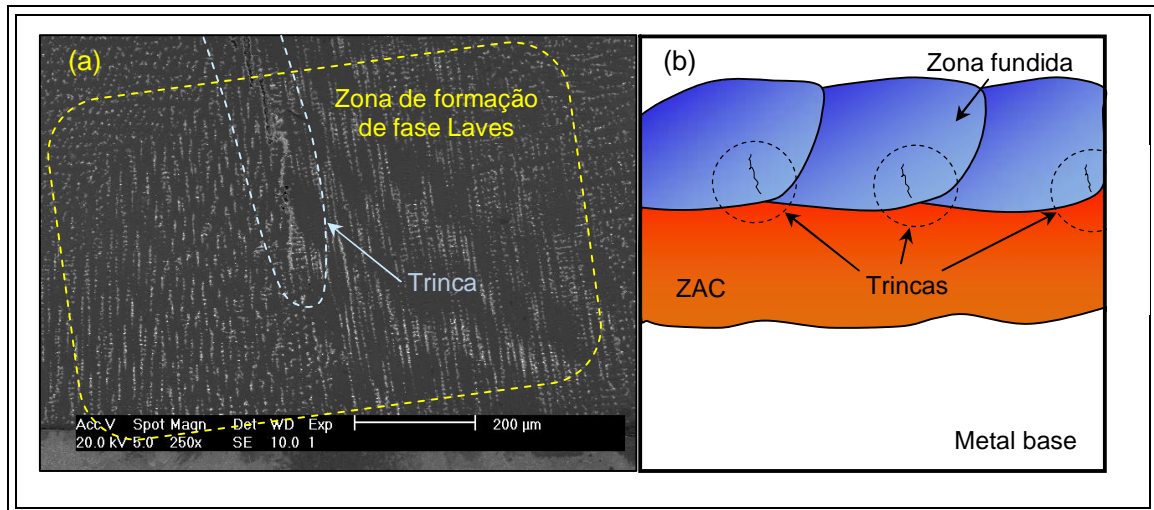


Figura 6.46. (a) Micrografia indicando uma trinca de solidificação no metal de solda. (b) Desenho esquemático da localização das trincas no revestimento.

O problema da formação de eutéticos devido à segregação de elementos durante a solidificação reside no fato de que certos elementos, ao enriquecerem o líquido remanescente, causam a redução no seu ponto de fusão, ampliando assim a faixa de temperatura para ocorrer a solidificação. CIESLAK (1991) cita que a susceptibilidade de uma liga ao fenômeno de trinca à quente é maior quanto maior for a quantidade de eutéticos. Isso porque o aumento da quantidade de eutético na microestrutura implica em maiores volumes de líquido interdendrítico em alta temperatura. No entanto isso só é verdade para o caso em que o eutético apresenta uma temperatura de solidificação significativamente menor em relação a fase pro-eutética, proporcionando um grande delta de temperatura entre o início e o fim da solidificação.

Neste contexto, quanto maior for a temperatura final de solidificação, menor será a faixa de solidificação e menor será a susceptibilidade à trinca à quente. DUPONT (1998a) estudou a temperatura de solidificação final de ligas com diferentes teores de Fe, Ni, Nb, Si e C, bem como os respectivos eutéticos formados, usando dados de solubilidade combinados com a técnica PHACOMP. Os resultados indicaram que quando a solidificação favoreceu a formação de eutéticos de NbC, a temperatura final de solidificação variou entre 1360°C a 1305°C enquanto que para a solidificação final em fase Laves a temperatura variou entre 1256°C a 1243°C.

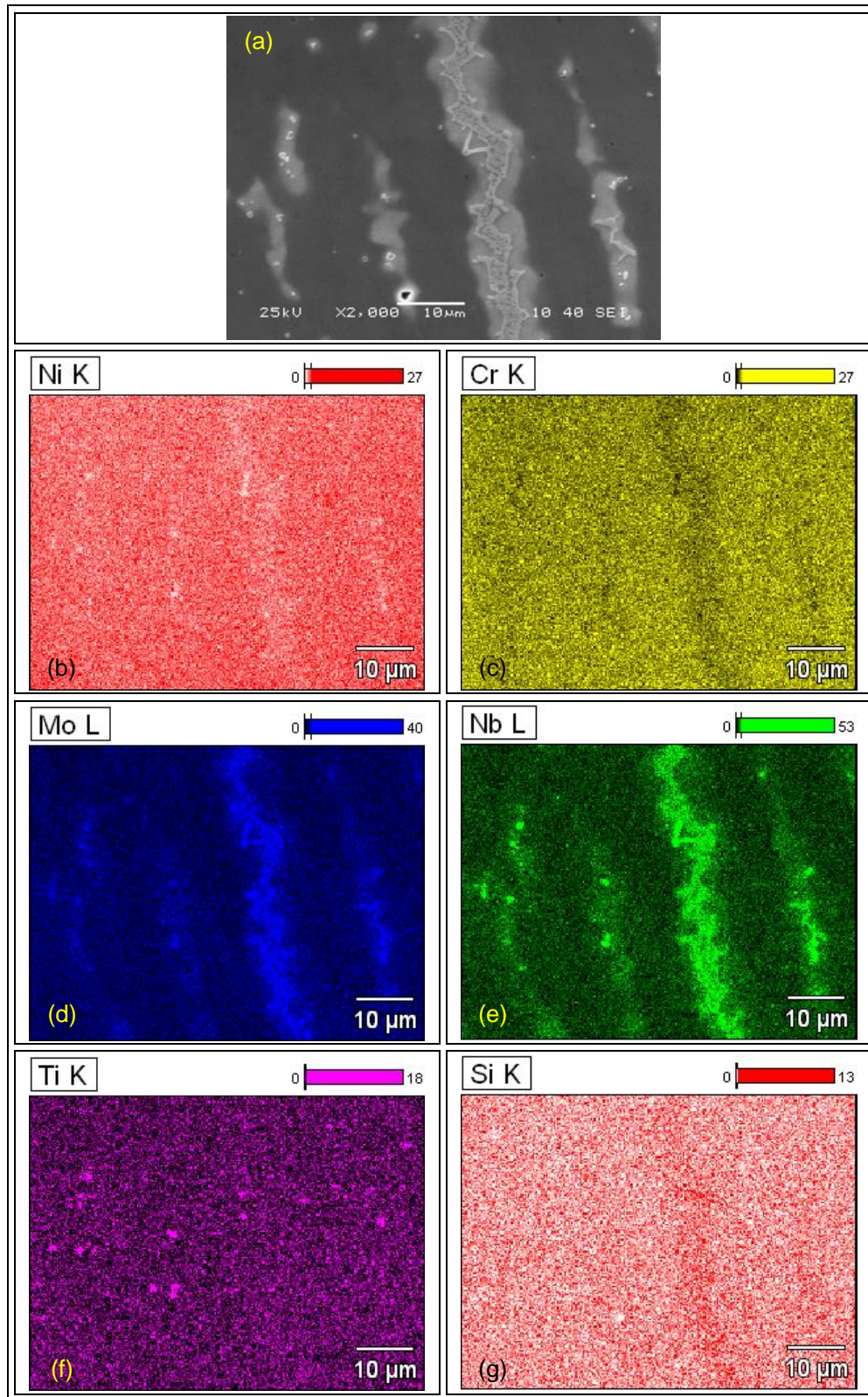


Figura 6.47. Mapeamento químico de um precipitado com morfologia eutética. Amostra T10

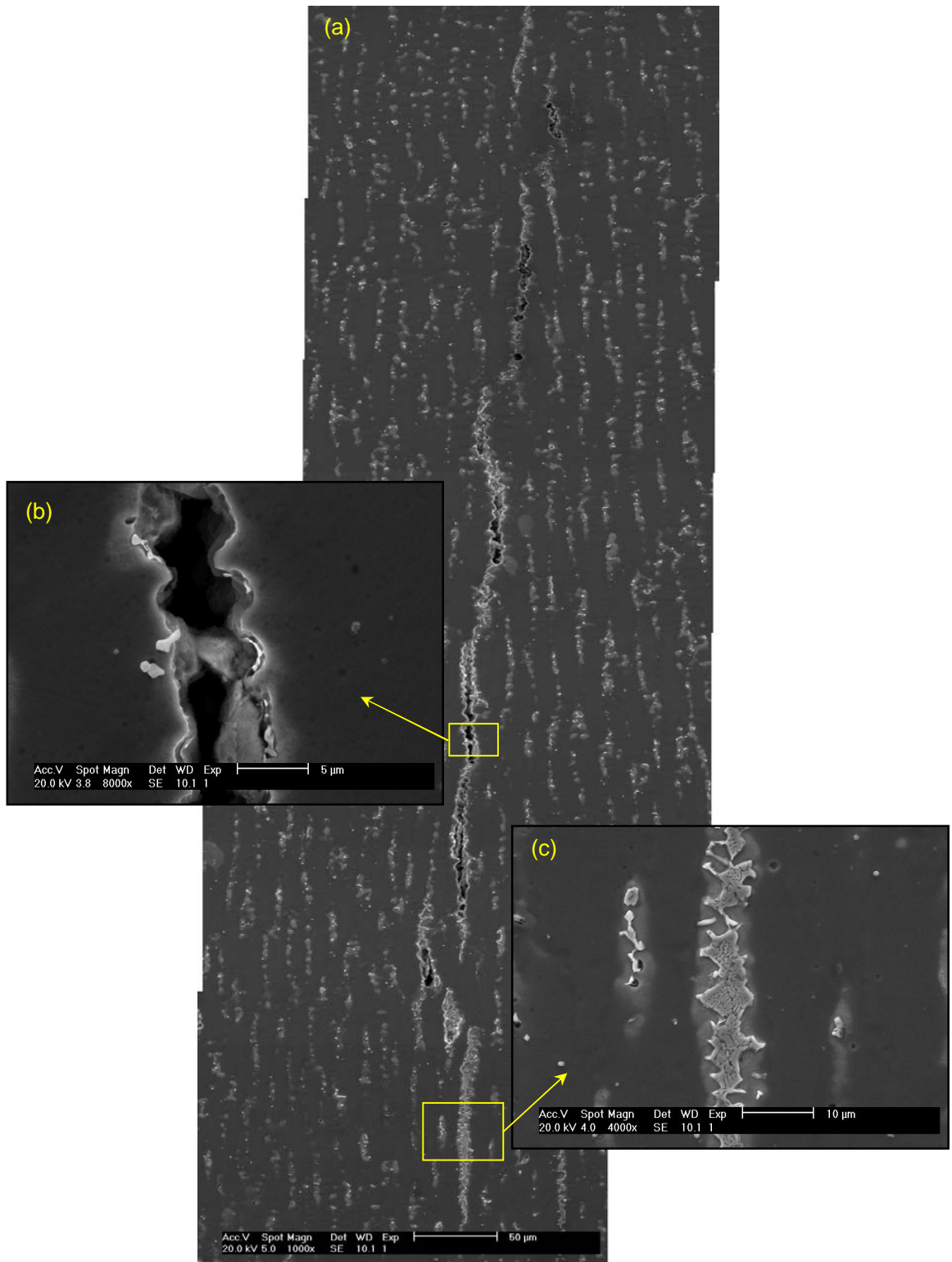


Figura 6.48. (a) Trinca de solidificação na amostra T10 (Inconel 625). (b) Detalhe da trinca mostrando o filme de fase secundária entre as superfícies. (c) Em detalhe uma região interdendrítica contendo o eutético γ /Laves rico em Nb.

CIESLAK *et al.* (1988) avaliaram a temperatura final de solidificação da liga 625 com variações nos teores de Nb, C e Si e verificaram uma temperatura de solidificação final maior quando houve a formação de carbonetos (1246°C a 1231°C) do que quando houve a solidificação por fase Laves (1158°C a 1148°C). Tais resultados indicam que o processo de solidificação findando com a formação de carbonetos primários ao invés de fase Laves é preferido, considerando a susceptibilidade destas ligas à trincas de solidificação.

Para a amostra T13, soldada com 20 kJ/cm com gás de proteção Ar + NO e tecimento duplo 8, os resultados revelaram uma microestrutura constituída por precipitados cúbicos de carboneto MC (NbTiC), finamente dispersos, e precipitados com morfologia alongada (Laves). No entanto, houve uma predominância por precipitados cúbicos formados pelos complexos carbonetos/nitretos (NbTi)C/(TiNb)N.

A Figura 6.49 apresenta duas micrografias representativas da microestrutura apresentada pelo revestimento para o último e o primeiro cordão de solda. É observada aparentemente uma distribuição homogênea entre a fase Laves e o complexo (TiNb)N/(NbTi)C cúbico. Além disso, observou-se uma maior quantidade de precipitados no primeiro cordão de solda em relação ao último cordão. De fato, a análise quantitativa dos precipitados via programa de análise de imagem confirmou tal comportamento, como será destacado ao final deste Capítulo.

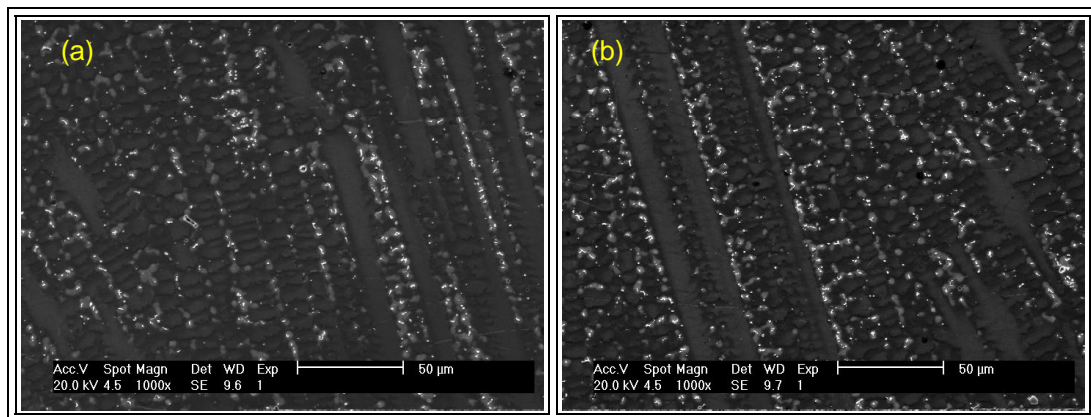


Figura 6.49. Microestrutura do revestimento da amostra T13. (a) último cordão de solda; (b) primeiro cordão de solda.

A amostra T16, cujo aporte térmico empregado foi mais alto ($E = 25,8$ kJ/cm), teve como microestrutura resultante uma presença em quantidade aparentemente maior de precipitados com morfologia eutética e partículas alongadas, ambas caracterizadas como fase Laves, e a princípio uma menor quantidade de carbonetos. Verificou-se que o tamanho dos precipitados foi maior quando comparado com as amostras T10 e T13. Comparando as

imagens entre o último e o primeiro cordão, as quais são apresentadas nas Figura 6.50a e b, respectivamente, não foi possível verificar de forma clara variação em termos de quantidade de precipitados entre o primeiro e o último cordão de solda.

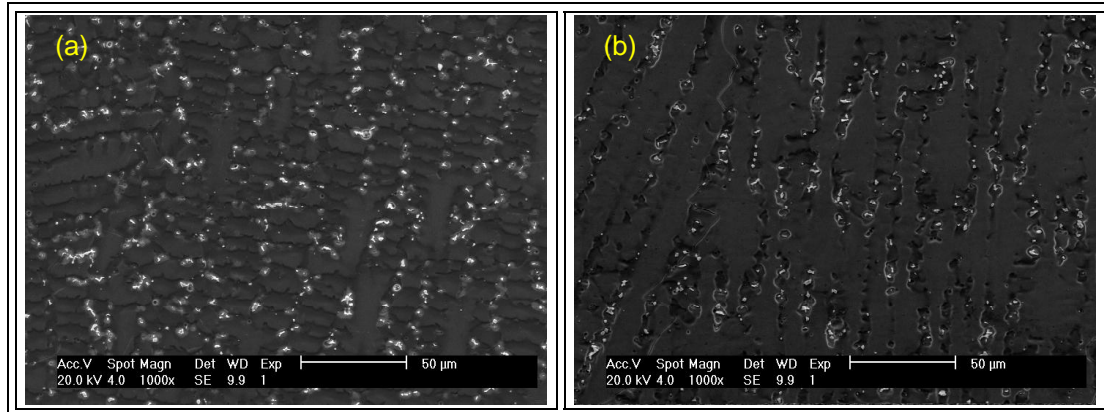


Figura 6.50. Microestrutura do revestimento da condição T16. (a) último cordão de solda; (b) primeiro cordão de solda.

Para confirmar qualitativamente as evidências de predominância das fases secundárias em cada uma das condições de soldagem, observadas anteriormente via microscopia eletrônica, foram realizadas análises de difração de raios-X a partir de pós dos precipitados extraídos eletroliticamente segundo a norma ASTM E963-10 (ASTM, 2010). Considerando que as partículas de precipitados são submetidas a intensa agitação e mistura durante as etapas de lavagem, secagem e moagem, considerou-se então que a porção de pó avaliada foi homogênea e representativa do percentual total de precipitados presentes nas ligas.

Os resultados da análise de DRX indicaram tanto a presença de carbonetos MC (NbTiC) (os quais devem corresponder aos precipitados complexos nitretos/carbonetos) quanto de fase Laves nas amostras avaliadas. Contudo, de uma forma geral, verificou-se uma distinção entre a predominância de cada fase para amostras soldadas com baixo e alto nível de energia. Considerando os difratogramas das amostras T4 e T10 (Figura 6.51a e b), verificou-se a presença de três picos com boa intensidade, os quais foram indexados para a fase γ segundo o padrão PDF 35-1489 (correspondente ao padrão da liga de níquel Rene 41), cuja presença está associada à uma possível dissolução incompleta da matriz durante a extração dos precipitados.

Para os picos restantes, três corresponderam aos carbonetos MC do tipo NbTiC (PDF 47-1418) (MORRA *et al.*, 1992), sendo outros quatro picos correspondentes à fase Laves. A fase Laves foi indexada segundo o padrão PDF 07-0145 correspondente a uma fase Laves

complexa contendo Cr, Fe, Mo Si e Ti, cuja fórmula química é $Cr_5Fe_{50}Mo_{8,90}Si_{5,70}Ti_{20,40}$. Embora não seja exatamente a fase observada no trabalho, visto que a fase Laves encontrada é rica em Nb e tal padrão apresenta como elementos predominantes o Fe e o Ti, ainda assim este padrão foi escolhido por se tratar de uma fase Laves contendo a maioria dos elementos químicos observados para a liga 625, e por apresentar estrutura cristalina hexagonal com parâmetros de rede ($a = 0,477$ nm e $c = 0,779$ nm) compatível com o reportado na literatura para a fase Laves rica em Nb (estrutura cristalina hexagonal, $a = 0,479$ nm, $c = 0,770$ nm) (CIESLAK *et al.*, 1990).

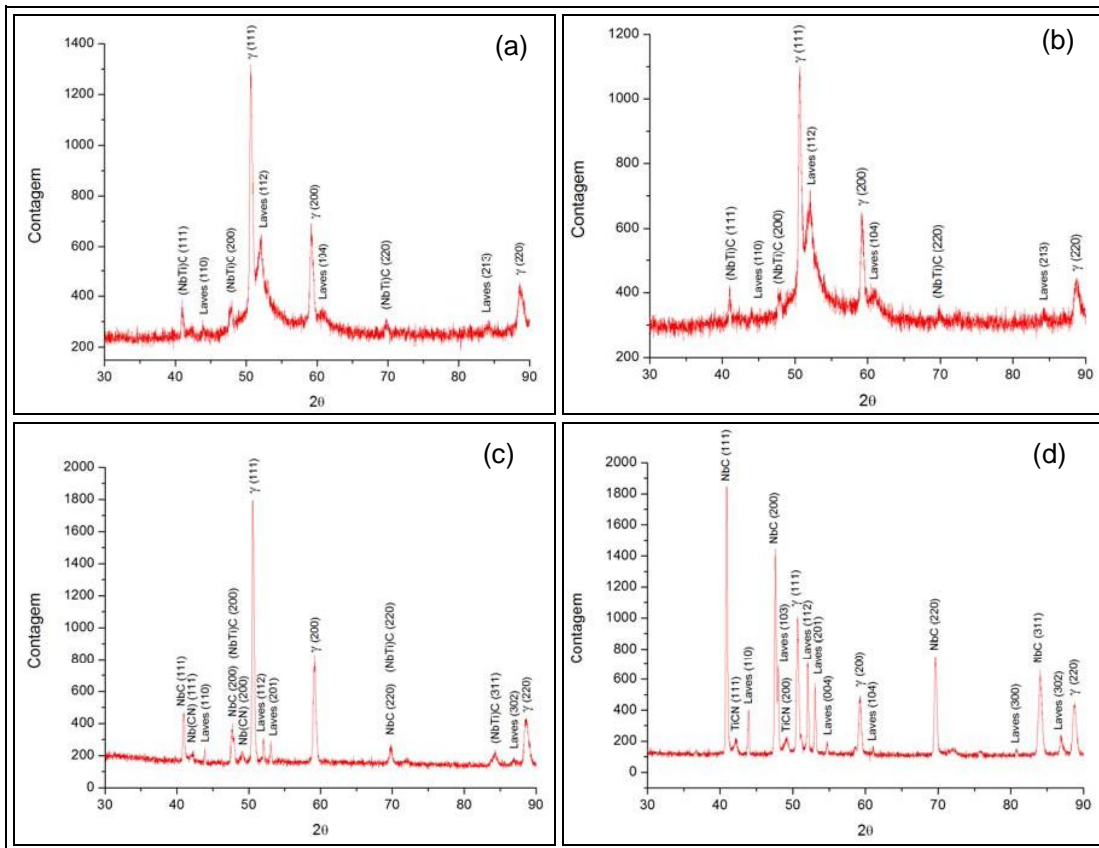


Figura 6.51. Análise de difração de raio-X. (a) Amostra T4 ($E_{m\acute{e}dia}$); (b) Amostra T10 (E_{baixa}); (c) Amostra T13 ($E_{m\acute{e}dia}$); (d) Amostra T16 (E_{alta}).

O resultado da difração de raio-X para as amostras T13 e T16 (Figura 6.51c e d) indicaram uma maior presença de fases constituídas por carbonetos e nitretos. De fato, houve uma menor quantidade de picos indexados para a fase Laves (PDF 07-0145), e um crescimento de picos relacionados à carbonetos NbTiC. No entanto, também houve a presença de picos com alta intensidade para os carbonetos MC do tipo NbC (PDF 05-0658). Isso pode estar associado a uma menor velocidade de resfriamento que pode permitir o crescimento de carbonetos NbC a partir dos precipitados complexos (TiNb)N/(NbTi)C.

Assim, considerando somente as amostras T10, T13 e T16, cuja variação da energia de soldagem se dá pelo aumento da corrente, verificou-se de uma forma geral que o aumento da corrente tende a minimizar a formação da fase Laves. Para a amostra T10 que foi soldada com o menor valor de corrente de soldagem, houve uma maior predominância de fase Laves e ainda uma grande heterogeneidade de distribuição destas fases, as quais resultaram inclusive na formação de trincas de solidificação. Para as amostras soldadas com corrente intermediária e alta, verificou-se uma redução da fase Laves e considerável aumento da fração dos carbonetos/nitretos.

Tal comportamento pode estar associado a maior velocidade de solidificação e resfriamento que embora dificulte um pouco a segregação, deve dificultar mais ainda o processo de crescimento de carbonetos de Nb sobre os nitretos de Ti. Isso pode explicar porque somente na amostra soldada com baixo nível de energia/corrente (T10) foi observada a formação de zonas com predominância de fase Laves nos volumes interdendríticos, além de ter sido a única a apresentar trincas de solidificação.

Para as amostras soldadas com corrente mais alta, embora haja um possível efeito da agitação da poça que cause uma maior homogeneidade do líquido, este pode ter sido contrabalanceado pelo aumento do volume da poça, que dificulta o movimento convectivo, e pelo aumento da energia de soldagem que favorece a segregação do Nb, Mo e Si para o líquido interdendrítico e o crescimento dos carbonetos. O aporte térmico mais elevado, reduz a velocidade de solidificação e resfriamento, propiciando tempo suficiente não só para a segregação mas principalmente para o crescimento dos carbonetos (NbTi)C e ou NbC sobre os núcleos de nitreto (TiNb)N. Este processo auxilia no consumo do Nb, ajudando a reduzir sua disponibilidade para a formação da fase Laves.

7.3.2. Liga Hastelloy C276

A microestrutura dos revestimentos depositados com a liga C276 foi constituída por uma matriz γ e precipitados interdendríticos e intergranulares. A distribuição de elementos químicos na matriz seguiu comportamento semelhante ao apresentado para a liga 625, indicando a ocorrência de microsegregação. A Figura 6.52 apresenta o mapeamento químico de uma região interdendrítica da amostra T2, na qual é possível observar o empobrecimento de Ni e Fe sobre as regiões interdendríticas, enquanto que o teor de Mo é enriquecido. Quanto ao Cr e ao W nenhuma alteração significativa foi observada.

Visando avaliar quantitativamente a variação em termos de composição química entre o centro das dendritas e a região interdendrítica foram realizadas análises pontuais via EDS em diversas regiões do último cordão de solda nas amostras T2 e T17. Com base nestas

análises, foram determinados os coeficientes de distribuição para cada elemento químico. Os resultados destas análises encontram-se na Tabela 6.8.

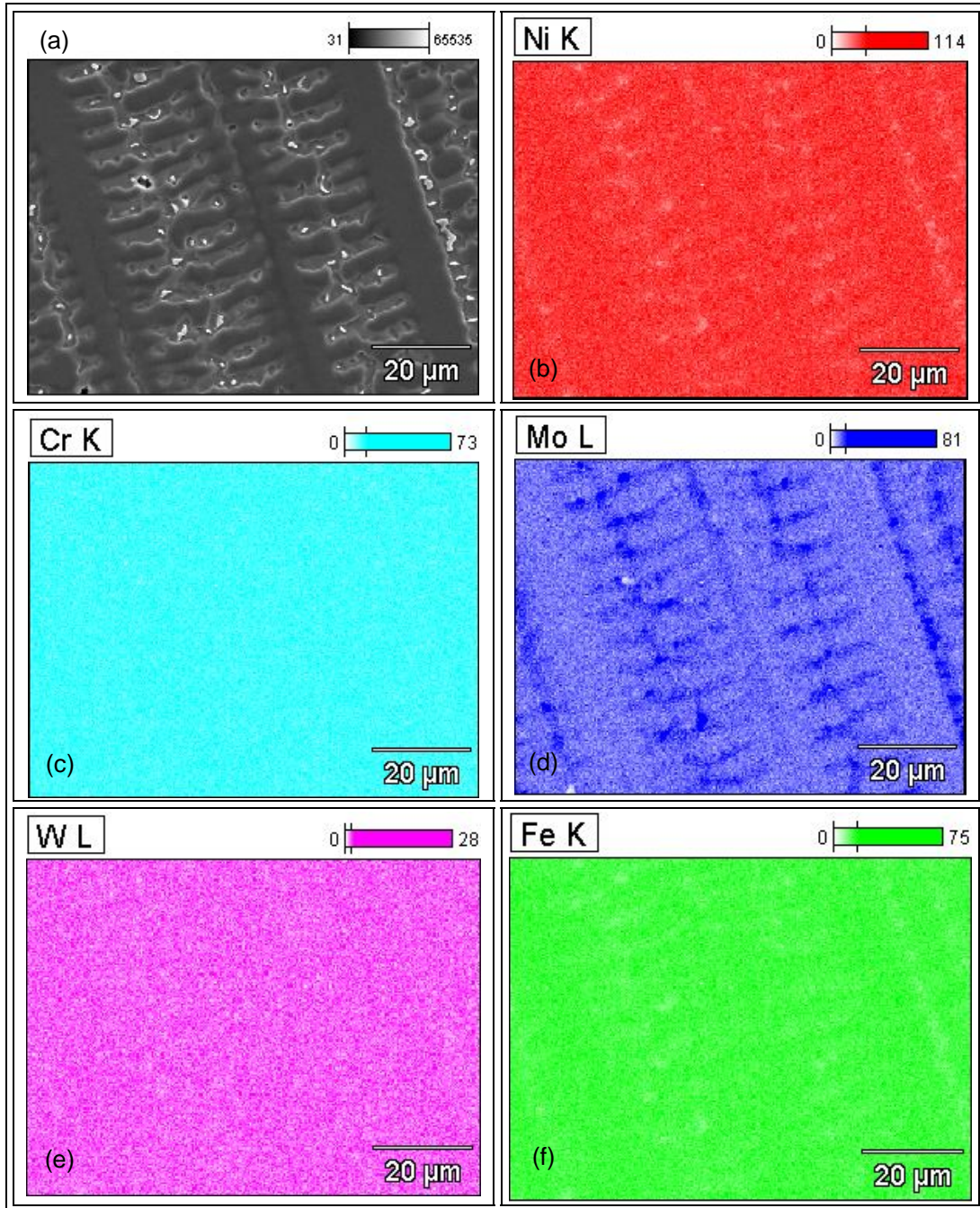


Figura 6.52. Mapeamento químico da zona de crescimento dendrítico. Amostra T2. (a) Imagem de MEV; (b) Níquel; (c) Cromo; (d) Molibdênio; (e) Tungstênio; (f) Ferro.

Verifica-se que o Ni e o Fe apresentam $k > 1$ em ambas as amostras, indicando que estes elementos segregam no sentido de enriquecer o sólido. O Cr apresentou um

coeficiente $k = 1$, indicando que este não apresentou nenhuma tendência para segregação. O Mo apresentou uma forte tendência a segregar para o líquido durante a solidificação, caracterizado pelo valor de $k < 1$. Quanto ao W, este apresentou uma pequena tendência a segregar para o líquido, semelhante ao observado para o Mo, no entanto, devido ao grande desvio padrão apresentado para o percentual deste elemento, torna-se difícil afirmar com base somente no valor de k que a segregação ocorre realmente do sólido para o líquido. Contudo, como será apresentado adiante, as fases secundárias formadas ao final da solidificação apresentaram elevados teores de W, podendo ser um indicativo de que o líquido residual estaria rico em W e, portanto, confirmaria que o W segrega para o líquido.

Tabela 6.8. Distribuição de elementos químicos nas regiões dendríticas e interdendríticas.

Elemento	T2			T17		
	C_s	C_i	k	C_s	C_i	K
Ni	$47,8 \pm 2,3$	$45,1 \pm 1,2$	1,06	$50,6 \pm 2,0$	$48,6 \pm 1,9$	1,04
Cr	$14,1 \pm 1,0$	$13,9 \pm 0,4$	1,00	$16,3 \pm 1,0$	$15,8 \pm 0,9$	1,00
Mo	$10,9 \pm 0,7$	$14,5 \pm 1,0$	0,79	$13,1 \pm 1,2$	$17,9 \pm 1,1$	0,86
W	$2,5 \pm 2,0$	$3,0 \pm 1,7$	0,92	$3,4 \pm 2,0$	$3,6 \pm 2,3$	0,92
Fe	$24,6 \pm 0,9$	$23,4 \pm 0,5$	1,10	$16,0 \pm 1,2$	$14,5 \pm 1,2$	1,07

A Figura 6.53 mostra a microestrutura característica para as zonas de crescimento celular-dendrítico e completamente dendrítico, as quais são representativas do padrão normalmente observado. É possível observar nestas regiões a presença de partículas precipitadas ao longo dos volumes interdendríticos e intercelulares. Estas fases precipitadas são formadas devido à segregação de elementos durante o processo de solidificação, a qual ocasiona uma alteração na composição química do metal líquido no estágio final de solidificação, favorecendo a formação de uma ou mais fases.

Houve uma significativa diferença no tamanho, orientação e distribuição das fases secundárias em função do modo de solidificação. Em zonas de crescimento celular-dendrítico, o relativo paralelismo entre as células resultou na formação de grandes e alongados precipitados com morfologia vermicular, seguindo a orientação de crescimento do sólido. Com a mudança para o modo dendrítico, houve a redução do tamanho das partículas, bem como a perda de orientação relativa à direção de crescimento.

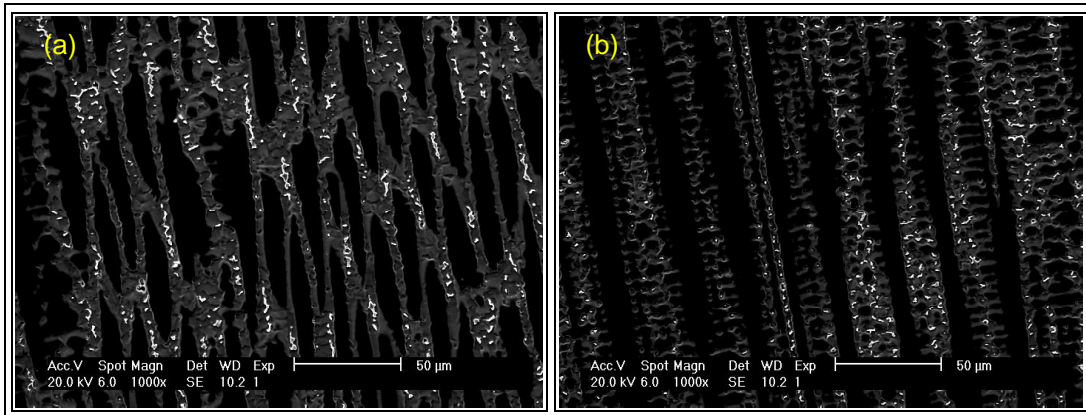


Figura 6.53. Microestrutura representativa da região de crescimento celular-dendrítico (a) e dendrítico (b). Amostra T5.

Algumas morfologias de precipitados foram observadas durante o estudo da microestrutura dos revestimentos com liga C276. Inicialmente foram observados próximo à interface, a presença de precipitados na forma de filme nos contornos de grão e subgrão de solidificação, como mostrado na Figura 6.54. Estes precipitados foram encontrados principalmente em cordões que sofreram novos aquecimentos devido aos ciclos térmicos pela deposição de novos cordões de solda.

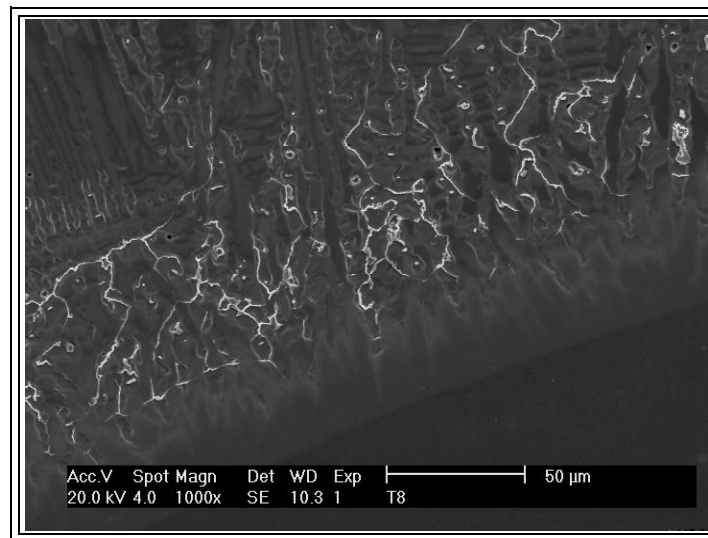


Figura 6.54. Filme de precipitados nos contornos de grão junto à interface. Amostra T8.

O detalhe de um destes contornos de grão de solidificação decorados com precipitados na forma de filme é apresentado na Figura 6.55. No detalhe apresentado na Figura 6.55b é possível observar algumas protuberâncias ao longo das bordas do filme, as quais podem ser resultado ou de uma solidificação eutética havendo um entrelaçamento

entre a matriz γ e a fase secundária, ou um provável crescimento localizado da fase secundária.

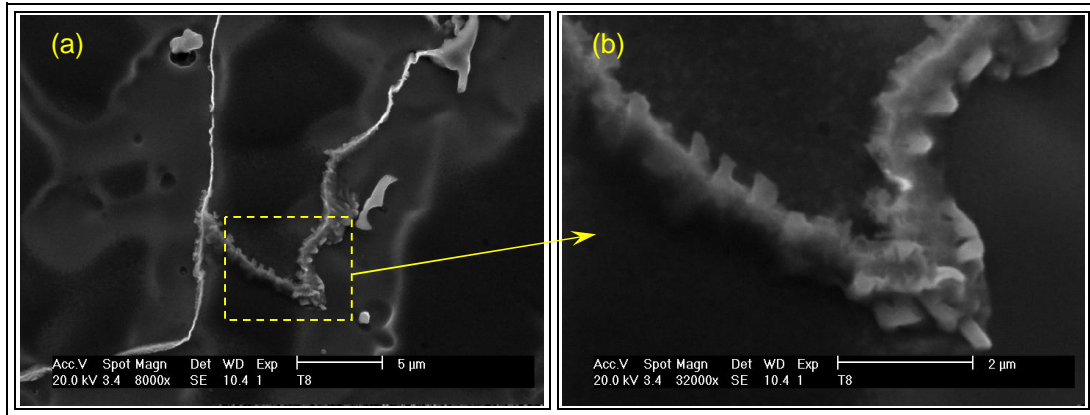


Figura 6.55. Precipitados na forma de filme em contornos de grão e interdendríticos.

Amostra T8.

Também foi observada a precipitação de fase secundária nos contornos de grão migrados (CGM), os quais atravessam ao longo do interior dos grãos diversas vezes os centros das dendritas, bem como regiões interdendríticas. A Figura 6.56 apresenta dois exemplos de contornos de grão migrados nos quais houve a precipitação de fases secundárias. Observou-se que a precipitação ocorreu somente quando o CGM encontra-se na região interdendrítica, a qual é rica em Mo devido a segregação durante a solidificação fora do equilíbrio. Ao cruzar o centro das células ou dendritas não são observados indícios de precipitação, conforme indicam as setas na Figura 6.56.

Juntamente com os precipitados em forma de filme nos contornos de grão e subgrão, observou-se também um emaranhado de precipitados disformes, cuja estrutura típica é apresentada na Figura 6.57a. A ampliação da fase secundária (Figura 6.57b) revelou a presença de outros minúsculos precipitados associados a fase secundária principal. No interior dos círculos indicados na Figura 6.57b (Indicação A) é possível observar agrupamento de precipitados muito pequenos no interior da fase secundária. Este comportamento foi observado para cordões que foram reaquecidos por passes subsequentes, podendo ser um indicativo de alguma transformação de fase no estado sólido, a qual dá origem a uma nova fase precipitada no interior da fase secundária inicial, devido ao ciclo térmico de soldagem. Além deste, observa-se também um precipitado na forma de bloco aparentemente cuboidal (Indicação B).

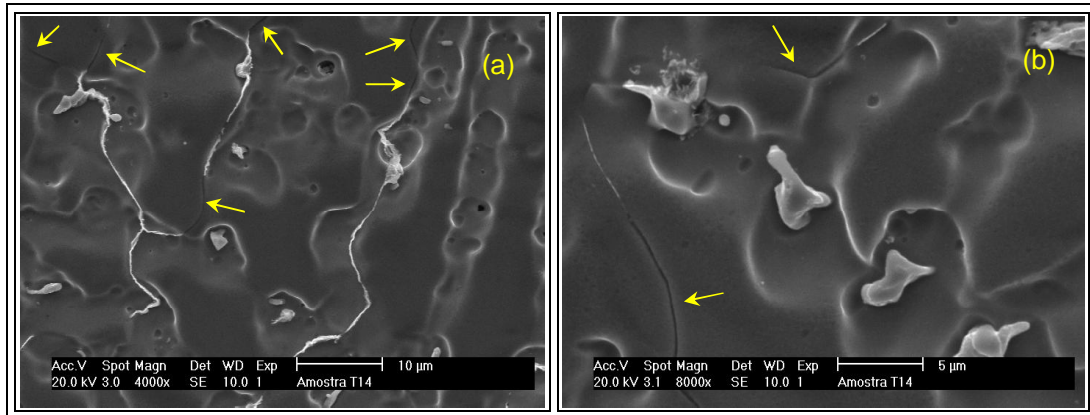


Figura 6.56. Precipitação de fases secundárias em contornos de grão migrados. Amostra T14.

Conforme comentado anteriormente, na região de crescimento celular-dendrítico foram observados grandes e alongados precipitados. A Figura 6.58 mostra o mapeamento químico obtido por EDS sobre um destes precipitados na amostra T5. Os resultados indicaram que sobre o precipitado ocorreu uma redução nos teores de Ni e Fe enquanto que a concentração do Mo aumentou significativamente. O Cr não sofreu alteração em termos de distribuição, indicando não possuir qualquer preferência de partição para a matriz ou precipitado. Quanto ao W, devido seu pequeno percentual na liga, não foi possível observar nenhuma distribuição preferencial na análise de mapeamento químico por EDS. Resultados semelhantes foram verificados para outras fases avaliadas tanto na região de crescimento celular-dendrítico quanto na região dendrítica. Tais resultados indicam que as fases secundárias formadas durante a solidificação dos revestimentos depositados com a liga C276 são ricas principalmente em Mo.

A composição química média destes precipitados obtida por análise pontual de EDS é apresentada na Tabela 6.9. Conforme verificado, o principal elemento formador destes precipitados é o Mo, correspondendo a 50%. Observou-se ainda o aumento do teor de W no precipitado. Segundo a literatura, o Mo é um forte formador de fases TCP como σ , P e μ , podendo gerar uma microestrutura bastante complexa formada por diversas fases.

Diversos autores têm investigado a microestrutura de ligas Ni-Cr-Mo com adição de W, a exemplo da liga C276. RAGHAVAN *et al.*, (1982) foram pioneiros no estudo da microestrutura da liga C276. Em um trabalho sobre o envelhecimento desta liga nas temperaturas de 650°C e 900°C foi verificada a formação de três tipos de fase: μ , P e M_6C . A composição química das fases TCP ricas em Mo encontradas por RAGHAVAN *et al.* (1982) são apresentadas na Tabela 6.9.

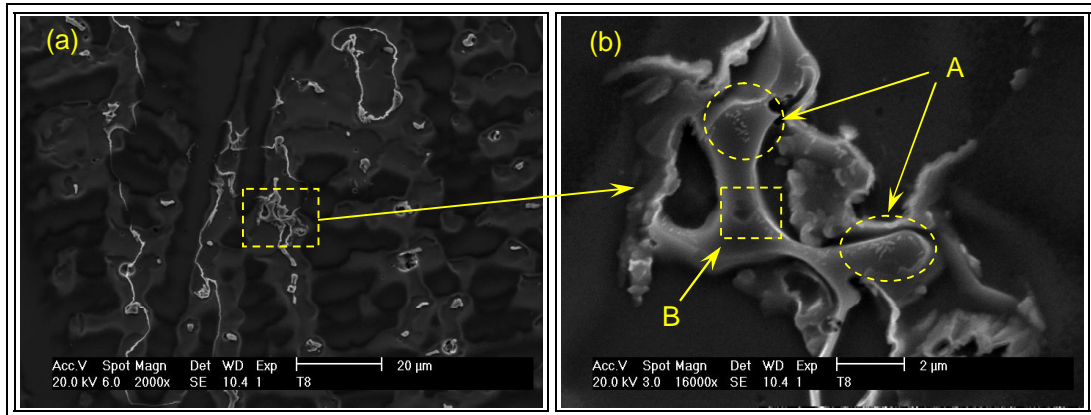


Figura 6.57. Emaranhado de precipitados com indícios da presença de novas partículas no interior da fase secundária. Amostra T8.

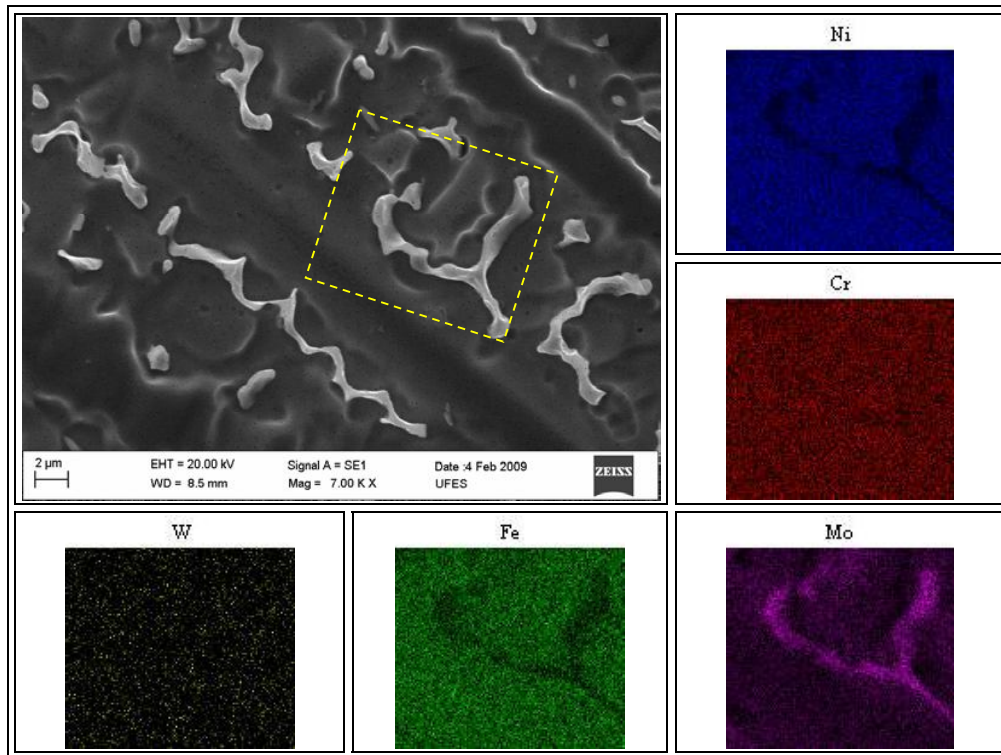


Figura 6.58. Mapeamento químico de precipitados na amostra T5.

Tabela 6.9. Composição química média dos precipitados formados na Liga C276.

Fases		Concentração (% em peso)				
		Ni	Cr	Mo	W	Fe
Precipitados (Liga C276)		18,3 ± 0,2	14,5 ± 0,2	50,7 ± 0,5	5,5 ± 0,3	11,0 ± 0,2
Raghavan et al., 1982 (Liga NiCrMo)	P	27,6	13,3	48,0	4,0	4,9
	μ	28,0	11,0	49,5	7,5	2,0
Cieslak et al., 1986 (Liga C276)	P	33,5 ± 0,6	15,7 ± 0,6	39,7 ± 1,5	6,5 ± 1,6	3,7 ± 0,2
	μ	33,2 ± 0,8	15,2 ± 0,9	40,9 ± 0,6	6,2 ± 1,6	3,5 ± 0,3

Outro importante trabalho sobre a liga C276 foi desenvolvido por CIESLAK *et al.* (1986) no qual os autores estudaram os aspectos metalúrgicos da soldagem de diversas ligas a base de níquel, dentre elas a liga C276. Os autores verificaram somente a formação de fase μ e fase P, cujas composições químicas encontram-se presentes na Tabela 6.9. Como pode ser observado, a composição química de ambas as fases são muito semelhantes, o que dificulta sua diferenciação somente por análise química. RAGHAVAN *et al.* (1982) reforçam que as fases μ e P não podem ser identificadas somente através da análise da sua composição. Além disso, a composição química das fases TCP pode ser bastante complexa, sendo influenciada pela composição química da liga e pela forma como estas precipitaram, se durante a solidificação (como no caso da soldagem ou fundição) ou por envelhecimento (como no caso de tratamentos térmicos ou mesmo operação em alta temperatura).

Por este motivo, as análises de microscopia eletrônica de transmissão e difração de raio-X foram fundamentais para possibilitar a identificação das fases TCP. Destaca-se que a análise de MET da liga C276 foi realizada a partir de amostras retiradas do último cordão depositado para a condição T14. A escolha desta região foi devido a presença de precipitados com menor dimensão em relação ao passes anteriormente depositados.

A Figura 6.59 apresenta uma imagem obtida em campo claro de uma fase TCP alongada, a qual assemelha-se às fases presentes nos volumes intercelulares e interdendríticos. Observam-se nesta imagem algumas imperfeições semelhantes a contornos de grão, as quais podem ser um indicativo de que estas fases alongadas não são formadas por um único cristal, mas sim constituídas por diversos grãos. O padrão de difração de área selecionada mostrado na Figura 6.59b permitiu identificar inequivocamente o precipitado como sendo fase P, com estrutura cristalina ortorrômbica, grupo espacial Pbnm e parâmetros de rede: a = 0,907 nm; b = 1,701 nm e c = 0,474 nm. A análise da composição química do precipitado obtida via EDS é apresentada na Figura 6.59c. O

resultado indicou teores muito semelhantes entre o Ni, o Cr e o Fe, sendo aproximadamente 12%, um expressivo aumento do teor de Mo (53,8%) e ainda um aumento do teor de W (7,2%).

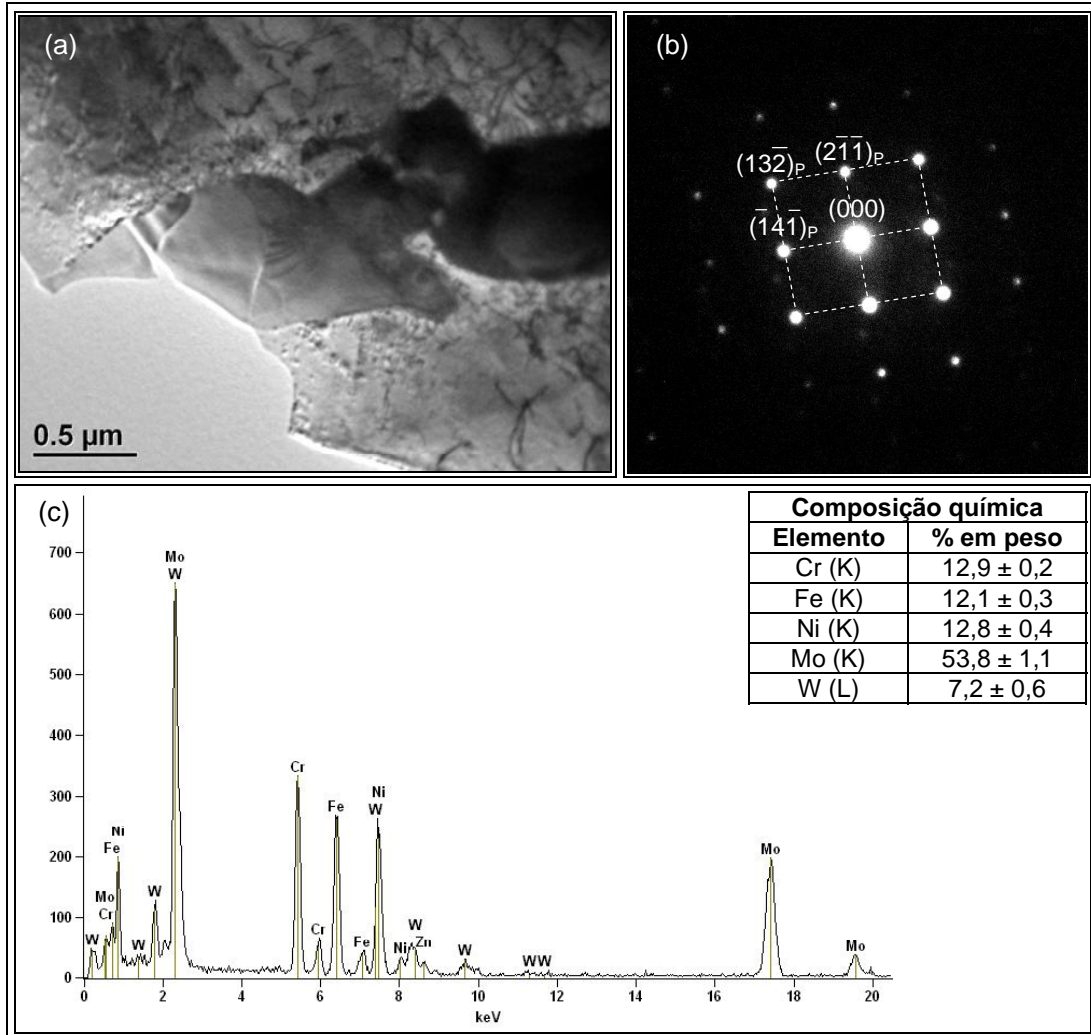


Figura 6.59. (a) Imagem de MET em campo claro – Fase P; (b) Padrão de difração de área selecionada do precipitado segundo o eixo de zona [537]; (c) Análise química obtida por EDS. Amostra T14.

A Figura 6.60a apresenta outro exemplo de precipitado encontrado nas amostras de lamina fina analisadas através de MET. Novamente o padrão de difração foi indexado como sendo fase P (Figura 6.60b). Vale ressaltar que no processo de indexação foram testadas como hipótese todas as fases TCP's possíveis para o sistema Ni-Cr-Mo, como a fase σ e a fase μ . Contudo, nos casos apresentados considerando os resultados obtidos por MET na liga C276, não houve resposta positiva para estas fases, sendo os padrões indexados para a fase P. O resultado da análise química via EDS apresentado na Figura 6.60c mostra

comportamento semelhante aos demais observados, com o teor de Mo aproximadamente 50% e um aumento do teor de W (5,0 %).

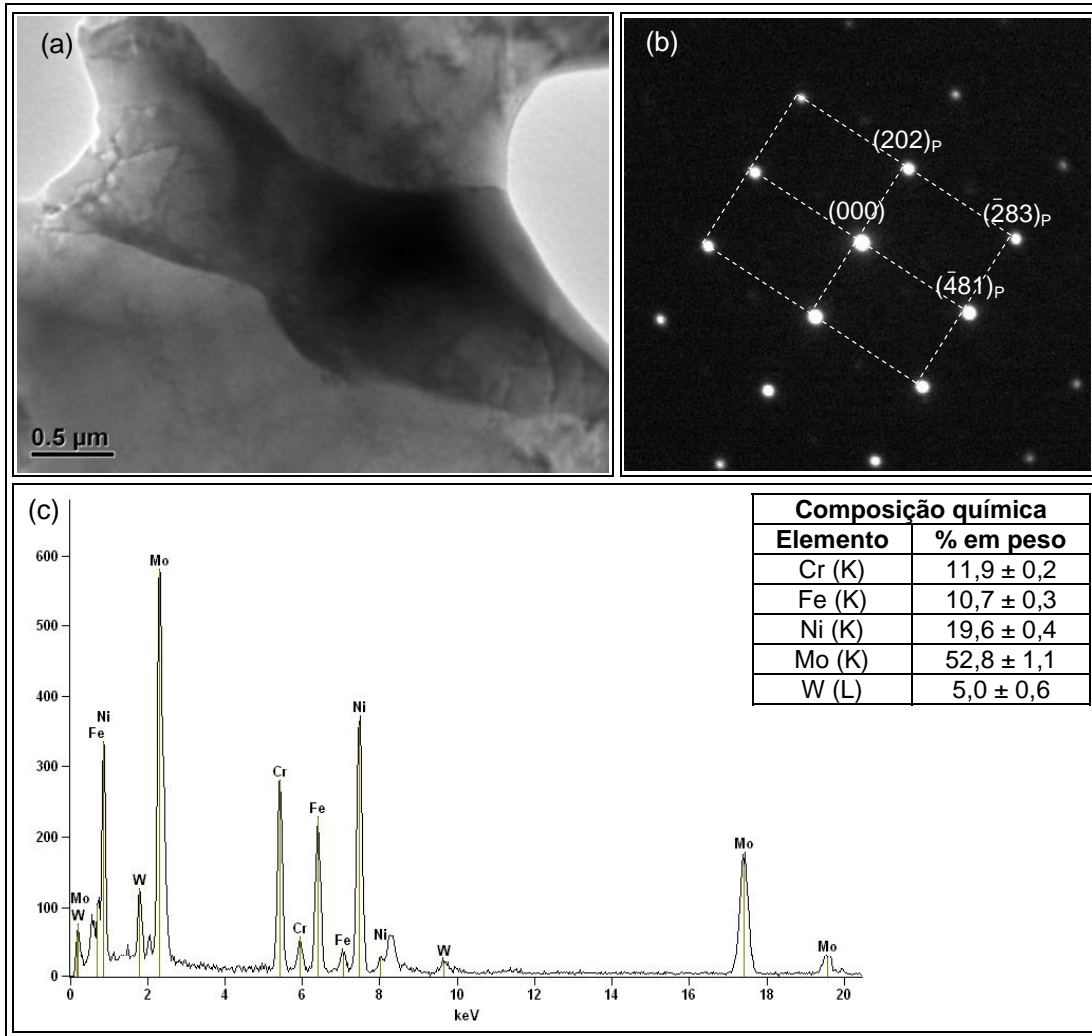


Figura 6.60. (a) Imagem em campo claro de um precipitado de fase P; (b) Padrão de difração de área selecionada orientado segundo o eixo zona $[85\bar{8}]$; (c) Análise de composição química obtida por EDS. Amostra T14.

Como visto nas análises de composição química, considerável quantidade de elementos secundários como o Fe e o W tem participado da formação da fase P, a qual possui fórmula química do tipo $Cr_9Ni_{20}Mo_{21}$. Outros autores também têm observado comportamento semelhante em ligas comerciais com adição de W e/ou Fe (PAN *et al.*, 2005; CIESLAK *et al.*, 1986). Baseado nesta observação, CIESLAK *et al.* (1986) propuseram um conjunto de equações para incorporar os efeitos destes elementos sobre a microestrutura, analogamente aos conceitos de Cr_{eq} e Ni_{eq} proposto para os aços

inoxidáveis cujo objetivo é prever o modo de solidificação e a estabilidade de fases em temperatura ambiente (SCHAEFLER, 1949; LONG & DELONG, 1974).

Segundo CIESLAK *et al.* (1986) a equação Mo_{eq} (Eq. 6.5) considera o efeito do W similar ao do Mo devido a sua natureza refratária, estrutura cristalina CCC, similaridades em termos de ligação química e por sua preferencial segregação, migrando preferencialmente para a formação de fases TCP. Esta consideração é suportada pelas observações de RAGHAVAN *et al.* (1982) para a formação de fases P e μ . A equação para o Ni_{eq} (Eq. 6.6) combina os efeitos do Ni e do Fe, visto que estes elementos possuem similaridades em termos de coeficiente de partição, permanecendo preferencialmente na matriz γ . Além disso, ambos possuem estrutura cristalina CFC (em alta temperatura). Para o Ni_{eq} também são consideradas as concentrações dos demais elementos presentes na matriz. O Cr possui característica distinta dos demais, não apresentando preferencial partição, ou seja, sua concentração praticamente não varia entre matriz e precipitado. Por isso, a Equação 6.7 é composta somente pelo percentual de Cr.

$$Mo_{eq} = \%Mo + \%W \quad \text{Eq. 6.5}$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + \%Fe + \sum \%X_i \quad \text{Eq. 6.6}$$

$$Cr_{eq} = \%Cr \quad \text{Eq. 6.7}$$

Onde: $\sum \%X_i$ é o somatório dos percentuais dos demais elementos minoritários presentes na liga.

Com base na análise de EDS, verificou-se que o percentual atômico dos precipitados variou entre 17,2 e 19,1% para o Cr; 17,7 a 25,8% para o Ni; 14,3 a 16,9% para o Fe; 41,3 a 43,3% para o Mo e 2,2 a 3,0% para o W. Baseado nas equações acima, temos que o Cr_{eq} foi 18,1%, o Ni_{eq} foi 37,4 e o Mo_{eq} foi 44,6% (Considerando valores médios de percentual atômico), o qual está em boa concordância com o reportado por SHOEMAKER *et al.* (1957) $Cr_{18}Ni_{40}Mo_{42}$.

Também foram realizadas análises de difração de raio-X a partir de pós constituídos de precipitados produzidos segundo a técnica de extração de precipitados descrita no capítulo Materiais e Métodos. Os resultados da difração de raios-X estão apresentados na Figura 6.61. É possível observar que boa parte dos picos foram indexados como fase P, mostrando esta ser a fase secundária predominante na microestrutura dos revestimentos soldados com a liga C276. Também foi verificada a presença de picos referentes à fase μ e à fase σ . Destaca-se que em alguns casos houve uma sobreposição de picos entre a fase P

Ni_{eq} e Mo_{eq}. Isso demonstra que o processo de solidificação da liga C276 segue o caminho apresentado abaixo:

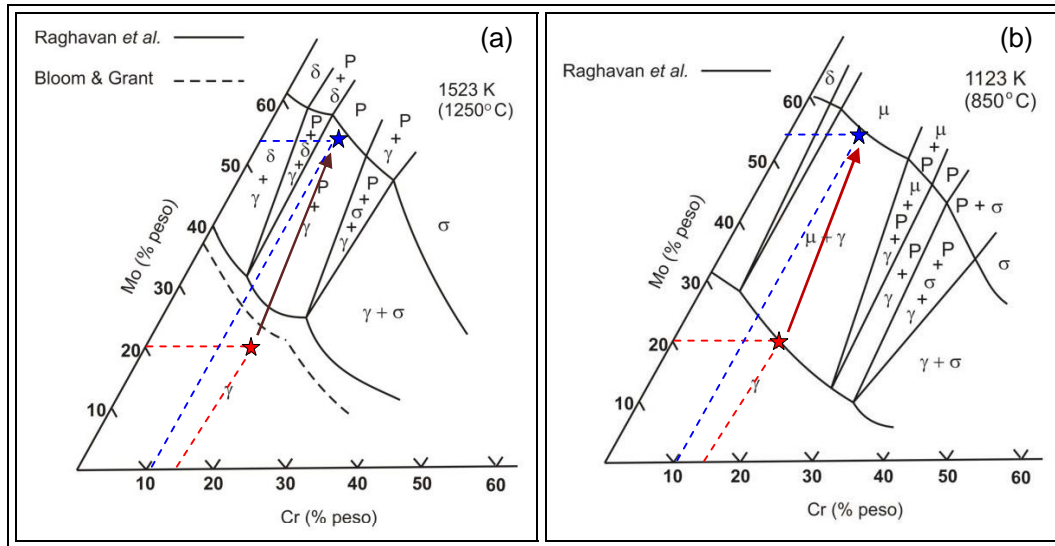
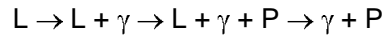


Figura 6.62. Diagrama de fases ternário Ni-Cr-Mo. (a) 1250°C; (b) 850°C. (RAGHAVAN *et al.*, 1984).

Este resultado está de acordo com o reportado pela literatura para a solidificação da liga C276. CIESLAK *et al.* (1986a) têm estudado a solidificação desta liga e verificaram que a solidificação tem início com a cristalização da fase γ , e em aproximadamente 1285°C ocorre a formação da fase P. PERRICONE *et al.* (2003) também avaliaram o caminho de solidificação de ligas da classe Hastelloy e concluíram que o processo de solidificação da liga ocorre seguindo o mesmo caminho apresentado anteriormente. Destaca-se ainda que as análises de MET foram realizadas no último cordão de solda, o qual preserva a microestrutura bruta de solidificação. Os resultados indicaram somente a presença de precipitados de fase P não sendo observadas outras fases. Contudo, é importante destacar que as análises de MET são extremamente limitadas em termos de área e isso pode resultar numa baixa representatividade do comportamento da microestrutura.

Contudo, devido aos diversos ciclos térmicos produzidos na soldagem multipasses, é provável que após o término da solidificação outras transformações possam ocorrer, sendo agora no estado sólido. Considerando a Figura 6.62b, a qual apresenta o diagrama de fases para a temperatura de 850°C, observa-se que a região final de solidificação cuja composição química correspondia aos precipitados de fase P, agora encontra-se dentro do campo

bifásico $\gamma + \mu$, resultando numa transformação parcial da fase P em fase μ . Visto que as velocidades de resfriamento alcançadas durante os processos de soldagem são significativamente elevadas, o material permanece durante um curto período de tempo na faixa de temperatura de transformação, permitindo somente uma transformação parcial da fase P em fase μ .

A transformação da fase P em fase μ foi reportada por RAGHAVAN *et al.* (1984) e CIESLAK *et al.* (1986b) em seus estudos sobre a liga C276, o que corrobora as observações apresentadas no presente trabalho. Embora não tenham sido encontrados indícios de tal transformação nas análises de MET, uma vez que sua avaliação foi realizada com o material no estado bruto de fusão, os resultados da análise de difração de raio-X, a qual foi produzida a partir de pós formados pelos precipitados extraídos do volume total da matriz (tendo sido esta reaquecida várias vezes pelos ciclos térmicos de soldagem), indicaram a presença de fase μ em todas as amostras. A não observância desta fase na análise de MET pode ser também atribuída a limitada região de análise.

Quanto à formação de outras fases como a fase σ , CIESLAK *et al.* (1986a) e PERRICONE *et al.* (2003) destacam que a formação da fase σ é pouco provável durante a solidificação da liga C276 devido ao menor teor de Cr. Contudo, a liga estudada no presente trabalho encontra-se em uma condição distinta da avaliada por todos os autores aqui citados e que se dedicaram ao estudo da liga em questão – C276 (CIESLAK *et al.*, 1986a; PERRICONE *et al.*, 2003; RAGHAVAN *et al.*, 1984), visto que esta foi depositada sobre um substrato rico em Fe.

Tais condições resultaram num aumento do teor de Fe no volume do metal de solda, o qual passou de 6% para valores entre 11 a 22%, dependendo da condição de soldagem empregada. A presença do Fe em maiores concentrações na liga pode resultar numa redução da solubilidade de certos elementos como Mo, W e Cr, bem como aumentar a possibilidade de formação da fase σ em regiões localizadas considerando que a referida fase é do tipo Fe-Cr-Mo, necessitando assim da presença de Fe para sua formação. Além disso, devido à segregação destes elementos, em algumas regiões podem ser alcançadas concentrações de Fe, Cr e Mo capazes de favorecer a formação da fase σ durante a solidificação, o que justificaria a presença dos picos encontrados nas análises de DRX.

TURCHI *et al.* (2006) realizaram modelamentos sobre as transformações de fase em ligas Ni-Cr-Mo através de métodos termodinâmicos computacionais e verificaram que a fase σ foi a primeira a se formar, no entanto, posteriormente houve a precipitação da fase P e a transformação da fase σ em fase P (Figura 6.63), considerando as condições de equilíbrio. No trabalho de TURCHI *et al.* (2006) não foi considerada a formação da fase μ .

Assim, acredita-se que no processo de solidificação e transformações de fase no estado sólido dos metais de solda produzidos através da soldagem dissimilar entre a liga Hastelloy C276 e aços C-Mn seja observada somente a formação da fase P durante o estágio final da solidificação, e ainda alguma pequena quantidade de fase σ , ocorrendo posteriormente a transformação parcial da fase σ em fase P e da fase P em fase μ durante o resfriamento e/ou devido aos ciclos térmicos posteriores, os quais proporcionam o reaquecimento do metal de solda entre 900 e 600°C, seguindo a mesma rota sugerida por CIESLAK *et al.* (1986a), a qual é apresentada a seguir:

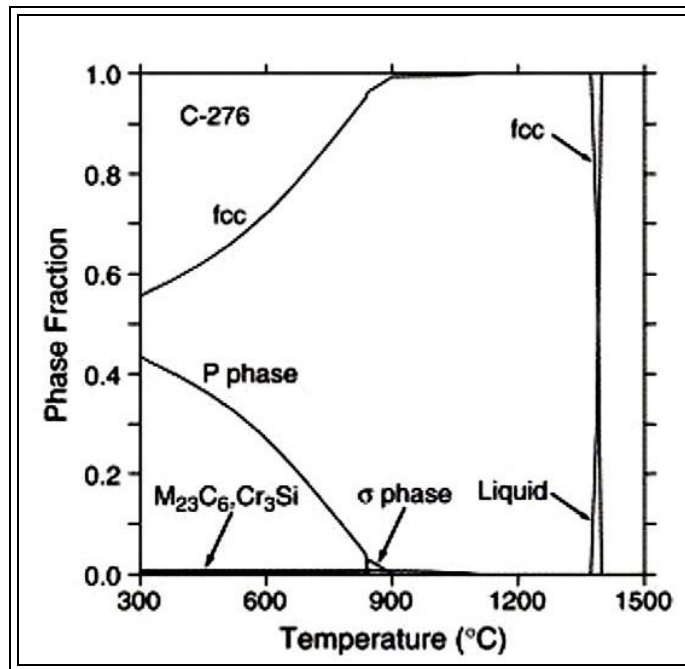
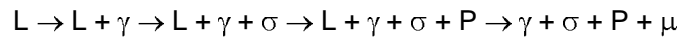


Figura 6.63. Diagrama fração de fases x temperatura para a liga C276 em condição de equilíbrio (TURCHI *et al.*, 2006).

7.3.3. Liga Inconel 686

Nesta seção, serão detalhados os aspectos microestruturais observados durante a análise da liga Inconel 686 aplicada no presente trabalho. É importante destacar que poucos trabalhos sobre a liga 686 foram encontrados na literatura, e dentre estes, praticamente nenhum faz qualquer detalhamento da microestrutura, restringindo-se apenas a comentar suas propriedades de resistência à corrosão. Assim, será dada maior ênfase ao estudo da microestrutura desta liga de forma a contribuir para o entendimento de seus aspectos

metalúrgicos, contribuindo para produção de conhecimento científico e tecnológico sobre a soldagem de ligas da classe Ni-Cr-Mo-W.

A microestrutura bruta de solidificação dos revestimentos depositados com a liga 686 apresentou comportamento semelhante ao das demais ligas, sendo constituída por uma matriz com fases secundárias precipitadas na região intercelular e interdendrítica. Através da Figura 6.64 foi possível identificar a segregação de Mo para a região intercelular e uma predominância do Ni em enriquecer o centro da dendrita. Os demais elementos avaliados (Cr, W e Fe) não apresentaram alterações perceptíveis em sua distribuição ao longo das células. Observa-se ainda a presença de fases secundárias ricas em Mo na região intercelular.

A Figura 6.65 apresenta o perfil de composição química transversalmente à direção de crescimento celular, o qual tem indicado um aumento no teor de molibdênio na região intercelular, enquanto que para a mesma região é observado um empobrecimento de Ni. Por esta figura foi possível observar também uma tendência de segregação do W para a região interdendrítica. Análises quantitativas da composição química para o centro e o contorno das células foram realizadas através da medição de cinco pontos em cada região e o resultado médio desta avaliação encontra-se na Tabela 6.10.

Com base nas diferenças de composição química entre o centro das células/dendritas (que correspondem ao primeiro sólido a se formar) e a composição global das ligas foram determinados os coeficientes de distribuição k . Para o Ni e o Fe, foram verificados coeficientes $k > 1$, indicando que a segregação ocorreu no sentido de enriquecimento do sólido por parte destes elementos. O molibdênio apresentou coeficientes $k < 1$, indicando sua forte tendência em segregar para o líquido durante a solidificação do metal. O Cr novamente apresentou uma pequena alteração de comportamento, sendo encontrado para uma amostra uma pequena tendência a segregar para o líquido ($k < 1$) e em outra, para o sólido ($k > 1$), semelhante ao observado para a liga 625. Os mesmos comentários anteriormente apresentados valem para o presente resultado. Quanto ao W, os valores dos k indicaram haver uma tendência à segregação para as regiões interdendríticas.

Estes resultados indicaram haver uma forte tendência à segregação de elementos como o Mo e o W durante a solidificação. Os dados encontrados para o Mo são compatíveis com o encontrado por outros autores para ligas à base de Ni com adição de Mo (PERRICONE & DUPONT, 2006; CIESLAK *et al.*, 1990). Especial atenção deve ser dada ao resultado observado para o W, que segundo o coeficiente de distribuição, segregou para a região intercelular/interdendrítica. A variação na composição do W e sua segregação para a região intercelular/interdendrítica é um fato intrigante, uma vez que na literatura, diversos trabalhos têm reportado que o W tem sido adicionado a ligas contendo teores elevados de

Mo exatamente por enriquecer o centro das dendritas, minimizando os efeitos associados à perda de resistência à corrosão devido ao empobrecimento de Mo no centro da dendrita (KISER & COOPER, 1999; GARNER, 1982).

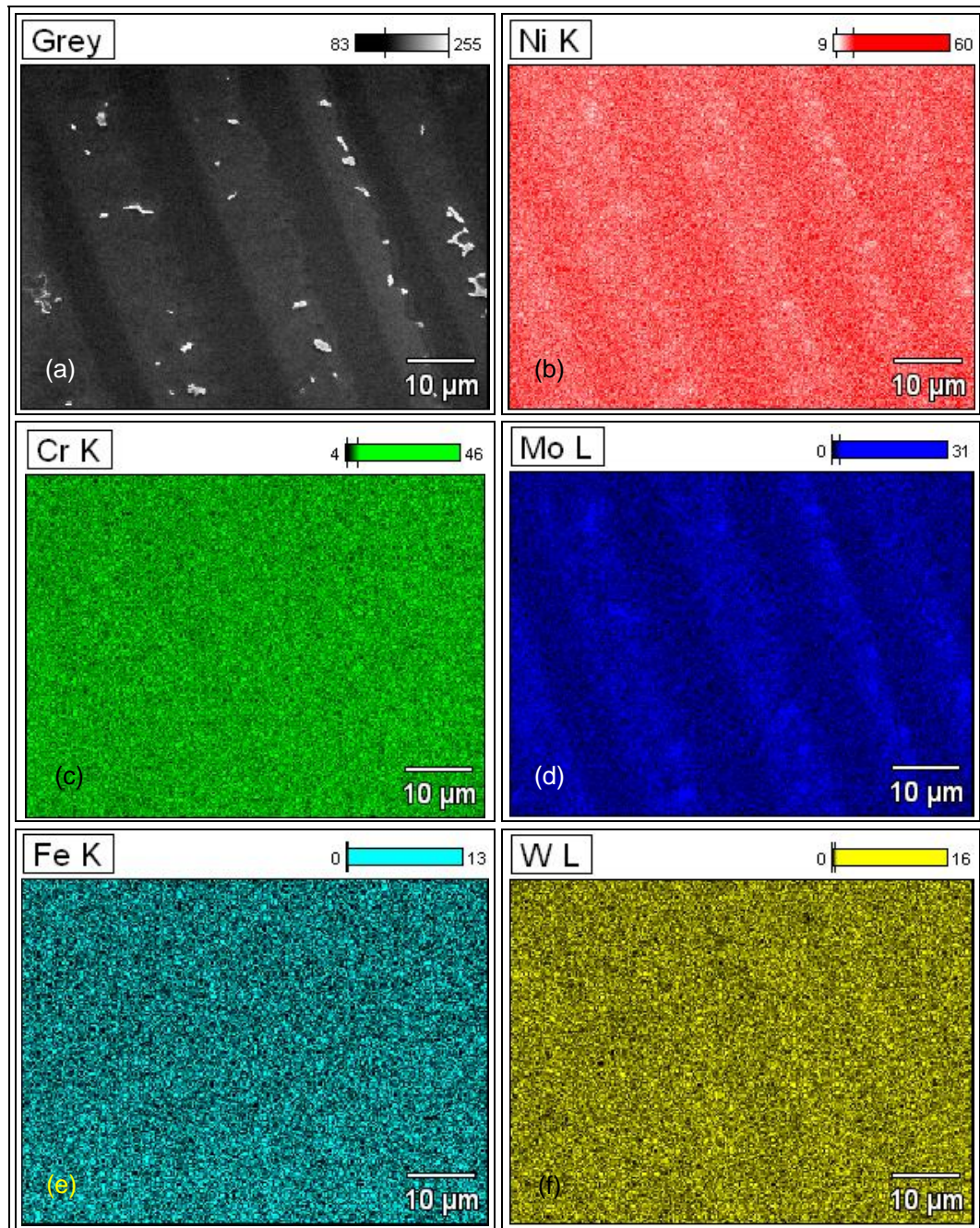


Figura 6.64. Mapeamento químico da zona de crescimento celular do metal de solda. Amostra T18 depositada com a liga 686. Forte segregação de Mo para a região intercelular.

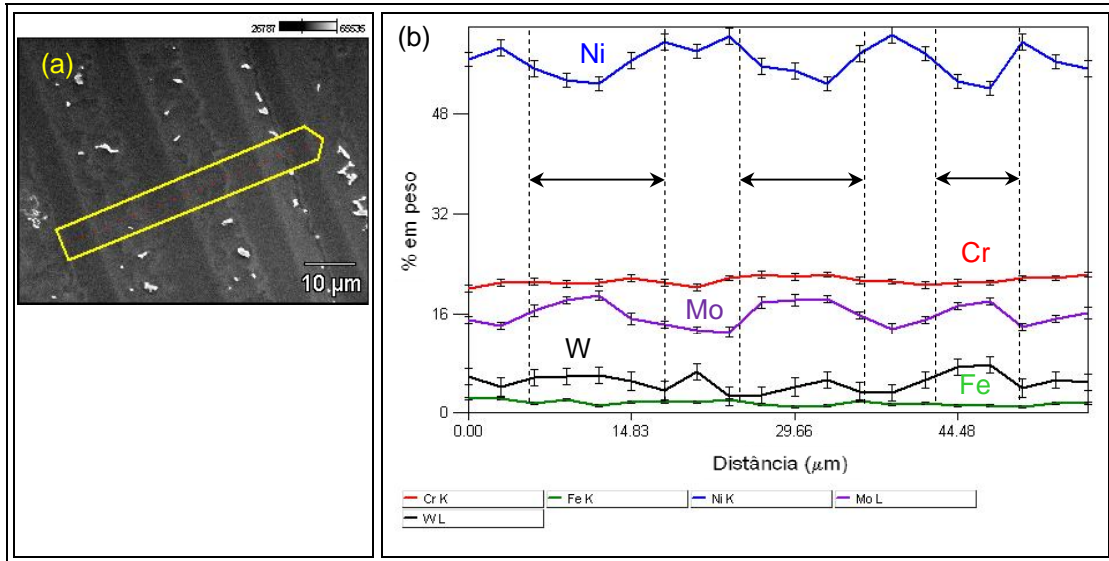


Figura 6.65. Perfil de composição química transversal às células. Amostra T18. (a) Imagem de MEV. (b) Perfil de composição química.

Cieslak *et al.* (1986) avaliaram a segregação dos diversos elementos presentes nas ligas C4, C22 e C276 e, especialmente para o W, os autores não puderam identificar nenhum padrão para a segregação do referido elemento devido a grande dispersão nos resultados. De fato, como pode ser observado, o desvio padrão para as medidas do teor de W é relativamente alta, tornando difícil qualquer afirmação sobre o comportamento da sua segregação. Contudo, destaca-se que nas fases secundárias encontradas na microestrutura, os teores de W são superiores ao valor nominal da liga. Estas fases se formam devido ao enriquecimento do líquido residual por alguns elementos ao final da solidificação, o que pode ser um indicativo que confirme a segregação do W para o líquido ($k < 1$).

Tabela 6.10. Diferença de composição química entre o entro da dendrita/célula e a região interdendrítica/intercelular.

Elemento	T3			T18		
	C_s	C_i	K	C_s	C_i	k
Ni	40,7 ± 2,9	43,3 ± 2,4	1,14	59,5 ± 2,0	53,6 ± 1,2	1,06
Cr	21,5 ± 0,8	18,8 ± 0,7	0,96	21,3 ± 0,3	21,0 ± 0,4	1,04
Mo	10,5 ± 0,8	14,7 ± 0,7	0,89	13,8 ± 0,4	18,6 ± 0,6	0,85
W	3,4 ± 2,75	3,7 ± 1,5	0,94	3,2 ± 1,7	4,8 ± 1,3	0,80
Fe	23,5 ± 0,8	20,5 ± 0,7	1,02	1,7 ± 0,3	1,4 ± 0,1	1,05

O comportamento de segregação dos diversos elementos, em especial o do Mo, durante a solidificação, é o principal responsável pela formação das fases secundárias observadas nas regiões intercelulares, interdendríticas e nos contornos de grão de solidificação. Iniciou-se o estudo sobre a formação das fases secundárias avaliando as principais morfologias encontradas no volume do metal de solda. No entanto, antes de comentar sobre a caracterização das fases secundárias, um breve comentário sobre as diferenças encontradas entre as fases formadas nas regiões intercelulares e interdendríticas será feito.

A Figura 6.66 apresenta duas regiões distintas em relação ao modo de solidificação. A primeira (Figura 6.66a) constitui a zona de crescimento celular-dendrítico na qual se observou a formação de fases secundárias no volume intercelular. Como pode ser observado, nesta região o alinhamento entre as células favoreceu a formação de longas cadeias de fase secundária, semelhante ao observado para a liga C276. A presença destas cadeias de precipitados alongados nos volumes intercelulares pode prejudicar significativamente as propriedades mecânicas, não só pelo fato de se tratarem de fases frágeis, mas também devido à disposição orientada, provendo um caminho preferencial para a propagação de trincas. Já para o crescimento puramente dendrítico os volumes para a formação de fases secundárias tornam-se mais restritos devido ao crescimento dos braços secundários, os quais auxiliam na quebra da continuidade das fases secundárias, tornando as partículas menores.

Salienta-se que as estruturas celulares e celular-dendríticas situam-se no fundo do metal de solda, logo após a região da interface. A zona de crescimento dendrítico semelhante à apresentada na Figura 6.66b compreende boa parte do volume do metal de solda. Ao topo do revestimento para as amostras soldadas com alto aporte térmico, observou-se ainda uma estrutura dendrítica grosseira com significativo aumento da quantidade de fases secundárias localizadas ao longo de todos os contornos interdendríticos, como pode ser observado na Figura 6.67a. A avaliação em detalhe desta região indicou uma especial formação da fase secundária, cuja morfologia foi característica de uma estrutura eutética, conforme mostrado na Figura 6.67a e b.

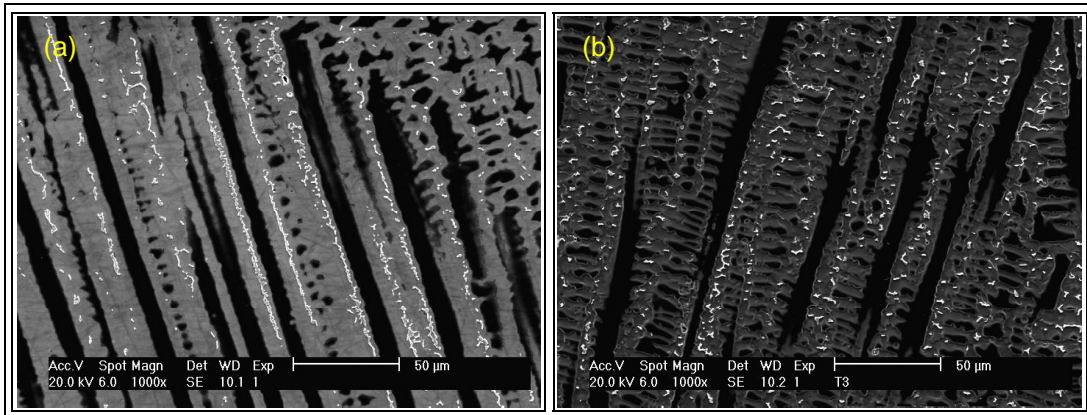


Figura 6.66. (a) Formação das fases secundárias no volume intercelular. (b) Formação de fases secundárias no volume interdendrítico. Amostra T3.

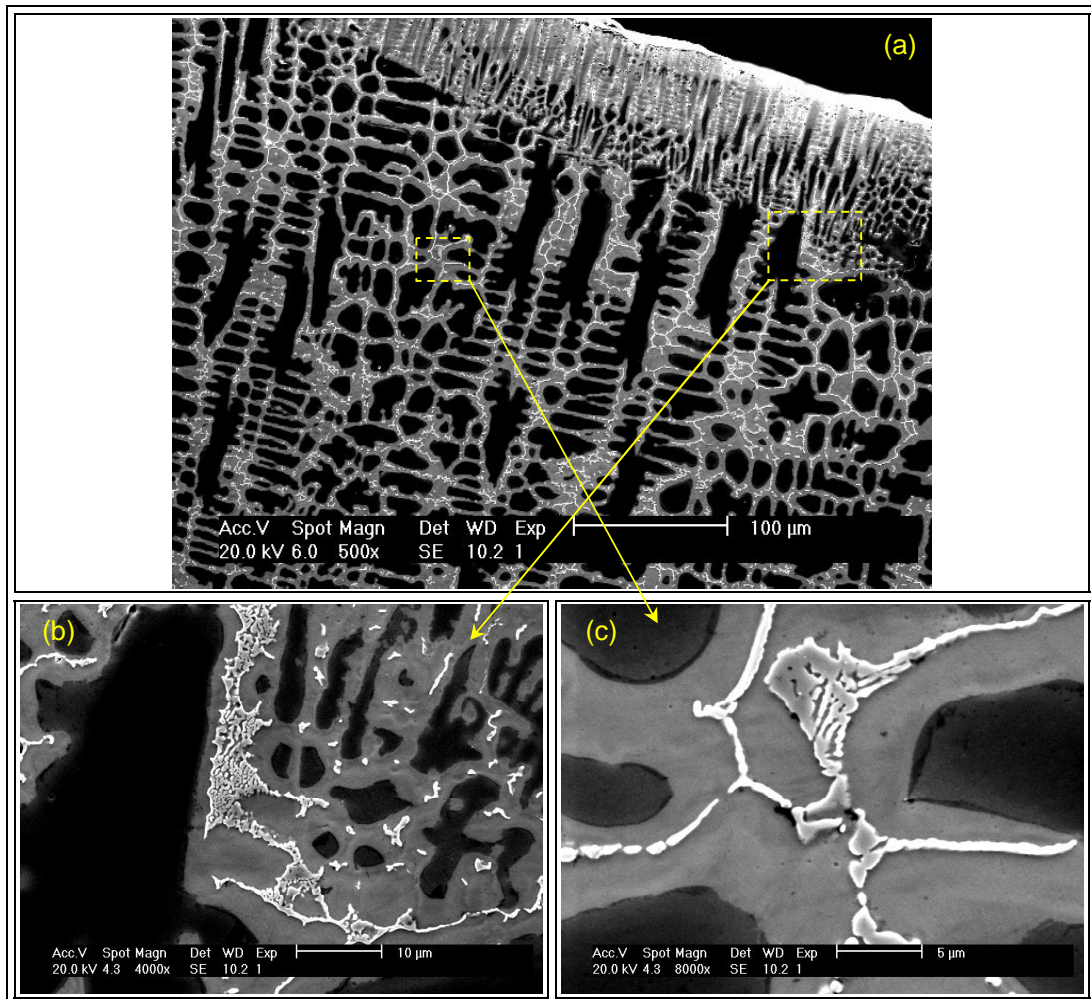


Figura 6.67. Microestrutura do topo do revestimento apresentando a formação de estruturas com morfologia eutética. Amostra T18.

O mapeamento da composição química de uma destas estruturas eutéticas está apresentado na Figura 6.68. Os resultados indicaram o empobrecimento em Ni e um significativo aumento da concentração do Mo sobre a fase secundária. Para outros elementos como Cr, W e Fe não foi detectada qualquer alteração na concentração destes elementos. De fato, uma vez que a liga apresenta um elevado teor de Mo, o qual é um elemento de intensa segregação e forte formador de fases TCP, é de se esperar a formação de fases como μ , P e σ , as quais são ricas em Mo.

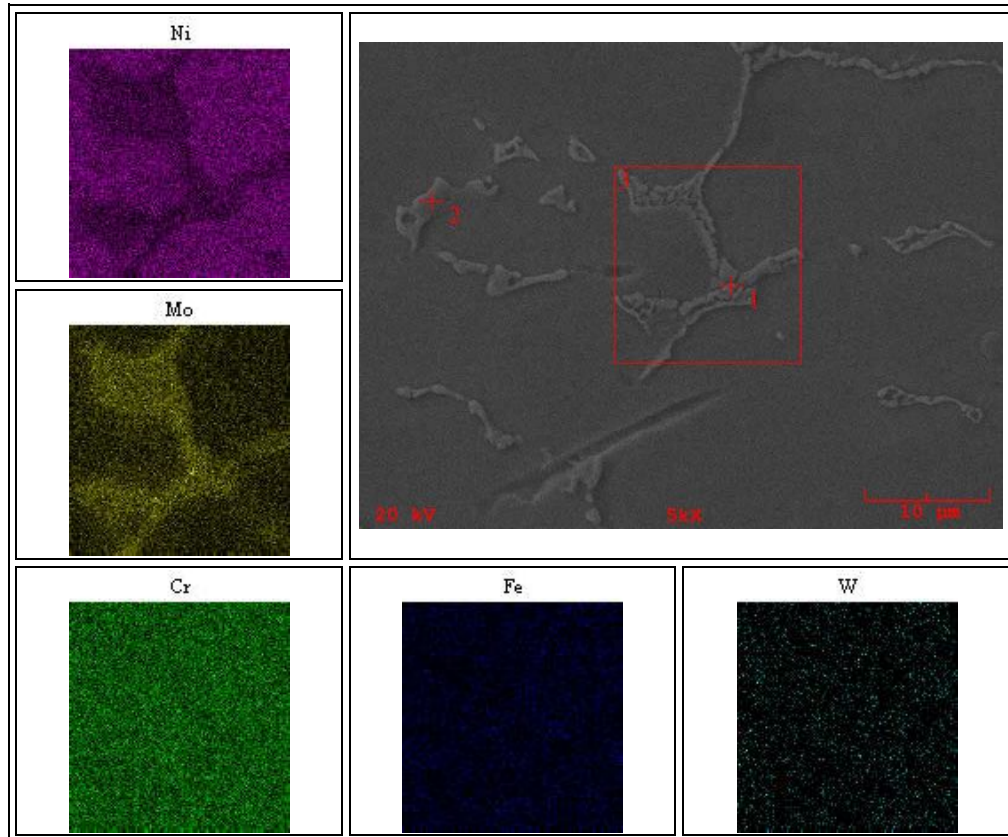


Figura 6.68. Mapeamento químico de um precipitado com morfologia eutética. Amostra T18.

Uma segunda morfologia observada na maioria das amostras soldadas com a liga 686 foi a de precipitados com aspecto lamelar localizados no interior da zona de crescimento celular-dendrítica, como mostra a Figura 6.69. Estas fases foram predominantemente encontradas na região próxima ao fundo da poça de fusão. Uma característica marcante destas fases é o alinhamento de finas placas em uma direção preferencial. Através do alinhamento das células/dendritas foi possível determinar a orientação de crescimento do sólido durante a solidificação. Traçando linhas paralelas às placas ou lamelas de fases secundárias, observou-se que estas apresentam, em geral, uma angulação de aproximadamente 45° em relação à direção de crescimento das células/dendritas. Uma vez

que o metal de solda solidifica seguindo a textura de cubo com direção de crescimento [100], tendo a 45° a direção [101], este resultado pode ser um indicativo da existência de uma relação de orientação de crescimento entre as placas ou lamelas e a matriz γ , seguindo uma direção de crescimento do tipo $[100]_{\gamma} // [101]_{TCP}$.

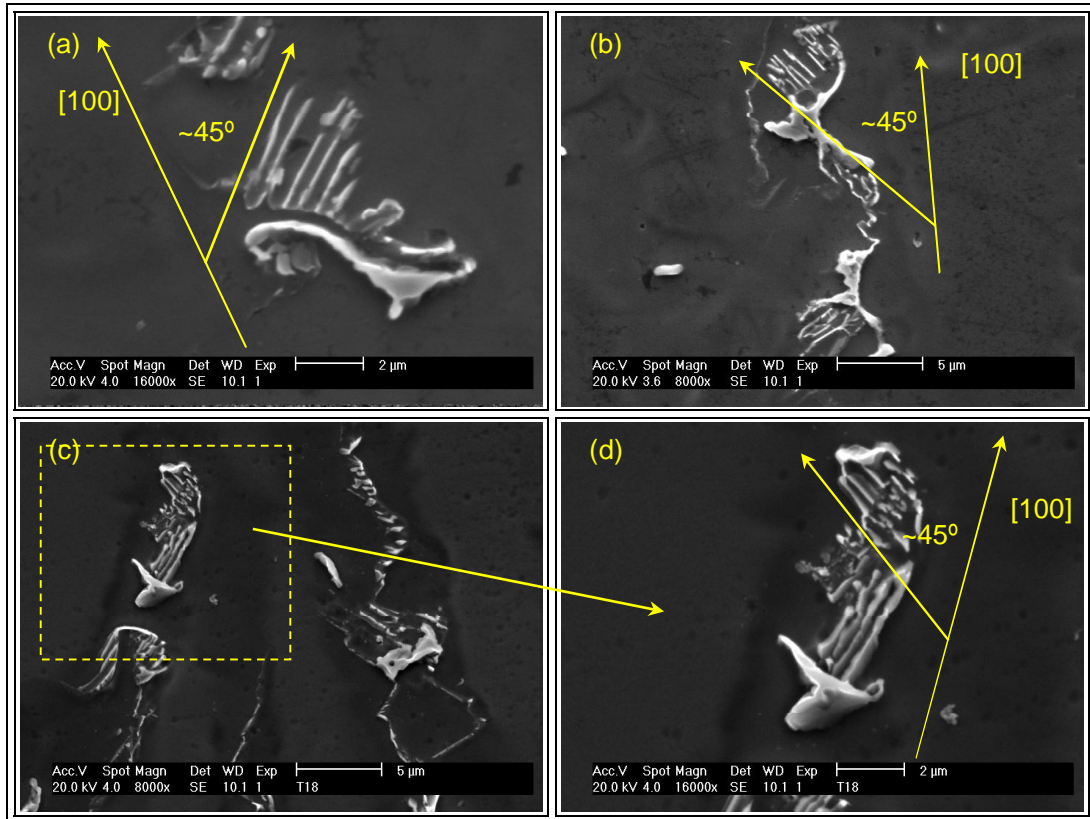


Figura 6.69. Precipitados com morfologia lamelar encontrados nas amostras: Amostra T9 - (a) e (b); Amostra T18 - (c) e (d).

A análise química de um exemplar destes precipitados com morfologia lamelar é apresentado na Figura 6.70. Os resultados indicaram somente uma leve redução do teor de Ni e um aumento na concentração de Mo, indicando se tratar de uma fase TCP rica em Mo. No entanto, deve ser destacado que a reduzida dimensão das placas de fase secundária dificulta a análise química por EDS.

Este tipo de morfologia é incomum dentre as observadas para as fases TCP em metais de solda de ligas de Ni endurecidas por solução sólida. Contudo, alguns trabalhos na literatura têm apontado a precipitação de fases P ortorrômbicas de maneira celular em contornos de grão de alto ângulo, em ligas com elevados teores de Re e W (POLLOCK, 1995; NYSTROM *et al.*, 1997). WALSTON *et al.* (1996) têm reportado que a presença

destas colônias de fase P com morfologia celular resultaram em uma substancial queda na resistência à fluência devido a propagação de trincas ao longo dos contornos das células.

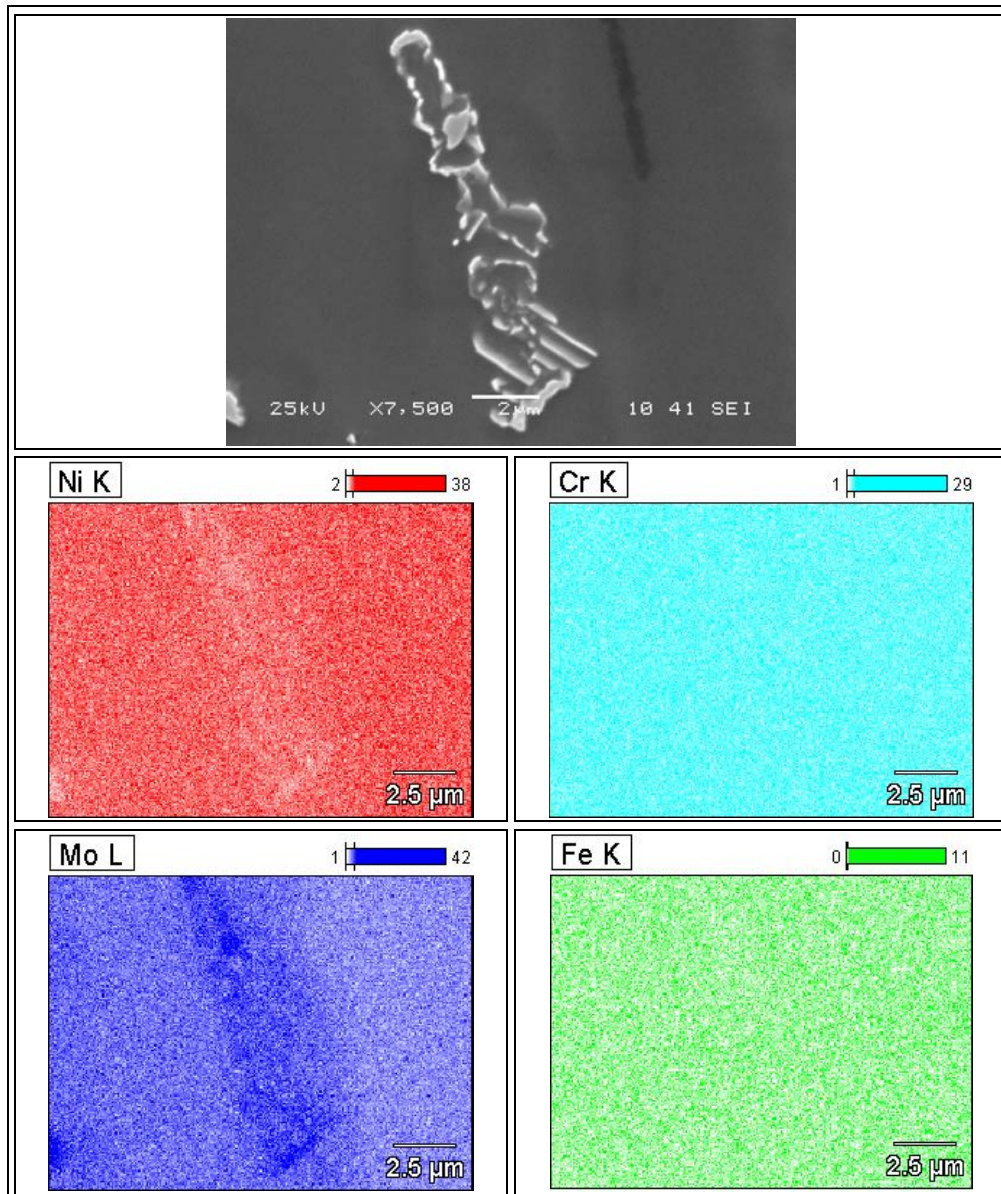


Figura 6.70. Mapeamento químico de um precipitado com morfologia lamelar. Amostra T9.

NYSTROM *et al.* (1997) estudando a microestrutura de ligas de Ni endurecidas por precipitação por γ' observaram a formação de uma estrutura celular trifásica constituída por γ , γ' e fase P, sendo esta última rica em Re. Em termos de morfologia a estrutura lamelar encontrada nos revestimentos depositados com a liga 686 e a estrutura celular reportada por NYSTROM *et al.* (1997) apresentam certa semelhança. Dentre elas a orientação observada entre as lamelas da fase secundária e a matriz. Assim como observado no

presente trabalho, NYSTROM *et al.* (1997) também verificaram que a orientação das placas de fase P foram frequentemente alinhadas aproximadamente ao longo da direção [101] enquanto a matriz cresceu ao longo da direção de cubo [100], como mostra a Figura 6.71. Tais informações reforçam as suspeitas da estrutura lamelar ser constituída por fase P rica em Mo.

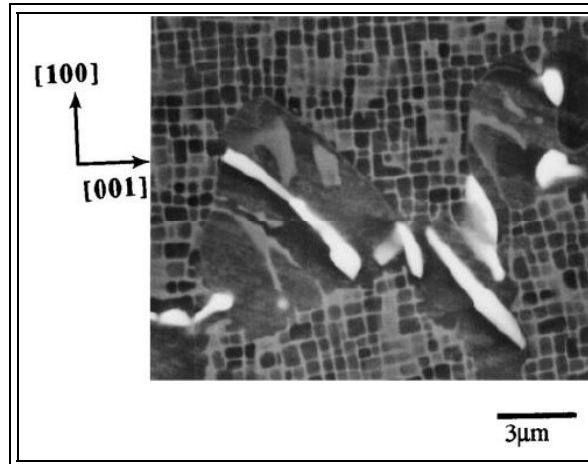


Figura 6.71. Precipitação celular de fase P rica em Re em uma liga de Ni endurecida por precipitação (NYSTROM *et al.*, 1997).

Outra morfologia bastante comum de precipitados foram longas colunas de fase secundárias formadas ao longo dos contornos das estruturas de crescimento celular e/ou celular-dendrítico da matriz. Este tipo de precipitado juntamente com pequenos blocos ao longo das regiões interdendríticas foram as formas mais comuns de precipitados observados na microestrutura dos revestimentos depositados com a liga 686.

A Figura 6.72 apresenta o mapeamento químico de uma destas fases formadas ao longo da região intercelular. Como pode ser observado, a fase apresenta-se enriquecida em Mo e sofre um empobrecimento de Ni e Fe. O Cr se mantém uniforme entre a matriz e o precipitado, enquanto que o W encontra-se disperso sem nenhuma concentração preferencial. Observando-se atentamente a imagem da distribuição do Mo foi possível observar uma zona escurecida ao redor do precipitado. Este comportamento pode ser um indicativo de um provável processo de empobrecimento de Mo ao redor do precipitado. Uma discussão mais detalhada sobre este comportamento será apresentada mais a frente nas análises de MET.

A composição química média dos precipitados alongados observados por MEV na região de crescimento celular/dendrítico dos revestimentos depositados com a liga 686 foi determinada por EDS, a qual indicou um alto percentual de Mo (50,7%), um teor de Ni de

18,3%, Cr com 14,5% e ainda 11% de Fe e 5,5% de W. Calculando os valores de Ni_{eq} , Cr_{eq} e Mo_{eq} segundo CIESLAK *et al.* (1986) tem-se que o Ni_{eq} do precipitado é igual a 29,3%, o Mo_{eq} é 56,2% e o Cr_{eq} permanece em 14,5%. Estes valores são consistentes com o apresentado por RAGHAVAN *et al.* (1984).

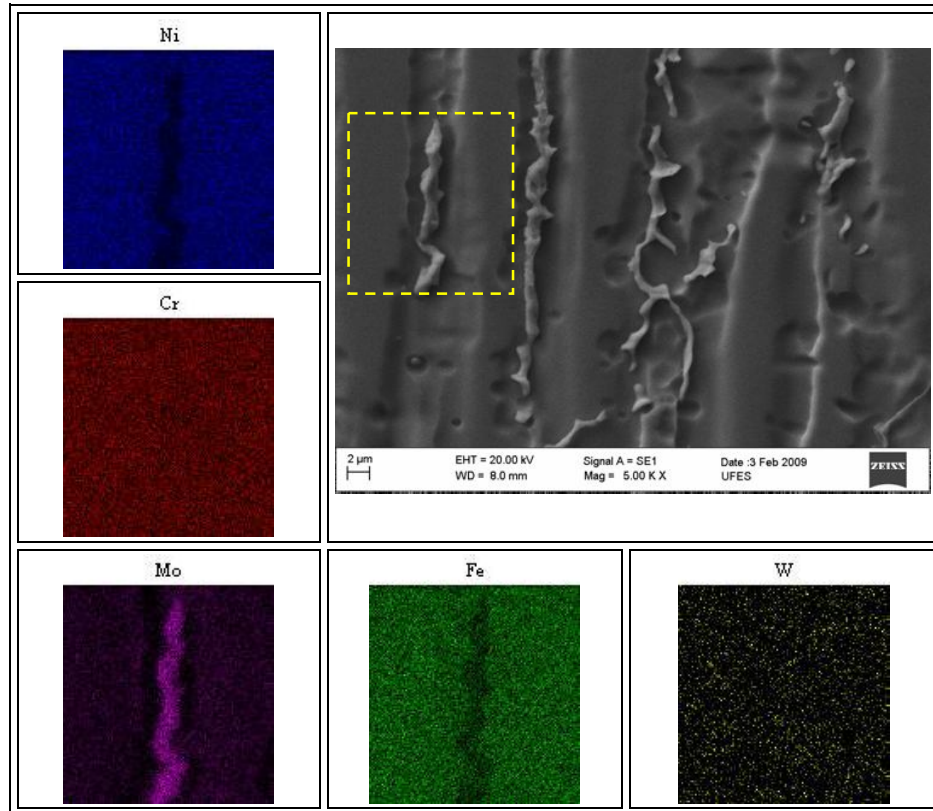


Figura 6.72. Mapeamento químico de um precipitado na região intercelular. Amostra T9.

Os precipitados presentes no volume do metal de solda foram analisados via MET. A Figura 6.73a e a Figura 6.74a apresentam dois exemplos de precipitados comumente observados no metal de solda da liga 686. Observa-se que a estrutura dos precipitados apresenta-se uniforme, sem a presença de falhas de empilhamento e/ou qualquer outro tipo de defeito cristalino.

Através do padrão de difração de área selecionada (*selected area diffraction – SAD*) os precipitados foram identificados inequivocamente como sendo fase P com estrutura cristalina ortorrômbica, grupo espacial Pbnm e parâmetros de rede: $a = 0,907$ nm; $b = 1,701$ nm e $c = 0,474$ nm (Figura 6.73b e 6.74b).

A análise química via EDS dos precipitados são apresentadas na Figura 6.73c e na Figura 6.74c. Em ambos os casos verifica-se um alto teor de Mo, variando entre 38,8 a 40,7% em peso. Observa-se ainda uma quantidade significativa de W, sendo quase 4 vezes

mais que o valor nominal da liga (14,2 a 15% em peso). Considerando os valores em percentual atômico e utilizando as equações de Ni_{eq} e Mo_{eq} , verifica-se que os valores são condizentes com o esperado para a fase P.

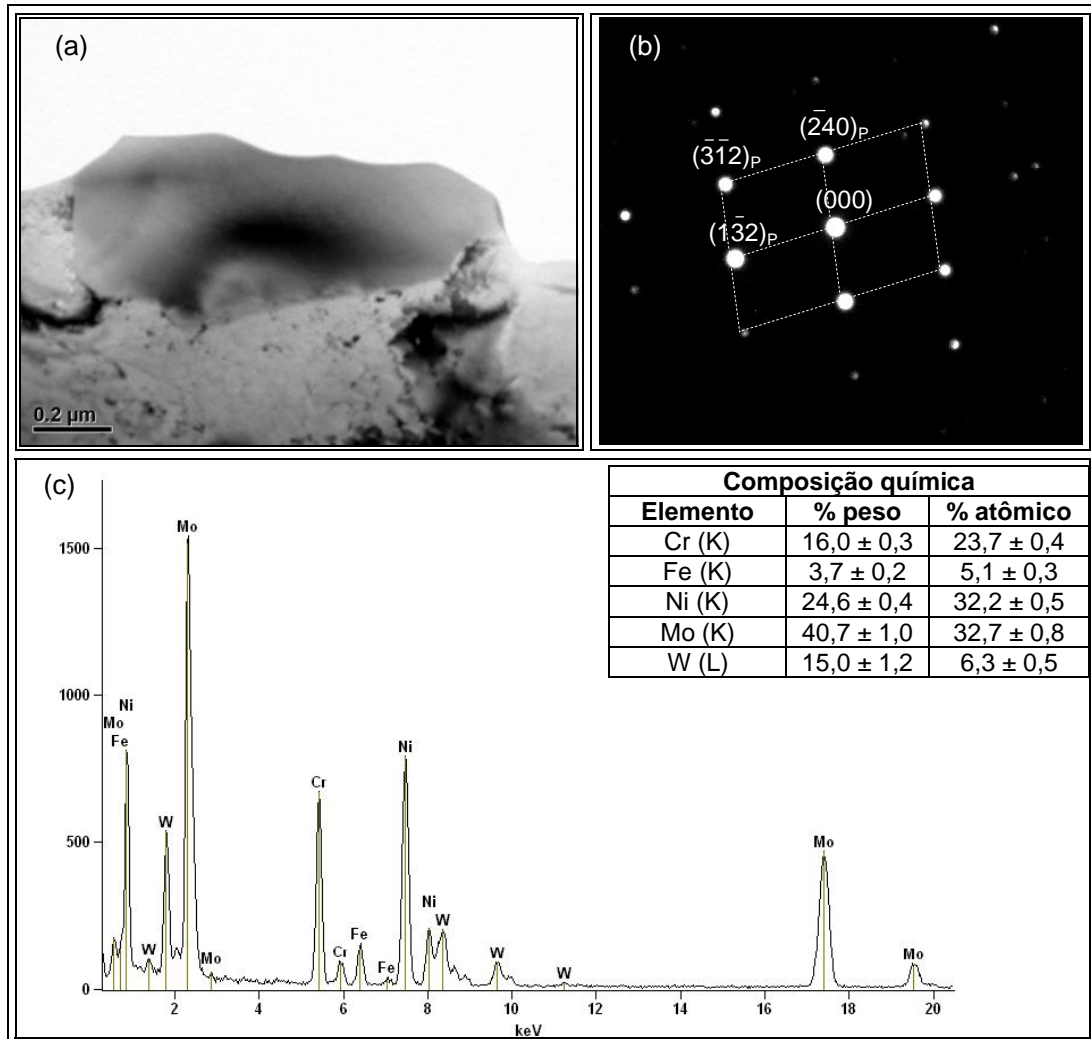


Figura 6.73. (a) Imagem de MET em campo claro apresentando um precipitado de fase P. (b) Padrão de difração de área selecionada com feixe paralelo à direção [425]. (c) Análise química por EDS. Amostra T9.

Uma observação importante sobre estes precipitados (fase P) a ser destacada foi a uniformidade do volume do precipitado, com ausência de defeitos na estrutura cristalina, tendo sido este comportamento uma característica marcante dos precipitados de fase P, como será mostrado ao longo deste trabalho. Em vários destes precipitados não foram observados indício da presença de outras fases, indicando que a fase P pode se manter estável sem sofrer transformação.

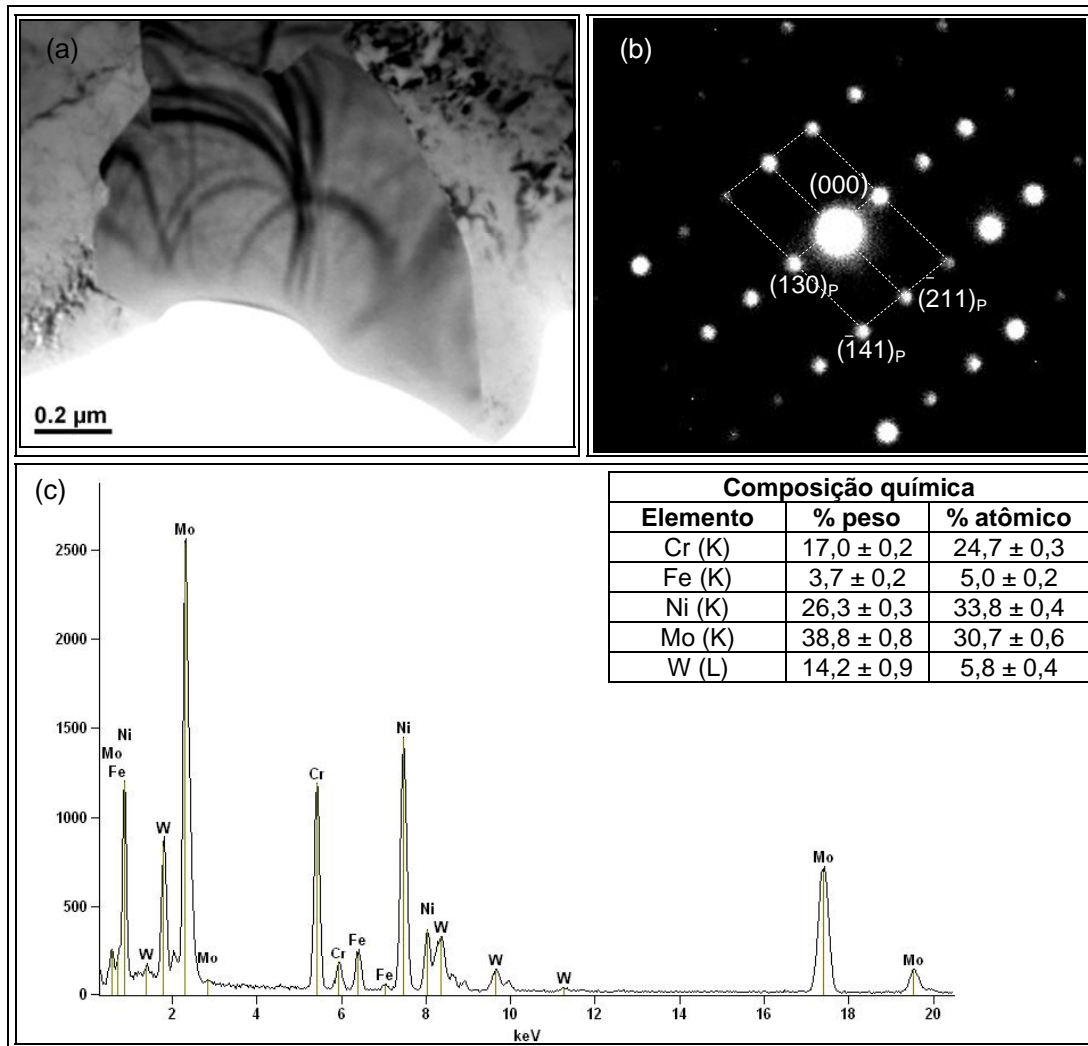


Figura 6.74. (a) Imagem de MET em campo claro. Precipitado de fase P. (b) Padrão de difração de área selecionada com feixe paralelo à direção $[3\bar{1}7]$. (c) Análise química via EDS. Amostra T9.

Conforme destacado anteriormente nos resultados obtidos via MEV, as análises de composição química demonstraram haver indícios de empobrecimento de Mo ao redor de precipitados ricos em Mo, como o caso da fase P. Com base nesta informação foi realizada uma investigação sobre o comportamento do Mo na interface matriz/precipitado. Sobre a partícula caracterizada como fase P (Figura 6.75) foi realizado inicialmente um mapeamento químico para avaliar a distribuição dos principais elementos químicos presentes na liga. Posteriormente foi determinado o perfil de composição química ao longo da região indicada pela seta.

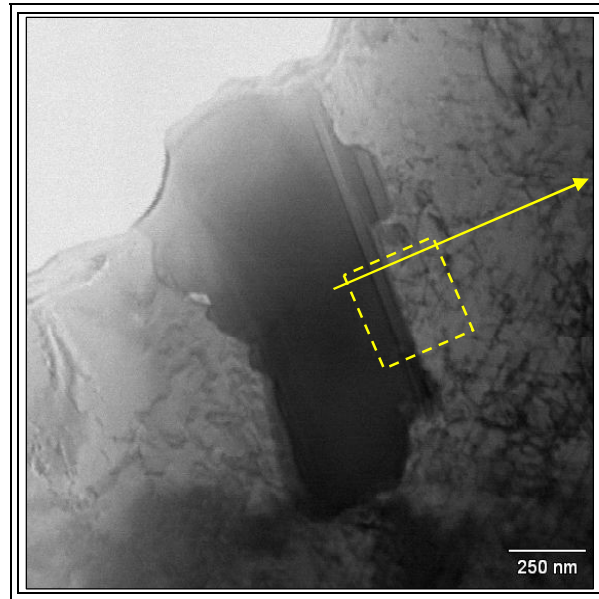


Figura 6.75. Precipitado de fase P indicando as regiões onde foram realizados o mapeamento químico e o perfil de composição química. Amostra T9.

O mapeamento químico (Figura 6.76) revelou o empobrecimento de Ni e Fe sobre o precipitado, como era esperado, além do enriquecimento em Mo e W. O Cr apresentou um singelo aumento sobre a fase P. Contudo, além destas informações óbvias o mapeamento químico forneceu um importante dado relacionado à distribuição do Mo e do W na interface matriz/precipitado. Observa-se no mapa referente ao Mo uma suave redução deste elemento na região da matriz imediatamente adjacente ao precipitado. Comportamento semelhante foi observado para o W.

A Figura 6.77 apresenta o perfil de composição química ao longo da interface matriz/precipitado. Avaliando inicialmente o comportamento do Ni, verifica-se que o mesmo sofre uma tendência de enriquecimento na região adjacente ao precipitado. Além disso, no interior do precipitado é possível observar que este elemento sofre uma pequena redução próximo à borda do precipitado. Quanto ao comportamento do Fe, este seguiu a mesma tendência do Ni, sofrendo um leve enriquecimento na matriz adjacente ao precipitado. O Cr manteve-se praticamente estável sofrendo um leve aumento de concentração na fase P.

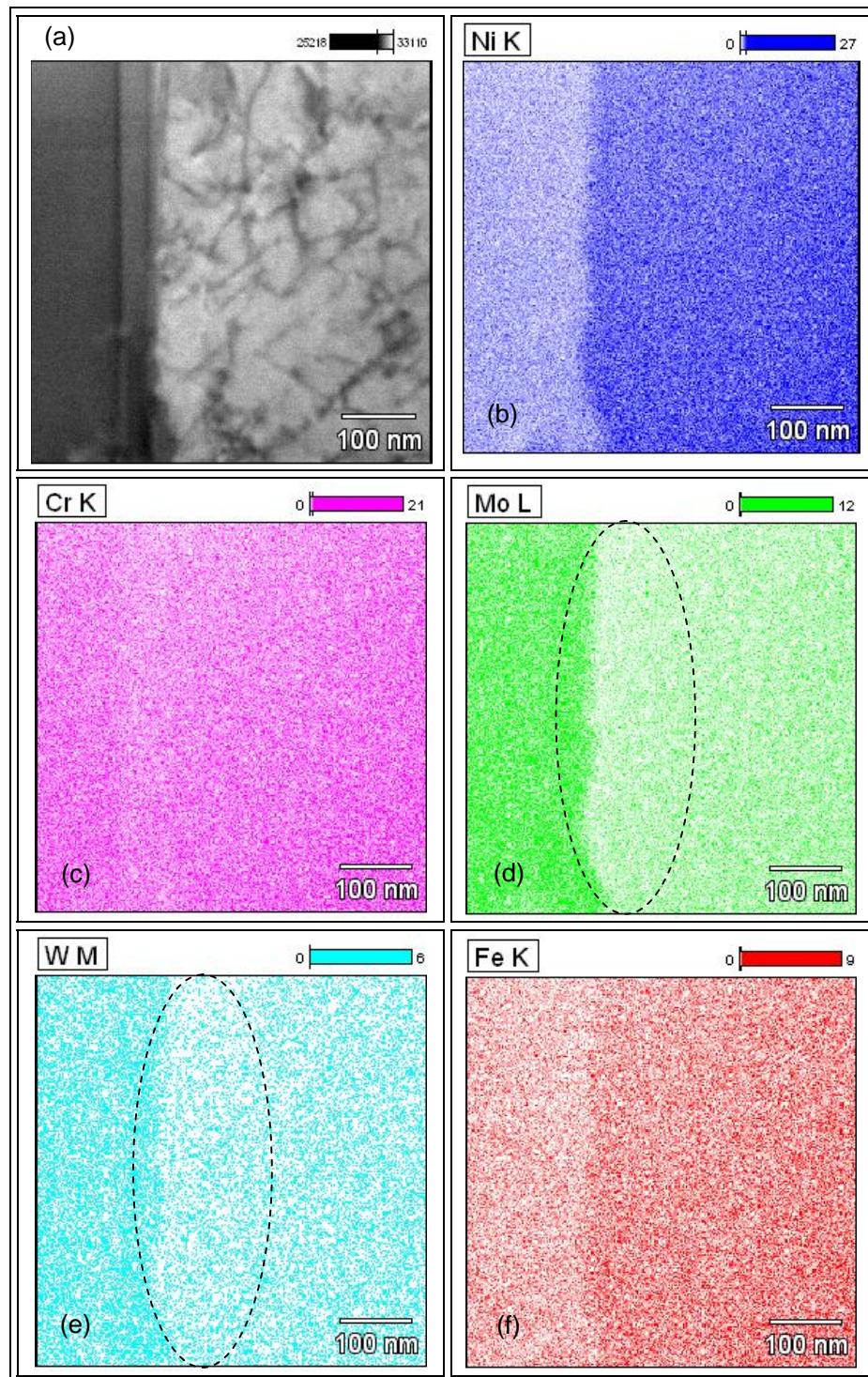


Figura 6.76. Mapeamento químico da interface fase P/matriz γ . (a) Imagem de MET; (b) Níquel; (c) Cromo; (d) Molibdênio; (e) Tungstênio; (f) Ferro. Amostra T9.

Quanto ao Mo, este apresentou comportamento inverso ao observado para o Ni e o Fe, sofrendo um significativo empobrecimento na matriz adjacente a fase P, e com um expressivo aumento de concentração na borda da fase P, seguido por uma queda gradual

ao se deslocar para o interior do precipitado. A concentração de Mo na zona empobrecida é de quase 9%, o que significa uma redução em quase 50% do teor nominal de Mo da liga. A extensão da zona empobrecida em Mo foi de aproximadamente 240 nm, enquanto a extensão da zona enriquecida de Mo no interior da fase P foi de 160 nm, aproximadamente. Esta diferença nas extensões das zonas empobrecidas e enriquecidas de Mo pode ser atribuída a diferença de mobilidade do Mo na matriz e no precipitado. Além disso, o perfil da zona enriquecida sugere não ter havido crescimento do precipitado, mas somente um enriquecimento por parte do Mo. Similar ao observado para o Mo foi o resultado do W, o qual apresenta uma tendência de redução do seu percentual no interior da faixa indicada na Figura 6.77. Contudo a baixa concentração deste elemento na liga dificulta uma avaliação mais precisa.

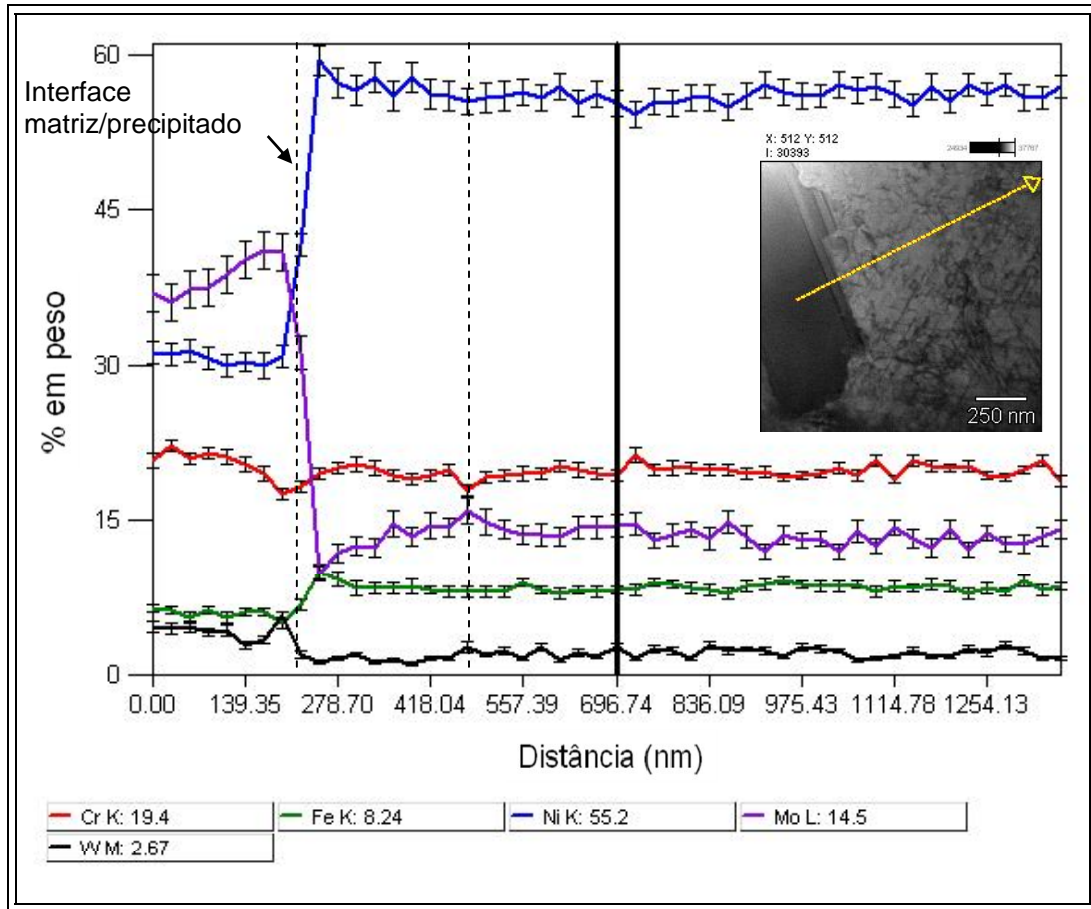


Figura 6.77. Perfil de composição química ao longo da interface fase P/matriz γ . Amostra T9.

A Figura 6.78 apresenta a composição química local da matriz na interface com o precipitado de fase P, no qual o valor acima da indicação do ponto corresponde ao teor de Mo e o valor abaixo indica o teor de W. Observa-se que adjacente a fase P os teores de Mo

são perigosamente baixos, alcançando pontualmente concentrações de 4 a 5%. Além disso, existe um intervalo no qual a presença de W é praticamente nula, a qual se estende por quase 200 nm. Estes resultados demonstram claramente haver um processo de empobrecimento de Mo e em menor escala, de W, similar ao que ocorre para o Cr com relação ao fenômeno de sensitização em aços inoxidáveis.

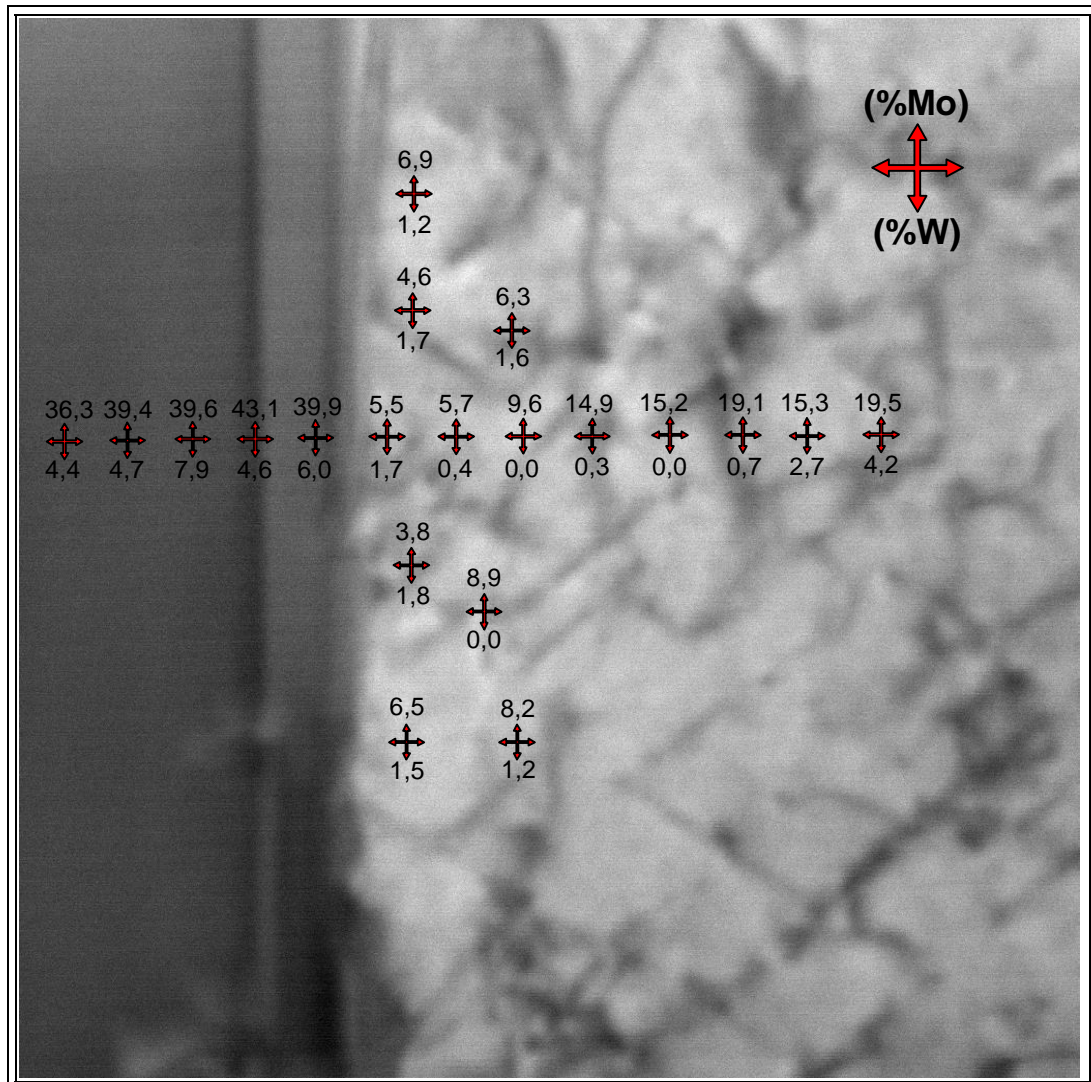


Figura 6.78. Teor de Mo e W na interface matriz/fase P. Amostra T9.

De fato, alguns autores têm reportado haver uma espécie de sensitização em ligas de Ni ricas em Mo, contudo, diferentemente do comumente observado para aços inoxidáveis e ligas Ni-Cr, nestes casos, a sensitização é atribuída a um empobrecimento de Mo próximo às fases TCP e carbonetos M_6C (HEUBNER *et al.*, 1989; GORHE *et al.*, 2005).

GORHE *et al.* (2004) estudaram o comportamento quanto à corrosão localizada de soldas de uma liga Ni-Cr-Mo-W do tipo C22, a qual foi tratada termicamente entre 700 e

760°C durante tempos que variaram de 1 a 24 horas. Neste trabalho, foi observado que o centro da dendrita, embora sofrendo empobrecimento de Mo e W durante o processo de solidificação, não sofreu ataque durante os ensaios de corrosão, indicando que o grau de redução de Mo e W não caíram a níveis que pudessem tornar susceptível a resistência à corrosão. No entanto, nos contornos de grão e regiões interdendríticas, as quais são as regiões para onde segregam o Mo e o W, foram observadas regiões atacadas quando fases TCP estiveram presentes. Neste caso os autores atribuíram esta susceptibilidade a uma provável zona empobrecida de elementos de liga na vizinhança de precipitados ricos em Mo como a fase μ .

Em outro trabalho, GORHE *et al.* (2005) têm apresentado resultados de análises obtidas por MEV-EDS ao longo de fases TCP precipitadas após tratamentos térmicos, os quais, segundo os autores, indicaram haver uma região empobrecida de Mo com cerca de 120 a 180 nm de extensão após a interface matriz/precipitado. Contudo, através das Figuras apresentadas pelos autores não foi possível perceber tal comportamento. Em ambos os trabalhos os autores atribuíram o empobrecimento do Mo à formação da fase μ .

Diferentemente dos resultados reportados por GORHE *et al.* (2004) e (2005), no presente trabalho o empobrecimento foi claramente identificado através da análise do perfil de composição química apresentado na Figura 6.77. Além disso, outra importante informação encontrada no presente trabalho foi a de que o processo de empobrecimento de Mo não foi causado pela ação de envelhecimento em alta temperatura como tem sido reportado, mas sim devido ao reaquecimento através da deposição de múltiplos passes de solda. Além disso, a fase ao redor da qual foi observado o empobrecimento foi a fase P (que também é uma fase TCP rica em Mo) e não da fase μ . Sobre estes resultados, até o momento não foram encontradas informações semelhantes reportadas na literatura.

Isso demonstra que o próprio processo de soldagem, quando realizado na condição multipasse, pode ser o responsável pela redução da resistência à corrosão de ligas com altos teores de Mo e W. Contudo, deve ser investigado ainda se este empobrecimento e sua consequente queda na resistência à corrosão são significativos na prática. De qualquer forma esta informação serve de alerta para que os procedimentos de soldagem sejam realizados com cautela e/ou que intervenções após as soldagens sejam planejadas para restaurar as propriedades de resistência à corrosão da liga.

Um segundo exemplo de precipitado foi observado nos revestimentos depositados com a liga 686. Através da Figura 6.79a é possível observar a presença de um precipitado com estrutura cristalina característica das fases P, apresentadas anteriormente, e um segundo precipitado, no qual são observados inúmeros defeitos na sua estrutura cristalina.

A Figura 6.79b apresenta o detalhe do segundo precipitado, destacando os defeitos na estrutura cristalina.

O primeiro precipitado, cujas características assemelham-se aos anteriormente apresentados foi identificado como sendo fase P, segundo seu padrão de difração SAD (Figura 6.79c). Com base no padrão de difração de área selecionada da segunda fase observada (Figura 6.79d), a qual apresenta grande quantidade de defeitos na estrutura cristalina, foi possível identificá-la como sendo fase μ com estrutura cristalina romboédrica, grupo espacial R-3m e parâmetros de rede: $a = b = 0,476$ nm e $c = 2,562$ nm. A indexação desta fase foi feita considerando os dados para a fase μ do tipo Co_7Mo_6 apresentados no JCPD 29-0489.

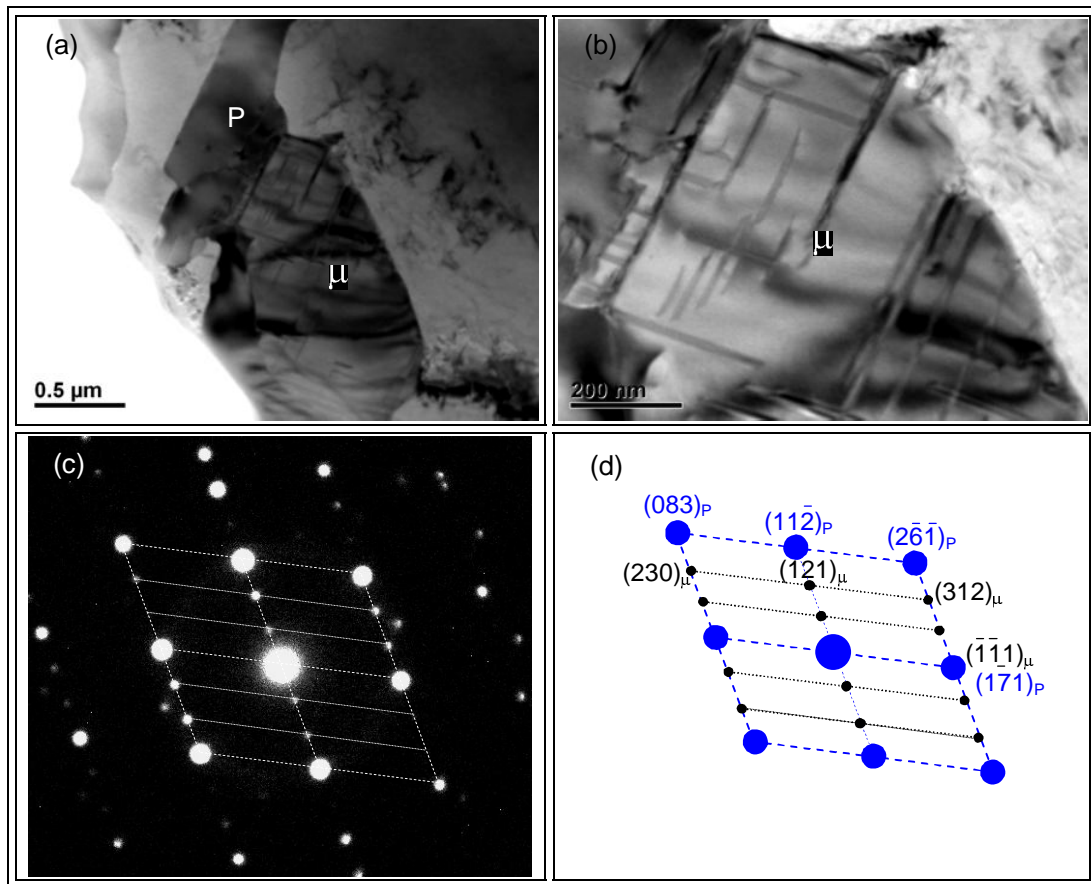


Figura 6.79. (a) Imagem de MET em campo claro de uma estrutura composta por fase P e fase μ . (b) Detalhe da fase μ mostrando a presença de falhas de empilhamento na estrutura cristalina. (c) Padrão de difração de área selecionada segundo eixo de zona $[13\ 3\ 8]_P$ e $[\bar{3}2\bar{1}]_\mu$. (d) Desenho esquemático do padrão de difração. Amostra T9.

Os defeitos apresentados na fase μ foram caracterizados como falhas de empilhamento. A presença de falhas de empilhamento em fases TCP's têm sido reportada por outros autores (CIESLAK *et al.*, 1986; RAGHAVAN *et al.*, 1984; RAGHAVAN *et al.*, 1982). Segundo RAGHAVAN *et al.* (1984), falhas de empilhamento foram observadas nos três principais tipos de fases TCP's presentes em ligas Ni-Cr-Mo: P, σ e μ . Entretanto, é destacado pelos autores que a fase P e a fase σ apresentam uma quantidade de defeitos bem inferior se comparada à fase μ . Os autores comentam ainda que a alta densidade de falhas de empilhamento presente na fase μ é uma característica marcante desta fase, podendo ser usada para distinguir a fase μ das demais fases.

Através dos padrões de difração das fases P e μ , apresentados na Figura 6.79c e na Figura 6.79d, foi possível identificar uma relação de orientação entre as fases P e μ . Embora diversos autores reportem que a fase μ seja obtida em alguns casos pela decomposição da fase P, não foram encontrados na literatura relatos de relação de orientação entre estas duas fases. Como pode ser observada, a relação de orientação entre a fase P e a fase μ é bastante complexa e não se classifica como nenhuma das relações de orientação clássicas apresentadas na literatura para sistemas cúbicos como Kurdjumov-Sachs ou Nishiyama-Wassermann (KURDJUMOV & SACHS, 1930; NISHIYAMA, 1934; WASSERMANN, 1935). A explicação para tão complexa relação de orientação entre as fases P e μ pode ser atribuída a alguns fatores. O primeiro é devido à característica compacta destas fases que apresentam um arranjo tridimensional extremamente complexo para comportar uma grande quantidade de átomos. Segundo, justamente a grande quantidade de átomos na célula unitária sendo, por exemplo, a fase P constituída por aproximadamente 50 átomos. Terceiro, a diferença de estruturas cristalinas entre as duas fases, sendo uma ortorrômbica e a outra romboédrica.

$$\begin{aligned} & (121)_{\mu} // (1\bar{1}\bar{2})_P \\ & [\bar{3}\bar{2}\bar{1}]_{\mu} // [13 \ 3 \ 8]_P \end{aligned}$$

A composição química determinada através de análise de EDS para ambas as fases está apresentada na Figura 6.80. Constatou-se algumas diferenças em termos de composição química entre a fase P e a fase μ . Começando pelo Cr, verifica-se um menor teor de Cr, cerca de 11% na fase μ , quando comparado com os quase 16% da fase P. O teor de Fe não sofreu alteração, já a concentração de Ni na fase μ foi um pouco menor que a concentração na fase P. O percentual de Mo na fase μ foi praticamente o mesmo

percentual da fase P. Quanto ao W, este apresentou uma variação mais significativa que o Mo, aumentando em quase 100% o seu teor na fase μ quando comparado com a fase P.

Avaliando a composição química da fase P, pode se observar que esta, de uma forma geral, apresentou uma composição química semelhante ao normalmente observado para as demais fases observadas no presente trabalho. Sua fórmula química foi escrita como $Cr_{11,4}Ni_{19}Mo_{20}$, a qual está coerente com a fórmula padrão para a fase P, que é $Cr_9Ni_{20}Mo_{21}$.

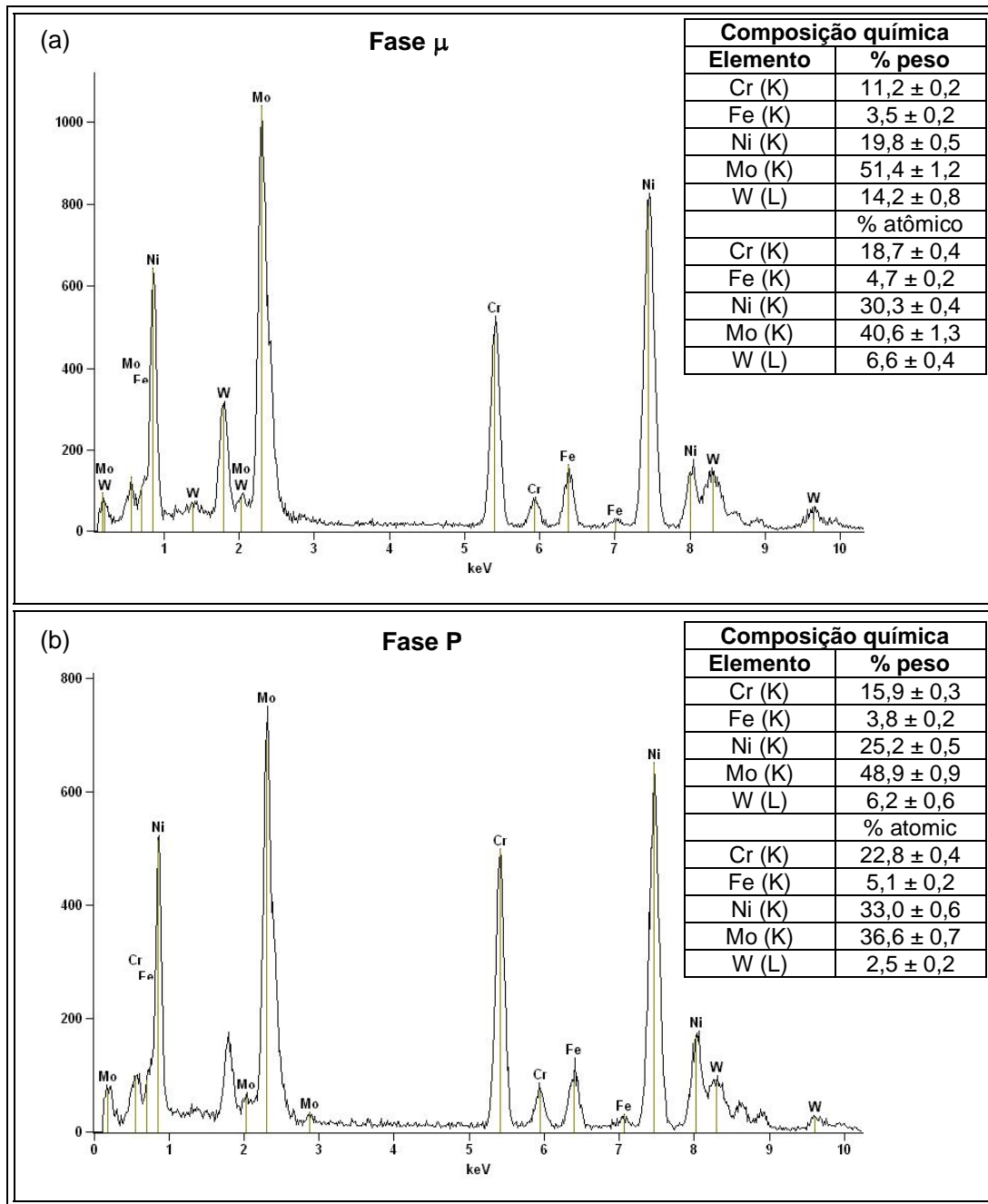


Figura 6.80. (a) Análise química por MET/EDS da fase μ . (b) Análise química por MET/EDS da fase P.

Na Figura 6.81a, são observados três precipitados aglomerados. O primeiro, ao topo, apresenta grande quantidade de falhas de empilhamento, conforme mostrado em detalhe na Figura 6.81b. Os outros dois precipitados apresentam uma estrutura contínua e uniforme com ausência de defeitos (Figura 6.81c). O padrão de difração de área selecionada do precipitado ao topo identificou o mesmo como sendo fase μ , conforme mostrado na Figura 6.81d. A fase com estrutura cristalina uniforme foi identificada através do padrão de difração SAD como sendo fase P.

Foi realizado o mapeamento químico do aglomerado, conforme apresentado na Figura 6.82. Como esperado, o aglomerado é empobrecido em Ni e Fe, se comparado a matriz, e enriquecido em Mo. O W não apresentou qualquer variação entre matriz e precipitados. Quanto ao Cr, observa-se uma diferença com relação à distribuição deste elemento sobre os precipitados. Verifica-se uma maior intensidade em termos de tonalidade sobre o precipitado central, o qual é uma fase P. No entanto, a fase μ e o precipitado inferior não apresentaram aumento perceptível no teor de Cr. Embora haja a possibilidade de variação na composição química por efeito de espessura, isto pode não ser o caso na presente condição, visto que os precipitados apresentam-se paralelos e equidistantes da borda e aparentemente apresentam-se em uma região com espessura uniforme.

De fato, deve ser destacado que a fase μ apresenta como característica um menor teor de Cr que a fase P, o qual tem sido reportado na literatura variar entre 10 e 12% (RAGHAVAN *et al.*, 1984; CIESLAK *et al.*, 1986). Tal fato também pôde ser comprovado através da análise química apresentada na Figura 6.80. Contudo, a redução aparente de Cr sobre o precipitado da base do aglomerado foi um resultado fora do esperado.

Desta forma, foi realizada também a caracterização do precipitado que compõe a base do aglomerado mostrado na Figura 6.81a. A imagem de alta resolução do reticulado cristalino do precipitado, bem como a transformada de Fourier da imagem são apresentadas na Figura 6.83b. As linhas na diagonal correspondem ao padrão de interferência de ondas referente às posições dos planos atômicos da família $\{020\}$ produzidas por contraste de fase. O resultado da análise de difração de elétrons realizada sobre o precipitado (Figura 6.83a) é apresentado na Figura 6.83b, sendo o mesmo identificado inequivocamente como sendo fase P.

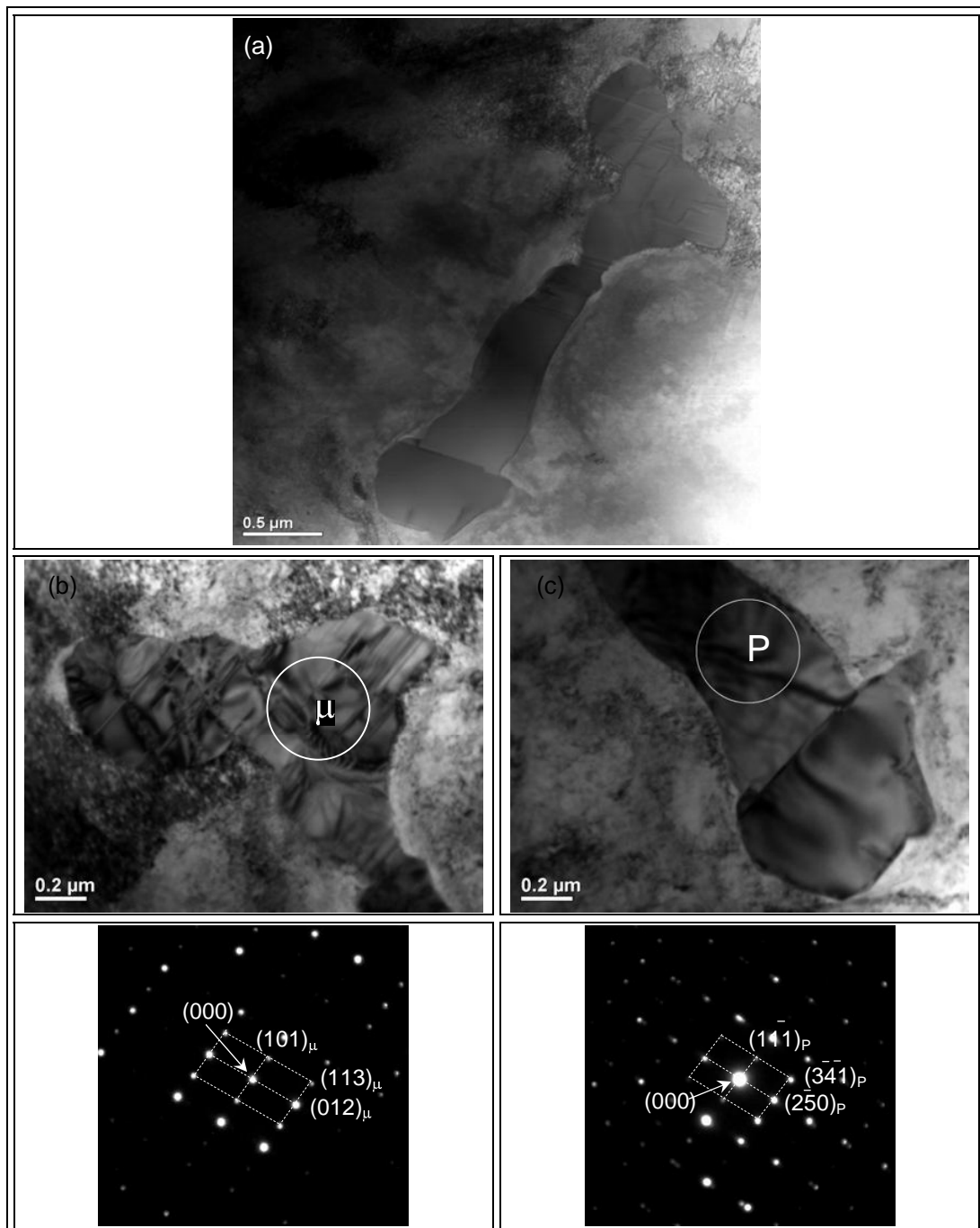


Figura 6.81. (a) Imagem de MET obtida em campo claro de um aglomerado de precipitados (Amostra T9). (b) Detalhe do precipitado no topo do aglomerado. (c) Detalhe dos precipitados na parte inferior do aglomerado. (d) Padrão de difração de área selecionada da fase μ no eixo de zona $[121]$. (e) Padrão de difração de área selecionada da fase P no eixo de zona $[527]$.

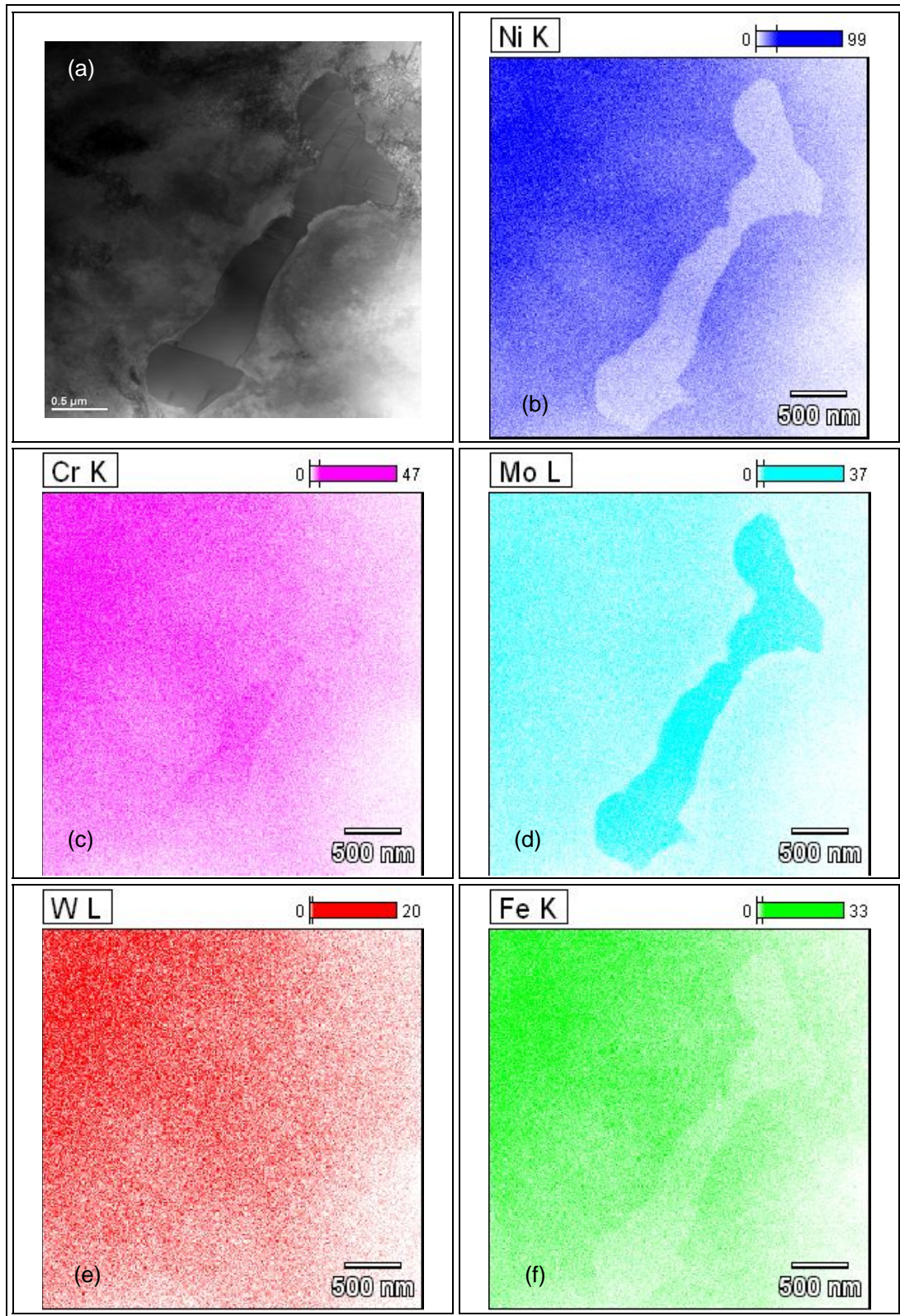


Figura 6.82. Mapeamento químico obtido por EDS do aglomerado da Figura 6.81. (a) Imagem de campo claro no modo STEM. Mapa de composição em contagem dos elementos: (b) Níquel; (c) Cromo; (d) Molibdênio; (e) Tungstênio; (f) Ferro.

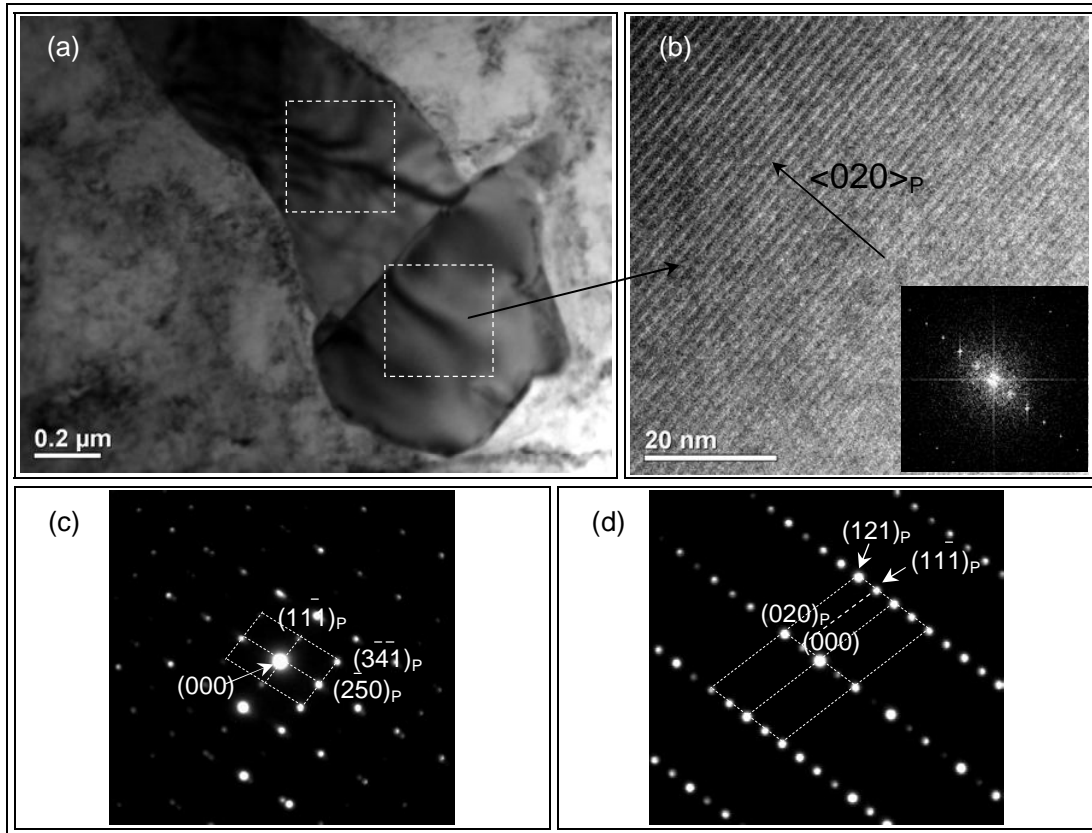


Figura 6.83. (a) Imagem em campo claro do precipitado da base da Figura 7.81.(b) Imagem de alta resolução do reticulado da fase P com sua respectiva transformada de Fourier. (c) Padrão de difração de área selecionada com eixo de zona orientado na direção [527]. (d) Padrão de difração de área selecionada com eixo de zona orientado na direção [101].

A presença da fase μ junto da fase P observada na liga 686 tem sua explicação análoga à descrita para a liga C276. Através dos diagramas ternários apresentados na Figura 6.62 verifica-se que em 1250°C a composição final do líquido encontra-se dentro do campo bifásico $\gamma + P$ e ao cair a temperatura para 850°C o mesmo ponto passa a estar dentro do campo $\gamma + \mu$, necessitando haver uma transformação de P em μ . A estrutura extremamente compacta de ambas as fases juntamente com os diferentes tipos de estrutura cristalina (P = ortorrômbica; μ = romboédrica) faz com que as fases apresentem relações de orientação também complexas, como apresentado anteriormente.

Uma interessante observação encontrada na presente investigação é a presença da fase μ nas ligas Ni-Cr-Mo-W. Conforme destacado no Capítulo II – Revisão Bibliográfica, a fase μ tem estequiometria do tipo A_7B_6 , sendo comumente observada para os sistemas binários Fe-W (Fe_7W_6), Fe-Mo (Fe_7Mo_6), Co-Mo (Co_7Mo_6) e Co-W (Co_7W_6). Embora esta esteja presente em ligas do tipo Ni-Cr-Mo, não são encontradas fases romboédricas do tipo

μ nos binários Ni-Cr, Cr-Mo, Ni-Mo, isto indica que a fase μ em ligas de Ni possui na verdade uma composição bem mais complexa com o elemento A sendo constituído por Ni, Cr, Fe e Co, e o elemento B pelos elementos refratários (Mo e W), como tem sido comprovado através das análises químicas, mas sempre respeitando a estequiometria da fase (RAGHAVAN *et al.*, 1984).

TAWANCY (1996) tem estudado a formação da fase μ em diversas ligas à base de Ni submetidas à tratamentos térmicos entre 540°C a 870°C por períodos de 1 a 16.000 horas. O autor cita que a fase μ é formada em composições cuja razão elétron de valência/átomo (e/a) esteja dentro da faixa de 7,1 a 8,0. A explicação para a inexistência da fase μ do tipo Ni_7Mo_6 ou Ni_7W_6 está justamente no seu valor de e/a que é igual a 8,15. Contudo, o autor destaca que a presença de pequenas quantidades de Fe e Co podem auxiliar na estabilização da fase μ pela redução da razão e/a. Seus resultados demonstraram que dentre as ligas estudadas, a C276 que possui teor de Fe de 5,5% foi uma das que apresentaram os maiores níveis de precipitação. Para a liga 625 foram testadas duas composições, sendo uma com teor de Fe superior a 3% e outra com teor menor que 3%. As análises confirmaram que somente a liga com teor de Fe maior que 3% apresentou a formação da fase μ . Assim, o autor sugere que concentrações de Fe excedendo 3% podem ser suficientes para estabilizar a fase μ em ligas Ni-Cr-Mo.

Como no presente trabalho todos os revestimentos apresentam teores de Fe acima de 3%, devido à diluição entre a liga de Ni e o substrato de aço C-Mn, têm-se então condições favoráveis para a estabilização da fase μ . Assim, com base nos resultados de composição química obtidos via EDS do presente trabalho, a fórmula estequiométrica da fase μ referente ao precipitado apresentado na Figura 6.79b pode ser escrita como $(Ni_{0,30}Cr_{0,19}Fe_{0,05})(Mo_{0,41}W_{0,7})$. Calculando a razão e/a para a formulação proposta, encontra-se 7,27, o qual está dentro da faixa indicada na literatura (TAWANCY, 1996; BARRETT & MASSALSKY, 1966). Tal formulação química também está em consonância com o reportado por RAGHAVAN *et al.* (1982) para a fase μ em uma liga C276 tratada termicamente, a qual é escrita como $(Ni_{0,36}Cr_{0,16}Fe_{0,04}Co_{0,02})(Mo_{0,39}W_{0,03})$.

No entanto, os comentários realizados por TAWANCY (1996) são baseados na observação de ligas tratadas termicamente e cuja precipitação da fase μ ocorre na matriz ou a partir de carbonetos M_6C ou $M_{12}C$. Para metais de solda Ni-Cr-Mo, cuja composição química é heterogênea e a microestrutura apresenta a fase P como uma reação secundária durante a solidificação, a fase μ torna-se uma evolução da microestrutura decorrente da transformação $P \rightarrow \mu$. Considerando a composição média dos precipitados de fase P formados na liga 686, foi calculada a razão e/a para a fase P, a qual foi de 7,39. Isso

demonstra que a fase P possui uma composição química cuja razão e/a encontra-se dentro da faixa favorável para a estabilização da fase μ . Assim, a presença da fase P atua como um local de concentração favorável para a formação da fase μ . No entanto, a fase μ necessita alterar a sua estequiometria e estrutura cristalina, a qual é conseguida através da rejeição do Cr e do Ni para a fase P e consequente enriquecimento em Mo e W.

Também foram encontrados alguns precipitados de fase σ , a qual possui uma estrutura cristalina tetragonal, grupo espacial P4/mnm, com parâmetros de rede: $a = 0,88$ nm; $c = 0,454$ nm. A Figura 6.84a e Figura 6.84b apresenta a imagem em campo claro e campo escuro. Na Figura 6.84c é apresentado o padrão de difração de área selecionada do precipitado orientada no eixo de zona [115]. Observando a imagem de campo claro é possível observar a presença de defeitos na estrutura cristalina, provavelmente falhas de empilhamento, semelhante às observadas na fase μ . No trabalho de CIESLAK *et al.* (1986) estudando a microestrutura das ligas C22 e C276 estes apresentaram precipitados de fase σ os quais apresentam falhas de empilhamento. RAGHAVAN *et al.* (1984) destacaram que as fases σ encontradas em ligas C276 também apresentaram falhas de empilhamento, no entanto, em densidade maior que a fase P e menor que a fase μ . Estes defeitos foram realçados na imagem de campo escuro, obtida através do feixe difratado (411). A composição química do precipitado obtida por análise de EDS é apresentada na Figura 6.84d. Verificam-se maiores teores de Cr e Fe e menores de Ni e Mo, quando comparado às fases P e μ . Os resultados são compatíveis com os observados para a fase σ por CIESLAK *et al.* (1986) e RAGHAVAN *et al.* (1984).

Uma particularidade foi observada entre as microestruturas do 1º e do último cordão de solda, a qual consistiu numa distinta presença de fases secundárias decorando os contornos de grão de solidificação do primeiro cordão de solda (Figura 6.85a). Para o último cordão de solda este tipo de precipitados também foi observado (Figura 6.85b), contudo, em menor quantidade quando comparado aos passes anteriores, não chegando a contornar por completo um grão como ocorrido para o primeiro cordão de solda.

Embora a comparação acima tenha sido feita entre o primeiro e o último cordão de solda da amostra T18, destaca-se que a grande quantidade de precipitados nos contornos de grão foi observada em praticamente todos os cordões que foram reaquecidos por passes subsequentes e em todas as amostras soldadas com a liga 686. Contudo, a maior quantidade de contornos decorados com precipitados ocorreu, sem dúvida para as amostras soldada com maior aporte térmico, ou seja, amostras T9 e T18.

A morfologia dos precipitados encontrados nos contornos de grão de solidificação variou entre filmes finos e contínuos (Figura 6.86a e b) ou inúmeros precipitados

nanométricos agrupados na interface entre os grãos (Figura 6.86c a Figura 6.86f). A Figura 6.86b mostra o detalhe de um destes filmes. É possível observar alguma diferença de tonalidade no interior do filme, o qual pode indicar a presença de uma ou mais fases precipitadas ao longo dos contornos. Já nas Figura 6.86e e f verifica-se uma grande quantidade de partículas precipitadas.

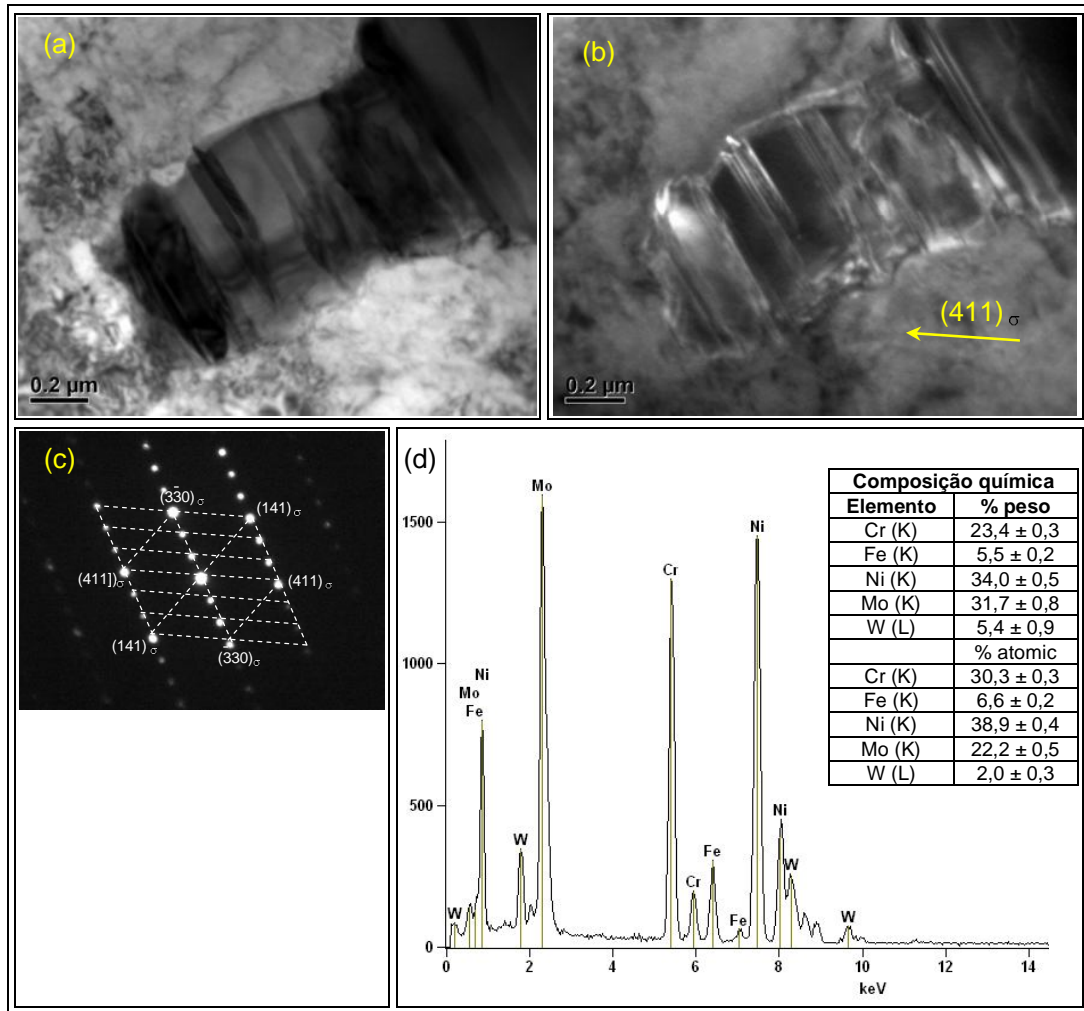


Figura 6.84. Imagem de MET de um precipitado de fase σ . (a) Campo claro. (b) Campo escuro. (c) Padrão de difração de área seleccionada orientada no eixo de zona [115]. (d) Análise química de EDS.

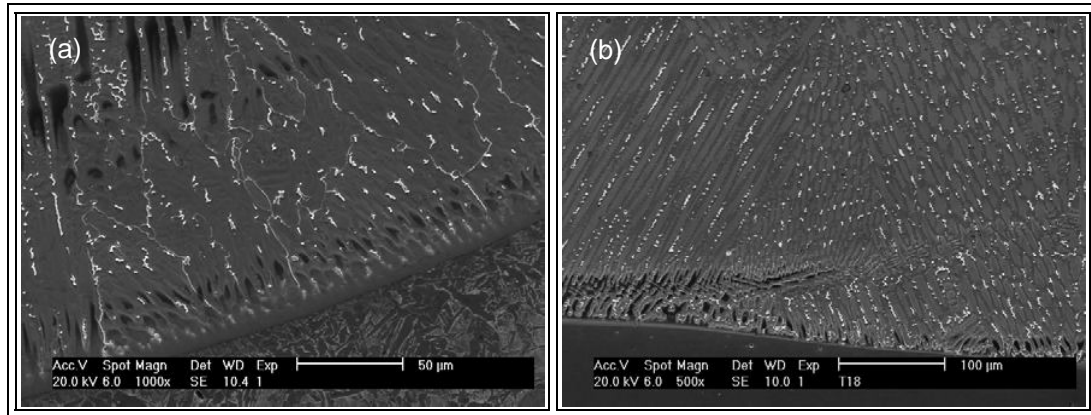


Figura 6.85. Exemplo de microestrutura da região próxima a interface revestimento/substrato. (a) Primeiro cordão de solda – Precipitação de fases secundárias nos contornos de grão de solidificação. (b) Último cordão de solda – Precipitados nos contornos de grão de solidificação em menor quantidade.

O reduzido tamanho das partículas precipitadas nos contornos de grão e a complexidade da microestrutura, podendo ser formada por inúmeras fases, tornaram extremamente importante a análise através de MET. Tendo em vista a necessidade de se identificar corretamente os precipitados anteriormente apresentados através de análise de MEV, esforços foram concentrados no sentido de localizar regiões contendo precipitados em contornos de grão.

A Figura 6.87a apresenta uma imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM – *Scanning transmission electron microscopy*) na qual é possível observar um filme contínuo de precipitados ao longo do contorno de grão, cuja espessura varia entre 0,3 a 1,0 μm . Observa-se ainda algumas pequenas partículas precipitadas nas proximidades do filme (Figura 6.87c) e um segundo contorno de grão no qual ocorreu a precipitação de um filme e alguns precipitados nanométricos (Figura 6.87b).

Alguns pontos ao longo do filme foram analisados através de difração de elétrons. A Figura 6.88 e a Figura 6.89 apresentam exemplos de duas regiões do filme que foram caracterizadas com seus respectivos padrões de difração de elétrons. Em ambos os casos, os precipitados foram identificados como fase P.

Também foram realizadas análises para identificar os precipitados menores formados nas proximidades do contorno de grão, conforme mostrado na Figura 6.90a. O padrão de difração de elétrons de área selecionada obtido está apresentado na Figura 6.90b, sendo o precipitado indexado também como fase P.

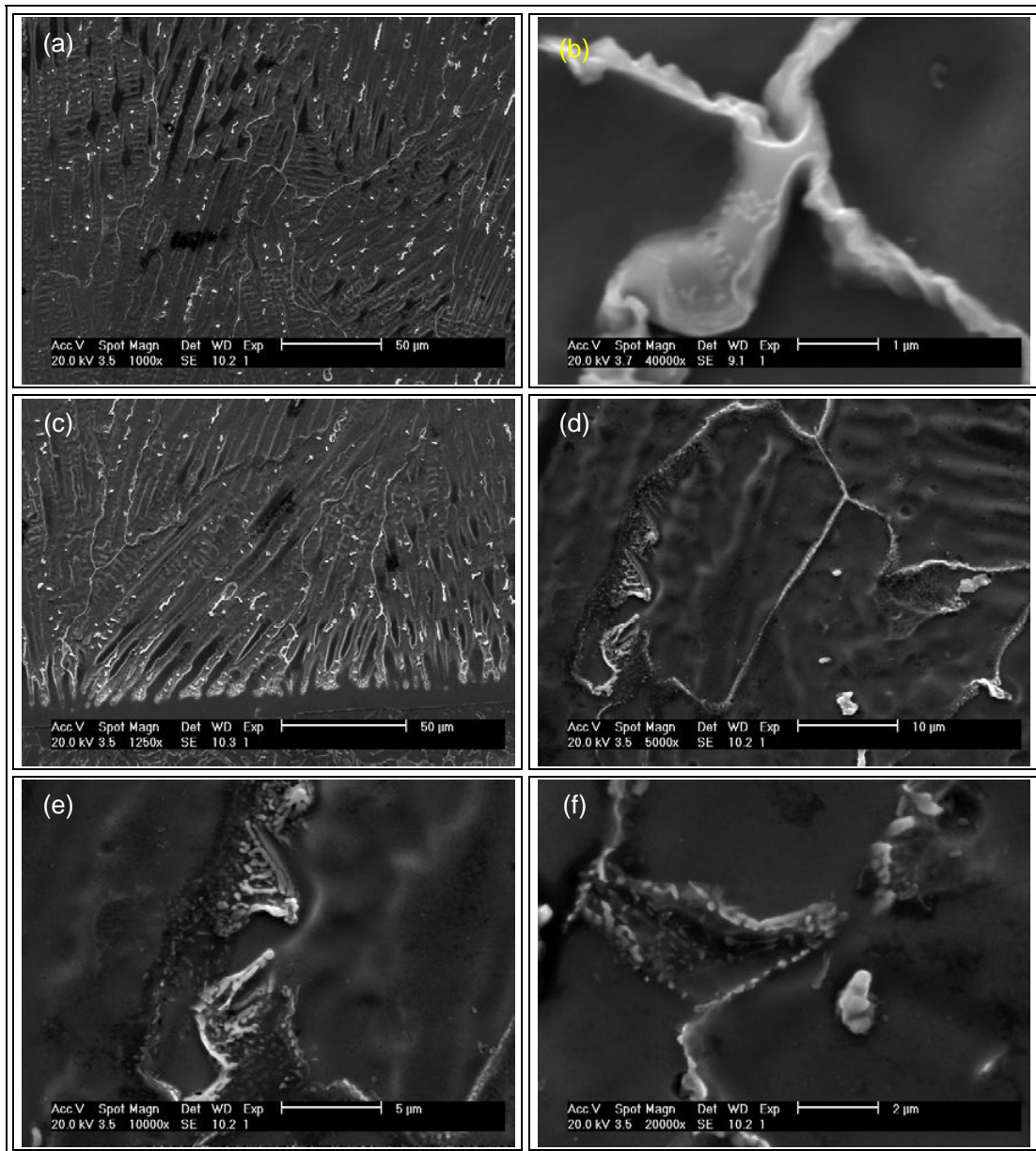


Figura 6.86. (a) Contornos de grão decorados com precipitados na forma de filme contínuo na amostra T15; (b) Detalhe do filme de fase secundária da amostra T15; (c) Precipitados finamente dispersos nos contornos de grão de solidificação observados em cordões reaquecidos na amostra T9; (d) Detalhe do contorno de grão; (e) Detalhe dos precipitados no contorno de grão; (f) Idem (e).

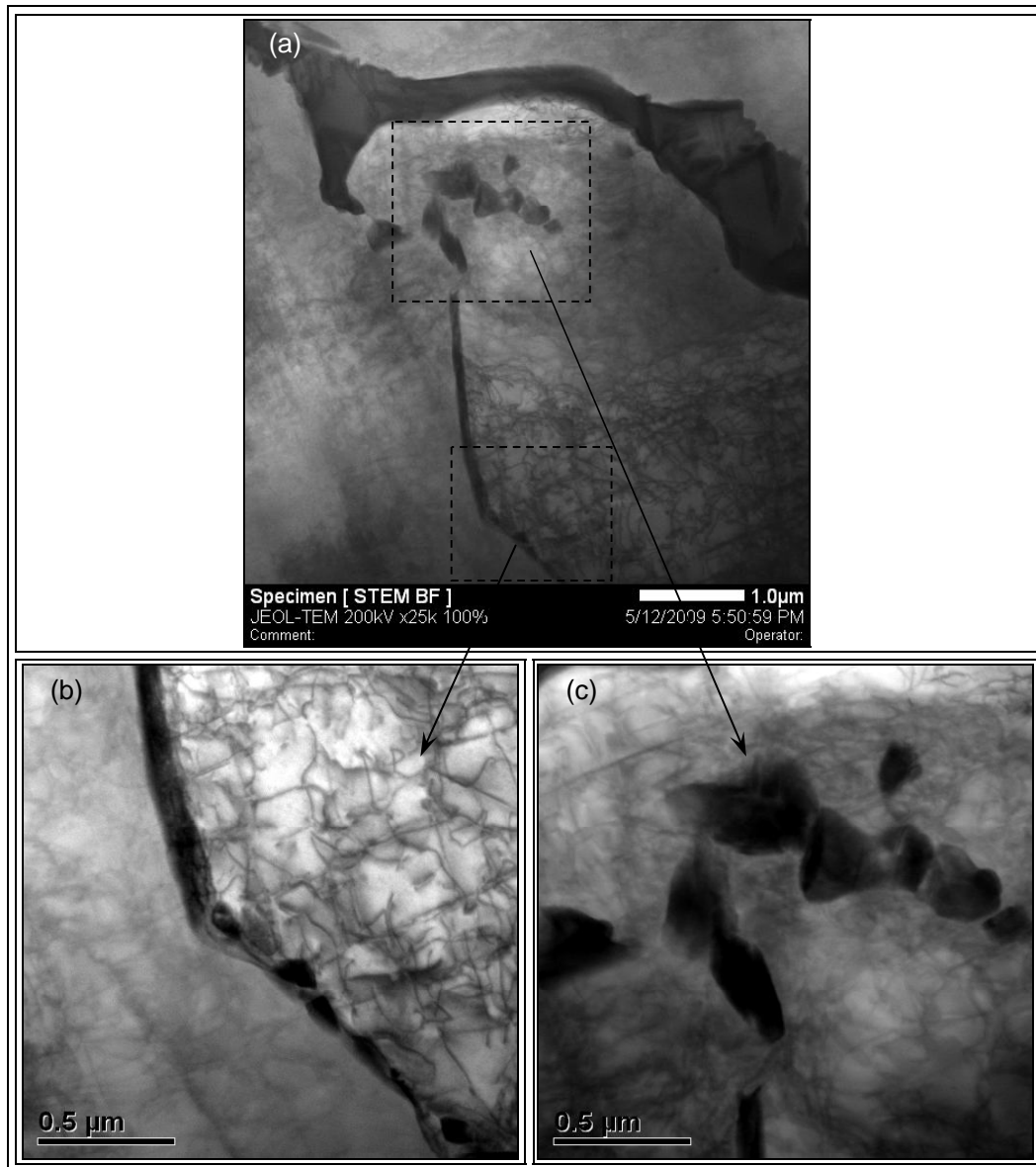


Figura 6.87. (a) Contorno de grão apresentando tanto precipitados em forma de filme contínuo como a precipitação de pequenas partículas. (b) Detalhe de um contorno apresentando uma espécie de filme e precipitados nanométricos. (c) Detalhe das partículas precipitadas na adjacência do contorno de grão. Amostra T9.

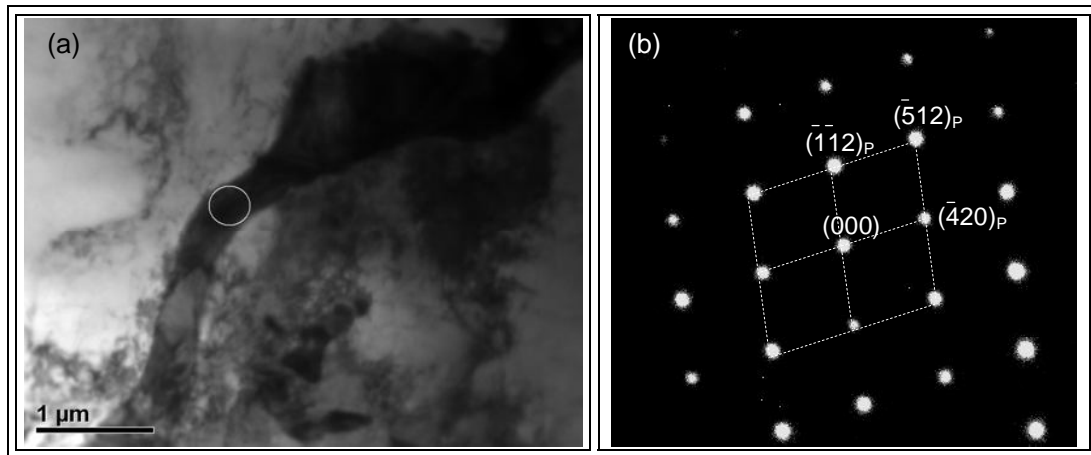


Figura 6.88. (a) Imagem em campo claro obtida por MET. (b) Padrão de difração de elétrons no eixo de zona $[243]_P$. Amostra T9.

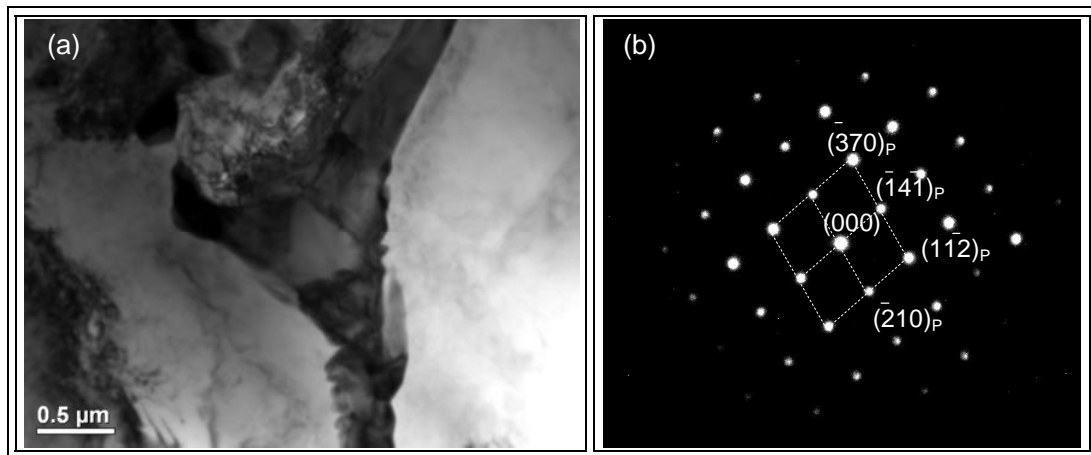


Figura 6.89. (a) Imagem em campo claro obtida por MET. (b) Padrão de difração de elétrons no eixo de zona $[735]_P$. Amostra T9.

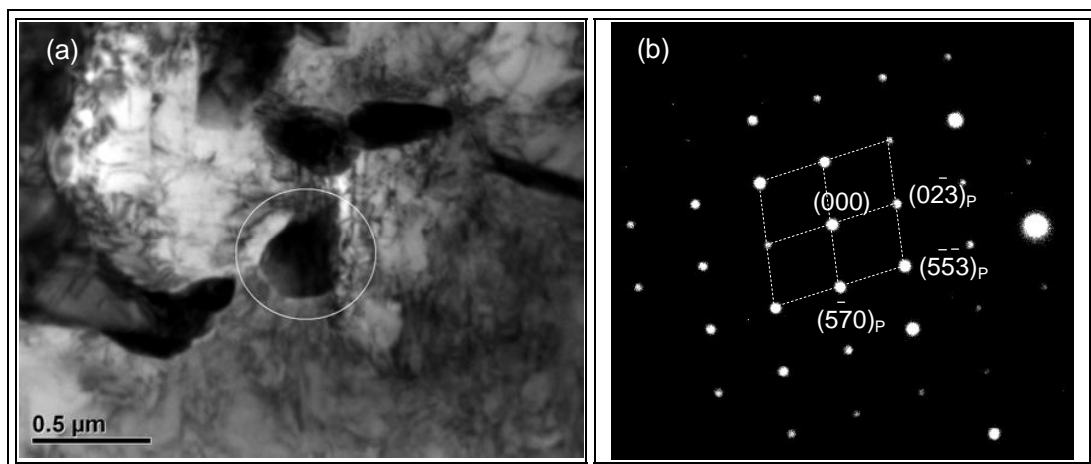


Figura 6.90. (a) Imagem em campo claro de um dos precipitados localizados nas proximidades do filme de fase P. (b) Padrão SAD com eixo de zona $[432]$. Amostra T9.

A análise química da região obtida através de mapeamento químico via EDS apresentada na Figura 6.91 mostra um comportamento similar aos demais apresentados para a fase P, com o precipitado rico em Mo e empobrecido em Ni e Fe, não sendo observada qualquer alteração para o Cr e o W. Observando-se o Mo, este apresentou novamente uma tendência de empobrecimento na matriz ao redor do filme de fase P.

Um segundo contorno de grão decorado com precipitados na forma de filme foi observado, como mostra a Figura 6.92a. Nesta imagem é possível observar que o filme, embora contínuo, é constituído por inúmeros grãos. Diferentemente do caso anterior, observou-se não somente a presença de grãos com estrutura cristalina uniforme, mas também alguns poucos grãos apresentando falhas de empilhamento. A Figura 6.92b apresenta o detalhe da região indicada na Figura 6.92a, na qual é observado ao centro um destes precipitados com defeitos cristalinos e ao seu redor um precipitado com estrutura uniforme. O padrão de difração de elétrons de área selecionada realizado sobre cada uma das fases permitiu identificá-las inequivocamente como sendo fase μ o grão ao centro, cuja presença de falhas de empilhamento já denunciava, e fase P o grão ao lado com estrutura cristalina uniforme. A Figura 6.92c mostra o padrão de difração de elétrons de área selecionada realizado sobre ambos os grãos, o qual permitiu identificar duas relações de orientação entre a fase P e a fase μ , sendo estas relações definidas como segue:

$$\begin{aligned} &(\bar{1}\bar{1}0)_{\mu} // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_P \\ &[111]_{\mu} // [2\bar{1}\bar{1}]_P \end{aligned}$$

Este resultado demonstra claramente a complexidade da microestrutura que pode ser encontrada nos contornos de grão na liga 686, na qual podem ser observados tanto precipitados na forma de filme, bem como em pequenas partículas com morfologia quase-globular, e ainda, sendo estes precipitados constituídos tão somente por fase P, como também na forma bifásica coexistindo ao longo do filme grãos de fase P e de fase μ .

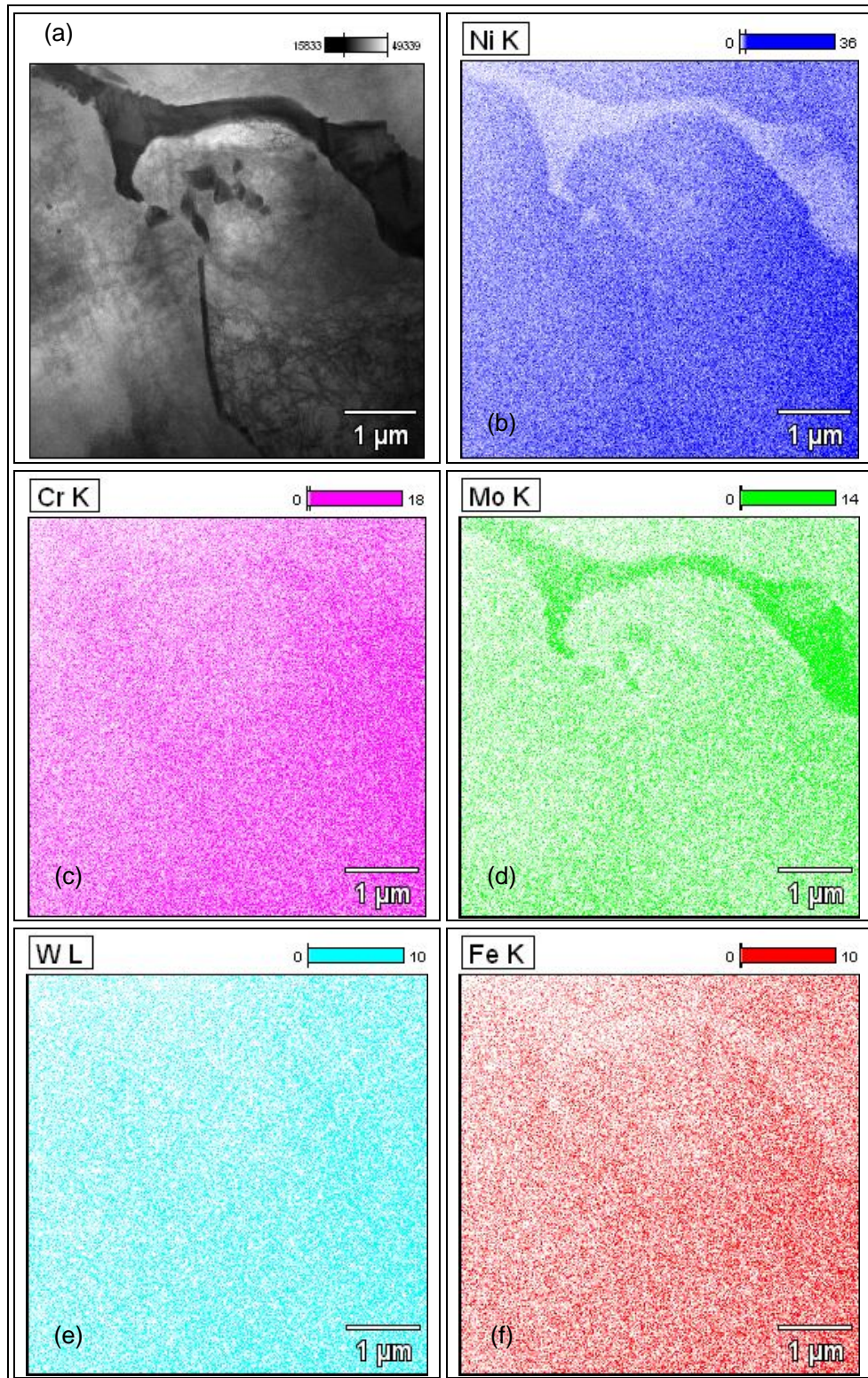


Figura 6.91. Mapeamento químico obtido por STEM/EDS da região do contorno de grão. Amostra T9. (a) Imagem de STEM em campo claro; (b) Níquel; (c) Cromo; (d) Molibdênio; (e) Tungstênio; (f) Ferro.

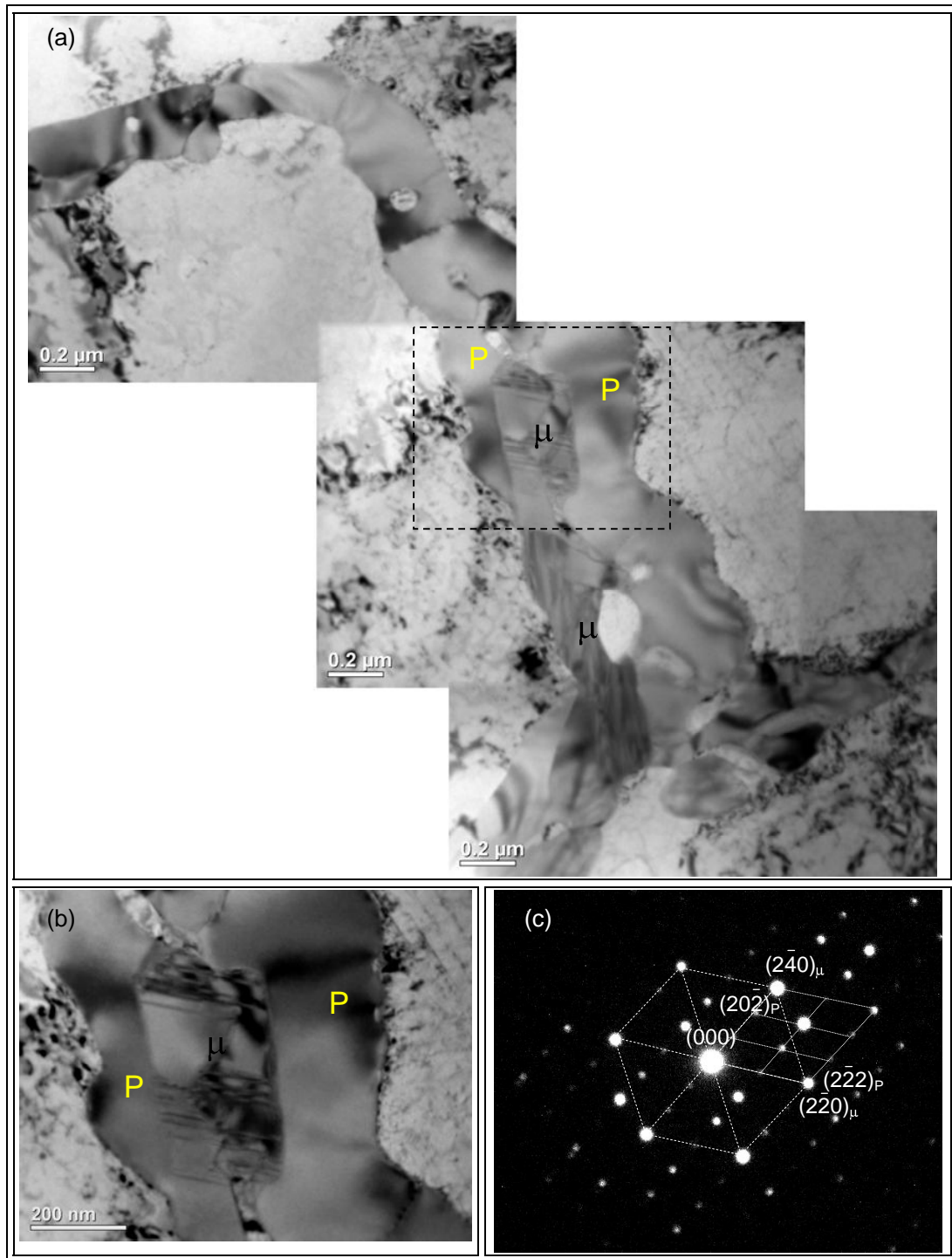


Figura 6.92. (a) Imagem em campo claro obtida por MET de contorno de grão decorado com precipitados. (b) Ampliação da região indicada na Figura 6.92a com um precipitado de fase μ ao centro e fase P em ambos os lados. (c) Padrão de difração de área selecionada de ambas as fases no eixo de zona $[21\bar{1}]_P$ e $[111]_\mu$. Amostra T9.

Também foram observados pequenos precipitados facetados, com bordas bem definidas, sugerindo uma morfologia cúbica, incrustados na interface matriz/fase P. A Figura 6.93 apresenta um exemplar deste precipitado incrustado na interface matriz/fase P. Esta imagem de campo claro obtida no modo STEM do precipitado em particular, apresentou um brilho intenso, denotando ser constituído por elementos de menor número atômico que a matriz e a fase P. A análise de composição química realizada sobre o precipitado revelou um intenso pico de carbono, sendo um forte indício de que este seja um carboneto.

Foram observados ainda alguns precipitados nanométricos que provavelmente nuclearam diretamente a partir da matriz. Um exemplo destes precipitados encontra-se apresentado na Figura 6.94. Como pode ser observado na imagem obtida em campo claro, a partícula apresenta aspecto facetado e sua morfologia assemelha-se a de um precipitado acicular. O padrão de difração de área selecionada identificou o precipitado como sendo fase μ .

De fato, inúmeros trabalhos encontrados na literatura têm reportado a formação de precipitados agulhados em ligas de Ni expostas a alta temperatura por longos períodos de tempo, as quais foram identificadas como sendo fases TCP, e dentre estas a fase μ (QIN *et al.*, 2009; QIN *et al.*, 2008; YANG *et al.*, 2006). Em geral, a precipitação da fase μ se dá inicialmente em regiões interdendríticas e em seguida em regiões ricas em W no centro das dendritas (MA *et al.*, 2006; ZHAO *et al.*, 2005). Como o tempo necessário para o crescimento destas fases agulhadas em dimensões micrométricas (aproximadamente 50 μm) é da ordem de 1000 horas, então, é razoável que as condições de reaquecimento proporcionadas pela sobreposição de ciclos térmicos sejam somente capazes de nuclear os precipitados de fase μ em regiões da matriz com concentrações de Mo e W elevadas. Além disso, foi verificada uma relação de orientação entre matriz e precipitado do tipo:

$$\begin{aligned} (100)_{\mu} // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma} \\ [031]_{\mu} // [121]_{\gamma} \end{aligned}$$

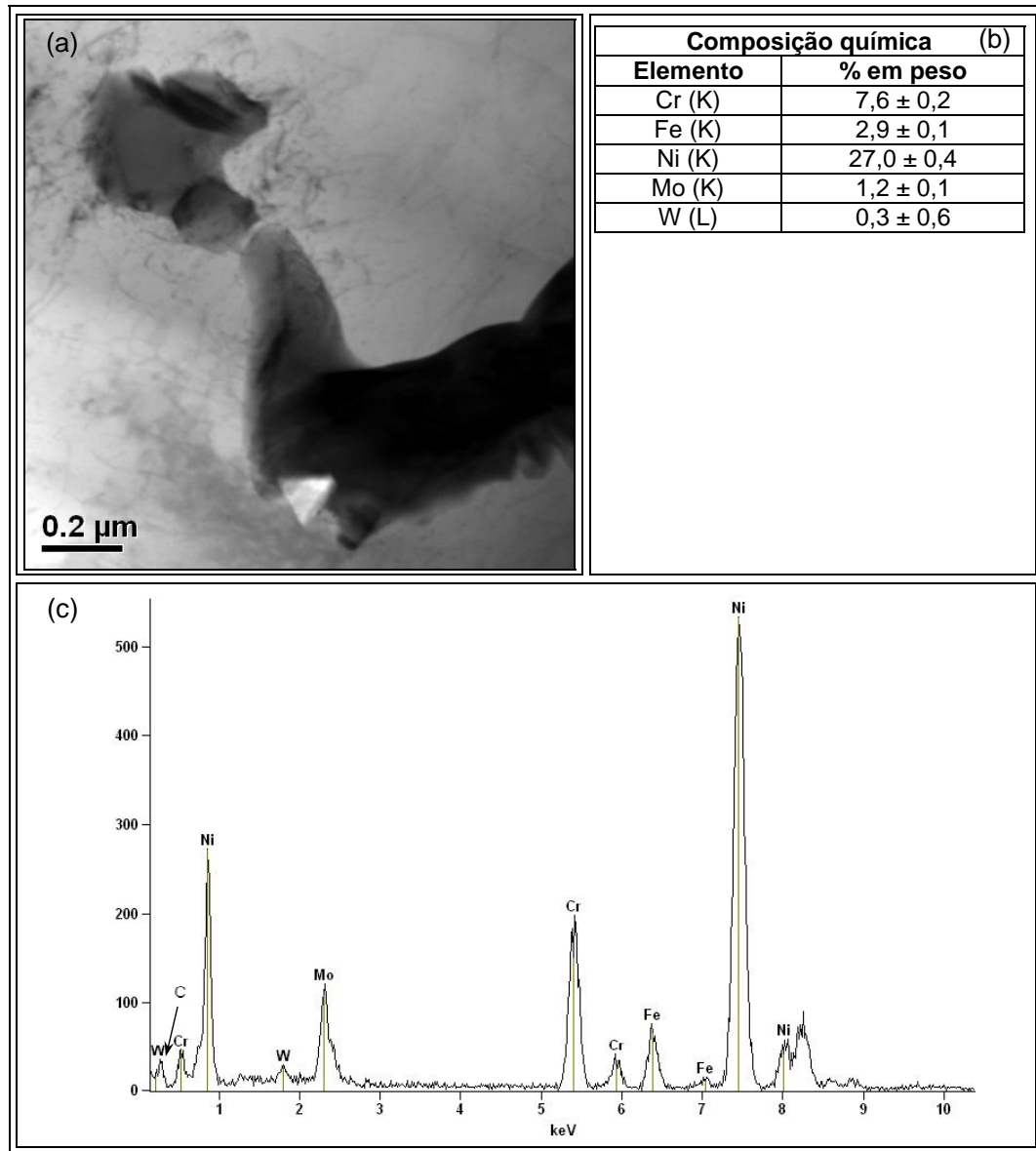


Figura 6.93. (a) Imagem de campo claro obtida no modo STEM mostrando um carboneto precipitado junto a fase P. (b) Composição química do precipitado. (c) Espectro obtido por EDS. Amostra T9.

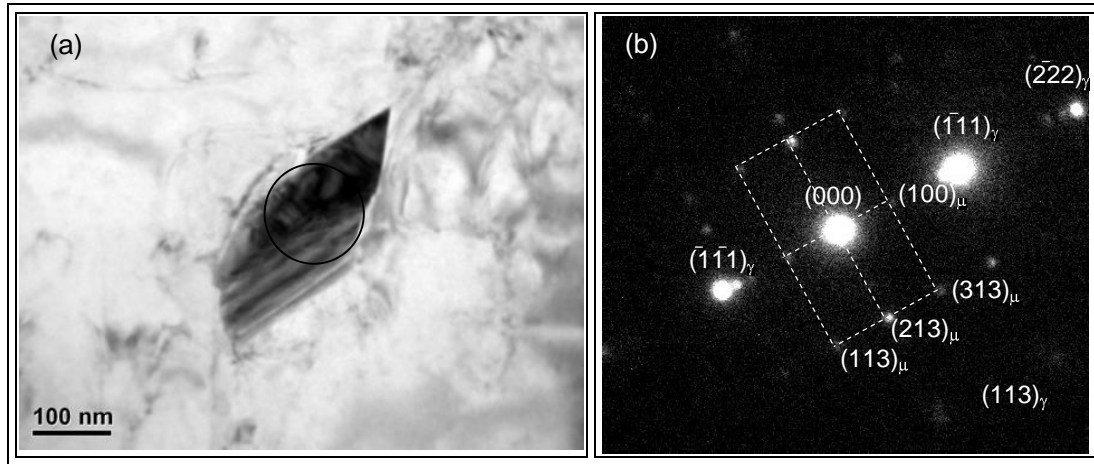


Figura 6.94. (a) Precipitado de fase μ . (b) Padrão de difração de elétrons de área selecionada com feixe orientado segundo as direções $[121]_\gamma$ e $[031]_\mu$. Amostra T9.

Os resultados de MET apresentados até aqui demonstram claramente a presença de três fases secundárias na matriz γ , e ainda a possível presença em reduzida quantidade de carbonetos. Em termos de fase secundárias, foram encontradas as fases TCP do tipo σ (Tetragonal), P (Ortorrômbica) e μ (Romboédrica). Contudo, é importante destacar que embora a técnica de MET seja uma ferramenta poderosa para identificação de fases, especialmente quando estas são de pequena dimensão e diferenciáveis somente por estrutura cristalina, a limitada região de análise das amostras pode tornar esta técnica limitada em termos de representatividade da microestrutura global, por uma provável não identificação de outras fases que por ventura possam ter se formado, mas não foram localizadas nas bordas finas das amostras de MET.

Visando aumentar o volume de material analisado e permitir uma melhor identificação das fases formadas no volume do metal de solda, foram realizadas análises de difração de raio-X de pós produzidos pela técnica de extração de precipitados. Os resultados desta análise são apresentados na Figura 6.95. Como pode ser observado, praticamente todos os picos foram indexados segundo os padrões das fases σ , P e μ . Também foram observados picos referentes à matriz γ . Contudo, de uma forma geral, os resultados indicaram que as fases secundárias presentes na liga 686 são predominantemente fase P, fase μ e fase σ , nesta ordem, sendo aparentemente a fase P a mais abundante. Este resultado corrobora com as observações feitas por MET, cuja principal fase encontrada foi a fase P.

De uma maneira geral, existe uma grande carência de informações sobre os aspectos metalúrgicos da liga 686. Tal liga é derivada do Hastelloy C276, com mesmo teor de Mo e W, mas com o acréscimo de Cr para possibilitar uma maior resistência à corrosão. Esta adição de Cr pode acarretar em mudanças em relação à microestrutura resultante. Outra

liga com composição parecida com a liga 686 e que tem sido extensivamente estudada para aplicações nucleares é a liga C22. Esta liga apresenta teor nominal de Cr (20%) igual ao da liga 686, contudo, possui quase 3% a menos de Mo (nominal igual a 13%). Estas características tornam ambas as ligas razoáveis para auxiliar na discussão dos aspectos metalúrgicos.

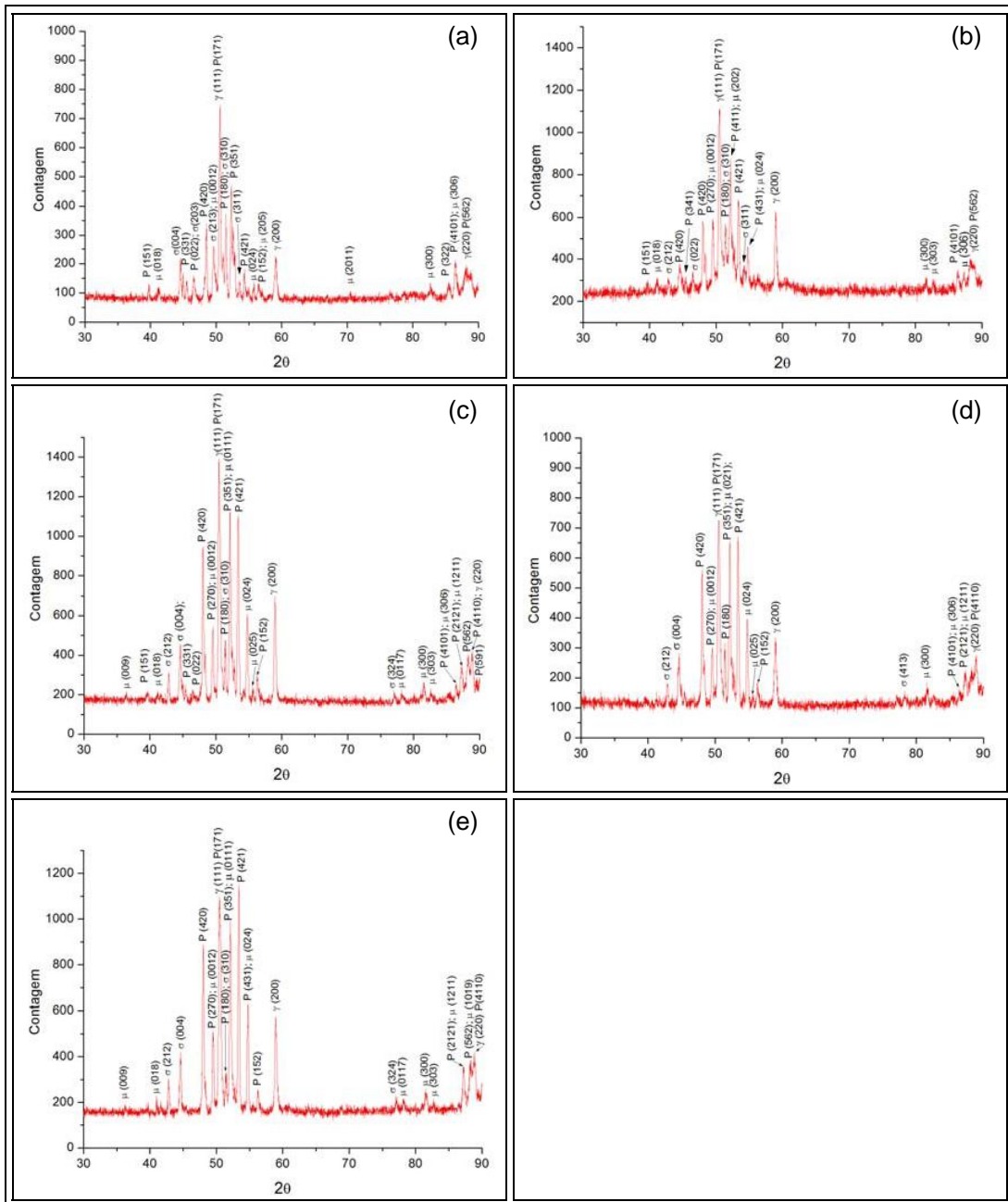


Figura 6.95. Difratoograma da análise de extração de precipitados da liga 686. (a) Amostra T3; (b) Amostra T6; (c) Amostra T9; (d) Amostra T15; (e) Amostra T18.

Como já destacado anteriormente, é consensual que a evolução microestrutural de metais de solda depositados pela liga C276 consiste da solidificação inicial da fase γ e ao término da solidificação ocorre a precipitação de uma segunda fase rica em Mo, a qual é denominada de fase P (RAGHAVAN *et al.*, 1984; CIESLAK *et al.*, 1986; PERRICONE *et al.*, 2003), embora no presente trabalho tenha sido observada ainda alguma precipitação de fase σ . Posteriormente tem-se uma parcial transformação da fase P em μ . Para a liga C22, a solidificação segue uma rota diferente do observado para a liga C276. CIESLAK *et al.* (1986) sugerem que a fase secundária formada ao final da solidificação seja a fase σ , a qual posteriormente se transforma no estado sólido em fase P, e em seguida ocorre a precipitação da fase μ pela decomposição da fase P, com uma microestrutura resultante formada por $\gamma + \sigma + P + \mu$. PERRICONE *et al.* (2003) através de cálculos termodinâmicos têm proposto que tanto a fase P quanto a fase σ são formadas durante a solidificação, sendo a fase P a primeira a ser formada.

PAN *et al.* (2005) determinaram a evolução da microestrutura para a liga 22 através de cálculos termodinâmicos, como pode ser observado na Figura 6.96. A liga 22 apresenta composição química um tanto parecida com a liga 686, tendo o mesmo teor de Cr (20%), um pouco menos de Mo (~2% a menos), 1% a menos de W e ainda a presença entre 2 a 3% de Fe. Assim, os resultados apresentados para a liga 22 também podem auxiliar na discussão sobre o comportamento da solidificação e transformações de fase da liga 686. Embora os resultados tenham sido determinados para condições de equilíbrio, o qual não considera a heterogeneidade da composição química devido ao processo de segregação durante a solidificação, é possível observar a formação inicial da fase P e posterior transformação em fase μ .

Embora pelos cálculos de PAN *et al.* (2005) haja uma completa transformação da fase P em μ , o curto tempo de exposição em alta temperatura sofrido pelo metal de solda durante os ciclos térmicos de soldagem não favorece grandes transformações da fase P em μ . Isto explica a predominância da fase P na microestrutura da liga 686 se comparada à fase μ .

Com base nos resultados apresentados em termos de distribuição de elementos na matriz e microestrutura resultante é proposto no presente trabalho a seguinte rota de solidificação do metal de solda dissimilar entre a liga 686 e o aço ASTM A516 Gr60. Inicialmente a matriz γ começa a solidificar, rejeitando alguns elementos para o líquido, especialmente Mo e W. O líquido remanescente enriquecido por estes elementos entre as células e/ou braços secundários de dendritas alcança condições favoráveis para a solidificação de fases TCP, no caso, as fases P e σ . Ao término da solidificação, devido à

alta temperatura em que o material se encontra, há uma transformação no estado sólido da fase P em fase μ , e ainda a transformação $\sigma \rightarrow P$.

A presença da fase σ na microestrutura indica que a solidificação não deve ocorrer com a completa transformação do líquido em fase P, ao final da solidificação. No entanto, com os resultados apresentados e dados da literatura não foi possível determinar qual das fases solidifica primeiro. Quanto às transformações no estado sólido é possível afirmar que a fase P somente se transformou em fase μ , e que existe uma grande possibilidade de alguma fase σ se transformar em fase P. Assim, a rota proposta para explicar a evolução da microestrutura durante a solidificação da liga 686 é apresentado abaixo, considerando que a fase σ seja a primeira fase secundária a solidificar, é:

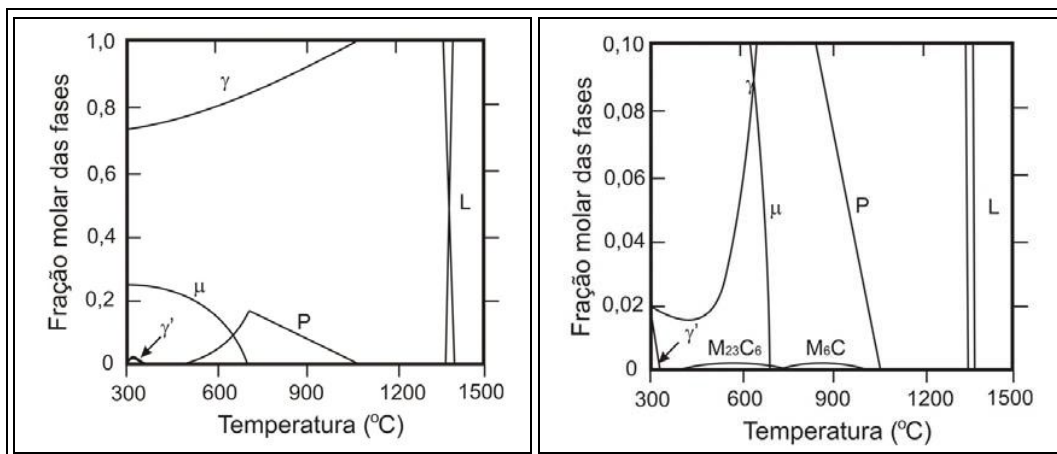
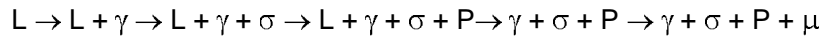


Figura 6.96. Evolução microestrutural X temperatura da liga C22 (PAN *et al.*, 2005)

7.4. Quantificação das fases secundárias

De forma a estabelecer alguma possível correlação entre os diversos fatores de controle usados no presente trabalho e a formação de fases secundárias, foi realizada uma análise quantitativa dos precipitados presentes nos diversos metais de solda. As análises foram realizadas através de dois programas de análise de imagens sendo um comercial e outro desenvolvido por ALBUQUERQUE *et al.* (2009a), o qual utiliza uma rede neural para segmentar e quantificar as imagens (programa SRVNA). Uma avaliação sobre a rapidez, robustez e precisão na análise deste tipo de microestrutura foi realizada em paralelo com a etapa de quantificação, visando comparar o método de segmentação de imagens do programa comercial e o método de segmentação via redes neurais. Os resultados

mostraram que o método de segmentação mostrou ser mais rápido, preciso e robusto que o programa comercial. Além disso, sua operação é mais fácil quando comparado ao programa comercial (ALBUQUERQUE *et al.*, 2009b), justificando o seu uso.

Para realizar as análises foram utilizadas imagens de MEV obtidas no modo SE (*Secondary electron*). Embora sejam apresentados em alguns trabalhos que as imagens em BSE (*Backscattering electron*) proporcionam um bom contraste entre fases com significativa diferença de composição química, especialmente quanto a elementos com grande número atômico (Contraste Z), excelentes níveis de contraste entre matriz e precipitados foram obtidos no presente trabalho com o uso do modo SE. Algumas imagens de MEV obtidas no modo SE e sua respectiva imagem segmentada são apresentados na Figura 6.97.

A avaliação consistiu da análise do primeiro e do último cordão de solda de cada camada depositada para cada liga, de forma a tentar verificar o efeito do ciclo térmico sobre a precipitação. Contudo, é importante destacar que embora cada conjunto de liga apresente, em geral, duas principais fases (fase Laves e o complexo NbTiC/TiNbN para a liga 625 e as fases P e μ para as ligas C276 e 686), na presente análise considerou-se somente a diferenciação entre matriz e precipitado. Os resultados da quantificação de fases estão apresentados na Tabela 6.11. Estes valores correspondem ao valor médio e seu respectivo desvio padrão obtido pela análise de pelo menos 40 imagens, de forma a produzir um resultado com 95% de confiabilidade. Conforme já citado ao longo deste trabalho, quatro condições de revestimentos não conseguiram ser produzidas. Desta forma, foram atribuídos valores médios para estas condições de forma a proporcionar a análise do método Taguchi.

O primeiro resultado extraído da presente análise foi a significativa diferença em termos de percentual de fases secundárias encontrada entre o primeiro e o último cordão de solda, como mostra a Figura 6.98. Nesta Figura é possível observar que para algumas condições de soldagem a diferença entre o primeiro e o último cordão de solda chega a mais de 50%.

Para justificar o primeiro resultado obtido, no qual se constatou uma diferença entre a fração volumétrica dos precipitados entre o primeiro e o último cordão de solda, estabeleceu-se inicialmente uma discussão baseada na diferença de diluição entre o primeiro e o último cordão de solda, sendo sempre o primeiro cordão de solda o mais diluído. Acreditava-se que a adição de outros elementos ao metal de solda como o Fe devido à diluição causaria dois efeitos distintos. Se por um lado, a adição de Fe reduz a concentração dos demais elementos no metal de solda, causando uma diminuição de elementos disponíveis para a formação de fases TCP (STOCKDALE & DUPONT, 2008), por outro lado, este elemento ocasiona a redução da solubilidade de elementos refratários na

liga de Ni, alterando significativamente o coeficiente de partição k , tornando mais forte a segregação de elementos como Mo, Nb e W para o líquido (DUPONT *et al.*, 2003).

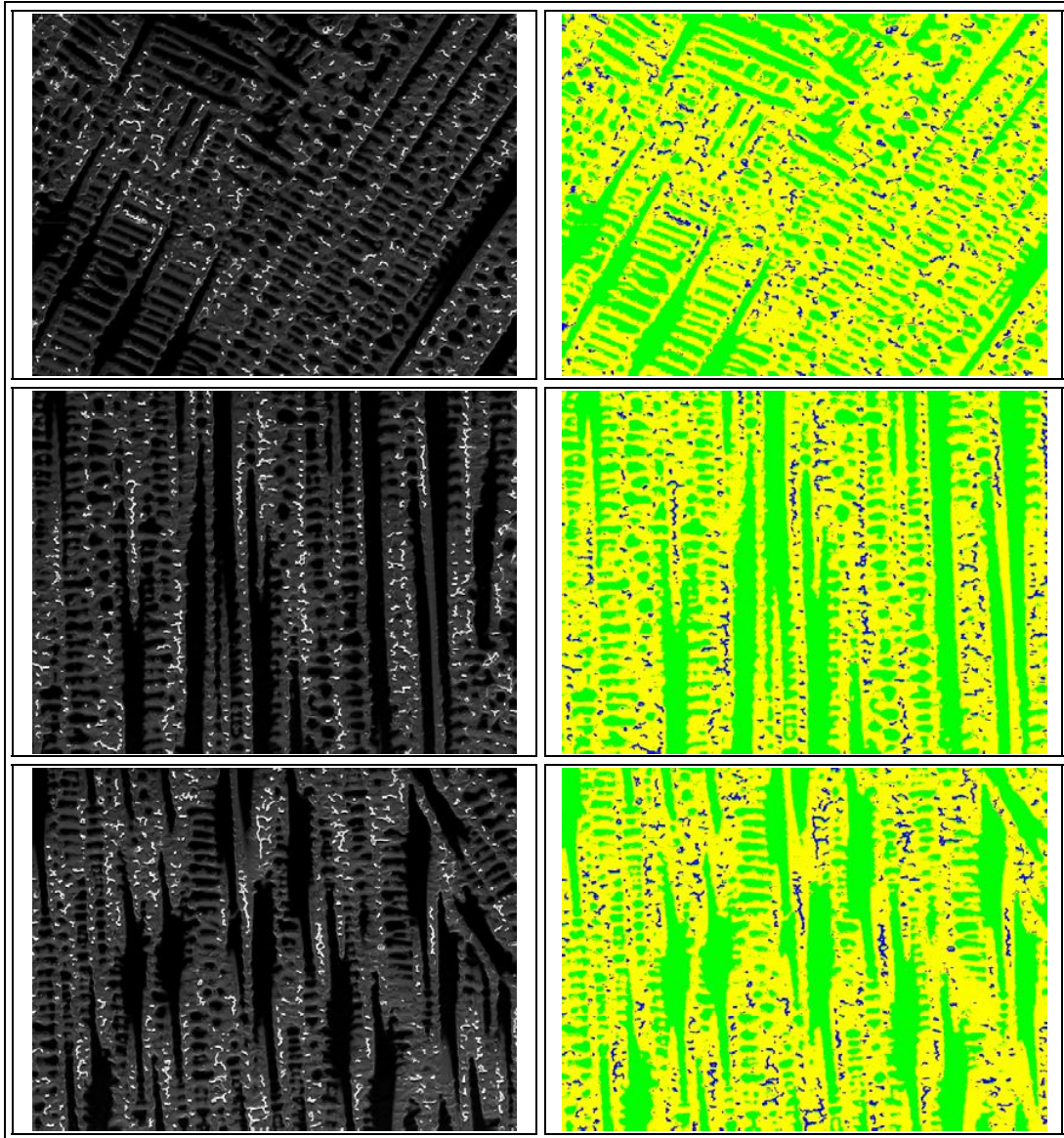


Figura 6.97. Exemplos de micrografias obtidas por MEV e suas respectivas imagens segmentadas pelo programa de análise de imagem SRVNA. Amostra T17.

Isto se deve à diferença de número atômico entre o Fe (26) e Ni (28), como o átomo de Fe é menor, este presente em maior quantidade na solução sólida pode causar uma contração na estrutura cristalina, tendendo a restringir a participação de elementos maiores como o Mo, W e Nb na solução sólida, e fazendo com que estes sejam rejeitados pelo sólido. Dados da literatura mostram que a solubilidade do Mo no Ni (CFC) é de 35% enquanto no Fe (CFC) esta cai para somente 2,9% (DUPONT *et al.*, 2003). O mesmo

acontece para o Nb, cuja máxima solubilidade em ligas de Ni varia entre 7,5% a 9%, dependendo da composição da liga, contrastando com os 18,5% que podem ser dissolvidos no Ni puro (KNOROVSKY *et al.*, 1989; CIESLAK *et al.*, 1988). Assim, seria esperado que o aumento da diluição favorecesse a segregação destes elementos para o líquido.

Tabela 6.11. Resultados na análise de quantificação das fases secundárias.

Amostra	Liga	Quantidade de precipitados	
		1º cordão (% vol.)	Último cordão (%vol.)
T1*	625	-	-
T2	C276	3,4 ± 1,4	1,68 ± 0,3
T3	686	3,3 ± 0,9	2,31 ± 0,5
T4	625	2,8 ± 0,4	1,84 ± 0,4
T5	C276	4,1 ± 1,1	1,69 ± 0,4
T6	686	4,0 ± 1,1	3,44 ± 0,5
T7*	625	-	-
T8	C276	3,0 ± 0,5	2,53 ± 0,3
T9	686	4,2 ± 1,1	3,16 ± 0,5
T10	625	1,5 ± 0,4	0,94 ± 0,3
T11*	C276	-	-
T12*	686	-	-
T13	625	1,5 ± 0,4	1,35 ± 0,3
T14	C276	3,2 ± 1,0	1,98 ± 0,3
T15	686	4,4 ± 0,5	3,31 ± 0,5
T16	625	1,4 ± 0,3	1,06 ± 0,3
T17	C276	3,9 ± 0,8	2,65 ± 0,3
T18	686	4,0 ± 0,5	3,58 ± 0,4

*Amostras que não soldaram.

No entanto, como será visto mais adiante, o aumento da diluição e, conseqüentemente, do teor de Fe na liga ocasionou uma redução no percentual de fases TCP. Assim, se verifica que a redução da concentração dos principais elementos formadores de fases secundárias, como o Mo o W e o Nb, através da diluição do metal de adição com o substrato, a princípio, foi mais efetiva do que os efeitos associados à redução da solubilidade e aumento da microsegregação.

A segunda, e talvez mais efetiva causa desta variação de precipitados entre o primeiro e o último cordão de solda pode ser atribuída ao reaquecimento do metal de solda devido à sobreposição de múltiplos ciclos térmicos. Este reaquecimento eleva a temperatura do revestimento dentro de faixas que podem causar a precipitação de novas fases ou o crescimento das já existentes fazendo com que haja uma maior fração volumétrica de fases secundárias nos cordões reaquecidos em comparação com o último cordão de solda, o qual apresenta a microestrutura bruta de solidificação.

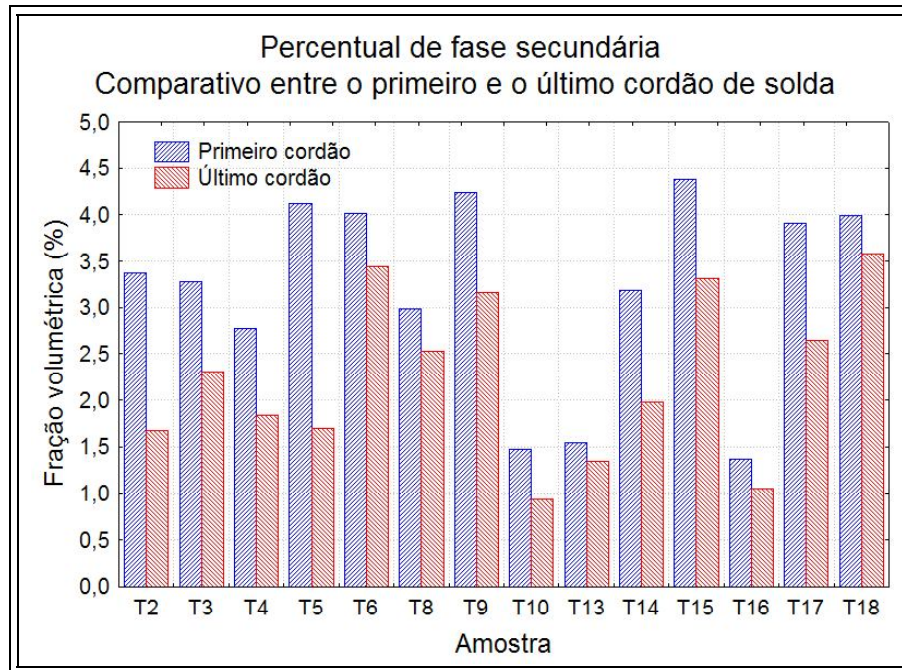


Figura 6.98. Análise comparativa do percentual de fases secundárias entre o primeiro e o último cordão de solda.

Inserindo os dados de quantificação de fases na matriz de experimentos do método Taguchi foi possível verificar alguns efeitos importantes de alguns fatores de controle sobre a formação das fases secundárias, considerando a função objetiva tipo menor melhor. Primeiramente foram avaliados os resultados para o último cordão de solda, o qual apresenta somente os efeitos relacionados ao processo de solidificação, sem a ação de ciclos térmicos de reaquecimento. Os resultados indicaram que a técnica de energia teve efeito significativo sobre a formação das fases secundárias e que a técnica TE I foi mais efetiva na redução da quantidade de precipitados (Figura 6.99).

O efeito da energia de soldagem deve ser analisado em conjunto com a sua influência sobre outras variáveis resposta. Como pode ser observado, o nível de energia mais baixo contribui para reduzir a formação de fases. Neste contexto, duas questões devem ser observadas. A primeira é que a soldagem como baixa energia acarreta em uma maior velocidade de solidificação e resfriamento, o que deve minimizar a segregação de elementos como Nb, Si, W e Mo durante a solidificação, bem como reduzir possíveis transformações no estado sólido. A segunda e talvez mais efetiva esteja associada ao aumento da diluição.

Conforme discutido no Capítulo VI, o aumento da energia possibilita o aumento da velocidade de alimentação de arame, que promove o aumento do volume de metal depositado, o qual age como barreira entre o arco voltaico e o substrato, minimizando a

fusão do mesmo. No entanto, se a energia de soldagem for baixa, esta barreira poderá não ser efetiva e então, maiores penetrações e níveis de diluição serão observados. De fato, o menor nível de energia foi considerado o pior em termos de diluição, enquanto os níveis de energia médio e alto apresentaram comportamento semelhantes.

Conforme será demonstrado adiante, a diluição teve influência marcante na quantidade de precipitados observados. Assim, o comportamento da energia de soldagem sobre a formação das fases secundárias, o qual pode ser observado no gráfico de Taguchi, deve estar associado indiretamente com o nível de diluição, uma vez que a condição que mais favoreceu a diluição é apontada justamente como a condição que minimiza a formação das fases secundárias.

Quanto ao efeito da técnica da energia, verifica-se que a técnica TE I foi mais efetiva para a redução das fases secundárias quando comparada com a técnica TE V. Este comportamento pode estar associado ao efeito da corrente de soldagem que pode promover uma maior agitação da poça e assim, minimizar a segregação.

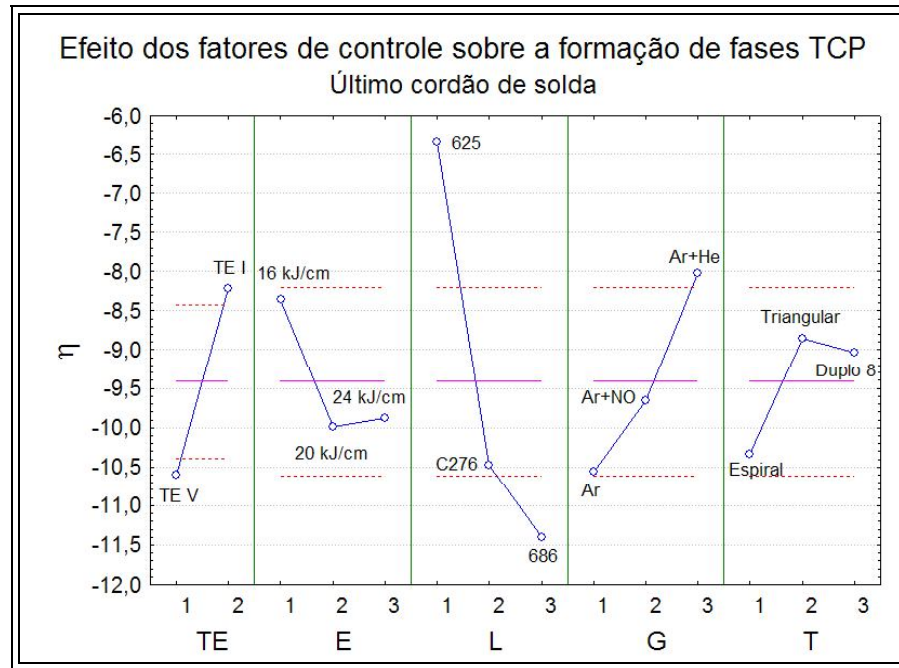


Figura 6.99. Gráfico de Taguchi para a quantificação de precipitados do último cordão de solda.

O tipo de liga também mostrou ser uma característica importante quanto à promoção das fases secundárias. A liga 625, que apresenta menor teor de Mo dentre as três avaliadas e como principal elemento formador de fases secundárias o Nb, foi a que apresentou maior impacto sobre a redução da precipitação. Já as ligas C276 e 686 que apresentam altos

teores de Mo e adição de W em substituição ao Nb, foram as que apresentaram pior comportamento, sendo a liga 686 a mais deletéria sobre este aspecto. Este comportamento observado para a liga 686 pode ser atribuído ao seu maior teor de elementos de liga. Quanto ao gás de proteção, o que contribuiu para minimizar a precipitação foi a mistura Ar + He, embora este gás ocasione um aumento de tensão, proporcionando mais energia ao sistema arco/poça. Com relação ao tipo de tecimento, não foi possível estabelecer uma relação clara entre este fator de controle e o nível de precipitação.

Analisando agora o resultado do primeiro cordão, no qual o efeito do ciclo térmico de soldagem dos passes posteriores pode afetar a quantidade de precipitados, verificou-se que os fatores de controle que mais influenciaram no resultado foram o aporte térmico e o tipo de liga (Figura 6.100). Para o nível de energia de soldagem, verificou-se que quanto maior for este fator de controle pior será o resultado referente à precipitação de fases secundárias. Diferentemente do observado para a análise do último cordão, neste caso, a máxima energia de soldagem foi a que mais contribui negativamente para a formação de fases secundárias. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que neste caso não há o efeito compensatório da agitação da poça pelo uso de correntes elevadas.

Quanto ao tipo de liga, observou-se o mesmo comportamento da análise anterior, com a liga 625 sendo a menos afetada e a liga 686 a que proporciona o pior resultado, ou seja, maior nível de precipitação. A explicação para este comportamento segue as mesmas razões apresentadas na análise anterior.

Os demais fatores de controle não atuaram de forma significativa sobre a formação das fases secundárias. Contudo, observa-se ainda que a técnica de energia TE I proporciona melhores resultados quando comparado à TE V. De fato, quando a variação da energia de soldagem se dá através do ajuste da corrente, tem-se uma alteração direta na potência do arco. Isso evidencia que a variação da corrente de soldagem pode afetar mais significativamente a formação de fases secundárias através de efeitos de aporte térmico associados ao reaquecimento do metal de solda pela deposição de múltiplos passes. Assim, o aumento da quantidade de fases pode ocorrer, sendo esta precipitação governada principalmente pela energia de soldagem.

O efeito da diluição e dos elementos de liga sobre a formação de fases secundárias também foi investigado. A Figura 6.101 apresenta o efeito da diluição sobre a formação de fases secundárias para a liga 625, a qual contém Nb, já a Figura 6.102 apresenta o efeito da diluição para as ligas C276 e 686. Em ambos os casos o aumento da diluição conduz a uma redução da precipitação. Resultado semelhante foi reportado por DUPONT *et al.* (2003) na soldagem dissimilar entre a liga 625 e um aço inoxidável superaustenítico. O mesmo

comportamento da diluição foi apresentado para o efeito do teor de Fe presente nos metais de solda, como mostra a Figura 6.103 (liga 625) e a Figura 6.104 (ligas C276 e 686).

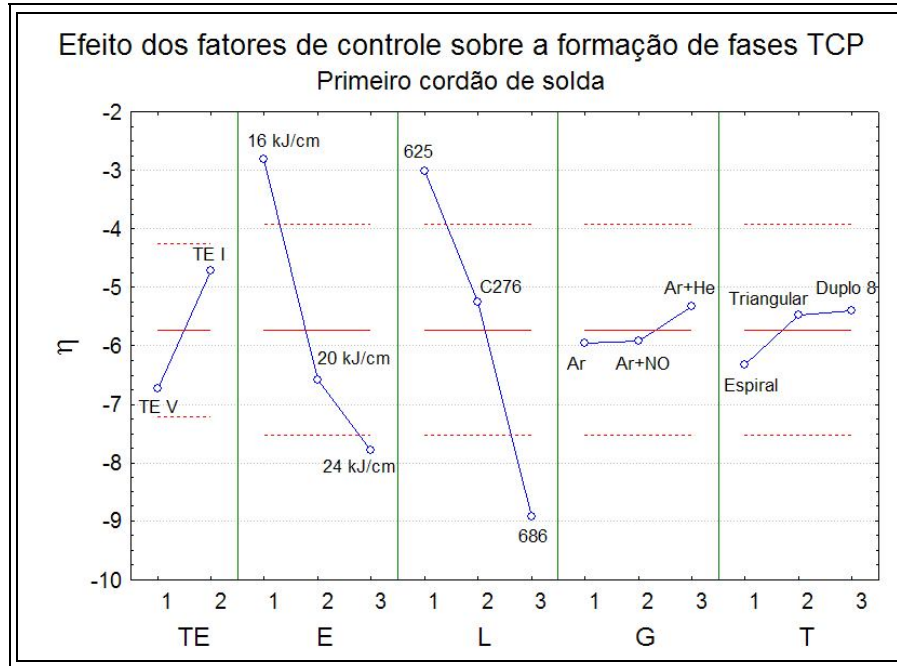


Figura 6.100. Gráfico de Taguchi para a quantificação de precipitados do último cordão de solda.

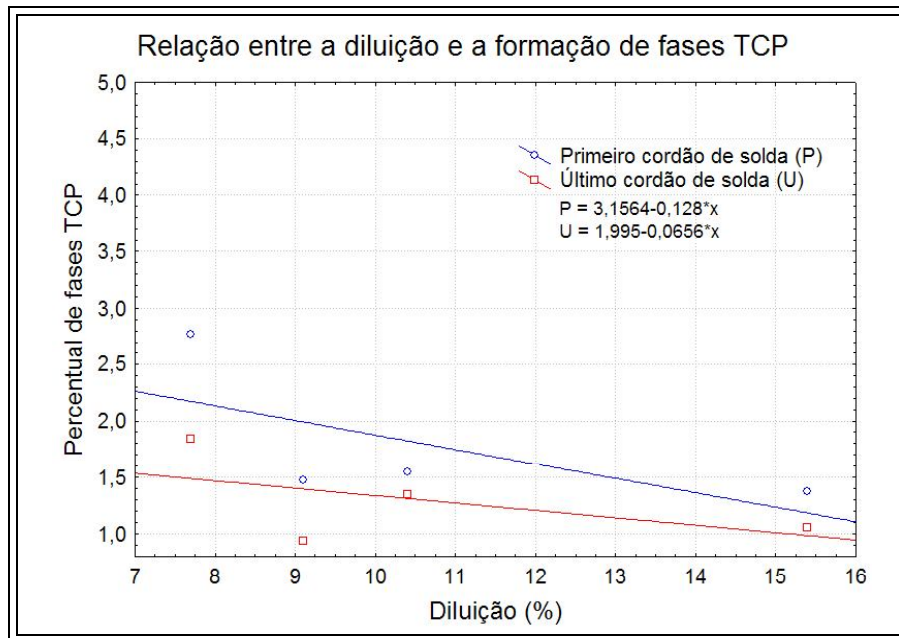


Figura 6.101. Efeito da diluição sobre a formação de fases secundárias (liga 625).

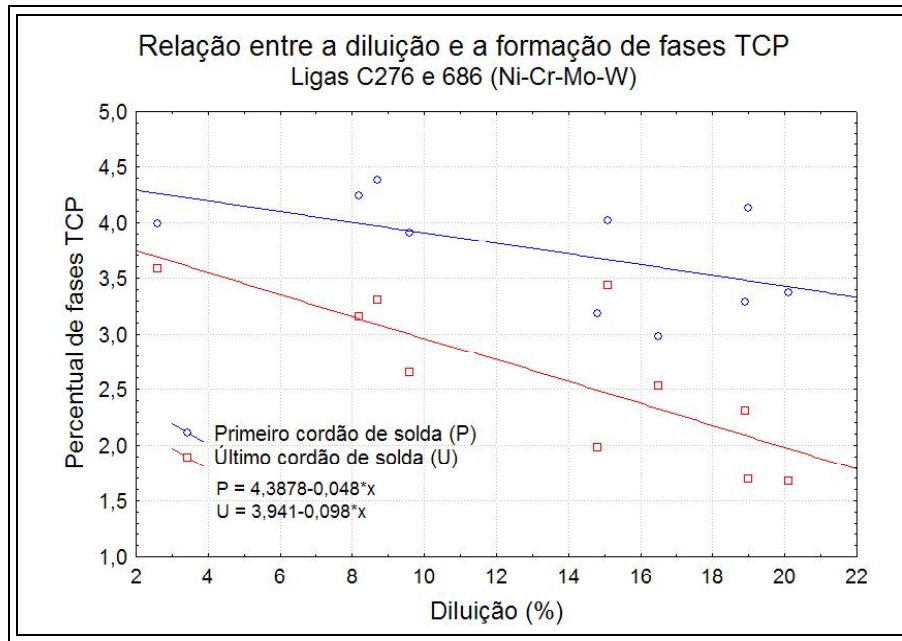


Figura 6.102. Efeito da diluição na formação de fases secundárias (ligas C276 e 686).

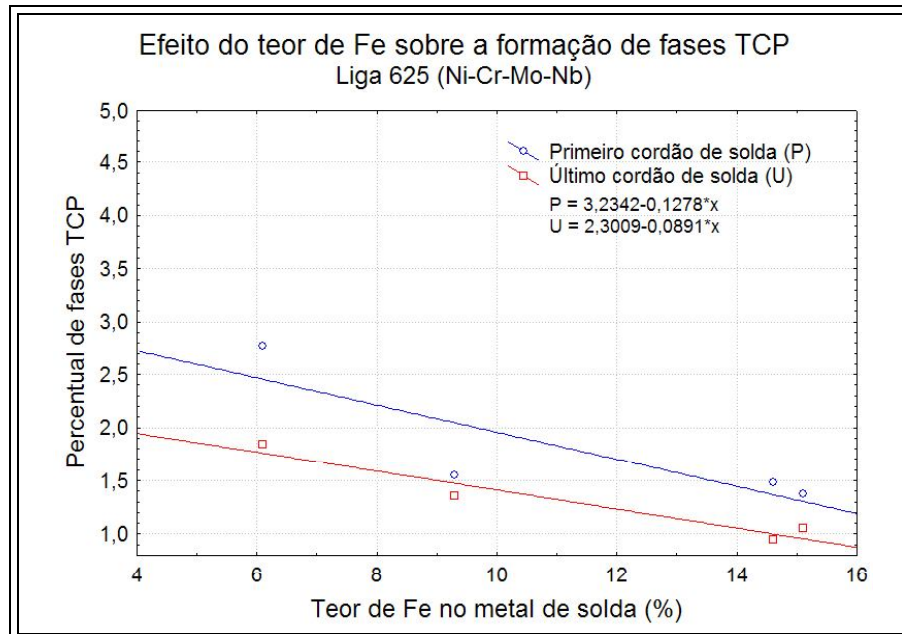


Figura 6.103. Efeito do teor de Fe sobre a formação de fases secundárias (liga 625).

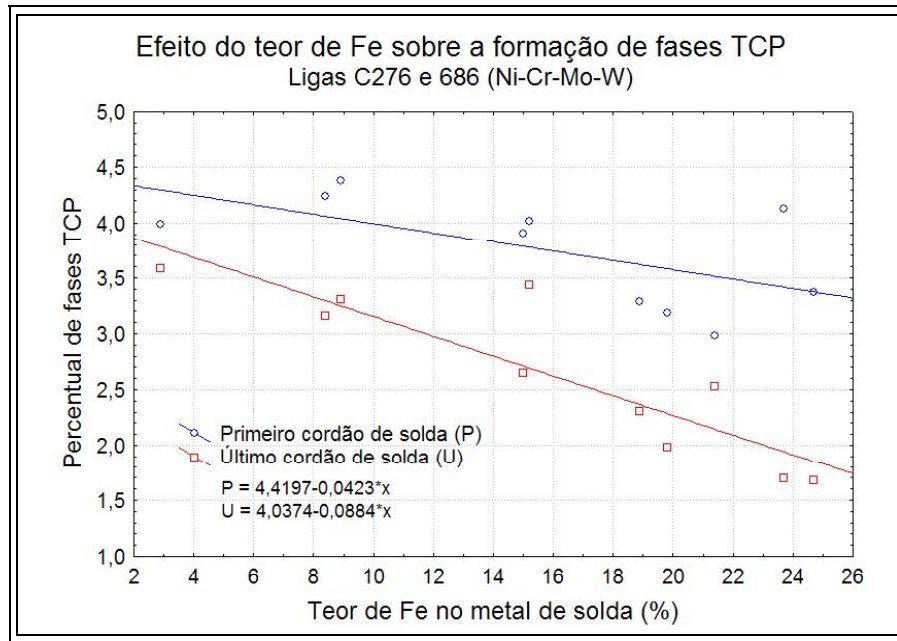


Figura 6.104. Efeito do teor de Fe na formação de fases secundárias (ligas C276 e 686).

Quanto ao Mo, verificou-se que o aumento do teor deste elemento no metal de solda favoreceu a formação de fases secundárias (Figura 6.105 e Figura 6.106). Este resultado não é surpresa, especialmente para as ligas C276 e 686, uma vez que as fases secundárias formadas são ricas em Mo e, portanto, são favorecidas pela abundante presença deste elemento na liga. Em outro trabalho, STOCKDALE & DUPONT (2003) observaram resultados semelhantes na soldagem dissimilar entre uma liga Ni-Cr-Mo e um substrato de aço inoxidável superaustenítico contendo 6% de Mo, os quais verificaram que com a diminuição da concentração de Mo no metal de solda devido à diluição com o substrato, houve uma redução da fração volumétrica das fases secundárias. Estes resultados mostram que um dos principais fatores que controla a formação de fases secundárias durante a solidificação é a concentração de elementos formadores destas fases como o Mo, o W e o Nb.

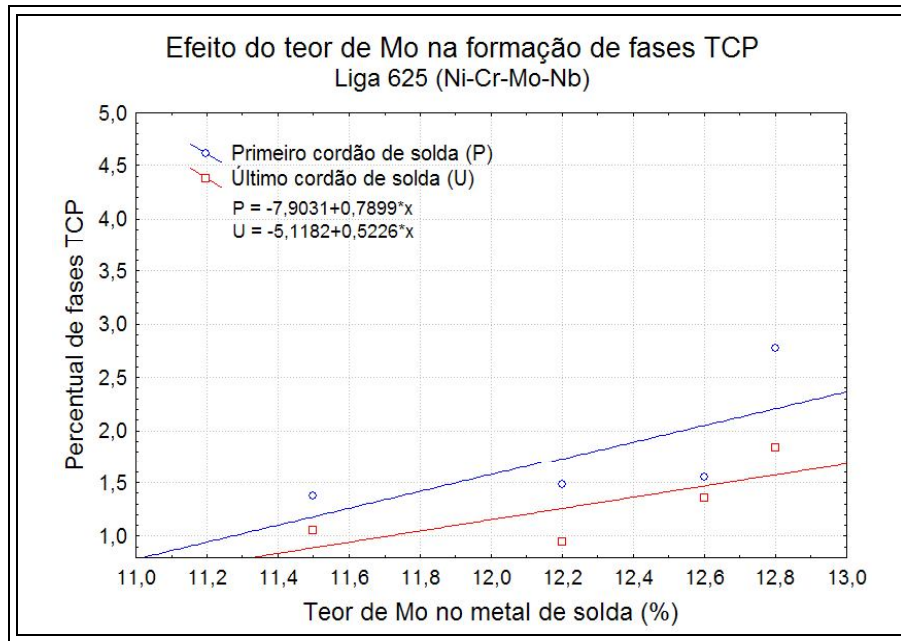


Figura 6.105. Efeito do teor de Mo na formação de fases secundárias.

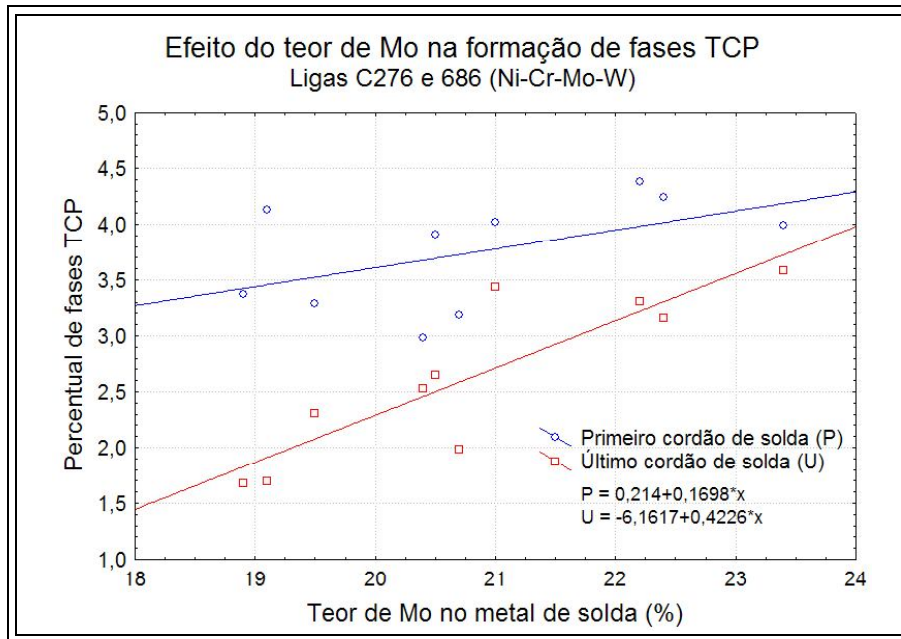


Figura 6.106. Efeito do teor de Mo na formação de fases secundárias.

CAPÍTULO VII

Resultados e Discussão IV

7. Comportamento mecânico, corrosivo e tribológico dos revestimentos

Para comparar os revestimentos e tipos de ligas estudadas e avaliar os seus desempenhos, foi realizada uma série de ensaios com o objetivo de se verificar possíveis influências das condições operacionais e características microestruturais sobre o seu comportamento, visando produzir informações importantes que permitam avaliar possíveis aplicações de acordo com as condições de serviço, auxiliando na tomada de decisão. A seguir, serão apresentados os resultados obtidos através dos diversos ensaios aplicados neste trabalho.

7.1 Ensaio de polarização eletroquímica

Todas as ligas e condições avaliadas apresentaram uma curva de polarização semelhante à Figura 7.1. Nesta curva, são indicados o potencial de corrosão (E_{corr}), o patamar estável de passivação; o potencial de quebra ($E_{quebra I}$), o qual correspondente ao potencial no qual a camada passivadora é quebrada; um segundo patamar, correspondente ao processo de rapassivação também é observado e, em seguida, tem-se um súbito aumento de corrente que indica um forte processo corrosivo e evolução de oxigênio, o qual é denominado de potência de quebra II ($E_{quebra II}$). O cruzamento entre a curva de ida e a de retorno do ramo anódico é denominado de potencial de proteção ($E_{proteção}$), e a diferença entre o $E_{proteção}$ e o $E_{quebra II}$ pode ser interpretado como uma resistência à corrosão relativa, a qual corresponde a um ΔE ($\Delta E = E_{quebra II} - E_{proteção}$), sendo considerado um índice para avaliar a resistência à corrosão por pites (YIN *et al.*, 2009).

Os resultados de polarização eletroquímica apresentados no presente trabalho foram realizados em triplicata. A Figura 7.2 apresenta as três curvas de polarização obtidas para a triplicata da Amostra T9 (Liga Inconel 686) na qual é possível observar o mesmo comportamento em relação à Figura 7.1. É possível observar também uma excelente reprodutibilidade entre as três repetições para a condição T9.

Este comportamento de alta reprodutibilidade foi similar para quase todas as amostras avaliadas, à exceção da Amostra T5 soldada com a liga Hastelloy C276, como mostra a Figura 7.3. Embora as curvas para esta amostra tenham apresentado perfis diferentes, os

resultados dos potenciais foram semelhantes de forma que seu comportamento quanto à corrosão não sofreu variação significativa.

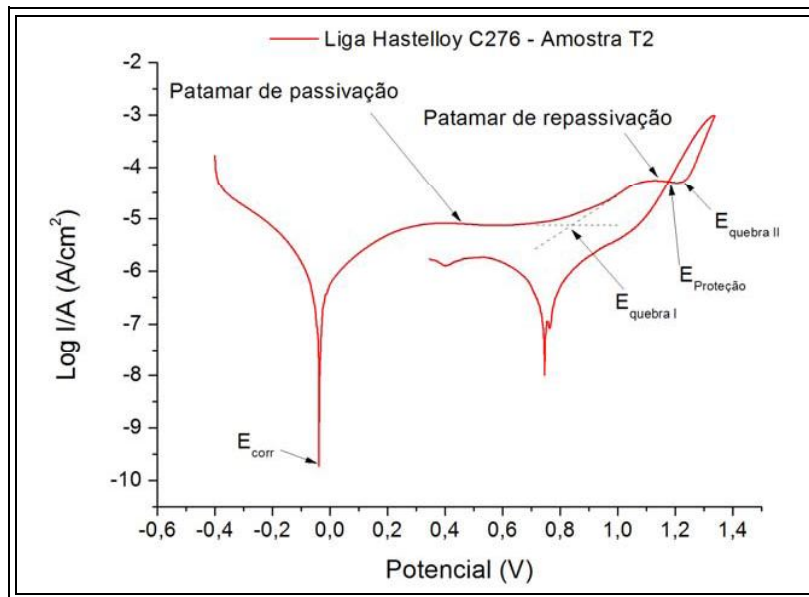


Figura 7.1. Curva de polarização indicando os principais potenciais e regiões de interesse.

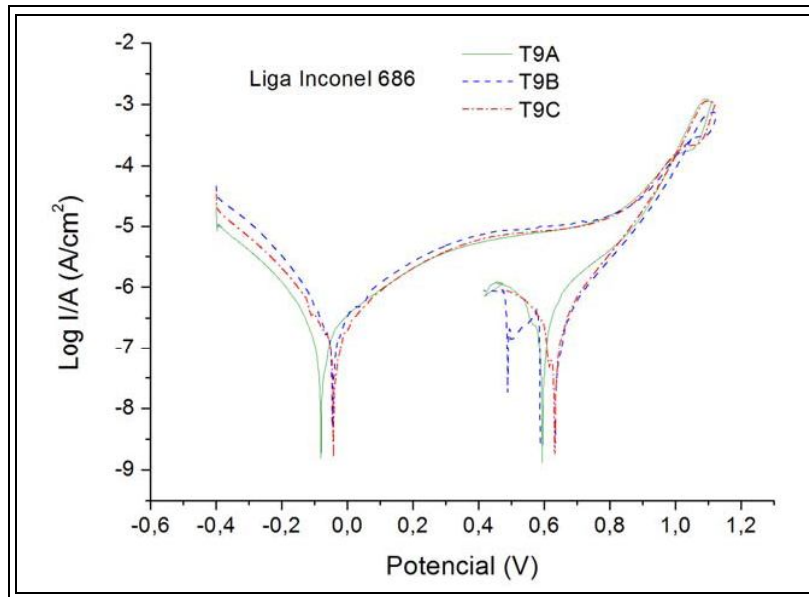


Figura 7.2. Comportamento eletroquímico para uma mesma amostra/liga.

Na Figura 7.4 são apresentadas as curvas de polarização para as amostras T13 (Liga Inconel 625), T14 (Hastelloy C276) e T15 (Liga Inconel 686), as quais foram depositadas segundo o mesmo nível de energia de soldagem. Observa-se que não há diferença relevante entre as curvas de polarização. O potencial de corrosão (E_{corr}) das ligas foi praticamente o mesmo, o patamar de passivação foi idêntico entre as três ligas e a pequena

diferença em termos de potencial de quebra I ($E_{\text{quebra I}}$) é desprezível. Os resultados apresentados acima devem ser analisados com cuidado, pois sugerem não haver diferença na resistência à corrosão entre as ligas avaliadas para um mesmo nível de aporte térmico e teores semelhantes de Fe (Inconel 625 - 10,9%; Hastelloy C276 – 11,3%; Inconel 686 – 9,6%) devido à diluição. No entanto, ressaltar que embora os teores de Fe sejam semelhantes, os metais de solda avaliados possuem diferenças em termos de teores de elementos associados à resistência à corrosão como o Cr, cujo teor cai de 20,1% na liga 625 para 16,6% na liga C276 e o Mo que varia de 8,6% para 15,0%.

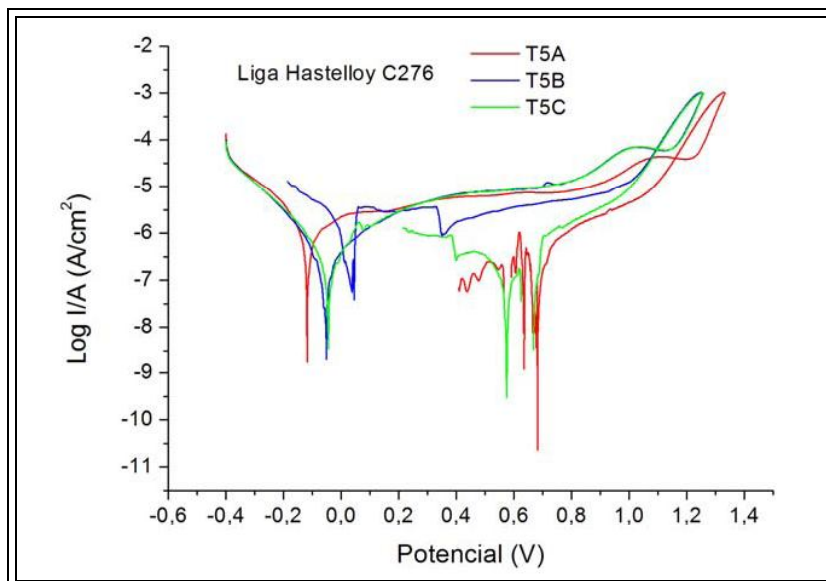


Figura 7.3. Comportamento eletroquímico da triplicata para a amostra T5.

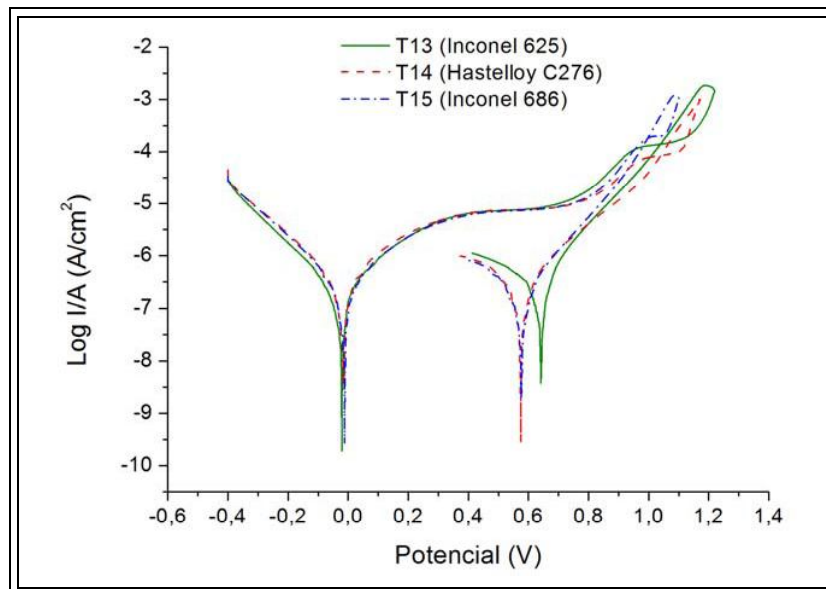


Figura 7.4. Ensaio de comparativo entre três ligas com o mesmo nível de energia.

Neste contexto, torna-se necessário avaliar não só a composição química global dos revestimentos, mas também o valor de seu PREN (*Pitting resistance equivalency number*) o qual considera os teores dos principais elementos de liga que participam do mecanismo de formação da camada passivadora. Os PREN foram calculados segundo a equação 7.1 a qual é mais indicada para aços inoxidáveis com alta liga e ligas Ni-Cr-Mo (THORNTON & COOPER, 2004).

$$\text{PREN} = \%Cr + 1,5 \times (\%Mo + \%W + \%Nb) \quad \text{Eq. 7.1}$$

Os valores de PREN dos revestimentos, juntamente com os seus respectivos teores de Fe são apresentados na Tabela 7.1. Fazendo uma avaliação inicial com base na análise discutida anteriormente para os revestimentos depositados segundo o mesmo nível de energia (Figura 7.4), tem-se que os valores de PREN para as amostras T13 (PREN = 37), T14 (PREN = 44) e T15 (PREN = 48) apresentam certa variação e possuem também menores valores de PREN em relação aos valores destacados na literatura para as ligas originais, os quais são: 40 para a liga Inconel 625; 45 para a liga Hastelloy C276; 51 para a liga Inconel 686 (SMC-024, 2005). Esta diferença entre os metais de solda e o da liga original é justamente devido às alterações na composição química decorrentes da diluição com o substrato.

Tabela 7.1. Teor de Fe e PREN.

Amostra	Teor de Fe (% em massa)	PREN
T2	22,04	39
T3	23,14	46
T4	6,24	38
T5	19,56	41
T6	6,89	47
T8	13,54	40
T9	5,07	48
T10	8,05	38
T13	10,89	37
T14	11,31	44
T15	9,57	48
T16	17,87	31
T17	15,03	47
T18	1,62	51

Dando prosseguimento às análises de polarização, são apresentados na Figura 7.5 somente os resultados dos revestimentos depositados com a liga Inconel 625. Observou-se

uma pequena diferença em termos de potencial de corrosão (E_{corr}), e ainda uma diferença de aproximadamente 60 mV entre o ΔE das amostras T4 (28 mV) e T10 (10 mV) quando comparado com o das amostras T13 (91mV) e T16 (87 mV). No entanto, por se tratar de uma diferença muito pequena, torna-se difícil fazer qualquer comentário sobre uma possível correlação com a microestrutura ou teor de Fe, por exemplo.

O comparativo entre as amostras depositadas com a liga Inconel 686 é apresentado na Figura 7.6. Observa-se novamente um comportamento muito parecido entre as diversas condições soldadas, não sendo possível estabelecer nenhuma correlação entre o comportamento eletroquímico e as condições operacionais empregadas e/ou características metalúrgicas dos revestimentos.

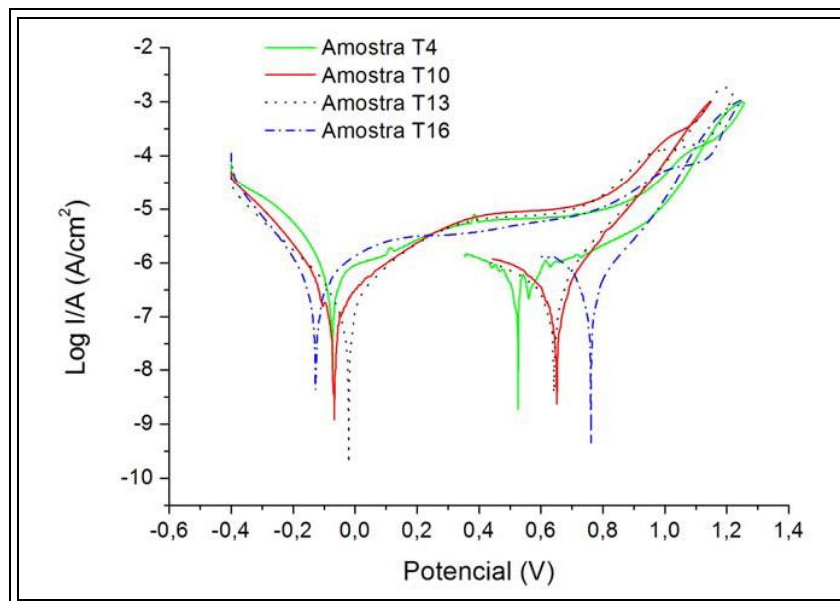


Figura 7.5. Ensaio de polarização eletroquímica dos revestimentos depositados com a liga Inconel 625.

Já para a liga Hastelloy C276, observa-se através da Figura 7.7 que as curvas de polarização para algumas amostras destoaram do padrão comumente observado, apresentando em alguns casos uma maior presença de ruídos. No entanto, novamente quando comparado os valores dos potenciais, estes se apresentam semelhantes.

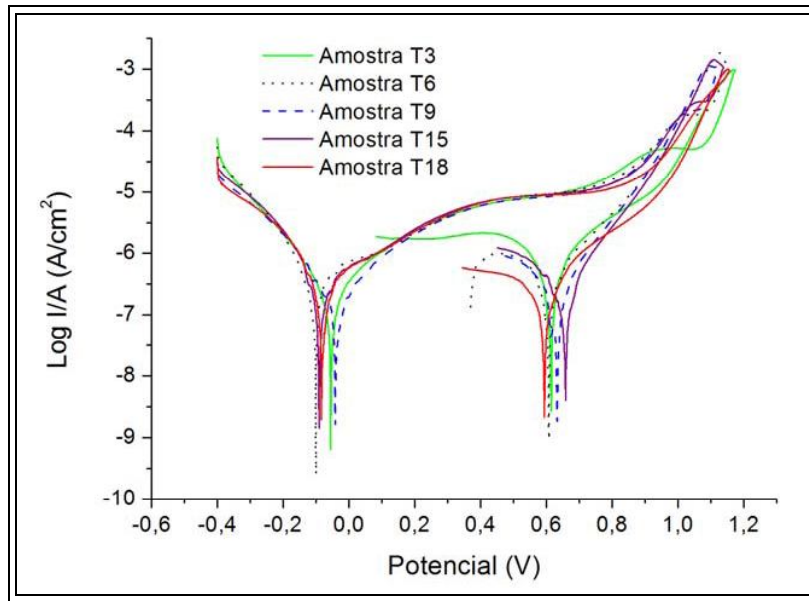


Figura 7.6. Ensaio de polarização eletroquímica dos revestimentos depositados com a liga Inconel 686.

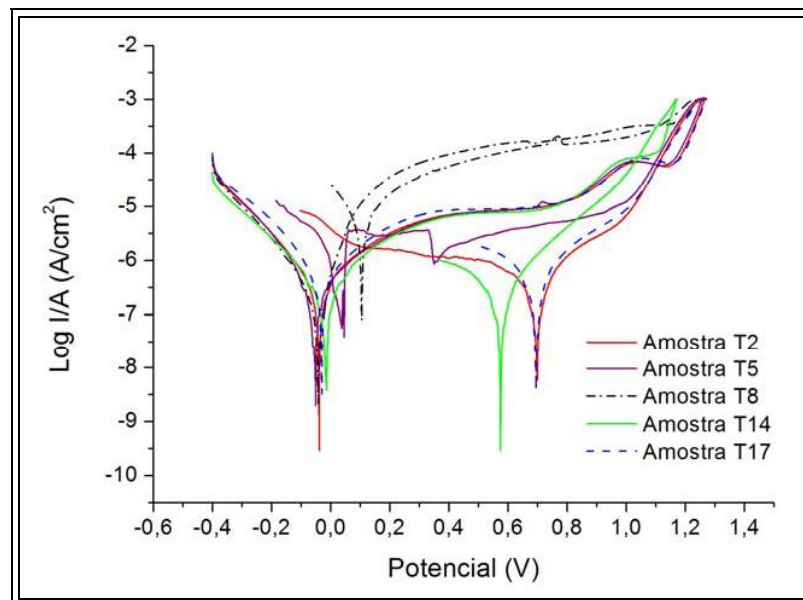


Figura 7.7. Ensaio de polarização eletroquímica dos revestimentos depositados com a liga Hastelloy C276.

A Figura 7.8 e a Figura 7.9 mostram os valores médios e desvio padrão dos potenciais de corrosão (E_{corr}) e de quebra da camada passivadora ($E_{quebra I}$), respectivamente. O E_{corr} médio de todas as ligas/revestimentos avaliados encontra-se dentro de uma faixa entre -0,04V e -0,10V. Todos os potenciais de quebra $E_{quebra I}$ médio encontram-se entre 0,77V e 0,87V, exceto a amostra T6 que apresentou um $E_{quebra I}$ um pouco inferior.

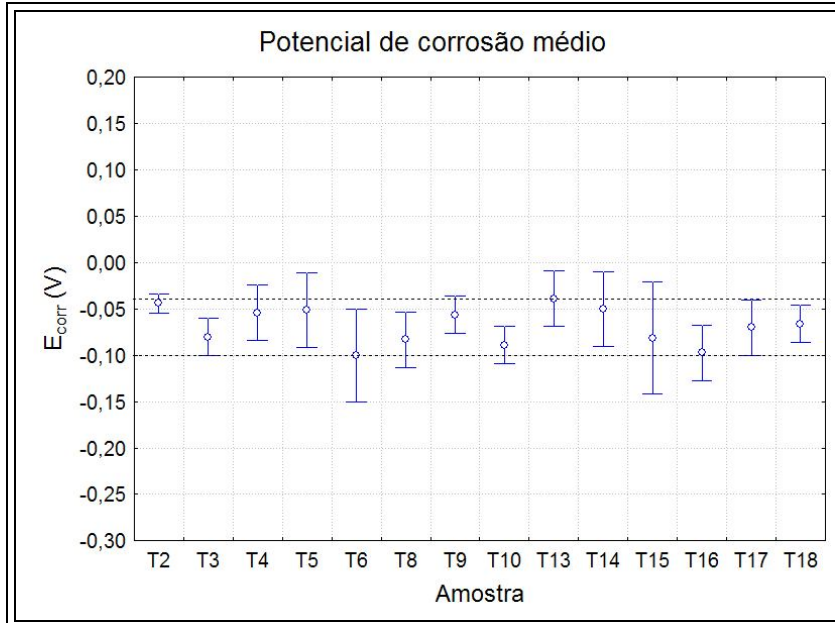


Figura 7.8. Gráfico comparativo do potencial de corrosão (E_{corr}) entre os revestimentos.

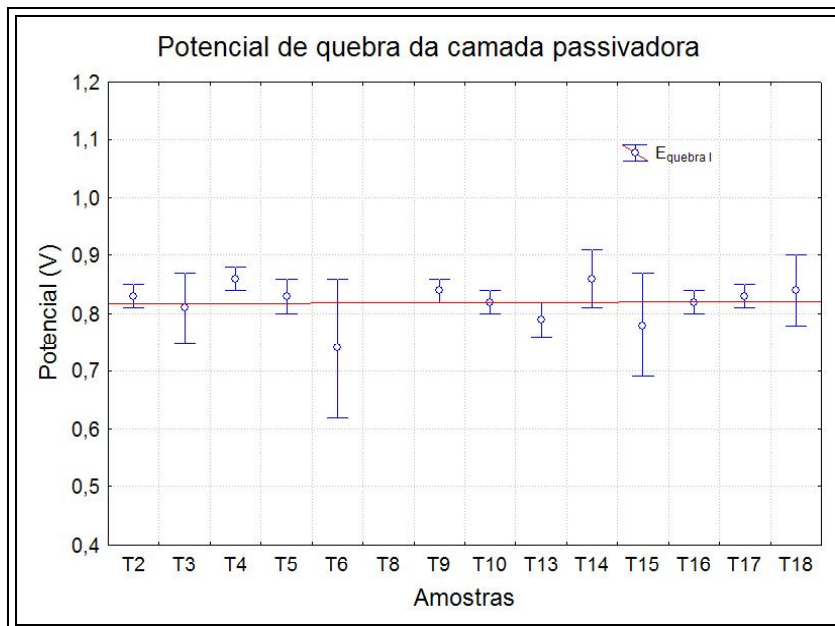


Figura 7.9. Gráfico comparativo entre o potencial de quebra ($E_{quebra I}$) dos revestimentos.

Foi realizada também a análise de variância utilizando a matriz de experimentos do método Taguchi. Os resultados são apresentados na Tabela 7.2 e na Tabela 7.3. Nenhum efeito dos fatores de controle sobre o E_{corr} e sobre o $E_{quebra I}$ foi observado. Estes resultados induzem a crer que os fatores tenham influência significativa sobre as características geométricas, diluição e defeitos e, em alguns casos, sobre as características metalúrgicas, mas o seu efeito sobre o real comportamento dos revestimentos em termos de resistência à corrosão é inexistente ou desprezível. Contudo, é importante comentar que a própria técnica

de ensaio eletroquímico aplicada por não estar sendo capaz de avaliar o comportamento dos revestimentos.

Tabela 7.2. Resultado da análise de variância para o potencial de corrosão.

Efeito	Análise de variância Média = 23,9 ∴ σ = 4,6				
	SS	GL	MS	F	α
TE	4,1	1	4,1	0,19	0,66
E	69,6	2	34,8	1,61	0,21
L	20,5	2	10,2	0,47	0,63
G	73,5	2	36,7	1,70	0,19
T	14,4	2	7,2	0,33	0,71
Residual	951,7	44	21,6		

Outro fato importante é que embora as amostras tenham obtido resultados muito parecidos em termos de resistência à corrosão, os seus teores de Fe diferem consideravelmente, bem como o PREN. A Figura 7.10 e a Figura 7.11 apresentam gráficos que correlacionam os potenciais E_{corr} e E_{quebra} com os teores de Fe e os PRENs apresentados pelos revestimentos. Este comportamento reforça as suspeitas de que possa haver diferença de resistência à corrosão, mas a técnica aplicada não tenha sido capaz de determinar.

Embora o comportamento relacionado à resistência à corrosão das ligas estudadas tenha sido semelhante, dois mecanismos distintos de ataque do meio corrosivo sobre a superfície do material foram observados. A Figura 7.12a e a Figura 7.12b apresentam micrografias representativas da superfície corroída de uma amostra da liga Inconel 625, na qual é possível observar um ataque preferencial do centro das dendritas. Diferentemente, para as ligas contendo mais alto molibdênio e adição de tungstênio (Inconel 686 e Hastelloy C276) o comportamento do ataque corrosivo foi completamente diferente, tendo este ocorrido ao redor dos inúmeros precipitados de fases TCP rica em Mo. (Fases P e μ , conforme demonstrado no capítulo anterior).

Tabela 7.3. Resultado da análise de variância para o potencial de quebra.

Efeito	Análise de variância Média = 23,9 ∴ σ = 4,6				
	SS	GL	MS	F	α
TE	0,00	1	0,00	0,00	0,95
E	0,50	2	0,25	0,86	0,42
L	0,92	2	0,46	1,59	0,21
G	0,26	2	0,13	0,45	0,63
T	0,05	2	0,02	0,08	0,91
Residual	12,69	44	0,28		

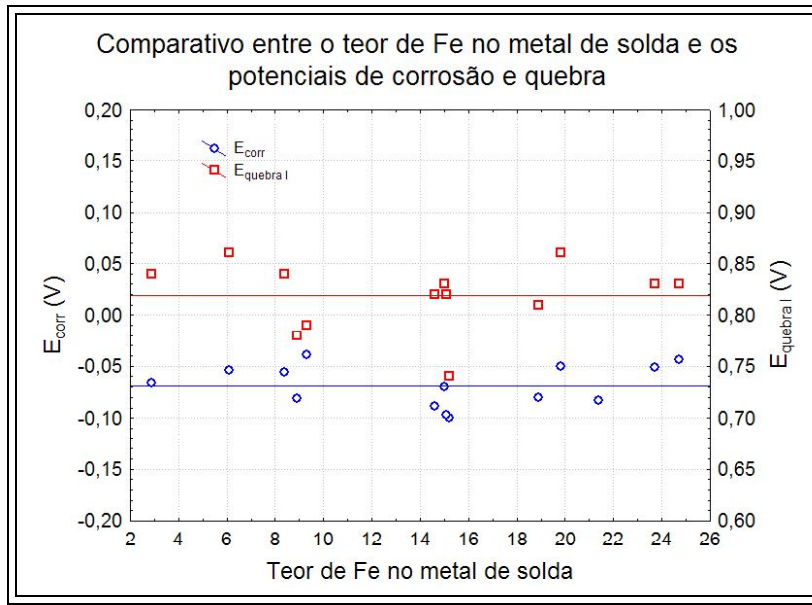


Figura 7.10. Comparativo do potencial de corrosão (E_{corr}) e do potencial de quebra (E_{quebra}) com o teor de Fe dos revestimentos.

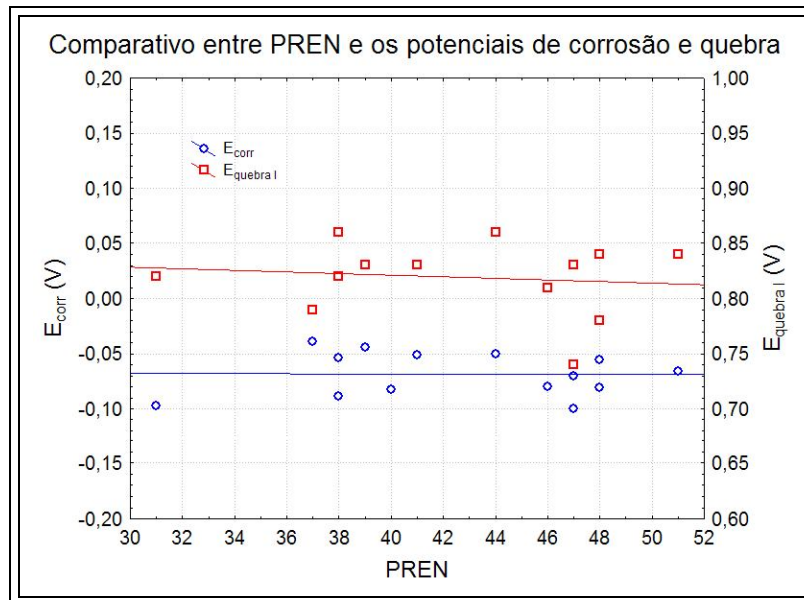


Figura 7.11. Comparativo do potencial de corrosão (E_{corr}) e do potencial de quebra (E_{quebra}) em função do PREN.

Análises de MEV foram realizadas sobre exemplares das ligas 686 e C276. Na Figura 7.13a é apresentada a micrografia da superfície de uma amostra ensaiada por polarização cujo intenso ataque ao redor das fases TCP ricas em Mo presentes nas regiões interdendríticas dos metais de solda depositados com a liga 686 pode ser claramente observado. A Figura 7.13b apresenta um ataque localizado, semelhante a um pite, justamente ao redor de um destes precipitados.

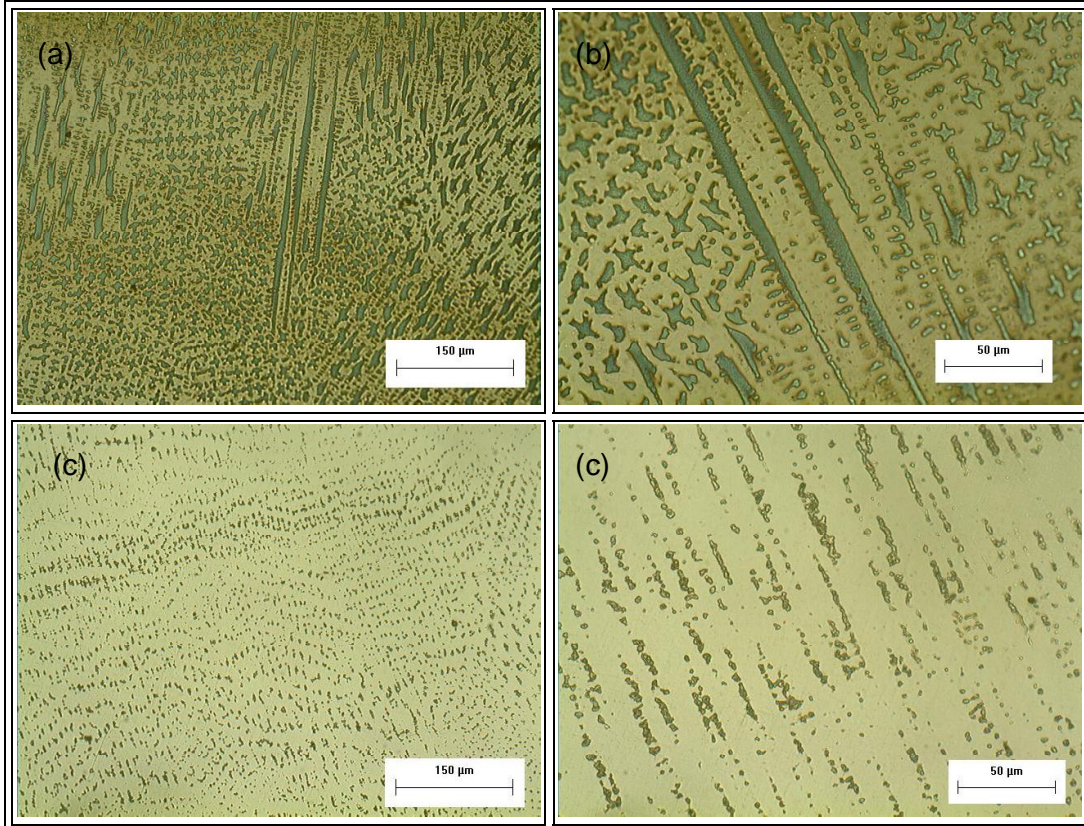


Figura 7.12. Comportamento corrosivo da liga Inconel 625 (Amostra T13). (a) Aumento: 200X. (b) Aumento: 500X. Comportamento corrosivo da liga Hastelloy C276 (Amostra T8). (c) Aumento: 200X. (d) Aumento: 500X.

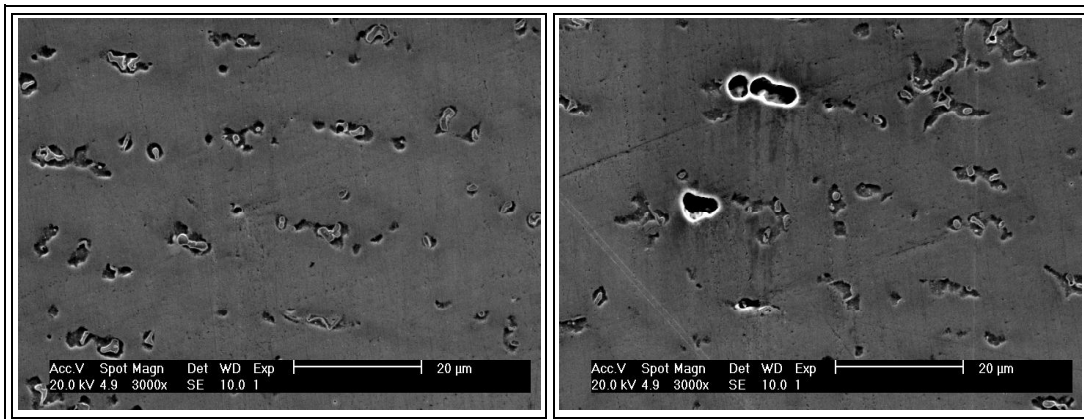


Figura 7.13. Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova ensaiados. (a) Liga Inconel 686 (Amostra T15). Corrosão preferencial ao redor dos precipitados de fase TCP ricos em Mo. (b) Em detalhe, ataque localizado ao redor de precipitado.

Na Figura 7. 14a é apresentada a análise da superfície de uma amostra da liga C276 cujo comportamento foi semelhante ao da liga 686. Observou-se a presença de alguns poucos pontos mais acentuados de corrosão ao redor das fases TCP (Figura 7. 14b). A

análise química indicada na Figura 7. 14c foi realizada sobre um precipitado como mostrado na Figura 7. 14a, cujos teores de Mo e W são bastante altos.

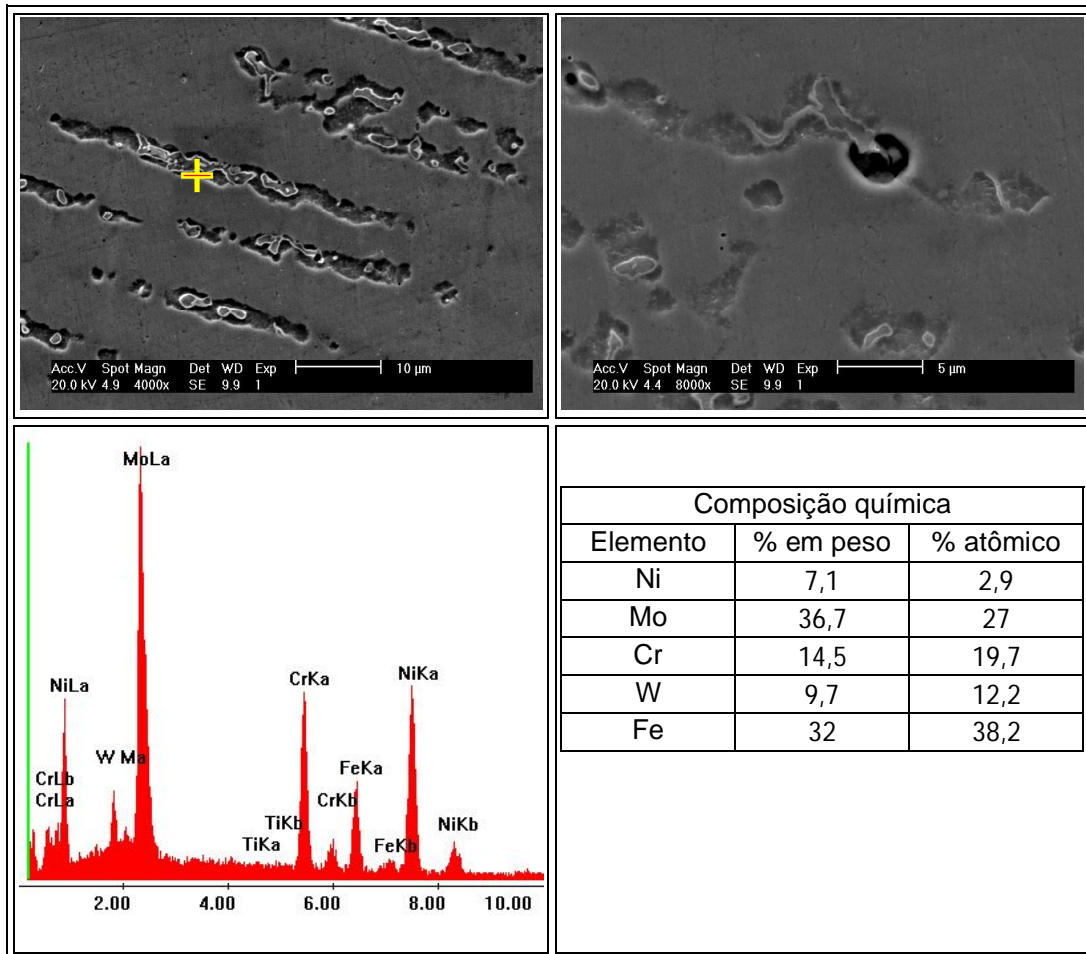


Figura 7. 14. Micrografias obtidas por MEV da superfície dos corpos de prova ensaiados. (a) Liga Hastelloy C276 (Amostra T8). Comportamento semelhante ao da liga Inconel 686. (b) Em detalhe, ataque localizado ao redor de precipitados. (c) Análise de EDS do precipitado indicado na Figura 7. 14a. (d) Tabela com a composição química do precipitado.

Estes resultados demonstram que embora as ligas apresentem comportamentos semelhantes no que diz respeito à resistência à corrosão, o mecanismo pelo qual estes materiais são atacados difere significativamente. No primeiro caso (liga Inconel 625), a corrosão ocorre ao longo dos centros das dendritas devido ao empobrecimento de Mo desta região devido ao processo de microsegregação durante a solidificação, o qual foi explicado no Capítulo VII.

No segundo caso (ligas Hastelloy C276 e Inconel 686), devido ao seu maior teor de Mo, o centro das dendritas apresenta ainda uma quantidade apreciável de Mo capaz de torná-la resistente em comparação com a liga 625. Além disso, a adição de W à liga auxilia

neste aumento de resistência do centro das dendritas por substituir o Mo perdido. No entanto, na região interdendrítica verificou-se a presença de fases ricas em Mo e W, e que apresentam uma região empobrecida destes elementos na sua vizinhança. A queda destes elementos ao redor das fases TCP, especialmente da fase P, chega a valores da ordem de 4% para o Mo e praticamente zero para o W. Tais alterações metalúrgicas tornam estas regiões extremamente susceptíveis aos ataques dos meios corrosivos, explicando o porquê da distinção entre o ataque preferencial observado para cada liga.

Infelizmente, os resultados apresentados pela técnica de polarização eletroquímica não apresentaram variações que permitissem estabelecer qualquer relação entre os teores de Fe e PREN dos revestimentos (dentro da faixa investigada no presente trabalho) e os potenciais de corrosão e de quebra. Segundo tais resultados, independente dos teores de Fe e PREN, a resistência à corrosão dos revestimentos seria praticamente a mesma.

No entanto, conforme já comentado, normas internacionais destinadas à construção de equipamentos para o setor de petróleo e gás recomendam que o teor ótimo de Fe próximo à superfície deva ser inferior a 5%, para garantir uma boa performance em serviço (ISO 10423, 2003). Teores entre 5 e 10% também são aceitáveis segundo a norma ISO para algumas aplicações. Contudo, não é especificada a origem para tal classificação.

Poucos trabalhos na literatura têm abordado o efeito da diluição sobre a resistência à corrosão de metais de solda de ligas à base de Ni. CHUBB & BILLINGHAN (1984) realizaram uma investigação sobre o efeito do teor de Fe na performance de depósitos de solda com a liga Inconel 625 através de vários ensaios, inclusive de polarização eletroquímica usando como eletrólito uma solução aquosa com 3,5% de NaCl, semelhante a utilizada no presente trabalho. Seus resultados mostraram que o comportamento da resistência à corrosão dos revestimentos de solda da liga 625 não apresentaram mudança significativa em função do nível de diluição, mesmo para teores de Fe acima de 20%.

GITTOS & GOOCH (1994) avaliaram o efeito da diluição e, conseqüentemente, do teor de Fe na soldagem de revestimentos dissimilares entre a liga Inconel 625 e um substrato de aço C-Mn. As análises consistiram de ensaios de imersão em solução aquosa de FeCl₃ variando a temperatura para determinação da temperatura crítica de pite, segundo a norma ASTM G-48. Os resultados mostraram haver uma correlação entre a diluição e a resistência à corrosão por pites, sendo recomendado que o teor de Fe seja limitado ao máximo de 5%.

Estas divergências de informações reportadas na literatura podem estar fortemente associadas não ao comportamento das ligas/metais de solda, mas sim a técnica de análise empregada na avaliação. Uma possível justificativa para os resultados obtidos no presente

trabalho e que também se aplica aos diferentes resultados obtidos por CHUBB & BILLINGHAN (1984) e GITTO & GOOCH (1994) é que a técnica de polarização eletroquímica não seja capaz de detectar alterações na resistência à corrosão por pites associadas à mudança de composição química devido à diluição, especialmente quanto ao teor de Fe. Técnicas de longo período de imersão que produzem um ataque mais pronunciado podem ser mais eficazes e realistas na detecção da suscetibilidade à corrosão por pites, como a estabelecida pela norma ASTM G-48.

7.2 Ensaios de microdureza

Os ensaios de microdureza realizados ao longo do metal de solda, desde a superfície, até o metal de base atravessando toda a extensão da ZAC mostraram que em termos de dureza média, os revestimentos não foram afetados pelas condições operacionais, nem houve qualquer diferenciação entre as ligas estudadas, como mostra a Figura 7.15.

O comportamento do perfil de dureza ao longo da ZAC somente apresentou diferença quando aplicado um elevado aporte térmico, conforme apresentado na Figura 7.16.

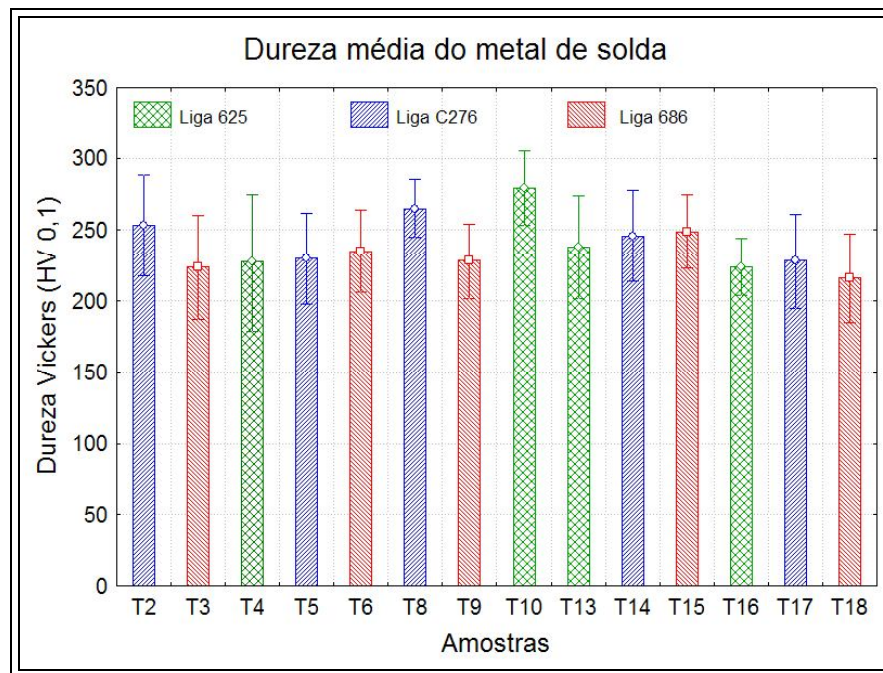


Figura 7.15. Dureza média do revestimento (metal de solda).

De uma forma geral, as condições soldadas com baixo e médio aporte térmico apresentaram comportamento semelhantes, sendo observado um aumento de dureza na região compreendendo a zona de crescimento de grão (ZAC-GG). O mesmo aumento de dureza não foi observado para as amostras soldadas com alta energia de soldagem.

Este comportamento está relacionado aos microconstituintes observados em cada uma das ZAC's. As amostras soldadas com baixo ou médio nível de energia de soldagem apresentaram uma significativa formação de martensita e bainita inferior na ZAC-GG, como mostra a Figura 7.17. Em contrapartida, quando a energia de soldagem é aumentada, o ciclo térmico de soldagem não é mais capaz de promover o rápido resfriamento da ZAC, favorecendo a transformação da austenita em microconstituintes de transformação mais lenta, como ferrita com MAC alinhado, ferrita de Widmanstätten, ferrita próeutetoide de contorno de grão, bainita superior dentre outros. Estes microconstituintes de menor resistência promovem uma queda na dureza da ZAC (Figura 7.18).

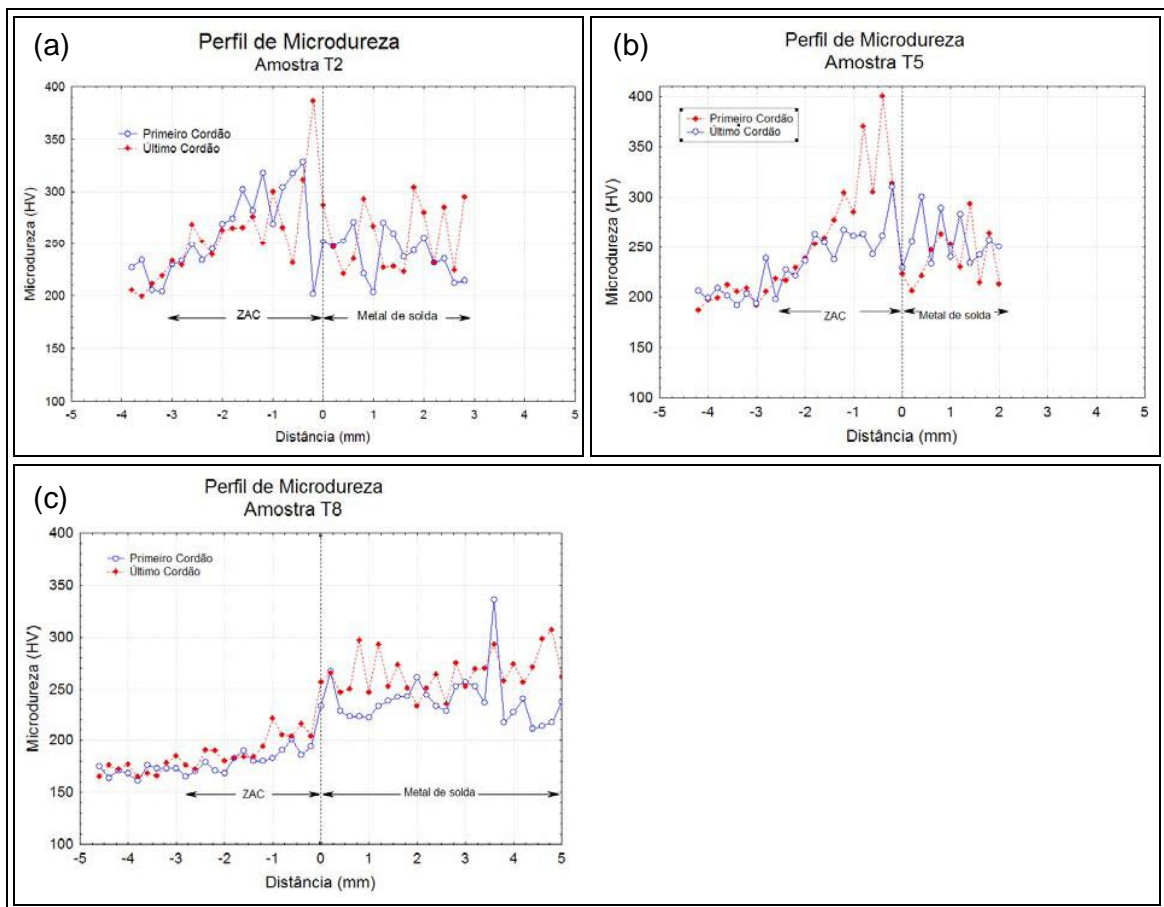


Figura 7.16. Perfis de microdureza. (a) Amostra T2 – energia baixa; (b) Amostra T5 – energia média; (c) Amostra T8 – energia alta.

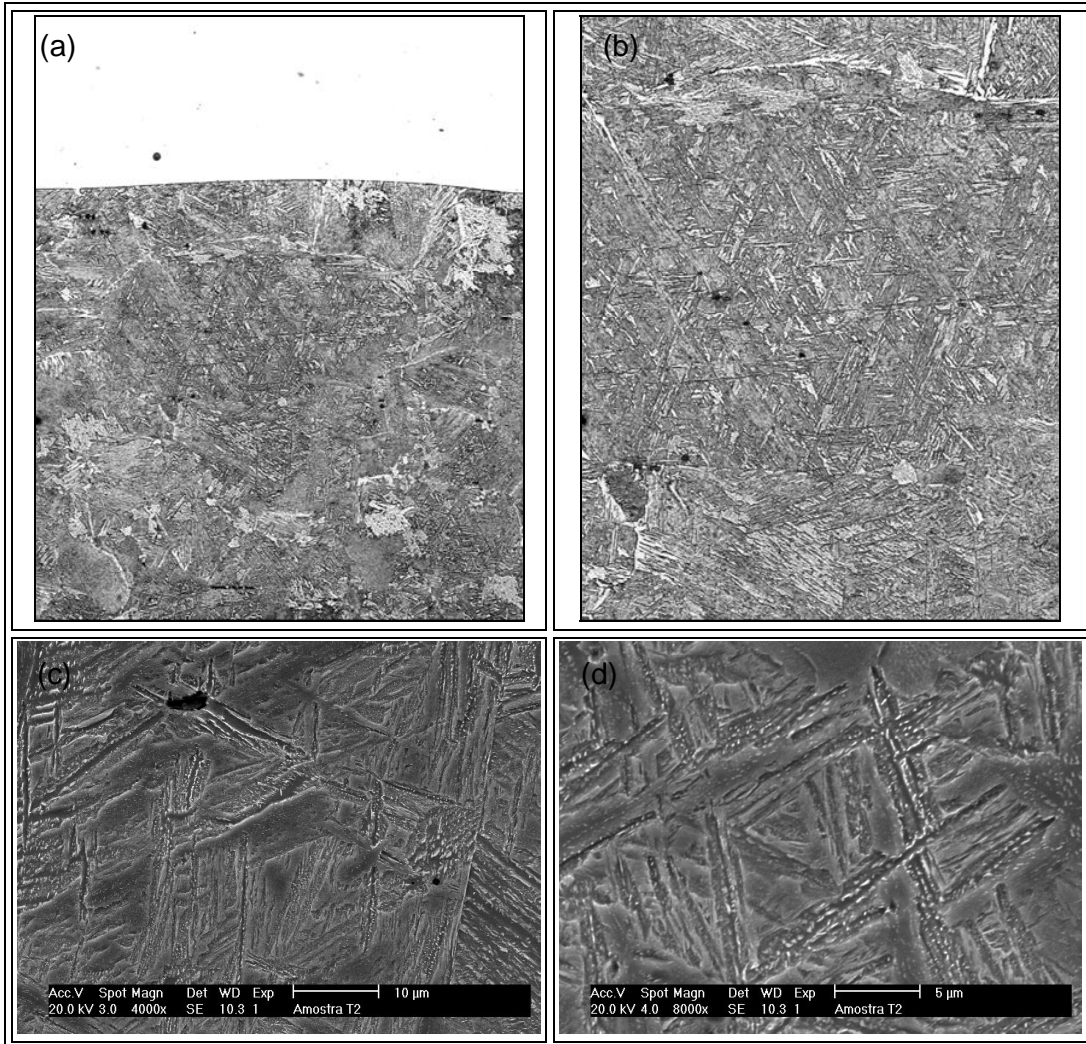


Figura 7.17. (a) Microestrutura da ZAC (Amostra T2). (b) Detalhe ampliado. Aumento: 1.000X (c) Presença de martensita e bainita. (d) Idem com 8.000X.

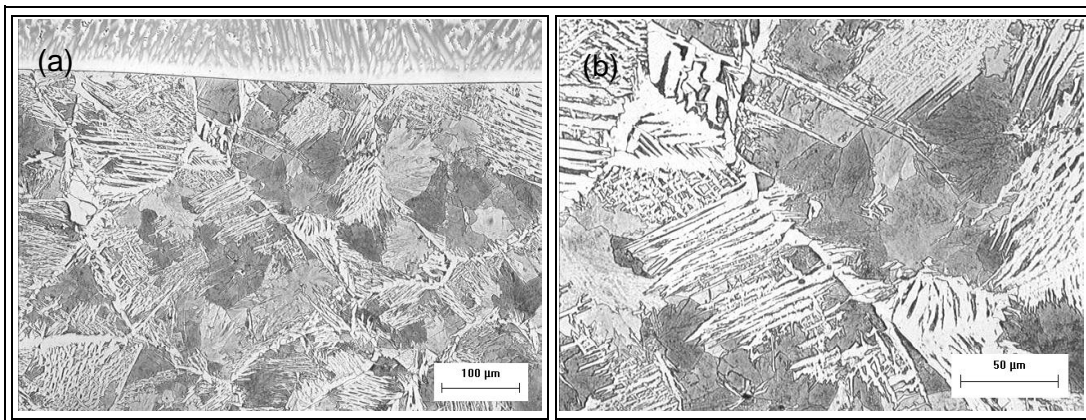


Figura 7.18. (a) Microestrutura da ZAC da amostra T16 (alta energia). Aumento: 200X. (b) Detalhe ampliado. Aumento: 500X.

7.3 Ensaio de desgaste abrasivo com roda de borracha

Os resultados de desgaste abrasivo utilizando o abrasômetro com roda de borracha mostraram que de uma forma geral, todos os metais de solda depositados apresentaram um comportamento semelhante do ponto de vista de desgaste abrasivo, com pode ser observado na Figura 7.19. Nesta figura também são apresentadas os resultados da medição da área da seção transversal da cavidade formada pela remoção do material. Os resultados também foram bastante semelhantes. Foram comparados os resultados de desgaste abrasivo como os valores de dureza das referidas amostras, no entanto não foi observada qualquer relação, visto que os valores de dureza e desgaste são semelhantes. Os valores de resistência ao desgaste e área da seção transversal removida são apresentados na Tabela 7.4.

Embora as amostras apresentem a presença de precipitados com dureza relativamente alta, sua reduzida dimensão variando entre 3 a 5 μm e pequena fração volumétrica (variando entre 1 a 4%) em comparação com a matriz não resultou em qualquer efeito sobre a resistência ao desgaste.

Os precipitados encontrados possuem dimensões teóricas reduzidas (3 – 5 μm), quando comparado com a dimensão do abrasivo utilizado (0,3 – 0,6 mm), além de representar uma pequena fração na constituição do material (1 – 4%), fato que talvez tenha tornado indiferente as pequenas variações destes parâmetros nos valores de desgaste abrasivo encontrados para os corpos de prova;

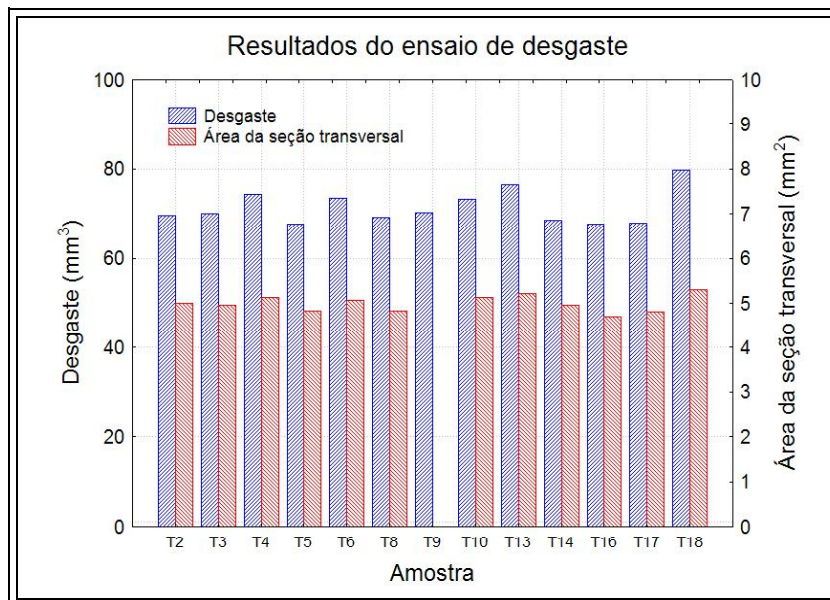


Figura 7.19. Resultado do ensaio de desgaste abrasivo.

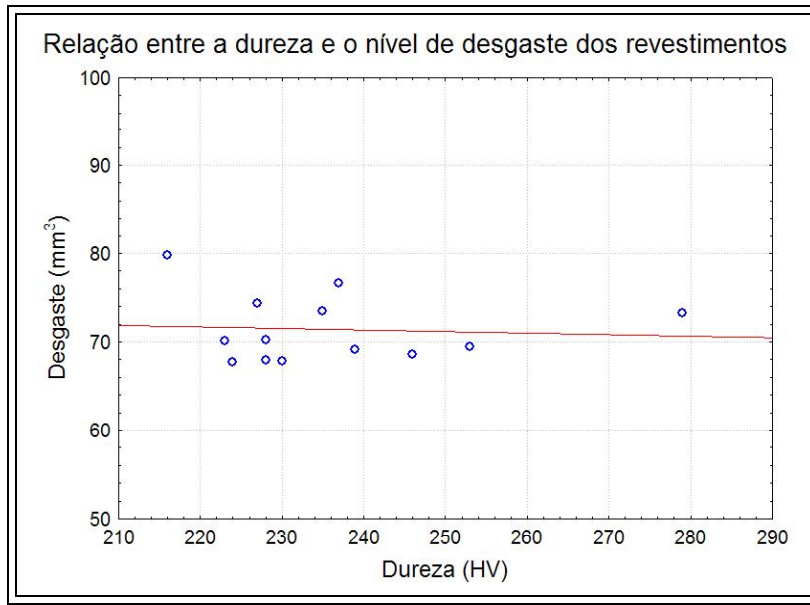


Figura 7.20. Relação entre a dureza média dos revestimentos e o nível de desgaste.

Tabela 7.4. Resultados do ensaio de desgaste abrasivo.

Amostra	Liga	Desgaste (mm ³)	Área da seção transversal (mm ²)	r _a	r _q
T2	C276	69,5	5,0	0,81	1,00
T3	686	70,1	5,0	0,67	0,83
T4	625	74,3	5,1	0,86	1,04
T5	C276	67,8	4,8	0,57	0,72
T6	686	73,5	5,1	0,61	0,77
T8	C276	69,1	4,8	0,66	0,82
T9	686	70,2			
T10	625	73,3	5,1	0,62	0,77
T13	625	76,6	5,2	0,70	0,87
T14	C276	68,6	5,0	0,72	0,88
T15	686				
T16	625	67,7	4,7	0,70	0,85
T17	C276	67,9	4,8	0,64	0,81
T18	686	79,8	5,3	0,72	0,89

As análises de MEV realizadas sobre a superfície dos corpos de prova indicaram que os micromecanismos de desgaste abrasivo predominantes foram o microsulcamento e o microcorte, como mostra a Figura 7.21. Estes micromecanismos são característicos de processos abrasivos que combinam um abrasivo com alta dureza deslizando contra um material dúctil, com velocidades e carga propícias. Também foram avaliadas as

características topográficas da superfície desgastada (Figura 7.22), no entanto, os resultados mostraram que o comportamento da rugosidade superficial foi bastante semelhante entre as ligas, apresentando valores de Ra e Rq muito próximos.

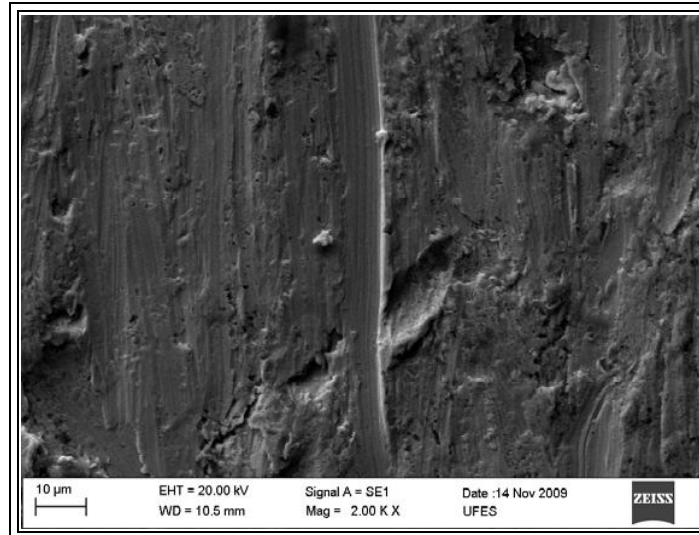


Figura 7.21. Imagem de MEV da superfície desgastada da amostra T13

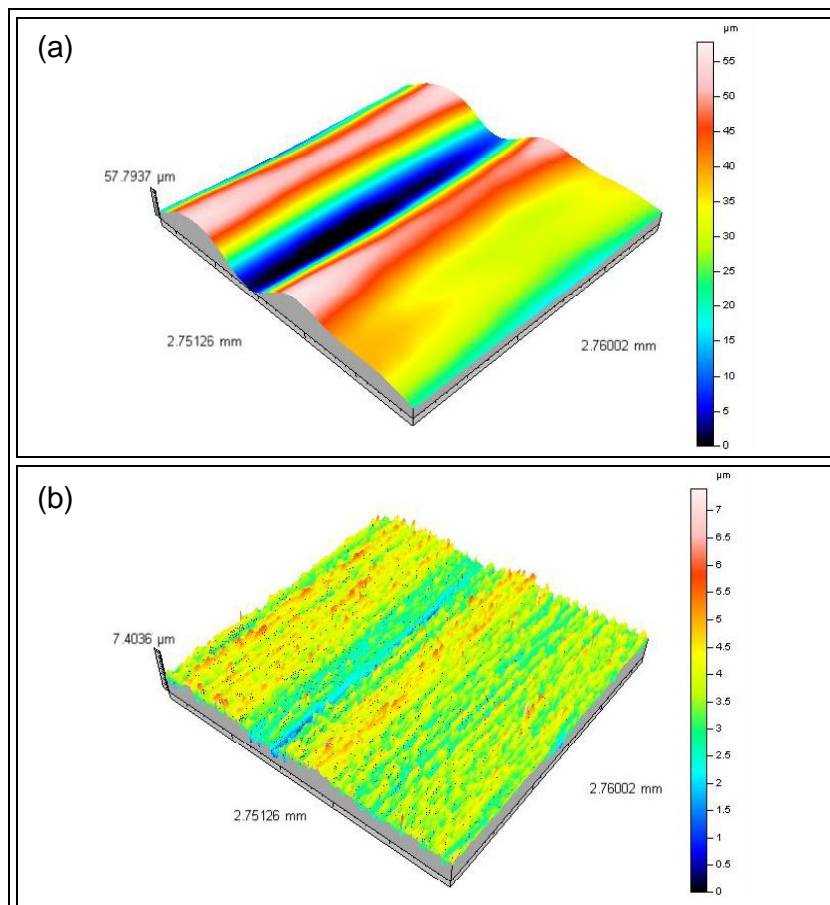


Figura 7.22. Exemplo de topografia de superfície desgastada. Amostra T6 (liga 686).

7.4 Ensaio de arrancamento

Os resultados do ensaio de arrancamento segundo especificação da norma ASTM A 265-03 encontram-se apresentados na Tabela 7.5. Como pode ser observado, todos os corpos de prova avaliados foram aprovados, resistindo a cargas superiores a três vezes a carga mínima necessária. Mesmo os revestimentos que apresentavam defeitos entre passes (falta de fusão) conseguiram manter comportamento semelhante aos demais revestimentos. Isto indica que a presença destes defeitos não compromete, a princípio, a resistência ao arrancamento, mas pode ser extremamente danosa para outras formas de sollicitação como fadiga.

Tabela 7.5. Resultados do ensaio de arrancamento.

Amostra	Área da seção transversal (mm ²)	Carga mínima (kgf)	Carga máxima resistida (kgf)	Tensão máxima resistida (MPa)
T2	127	1.812	8.300	640
T3	122	1.740	6.675	536
T4*	120	1.712	6.600	539
T5	118	1.684	7.500	623
T6	107	1.527	7.475	685
T8*	115	1.641	5.200	443
T9*	106	1.513	5.800	537
T10*	110	1.570	6.250	557
T13	113	1.612	5.500	477
T14	115	1.641	5.475	467
T15*	121	1.727	6.000	486
T16	107	1.527	4.500	413
T17	108	1.541	5.300	481
T18*	124	1.769	5.650	447

CAPÍTULO VIII

Considerações Finais

No presente trabalho tem sido demonstrada a grande vocação do processo TIG com alimentação automática de arame frio para a soldagem de revestimentos de ligas de resistentes à corrosão, em especial, ligas de níquel. Tal capacidade foi atribuída principalmente ao fato do processo gastar parte da energia produzida pelo arco para fundir o material de adição a ser depositado. Isto resulta em depósitos de revestimentos que alcançam níveis de diluição inferiores ou muito próximos de 5% com a deposição em apenas uma camada.

No entanto, é importante destacar que para alcançar os baixos níveis de diluição mencionados, torna-se fundamental um rigoroso ajuste dos diversos parâmetros de soldagem, tanto relacionados ao arco voltaico quanto à alimentação do metal de adição e deslocamento da tocha.

Sobre a alimentação de arame, o mínimo nível de diluição é sempre alcançado para a máxima velocidade de alimentação de arame aplicada, sendo que este valor máximo irá depender dos ajustes dos parâmetros de processo, principalmente da potencia do arco. Outro aspecto importante é que altos níveis de energia possibilitam maiores velocidades de alimentação, acarretando em maiores volumes de metal depositados, sendo que este excesso de material atua como uma barreira, protegendo o substrato da ação direta do arco e impedindo que o substrato seja aquecido demasiadamente, reduzindo o volume de metal de base fundido e, conseqüentemente, a diluição. Já a variação da energia de soldagem pela alteração da corrente ou pela alteração da velocidade de soldagem, denominadas de técnicas de energia TE I e TE V, tiveram influência significativa na geometria do cordão de solda, bem como na diluição, quando depositado isoladamente. Contudo, seus reflexos sobre tais características, especialmente sobre a diluição, na soldagem de revestimento foi menos significativa.

O uso do tecimento e o tipo de movimento descrito pelo conjunto arco/poça é decisivo para a redução da penetração e, conseqüentemente, para a redução da diluição, sendo este considerado fundamental para aplicação na soldagem de revestimento. Além dos benefícios relacionados à diluição, o tecimento também promove um aumento da largura do cordão de solda sem comprometer demasiadamente o reforço da solda, permitindo cobrir uma maior área com uma espessura de camada adequada, resultando em ganho de produtividade. Quanto aos tipos de tecimento, o espiral, embora tenha sido o mais indicado para reduzir a penetração e a diluição, introduziu grande instabilidade ao processo e por isso pode não ser

uma opção viável na prática por resultar em revestimentos com defeitos. O tecimento duplo 8 foi indicado como a melhor opção do ponto de vista de formação de defeitos, contudo, não foi tão eficiente para a redução da diluição quanto o espiral.

Com relação ao efeito dos gases de proteção, verificou-se que a mistura Ar + He promove um aumento na quantidade de calor produzida pelo arco, resultando em maior nível de diluição, mesmo com o aumento da velocidade de alimentação. A mistura de argônio com um pequeno percentual de gás ativo (NO) obteve resultados interessantes, melhorando as características geométricas e de diluição, além de proporcionar resultados positivos do ponto de vista ambiental, por minimizar a formação de ozônio.

Sobre as características metalúrgicas da interface revestimento/substrato, foi verificado que a formação de zonas parcialmente misturadas com presença de martensita (ZPM-M) é principalmente influenciada pelo nível de energia empregado e pela agitação da poça através do tecimento. Ambos os parâmetros tem reflexos sobre o movimentos do metal líquido na poça de fusão, influenciando o arraste de metal base líquido rico em Fe para o interior do volume de metal de solda rico em Ni e elementos de liga. A presença de ZPM-M não afetou a resistência ao arrancamento dos revestimentos, mas pode ser crítica para outras formas de solitação mecânica.

A microestrutura dos revestimentos depositados com a liga Inconel 625 foi constituída por uma matriz γ com dois tipos principais de fases secundárias ricas em Nb, sendo a primeira a fase Laves que, quando presente em grande quantidade ocasionou a formação de trincas de solidificação e, a segunda, precipitados com estrutura complexa constituída por um núcleo de nitreto de titânio-nióbio (TiNbN) e uma casca de nióbio-titânio (NbTiC) ou carboneto de nióbio (NbC). A presença destas fases secundárias no metal de solda não acarretou em perda de resistência à corrosão, sendo a segregação de elementos de liga, especialmente o Mo, a principal causa da susceptibilidade à corrosão localizada no centro das dendritas.

A microestrutura dos revestimentos depositados com as ligas Hastelloy C276 e Inconel 686 foram constituídas por uma matriz γ e fases secundárias ricas em Mo. As fases secundárias ricas em Mo presentes em ambas as ligas foram principalmente as fases P e μ , sendo ainda observada a presença da fase σ . Foi identificado um processo de empobrecimento de Mo ao redor dos precipitados de fase P rica em Mo, cujo teor cai para valores da ordem de 25% do teor nominal da liga. O tungstênio também sofreu empobrecimento ao redor da fase P chegando a valores próximos de zero na interface matriz/precipitado. O empobrecimento de Mo da matriz ao redor das fases TCP foi suficiente para tornar esta região susceptível à corrosão preferencial.

Houve uma significativa diferença entre a fração volumétrica dos precipitados presentes no primeiro e no último cordão de solda, a qual foi atribuída aos múltiplos ciclos térmicos para a formação da camada. A fração volumétrica dos precipitados mostrou ser dependente principalmente do tipo de liga e do nível de energia de soldagem empregado. O aumento do nível de diluição influenciou de forma a reduzir a quantidade de precipitados, devido à diminuição da concentração dos elementos formadores das fases secundárias: Mo, Nb e W.

O ensaio de polarização eletroquímica não se mostrou capaz de avaliar com segurança o comportamento dos revestimentos quanto à corrosão por pites. Conforme já destacado, a liga Inconel 625 e as ligas Hastelloy C276 e Inconel 686 apresentaram mecanismos distintos de ataque corrosivo, sendo a liga Inconel 625 corroída preferencialmente no centro das dendritas devido à segregação de Mo para a região interdendrítica, enquanto que as ligas Hastelloy C276 e Inconel 686 o ataque corrosivo preferencial ocorreu ao redor dos precipitados ricos em Mo.

O baixo nível de dureza da matriz associada com uma pequena fração volumétrica de precipitados de tamanho reduzido resultou numa baixa resistência ao desgaste abrasivo em todas as ligas avaliadas. Todos os revestimentos avaliados foram aprovados no teste de arrancamento, o que indica que a presença de defeitos de falta de fusão na região entre passes não compromete a resistência ao arrancamento.

Por fim, destaca-se que embora não tenha sido possível determinar no presente trabalho diferenças significativas entre as ligas quanto à resistência à corrosão, a escolha final do tipo de liga a ser aplicada passa necessariamente pela capacidade de atendimento das normas internacionais de construção e reparo de equipamentos destinados ao processamento de fluidos petrolíferos, bem como por uma avaliação dos custos envolvidos. Neste sentido, o presente trabalho mostrou que a liga Hastelloy C276 não se mostrou capaz de produzir depósitos que atendessem às exigências das normas quanto ao teor máximo de Fe (ISO 10423, 2003). Quanto às demais ligas, salienta-se que a liga Inconel 686 apresenta um custo significativamente maior que o Inconel 625, sendo quase 2,6 vezes mais caro seu preço por quilo. Isto mostra que a escolha da liga Inconel 686 como o metal de adição só será viável caso a mesma apresente vantagens incontestáveis do ponto de vista de resistência à corrosão.

CAPÍTULO IX

Conclusões

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

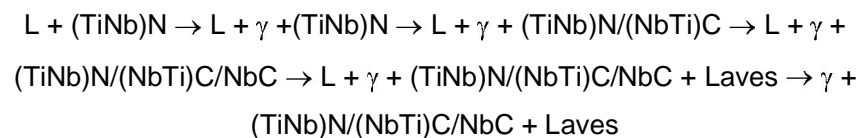
Aspectos operacionais

- ✓ É possível depositar em apenas uma camada, revestimentos que alcançam níveis de diluição inferiores ou muito próximos de 5%.
- ✓ A barreira entre o arco voltaico e o substrato, exercida pelo volume de metal líquido da poça de fusão devido à adição das ligas, minimizou a ação do arco voltaico diretamente sobre o substrato, reduzindo a penetração e a diluição.
- ✓ O comprimento de arco (DPEP) teve participação decisiva na obtenção de resultados satisfatórios do ponto de vista de diluição, sendo 10 mm o comprimento ótimo, considerando os demais parâmetros aplicados.
- ✓ A combinação dos fatores de controle 1-3-1-2-1, ou seja, técnica de energia TE V, energia de soldagem alta (24 kJ/cm), liga Inconel 625, gás de proteção argônio com adição de NO, tecimento espiral, além da máxima velocidade de alimentação de arame (8,5 m/min) e comprimento de arco de 10 mm, foi apontada pelo método Taguchi como a condição ótima para minimizar a diluição.
- ✓ Esta mesma condição quando aplicada com a liga 686, bem como as condições T9 e T18, também alcançaram valores de diluição e reforço adequados, considerando como critérios de aceitação diluição inferior a 5,0% e reforço superior a 3,0 mm, podendo serem aplicadas com sucesso.

Aspectos metalúrgicos

- ✓ Sobre as características metalúrgicas da interface revestimento/substrato, concluiu-se que a formação de zonas parcialmente misturadas com formação de martensita (ZPM-M) é principalmente influenciada pelo nível de energia empregado, volume de metal depositado por unidade de comprimento e pela agitação da poça através do tecimento.
- ✓ A microestrutura dos revestimentos depositados com a liga Inconel 625 foi constituída por uma matriz γ com fases secundárias ricas em Nb tipo Laves e carbonetos/nitretos de Ti e Nb.

- ✓ Precipitados com morfologia cuboidal e com presença de C e Ti observadas no metal de solda não constituem simplesmente carbonetos primários do tipo MC, mas sim uma estrutura complexa formada por um núcleo de nitreto de titânio-nióbio (TiNbN) e uma casca de carboneto de nióbio (NbC) ou nióbio-titânio (NbTiC).
- ✓ As condições termodinâmicas da poça de fusão associada à presença de nitreto de titânio (TiNbN) no estado sólido oriundos do metal de adição na poça de fusão permitiram a precipitação e crescimento de carbonetos de nióbio (NbC) com morfologia cruciforme.
- ✓ A fase Laves quando presente em grande quantidade ocasionou a formação de trincas de solidificação.
- ✓ O caminho da solidificação para liga Inconel 625 proposto no presente trabalho foi:



- ✓ A microestrutura dos revestimentos depositados com as ligas Hastelloy C276 e Inconel 686 foram constituídas por uma matriz γ e fases secundárias ricas em Mo, principalmente as fases P e μ , e em menor quantidade, fase σ .
- ✓ Houve efetivamente um empobrecimento de Mo ao redor dos precipitados de fase P rica em Mo, tornando esta região susceptível a um processo de corrosão preferencial.
- ✓ O tungstênio também sofreu empobrecimento ao redor da fase P chegando a valores próximos de zero na interface matriz/precipitado.
- ✓ O processo de empobrecimento foi verificado para cordões de solda que foram rea aquecidos devido aos inúmeros ciclos térmicos de soldagem para a formação da camada de revestimentos;
- ✓ A fração volumétrica dos precipitados mostrou ser dependente principalmente do tipo de liga e do nível de energia de soldagem empregado, sendo o aumento da energia responsável pelo aumento da fração volumétrica na soldagem com múltiplos passes.

Aspectos de Desempenho

- ✓ O ensaio de polarização eletroquímica não se mostrou capaz de avaliar com segurança o comportamento dos revestimentos quanto à corrosão por pites.
- ✓ As ligas estudadas apresentaram mecanismos distintos de ataque corrosivo, sendo a liga Inconel 625 corroída preferencialmente no centro das dendritas enquanto que as ligas Hastelloy C276 e Inconel 686 o ataque corrosivo preferencial ocorreu ao redor dos precipitados ricos em Mo.
- ✓ O baixo nível de dureza da matriz associada com uma pequena fração volumétrica de precipitados de tamanho reduzido resultou numa baixa resistência ao desgaste abrasivo em todas as ligas avaliadas.
- ✓ Todos os revestimentos avaliados foram aprovados no teste de arrancamento, o que indica que a presença de defeitos de falta de fusão na região entre passes não compromete a resistência ao arracamento.

CAPÍTULO X

Sugestão para trabalhos futuros

- ✓ Estudar o efeito dos parâmetros de tecimento sobre a qualidade dos revestimentos.
- ✓ Investigar o efeito dos múltiplos ciclos térmicos sobre a geração de tensões residuais nos revestimentos.
- ✓ Realizar estudos de corrosão por imersão utilizando a norma ASTM G-48.
- ✓ Avaliar a sequência de solidificação das ligas através de ensaios de DTA, com diferentes níveis de diluição.
- ✓ Quantificar o percentual de cada fase presente nos revestimentos através de refinamento de estrutura pelo método Rietveld.

CAPÍTULO XI

Referências bibliográficas

- ACHARYA, M. V., FUCHS, G. E. The effect of stress on the microstructural stability of CMSX-10 single crystal Ni-base superalloys. **Scripta Materialia**. v. 54, p. 61–64, 2006.
- ACHARYA, M. V., FUCHS, G. E. The effect of long-term thermal exposures on the microstructure and properties of CMSX-10 single crystal Ni-base superalloys. **Materials Science and Engineering A**. v. 381, p. 143-153, 2004.
- AGUILAR, A., ALBARRAN, J. L., LOPEZ, H. F., MARTINEZ, L. Microstructural response on the cracking resistance of alloy 600. **Materials Letters**. v. 61, p. 274–277, 2007.
- ALBUQUERQUE, V. H. C. D., CORTEZ, P. C., ALEXANDRIA, A. R. D., AGUIAR, W. M. & SILVA, E. M. Sistema de segmentação de imagens para quantificação de microestruturas em metais utilizando redes neurais artificiais **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, p. 394-407. 2007.
- ALBUQUERQUE, V. H. C., ALEXANDRIA, A. R., CORTEZ, P. C., TAVARES, J. M. R. S. Evaluation of multilayer perception and self-organizing map neural network topologies applied on microstructure segmentation from metallographic images. **NDT & E International**, v. 42, p. 644–651, 2009a.
- ALBUQUERQUE, V. H. C., SILVA, C. C., FARIAS, J. P., TAVARES, J. M. R. S. Automatic Evaluation of Nickel Alloy Secondary Phases from SEM Images. **Microscopy Research and Techique**, 2009b.
- AKHTER, J. I., SHAIKH, M. A., AHMAD, M., IQBAL, M., SHOAIK, K. A., AHMAD, W. Effect of aging on the hardness and impact properties of Hastelloy C-276. **Journal of Materials Science Letters**. v. 20, p. 333–335, 2001.
- ANAWA EM, OLABI AG. Effect of laser welding conditions on toughness of dissimilar welded components. **Journal of Applied Mechanics and Materials**. v. 5–6, p. 375–380, 2006.
- ASM. Nickel and nickel alloys. In: (Ed.). Properties and selection of nonferrous alloys and special-purpose materials. Ed. ASM International. Metals Park, Ohio, v. 1, 10th ed. p. 950-994, 1990.

- ASM. Corrosion of nickel-base alloys. In: Corrosion. Ed. ASM International. Metals Park, Ohio, v.13, 10th ed., p. 641-657, 1993a.
- ASM. Nickel and nickel alloys. In: Casting. Ed. ASM International. Metals Park, Ohio, v. 15, 10th ed., p. 815-823, 1993b.
- ASM. Selection of Nickel, Nickel-Copper, Nickel-Chromium, and Nickel-Chromium-Iron Alloys. In: Welding, Brazing and Soldering. Ed. ASM International. Metals Park, Ohio, v. 6, 10th ed., p. 586-592, 1993c.
- ASM. Hardfacing, weld cladding, and dissimilar metal joining. In: Welding, Brazing and Soldering. Ed. ASM International. Metals Park, Ohio, v. 6, 10th Edition, p. 1967-592, 1993d.
- ASTM Standard A265. Standard Specification for Nickel and Nickel-Base Alloy-Clad Steel Plate. ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/A0265-09, 2009.
- ASTM Standard E384. Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/E0384-10E02, 1999.
- ASTM Standard E963. Standard Practice for Electrolytic Extraction of Phases from Ni and Ni-Fe Base Superalloys Using a Hydrochloric-Methanol Electrolyte. ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/E0963-95R10, 2010.
- ASTM Standard G48. Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution. ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/G0048-03R09, 2009.
- ASTM Standard G65. Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus. ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/G0065-04, 2004
- AWS. Welding Handbook – Welding Process, Part 1. In: Gas Tungsten Arc Welding. Ed. American Welding Society, Miami, Florida, v.2, 9th ed., p.103-145, 2004.
- AWS. The Welding Encyclopedia. American Welding Society, Ed. Robert L. O'Brian, Miami, Florida, v.2, 8th ed., 1997.
- BAESLACK III, W. A., LIPPOLD, J. C., SAVAGE, W. F. Unmixed zones formation in austenitic stainless steel. **Welding Journal**. v. 58, n. 6, p. 169-176, jun. 1979.

- BALDAN, A. Review Progress in Ostwald ripening theories and their applications to the γ' -precipitates in nickel-base superalloys – Part II Nickel-base superalloys. **Journal of Materials Science**. v. 37, p. 2379 – 2405, 2002.
- 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, 2002.
- BARRETT, C. S., MASSALSKI, T. B. Structure of Metals. McGraw-Hill, New York, NY, p.266, 1966.
- BAILEY, N., 1994, Weldability of ferritic steels. Abington Publishing and ASM international. Cambridge, England.
- BAILEY, N., COE, F. R., GOOCH, T. G., HART, R. H. M., JENKINS, N. & PARGETER, R. J., 1993, Welding Steels Without Hydrogen Cracking, Abington Publishing for TWI, Cambridge.
- BEAUGRAND, V. C. M., SMITH, L. S., GITTO, M. F. Subsea Dissimilar Joints: Failure Mechanisms and Opportunities for Mitigation. In: CORROSION 2009. Atlanta, USA. NACE International, 2009.
- BENYOUNIS, K. Y., OLABI, A. G. Optimization of different welding process using statistical and numerical approaches – A reference guide. **Advances in Engineering Software**. v. 39, pp. 483-496, 2008.
- BHADESHIA, H. K. D. H. Recrystallisation of practical mechanically alloyed iron-base and nickel-base superalloys. **Materials Science and Engineering A**. v. 223, pp. 64-77, 1997.
- BORLAND, J. C. Generalized theory of super-solidus cracking in welds (and castings). **British Welding Journal**. v. 7, p. 508–512, 1960.
- BROOKS, C. R. Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys. Metals Park, Ohio: American Society for Metals. 1984. 420 p.
- BUTT, M. Z., FELTHAM, P. Solid-solution hardening. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 2557-2576, 1993.
- CARON, P., KHAN, T. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications. **Aerospace Science and Technology**. v. 3, p. 513–523, 1999.

- CHARLEUX, M., POOLE, W. J., MILITZER, M., and DESCHAMPS, A. Precipitation Behavior and Its Effect on Strengthening of an HSLA-Nb/Ti Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.32A, n.7, p. 1635-1647, jul. 2001.
- CHEN, Q. Z., JONES, N., KNOWLES, D. M. The microstructures of base/modified RR2072 SX superalloys and their effects on creep properties at elevated temperatures **Acta Materialia**. v. 50, p. 1095-1112, 2002.
- CHUBB, J. P., BILLINGHAN, J. Effect of iron on the performance of IN 625 weld deposits. Cranfield Institute of Technology, Report R-00159, 1984.
- CIESLAK, M. J., KNOROVSKY, G. A., HEADLEY, T. J., ROMIG, Jr., A. D. The Solidification Metallurgy of Alloy 718 and Other Nb-Containing Superalloys. In: *Superalloys 718 – Metallurgy and Applications*, ed. E.A. Loria (Warrendale, PA: The Mineral, Metals and Metallurgical Society, 1989), 59-67.
- CIESLAK, M.J. The welding and solidification metallurgy of alloy 625. **Welding Journal**, v. 70, n.2, p.49-56, feb. 1991.
- CIESLAK, M. J., HEADLEY, T. J., KNOROVSKY, G. A., ROMIG Jr., A. D., KOLLIE, T. A comparison of the solidification behavior of INCOLOY 909 and INCONEL 718. **Metallurgical Transactions A**. v. 21A, p. 479–488, 1990.
- CIESLAK, M. J., HEADLEY, T. J., FRANK, R. B. The welding metallurgy of custom age 625 PLUS alloy. **Welding Journal**. v. 68, n.12, p. 473-482, dec. 1989a.
- CIESLAK, M. J., KNOROVSKY, G. A., HEADLEY, T. J., ROMIG Jr., A. D. The Solidification Metallurgy of Alloy 718 and Other Nb-Containing Superalloys, In: *Superalloys 718 - Metallurgy and Applications*, ed. E.A. Loria, Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Minerals Society, 59-67, 1989b.
- CIESLAK, M.J., HEADLEY, T.J., KOLLIE, T., ROMIG, A.D. A melting and solidification study of alloy 625. **Metallurgical Transactions A**. v. 19A, p.2319-2331, set. 1988.
- CIESLAK, M. J., HEADLEY, T. J., ROMIG Jr., A. D. The welding metallurgy of HASTELLOY alloys C-4, C-22, and C-276. **Metallurgical Transactions A**. v. 17A, p. 2035–2047, 1986.
- CIESLAK, M. J., KNOROVSKY, G. A., HEADLEY, T. J., ROMIG Jr., A. D., The use of new PHACOMP in understanding the solidification microstructure of nickel base alloy weld metal. **Metallurgical Transactions A**. v. 17A, p. 2107–2116, 1986.

- CLARK BR, PICKERING FB. Pickering precipitation effects in austenitic stainless steels containing titanium and aluminum additions. **ISIJ International**. v. 205, n. 1, p. 70- 84, jan. 1967
- CORTIAL, F., CORRIEU, J.-M., VERNOT-LOIER, C. Heat treatments of weld alloy 625 - Influence on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance. Super alloys 718, 625, 706 and various derivatives; Proceedings of the International Symposium, Pittsburgh, PA; USA; 26-29, pp. 859-870. 1994
- COSTE, S., ANDRIEU, E., HUEZ, J. Effect of a heterogeneous distribution of particles on the formation of banded grain structure in wrought Alloy 718. **Materials Science and Engineering A**. v. 396, p. 92-98, 2005.
- CRAVEN, A. J., HE, K., GARVIE, L. A. J., BAKER, T. N. Complex Heterogeneous Precipitation in Titanium–Niobium Microalloyed Al-killed HSLA Steels—1. (Ti,Nb)(C,N) Particles. **Acta Materialia**. v. 48, p. 3857–3868, 2000.
- CROSS C. E., BÖLLINGHAUS, T. The effect of restraint on weld solidification cracking in aluminium. **Welding in the World**, v. 49, pp. 458-463, 2005.
- CUI, C. Y., GU, Y. F., PING, D. H., HARADA, H., FUKUDA, T. The evolution of γ' phase in Ni–Co base superalloys. **Materials Science and Engineering A**. v. 485, p. 651–656, 2008.
- CUI, C. Y., GU, Y. F., HARADA, H., PING, D. H., SATO, A. Phase Stability and Yield Stress of Ni-Base Superalloys Containing High Co and Ti. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37A, p. 3183-3190 2006a.
- CUI, Y., XU, C.L., HAN, Q. Effect of ultrasonic vibration on unmixed zone formation. **Scripta Materialia**, v. 55, p. 975–978, 2006.
- CUI, C. Y., PING, D. H., GU, Y. F., and HARADA, H. A New Co-Base Superalloy Strengthened by γ' Phase. **Materials Transactions**. v. 37, pp. 2099-102, 2006b.
- CUI, C., GU, Y., HARADA, H., SATO, A. Microstructure and Yield Strength of UDIMET 720LI Alloyed with Co-16.9 Wt Pct Ti. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 36A, p. 2921-2927, 2005.
- DAVID, S. A. VITEK J. M. Correlation between solidification parameters and weld microstructures. **International Materials Review**. v. 34, v. 5, p. 213-245, 1989.

- DAVID, S. A., DEBROY, T. Current issues and problems in welding science. **Science**. v. 257, p. 497-502, 1992.
- DAVID, S. A., BABU, S. S. and VITEK, J. M. Welding: Solidification and microstructure, **JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society**. v. 55, n. 6, p. 14-20, jun. 2003.
- DE CICCO, H., LUPPO, M. I., GRIBAUDO, L. M., OVEJERO-GARCÍA, J. Microstructural development and creep behavior in A286 superalloy. **Materials Characterization**. v. 52, p. 85– 92, 2004.
- DEBROY, T., DAVID, S. A. Physical processes in fusion welding. **Reviews of Modern Physics**. v. 67, n. 1, p. 85-112, 1995.
- DELEUME, J., CLOUÉ J.-M., ANDRIEU E. Influence of δ phase precipitation on the stress corrosion cracking resistance of alloy 718 in PWR primary water. **Journal of Nuclear Materials**. v. 382, p. 70–75, 2008.
- DEHMOLAEI, R. SHAMANIAN, M., KERMANPUR, A. Microstructural characterization of dissimilar welds between alloy 800 and HP heat-resistant steel. **Materials Characterization**. v. 59, n. 10, p. 1447-1454, 2008.
- DESVALLÉES, Y., BOUZIDI, M., BOIS, F., BEAUDE, N. Delta phase in Inconel 718: Mechanical properties and forging process requirements. In: Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives. Ed. Loria, E. A. Warrendale, PA, USA: The Minerals, Metals and Minerals Society: 281 p. 1994.
- D'OLIVEIRA, A. S. C. M. ; VILAR, R. ; SILVA, P. S. C. P. Microstructural features of consecutive layers of Stellite 6 deposited by laser cladding. **Surface and Coatings Technology**, v. 153, n. 2-3, p. 203-209, 2002.
- DOODY, T. Intermediate mixed zone in dissimilar metal welds for sour service. **Welding Journal**. v. 71, n. 3, p. 55-60, mar. 1992.
- DOOLEY, R. B. STEPHENSON, G. G., TINKLER, M. J., MOLES, M. D. C., WESTWOOD, H. J. Ontario hydro experience with dissimilar metal welds in boiler tubing. **Welding Journal**. v. 61, n. 2, p. 45-49, feb. 1982.
- DU, H.-Y., WEI, Y.-H., WANG, W.-X., LIN, W.-M., FAN, D. Numerical simulation of temperature and fluid in GTAW-arc under changing process conditions. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 209, n. 8, p. 3752-3765, 2009.

- DUBIEL, B., CZYRSKA-FILEMONOWICZ, A. Determination of microstructural parameters of CM186LC nickel-base superalloy using quantitative TEM. **Materials Chemistry and Physics**. v. 81, p. 427–429, 2003.
- DUPONT, J. N., KUSKO, C. S. Technical note: Martensite formation in austenitic/ferritic dissimilar alloy welds. **Welding Journal**. v. 86, n. 2, p. 51-54, feb. 2007.
- DUPONT, J. N., BANOVIC, S. W., MARDER, A. R. Microstructural Evolution and Weldability of Dissimilar Welds between a Super Austenitic Stainless Steel and Nickel-Based Alloys. **Welding Journal**, v. 82, n. 6, pp. 125-56, 2003.
- DUPONT, J. N. Microstructural development and solidification cracking susceptibility in the fusion zone of a stabilized stainless steel. **Welding Journal**. v. 78, n. 7, p. 253-263, jul. 1999.
- DUPONT, J. N. Microstructural development and solidification cracking susceptibility in the fusion zone of a stabilized stainless steel. **Welding Journal**. v. 78, n. 7, p. 253-263, 1999.
- DUPONT, J. N., ROBINO, C. V., MARDER, A. R. Modeling mushy zones in welds of multi-component alloys: implications to solidification cracking. **Science and Technology of Welding and Joining**. v. 4, n. 1, p. 1-14, 1999.
- DUPONT, J. N., ROBINO, C. V. The influence of Nb and C on the solidification microstructures of Fe-Ni-Cr alloys. **Scripta Materialia**. v. 41, n. 4, p. 449–454, 1999.
- DUPONT, J. N., ROBINO, C. V., MICHAEL, J. R., NOTIS, M. R., MARDER, A. R. Solidification of Nb-Bearing Superalloys: Part I. Reaction Sequences. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.29A, p.2785-2796, nov. 1998a.
- DUPONT, J. N., ROBINO, C.V., MARDER, A.R., NOTIS, M.R. Solidification of Nb-Bearing Superalloys: Part II. Pseudoternary Solidification Surfaces. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v.29A, p.2797-2806, nov. 1998b.
- DUPONT, J. N., A Combined Solubility Product/New PHACOMP Approach for Estimating Temperatures of Secondary Solidification Reactions in Superalloy Weld Metals Containing Nb and C. **Metallurgical and Material Transactions A**, v. 29A, p. 1449-1456, 1998c.
- DUPONT, J. N. Solidification of an alloy 625 weld overlay. **Metallurgical and Material Transactions A**, v. 27A, p. 3612-3620, 1996.

- DUPONT, J. N., MARDER, A. R. Dilution in single pass arc welding. **Metallurgical and Materials Transactions B**. v. 27A, p. 481-489, jun. 1996.
- DURRAND-CHARRE, M. The Microstructure of Superalloys, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1997.
- DYE, D., HUNZIKER, O., REED, R. C. Numerical analysis of the weldability of superalloys. **Acta Materialia**. v. 49, p. 683–697, 2001.
- DWYER, D. J., PANG, X. J., GAO, M., WEI, R. P. Surface enrichment of niobium on Inconel 718 (100) single crystals. **Applied Surface Science**. v. 81, p. 229-235, 1994.
- EASTERLING, K. E. Introduction to physical metallurgy of welding. Butterworths, London, 1983.
- EVANS, N. D., MAZIASZ, P. J., SHINGLEDECKER, J. P., YAMAMOTO, Y. Microstructure evolution of alloy 625 foil and sheet during creep at 750 °C. **Materials Science and Engineering A**. v. 498, p. 412–420, 2008.
- FAN, H. G., SHI, Y. W. Numerical simulation of the arc pressure in gas tungsten arc welding. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 61, pp. 302-308, 1996.
- FLEISCHER, R. L. Substitutional solution hardening. **Acta Metallurgica**. v. 11, n. 3, p. 203-209, 1963.
- FONTANA, G, GOBBI, S, RIVELA, C, ZHANG, L. Laser welding in the manufacture of superalloy components. **Welding International**. v. 8, p. 631–635, 1999.
- FOX, R. W., MCDONALD, A. T., PRITCHARD, P. J. Introduction to fluid mechanics. 6 ed. John Wiley & Sons Inc. 2004.
- GAO, M., DWYER, D. J., WEI, R. P. Niobium enrichment and environmental enhancement of creep crack growth in nickel-base superalloys. **Scripta Metallurgica et Materialia**. v. 32, p. 1169-1174, 1995.
- GAO, M., DWYER, D. J., WEI, R. P. Chemical and Microstructural Aspects of Creep Crack Growth in Inconel 718 Alloy. In: Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives. pp. 581–592, The Minerals, Metals and Minerals Society, Warrendale, PA (1994).
- GARNER, A. Materials Selection for Bleached Pulp Washers. **Pulp & Paper Canada**. v. 82, p.109-120, 1982.

- GARZAROLLI, F., ALTER, D., DEWES, P. & NELSON, J. L. Deformability of austenitic stainless steels and Ni-base alloys in the core of a boiling and a pressurized water reactor. In: Proceedings of the Third International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems. Theus, G. T. e Weeks, J. R.: The Metallurgical Society Inc.: 657-664. p. 1988.
- GHANI, J. A., CHOUDHURY, I. A., HASSAN, H. H. Application of Taguchi method in the optimization of end milling parameters. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 145, p. 84–92, 2004.
- GITTOS, M. F., GOOCH, T. G. The interface below stainless steel and nickel-alloy claddings. **Welding Journal**. v. 71, n. 12, p. 461-472, dec. 1992.
- 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.
- GOLDSCHMIDT, H. J. Interplanar spacings of carbides in steels. **Metallurgia**. v. 40, p. 103-104, 1949.
- GOOCH, T. G. Welding martensitic stainless steels. **Welding Institute Research Bulletin**. v. 18, p. 343-349, dec. 1977.
- GORHE, D. D., RAJA, K. S., NAMJOSHI, S. A., RADMILOVIC, V., TOLLY, A., JONES, D. A. Electrochemical methods to detect susceptibility of Ni-Cr-Mo-W alloy 22 to intergranular corrosion. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 36A, p. 1153-1167, may. 2005.
- GORHE, D. D., RAJA, K. S., NAMJOSHI, S. A., JONES, D. A. Development of an electrochemical reactivation test procedure for detecting microstructural heterogeneity in Ni-Cr-Mo-W alloy welds. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 2257-2261, 2004.
- GRAF, K. Estabilidade a alta temperatura de revestimentos de Hastelloy C depositados por PTA. Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004. 99 p.
- GUILMANY, J. M., SANCHIZ, I., ALCOBÉ, X. X-Ray Diffraction Analysis of Titanium Carbonitride 30/70 and 70/30 Solid Solutions. **Powder Diffraction**. v. 7, n.1 pp. 34-35, 1992.
- HELM, D. & RODER, O. Influence of long term exposure in air on microstructure, surface stability and mechanical properties of UDIMET 720 Li Superalloy 2000. Pollock, T. M.,

- Kissinger, R. D., Bowman, R. R., Green, K. A., Mclean, M., Olson, S. e Shirra, J. J. Warrendale, PA, USA. TMS The Minerals, Metals & Materials Society: 487-493 p. 2000.
- HEUBNER, U. L., ALTPETER, E., ROCKEL, M. B., WALLIS, E. Electrochemical behavior and its relation to composition and sensitization of nickel-chromium-molybdenum alloys in ASTM G-28 solution. **Corrosion**, v. 45, n. 3, p.249-259, 1989.
- HIRTH, J. P. Dislocations. In: Cahn, R. W. e Haasen, F. (Ed.). Physical Metallurgy. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science, v. 3, 1996. Dislocations, p. 1831-1875
- HONG, S. G., KANG, K. B., PARK, C. G. Strain-induced precipitation of NbC in Nb and Nb-Ti microalloyed HSLA steels. **Scripta Materialia**, v.46, p.163-168, 2002.
- HONG, S. G., JUN, H. J., KANG, K. B., PARK, C. G. Evolution of precipitates in the Nb-Ti-V microalloyed HSLA steels during reheating. **Scripta Materialia**, v.48, p.1201-1206, 2003.
- HUANG, X., ZHANG, Y., LIU, Y., HU, Z. Effect of Small Amount of Nitrogen on Carbide Characteristics in unidirectional Ni-Base Superalloy, **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 28A, n. 10, p. 2143–2147, 1997.
- HUNZIKER, O., DYE, D. REED, R. C. On the formation of a centreline grain boundary during fusion welding. **Acta Materialia**. v. 48, p. 4191–4201, 2000.
- ISO 10423. Petroleum and natural gas industries – Drilling and production equipment – Well head and Christmas tree equipment. International Standard. 3rd Ed. 2003.
- JONES, W. Heat treatment effect on 2CrMo joints welded with a nickel-based electrode. **Welding Journal**. v. 53, n. 5, p. 225-231, may. 1974.
- JOUBERT, J. -M. Crystal chemistry and Calphad modeling of the σ phase. **Progress in Materials Science**. v. 53, p. 528–583, 2008.
- JOUBERT, J.-M., DUPIN, N. Mixed site occupancies in the m phase. **Intermetallics**. v. 12, p. 1373–1380, 2004.
- JUANG, S. C., TARNG, Y. S. Process parameters selection for optimizing the weld pool geometry in the tungsten inert gas welding of stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 122, p. 33–37, 2002.

- KAH, D. H., DICKINSON, D. W., Weldability of ferritic stainless steel. **Welding Journal**. v. 60, n. 8, p. 135-142, 1981.
- KANNAN, T., MURUGAN, N. Prediction of Ferrite Number of duplex stainless steel clad metals using RSM. **Welding Journal**, v. 85, n. 5, pp 91-100, 2006.
- KEJELIN, N. Z., BUSCHINELLI, J. A., POPE, A. M. Influence of Welding Parameters on the Formation of Partially Diluted Zones of Dissimilar Metal Welds. **Soldagem & Inspeção**. v. 12, pp.195-203, 2007.
- KEJELIN, N. Z. Influência dos parâmetros de soldagem sobre a formação de zonas parcialmente diluídas em soldas de materiais dissimilares. Dissertação (mestrado em engenharia) PPGECM, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- KEY, J. F. Anode/Cathode Geometry and Shielding Gas Interrelationships in GTAW. **Welding Journal**, v. 59, n. 12, p. 364-370, dez. 1980.
- KIM I. S., SON K. J., YANG Y. S., YARAGADA P. K. D. V. Sensitivity analysis for process parameters in GMA welding processes using a factorial design method. **International Journal of Machine Tools & Manufacture**. v. 43, n. 8, p. 763-769, 2003.
- KISER, S. D., COOPER, C. Selection of Nickel Alloy Welding Products to Provide Maximum Performance in Severe Pitting and Crevice Corrosion Environments, In: Stainless Steel World Conference, The Hague, 1999, Paper No. SSW99-076.
- KLUEH, R. L., KING, J. F. Austenitic stainless steel-ferritic steel weld joint failures. **Welding Journal**. v. 61, n. 9, p. 302-311, set. 1982.
- KNOROVSKY, G. A., CIESLAK, M. J., HEADLEY, T. J., ROMIG, A. D., HAMMETTER, W. F. INCONEL 718: A Solidification Diagram. **Metallurgical Transactions A**, v. 20, p. 2149-2158, 1989.
- KOHLER, M., Effect of the elevated temperature precipitation in alloy 625 on properties and microstructure. In Superalloys 718, 612 and Various Derivatives, ed. E. A. Loria. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1991.
- KONG, Y. H., CHEN. Q. Z. Effect of minor additions on the formation of TCP phases in modified RR2086 SX superalloys. **Materials Science and Engineering A**. v. 366, p. 135-143, 2004.
- KOU, S. Welding Metallurgy, 2nd ed. Wiley, New York, N.Y., 2003a.

- KOU, S. Solidification and Liquation Cracking Issues in Welding. **JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society**. v. 55, n. 6, p. 37-42, jun. 2003b.
- KOU, S., YANG, Y. K. Fusion-boundary macrosegregation in dissimilar-filler welds. **Welding Journal**. v. 86, n. 10, p. 303-312, out. 2007.
- KOU, S., and SUN, D. K. Fluid flow and weld penetration in stationary arc welds. **Metallurgical Transactions A**. v. 16A, p. 203-213, 1985.
- KUBENKA, M., KUBA, P. Corrosion- and wear-resistant 17%Cr strip weld overlay. **Svetsaren**, n. 1, p. 8-10, 2001.
- KURDJUMOW, G., SACHS, G. Über den Mechanismus der Stahlhärtung. **Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei**. v. 64, n. 5-6, p. 325-343, may, 1930.
- LAMBERT, J. A. & GILSTON, P. F. Hot-Wire GTAW for Nuclear Repairs. **Welding Journal**. v. 69, n. 9, p. 45-52, set. 1990.
- LAVES, F, WITTE, H. Metall-Wirtschaft, -Wissenschaft und -Technik. 1935;14:645.
- LAVES, F, WITTE, H. Metall-Wirtschaft, -Wissenschaft und -Technik. 1936;15:840.
- LECONTE, S., PAILLARD, P., SAINDRENAN, J. Effect of fluxes containing oxides on tungsten inert gas welding process. **Science and Technology of Welding and Joining**. v. 11, p. 43–47, 2006b.
- LECONTE, S., PAILLARD, P., CHAPELLE, P. Effects of flux containing fluorides on TIG welding process. **Science and Technology of Welding and Joining**. v. 12, p. 120–126, 2007.
- LENGAUER, W. In: RIEDEL R. (Ed.), Transition Metal Carbides, Nitrides and Carbonitrides, Handbook of Ceramic Hard Materials, vol. 1, Wiley–VCH, Weinheim, 2000, pp. 202–252.
- LEVIN, B. F., DUPONT, J. N., MARDER, A. R. Weld overlay coatings for erosion control. **Wear**. v. 181-183, p. 810-820, 1995.
- LI, Z. Y., WU, C. S. Analysis of the transport phenomena in the interfacial region between TIG arcs and weld pools. **Computational Materials Science**. v. 8, p. 243-250, 1997.

- LIPPOLD, J. C. in: Proceedings from Materials Solutions 2004 on Joining of Advanced and Specialty Materials Columbus, Ohio, USA, October 18–20, 2004, ASM International, 2005, 1-7.
- LONG, C. J., DELONG, W. T. The ferrite content of austenitic stainless steels weld metals. **Welding Journal**, v. 52, n. 7, p. 281-297, 1973.
- LU, S.P., FUJII, H., NOGI, K. Marangoni convection and weld shape variations in Ar–O₂ and Ar–CO₂ shielded GTA welding. **Materials Science and Engineering A**. v. 380, p. 290–297, 2004a.
- LU, S., FUJII, H., NOGI, K. Sensitivity of Marangoni convection and weld shape variations to welding parameters in Ar–O₂ shielded GTA welding. **Scripta Materialia**. v. 51, pp. 271-277, 2004b.
- LU, S.P., FUJII, H., NOGI, K. Arc ignitability, bead protection and weld shape variations for He–Ar–O₂ shielded GTA welding on SUS304 stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 209, p. 1231–1239, 2009.
- LUKIN, V. I., SEMENOV, V. N., STAROVA, L. L., SOROKIN, L. I., ZHEGINA, I. P., GOLEV, E. V. Formation of Hot Cracks in Welding of Refractory Alloys. **Metal Science and Heat Treatment**. v. 43, n. 11-12, p 476-480, nov. 2001.
- LUNDIN, C. D. Dissimilar metal welds – Transition joints literature review. **Welding Journal**. v. 61, n. 2, p 58-63, feb. 1982.
- LV, S. X., XU, Z. W., WANG, H. T., YANG, S. Q. Investigation on TIG cladding of copper alloy on steel plate. **Science and Technology of Welding and Joining**. v. 13, n. 1, pp. 10-16, 2008.
- LVOV, G., LEVIT, V. I. KAUFMAN, M. J. Mechanism of Primary MC Carbide Decomposition in Ni-Base Superalloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 35A, pp. 1669-1679, 2004.
- MA, W. Y., HAN, Y. F., LI, S. S., ZHENG, Y. R., GONG, S. K. Effect of Mo content on the microstructure and stress rupture of a Ni base single crystal superalloy. **Acta Metallurgica Sinica**. v 42, n. 11, p.1191-1196, 2006.
- MAGALHÃES, S. G. Avaliação do revestimento a base de liga de níquel em aço estrutural, empregando o metal de adição ER Ni-Cr-Mo-3 através da soldagem MIG/MAG.

- Dissertação (mestrado em engenharia) PPGECEM, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Abril, 2008.
- MAGUIRE, M. C., MICHAEL, J. R. Weldability of Alloy 718, 625 and Variants. In: Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives. Ed. E.A. Loria. Warrendale, PA. The Minerals, Metals & Materials Society, 1994
- MAROEUF, I. S., ROWE, M. D. EDWARDS, G. R. The Effect of Silicon and Iron on the Weldability of Ni-Co-Cr-Si HR-160® Alloy. In: Hot Cracking Phenomena in Welds, Springer Berlin Heidelberg, Germany, 2005, 3-18.
- MATHEW, M. D., PARAMESWARAN, P., RAO, K. B. S. Microstructural changes in alloy 625 during high temperature creep. **Materials Characterization**, v. 59, p. 508 – 513, 2008.
- MATHEW, M. D., RAO, K. B. S., MANNAN, S. L. Creep properties of service-exposed Alloy 625 after re-resolution annealing treatment. **Materials Science and Engineering A**. v. 372, p. 327–333, 2004.
- MILLER, C. F., SIMMONS, G. W., WEI, R. P. Mechanism for oxygen enhanced crack growth in inconel 718. **Scripta Materialia**. v. 44, p. 2405-2410, 2001.
- MILLER, C. F., SIMMONS, G. W., WEI, R. P. High temperature oxidation of Nb, NbC and Ni3Nb and Oxygen enhanced crack growth. **Scripta materialia**. v. 42, p. 227–232, 2000.
- MINO, K., ASAKAWA, K. An Oxide Dispersion with Excellent High Strengthened Nickel-base Temperature Strength. **Transactions of ISIJ**. v. 27, pp. 823-829, 1987.
- MIRANDA, H. C. **Reconhecimento e Controle da Transferência Metálica no Processo MIG/MAG Pulsado**. Tese (doutorado em engenharia), PPGECEM, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, abril, 2003.
- MIRNADA, H. C. **Influência da Indutância na Soldagem MIG/MAG na Posição Sobre-cabeça**. Dissertação (mestrado em engenharia) PPGECEM, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Fevereiro, 1999.
- MODENESI, P.J., APOLINARIO, E.R., PEREIRA, I.M. TIG welding with single component fluxes. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 99, p. 260–265, 2000.

- MORRA, M., BALLINGER, R., HWANG, I. INCOLOY 908, a low coefficient of expansion alloy for high strength cryogenic applications – Part I. Physical metallurgy. **Metallurgical Transactions A**. v. 23, p. 3177-3192, 1992.
- MURUGAN, N., PARMAR, R.S. Effects of MIG process parameters on the geometry of bead in the automatic surfacing of stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 41, p 381-398, 1994.
- NAFFAKHA, H., SHAMANIANA, M., ASHRAFIZADEHA, F. Dissimilar welding of AISI 310 austenitic stainless steel to nickel-based alloy Inconel 657. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 7, n.1, p. 3628-3639, apr. 2009.
- NELSON, T. W., LIPPOLD, J. C., MILLS, M. J. Nature and Evolution of the Fusion Boundary in Ferritic-Austenitic Dissimilar Weld Metals, Part 1 — Nucleation and Growth. **Welding Journal**. n. 78, v. 10 , p. 329-337, 1999
- NISHIYAMA, Z. X-ray investigation of the mechanism of the transformation from face-centered cubic lattice to body-centered **cubic**. **Science Reports of the Tohoku Imperial University, Series 1: Mathematics, Physics, Chemistry**. v. 23, p. 637-664, 1934.
- NOECKER II, F. F., DUPONT, J. N. Microstructural development and solidification cracking susceptibility of Cu deposits on steel: Part I. **Journal of Materials Science**. v. 42, p. 495–509, 2007.
- NYSTROM, J. D., POLLOCK, T. M., MURPHY, W. H., GARG, A. Discontinuous Cellular Precipitation in a High-Refractory Nickel-Base Superalloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 28A, p. 2443-2452, 1997.
- OLDEN V. 2003. The effect of PWHT on the Material Properties and Micro Structure in Inconel 625 and Inconel 725 Buttered Joints. In: OMAE The 22nd International Conference on Offshore Mechanics & Arctic Engineering. June 2003.
- OMAR, A. A. Effects of welding parameters on hard zone formation at dissimilar metal welds. **Welding Journal**. v. 87, n. 2, p 86-93, feb. 1998.
- ORNATH, F., SOUDRY, J., WEISS, B. Z., MINKOFF, I. Weld pool segregation during the welding of low alloy steels with austenitic electrodes. **Welding Journal**. v. 60, n. 11, p. 227-230, nov. 1981.

- PALMER, T. A., DEBROY, T. Enhanced Dissolution of Nitrogen during GTA Welding of Steels. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 3, n. 4, pp. 190-203, 1998.
- PALANI, P. K., MURUGAN, N., KARTHIKEYAN, B. Process parameter selection for optimizing weld bead geometry in stainless steel cladding using Taguchi's approach. **Materials Science and Technology**. v. 22, n. 10, pp. 1193-1200, 2006.
- PALANI, P. K., MURUGAN, N. Optimization of weld bead geometry for stainless steel claddings deposited by FCAW. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 190, p. 291–299, 2007.
- PALMER, T. A., DEBROY, T. Physical modeling of nitrogen partition between the weld metal and its plasma environment. **Welding Journal**. v. 75, n. 7, p. 197-207, 1996.
- PAN, Y. -M., DUNN, D. S., CRAGNOLINO, G. A. Topologically close-packed phase precipitation and thermal stability in alloy 22. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 36, n. 5, p. 1143-1151, may. 2005.
- PAN, L. K., WANG, C. C., HSISO, Y. C., HO, K. C. Optimization of Nd-YAG laser welding onto magnesium alloy via Taguchi analysis. **Journal of Optics and Laser Technology**. v. 37, p. 33–42, 2004.
- PARKER, J.D., STRATFORD, G.C. Review of factors affecting condition assessment of nickel based transition joints. **Science and Technology of Welding and Joining**. v. 4, n. 1, p. 29-39, 1999.
- PELLOUX, R. M. V., GRANT, N. J. Solid solution and second phase strengthening of nickels alloy at high temperature. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**. v.218, p.232. 1960.
- PENKALLA H. J., WOSIK, J. CZYRSKA-FILEMONOWICZ A., Quantitative microstructural characterisation of Ni-base superalloys. **Materials Chemistry and Physics**. v. 81, p. 417–423, 2003.
- PERRICONE, M. J., DUPONT, J. N., CIESLAK, M. J. Solidification of Hastelloy alloys: An alternative interpretation. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 34A, p. 1127-1132, may 2003.

- 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. 37A, n. 4, p. 1267-1280, apr. 2006.
- PETROBRAS N-1707. Projeto de vaso de pressão com revestimento. 1999.
- PHADKE, M. S. Quality Engineering Using Robust Design. New York, USA: Prentice Hall. 1989
- PIGROVA, G. TCP-phases in nickel-base alloys with elevated chromium content. **Metal Science and Heat Treatment**, v.47, n.11, p.544-551. 2005.
- PING, D. H., CUI, C. Y., GU, Y. F., and HARADA, H. Microstructure of a newly developed γ' strengthened Co-base superalloy. **Ultramicroscopy**. v. 107, p. 791–795, 2007.
- POLLOCK, T. M. The Growth and Elevated Temperature Stability of High Refractory Nickel-base Single Crystals. **Materials Science & Engineering B**. v. 32, n. 3, p. 255-266, jul. 1995.
- POLLOCK, T. & MURPHY, W. The breakdown of single-crystal solidification in high refractory nickel-base alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.27, n.4, p.1081-1094. 1996.
- POPE, A. M., PAES, M. T. P., TEIXEIRA, J. C. G. Fracture toughness of X60 / alloy 625 welded joint. In: 24th International Conference on Off-shore Mechanics and Arctic Engineering – OMAE. Halkidiki, Greece, Paper n. OMAE2005-67026, 2005
- POTHS, R. M., HIGGINSON, R. L., PALMIERE, E. J. Complex precipitation behavior in a microalloyed plate steel. **Scripta Materialia**, v. 44, p.147-151, 2001.
- QIN, X. Z., GUO, J. T., YUAN, C., HOU, J. S., YE, H. Q. Thermal stability of primary carbides and carbonitrides in two cast Ni-base superalloys. **Materials Letters**. v. 62, p. 2275–2278, 2008.
- QIN, X. Z., GUO, J. T., YUAN, C., YANG, G. X., ZHOU, L. Z., YE, H. Q. μ -Phase behavior in a cast Ni-base superalloy. **Journal of Materials Science**. v. 44, n. 18, p. 4840-4847, sep. 2009.
- RADAJ, D. Heat Effects of Welding - Temperature Field, Residual Stress, Distortion. Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.

- RADAVICH, J. The Physical Metallurgy of Cast and Wrought Alloy 718. In: Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives. Ed. Loria, E. A. Warrendale, PA, USA: TMS The Minerals, Metals and Minerals Society: 229 p. 1989.
- RAE C. M. F., HOOKA, M. S., REED, R. C. The effect of TCP morphology on the development of aluminide coated superalloys. **Materials Science and Engineering A**. v. 396, p. 231–239, 2005.
- RAE, C. M. F., KARUNARATNE, M. S. A., SMALL, C. J., BROOMFIELD, R. W., JONES, C. N. & REED, R. C. Topologically Close Packed Phases in an Experimental Rhenium-Containing Single Crystal Superalloy. Superalloys 2000. Pollock, T. M., Kissinger, R. D., Bowman, R. R., Green, K. A., Mclean, M., Olson, S. L. e Schirra, J. J. Warrendale PA, USA: The Minerals, Metals and Minerals Society: 767-776 p. 2000.
- RAE, C. M. F., REED, R. C. The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys. **Acta Materialia**. v. 49, p. 4113-4125, 2001.
- RAGHAVAN, M., BERKOWITZ, B. J., SCANLON, J. C. Electron Microscopic Analysis of Heterogeneous Precipitates in Hastelloy C-276. **Metallurgical Transactions A**. v. 13A, p. 979–984, 1982.
- RAGHAVAN, A., MUELLER, R. R, VAUGHN, G. A., FLOREEN, S. Determination of isothermal section of nickel rich portion of Ni-Cr-Mo system by analytical electron microscopy. **Metallurgical Transaction A**. v. 15A. p. 783-792, 1984.
- RAGHAVAN A., MUELLER R.R, LETA D.P, SIAK W.J. Phase Transformations at Steel/IN625 Clad interfaces. **Metallurgical Transaction A**. v. 20A. p. 665-681, 1989.
- RAMIREZ, A. J., LIPPOLD, J. C. High temperature behavior of Ni-base weld metal Part I. Ductility and microstructural characterization. **Materials Science and Engineering A**. v. 380, p. 259–271, 2004a.
- RAMIREZ, A. J., LIPPOLD, J. C. High temperature behavior of Ni-base weld metal Part II – Insight into the mechanism for ductility dip cracking. **Materials Science and Engineering A**. v. 380, p. 245–258, 2004b.
- RICHARDSON, M. Semiautomatic cold wire feeder systems increase GTA productivity. **Welding Journal**. v. 74, n. 1, p. 51-54, jan. 1995.

- ROBINSON, J.L., SCOTT, M.H. Liquation cracking during the welding of austenitic stainless steel and nickel alloy. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**.v. 295, p. 105-117, 1980.
- RODRIGUES, A., LOUREIRO, A. Effect of shielding gas and activating flux on weld bead geometry in tungsten inert gas welding of austenitic stainless steels. **Science and Technology of Welding and Joining**. v. 10, p. 760–765, 2005.
- RODRIGUEZ, R., HAYES, R. W., BERBON, P.B., LAVERNIA, E. J. Tensile and creep behavior of cryomilled Inco 625. **Acta Materialia**. v. 51, p. 911–929, 2003.
- ROSA, J. L., ROBINA, A., SILVA, M. B., BALDAN, C. A., PERES, M. P. Electrodeposition of copper on titanium wires: Taguchi experimental design approach. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, pp. 1181–1188, 2009.
- ROSS, E. W. & SIMS, C. T. Nickel-Base Alloys. In: Sims, C. T., Stoloff, N. S. e Hagel, W. C. (Ed.). *Superalloys II*. New York, NY, USA: John Wiley & Sons, 1987. Nickel-Base Alloys, p. 97-133
- ROWE, M. D., NELSON, T. W., LIPPOLD, J. C. Hydrogen-induced cracking along the fusion boundary of dissimilar metal welds. **Welding Journal**. v. XX, n. X, pp. 31-37, 1999.
- SAFARI, J., NATEGH, S. Microstructure evolution and its influence on deformation mechanisms during high temperature creep of a nickel base superalloy. **Materials Science and Engineering A**. v. 499, p. 445–453, 2009.
- SAHLAOU, H., MAKHLOUF, K., SIDHOM, H., PHILIBERT, J. Effects of ageing conditions on the precipitates evolution, chromium depletion and intergranular corrosion susceptibility of AISI 316L: experimental and modeling results. **Materials Science and Engineering A**. v. 372, p. 98-108, 2004.
- SAVAGE, W. F., NIPPES, E. F., SZEKERES, E. S. A study of fusion boundary phenomena in a low alloy steel. **Welding Journal**. v. 55, p. 260-268, 1976.
- SAVAGE, W. F., SZEKERES, E. S. A mechanism for crack formation in HY-80 steel weldments. **Welding Journal**. v. 46, p. 94-96, 1967.
- SAVAGE, W. F., ARONSON, A. H. Preferred orientation in the weld fusion zone. **Welding Journal**. v. 45, n. X, p. 85–89, 1966.

- SAVOIE, M., ESNOUF, C., FOURNIER, L., DELAFOSSE, D. Influence of ageing heat treatment on alloy A-286 microstructure and stress corrosion cracking behavior in PWR primary water. **Journal of Nuclear Materials**. v. 360, p. 222–230, 2007.
- SCANDIAN, C., SILVA, F. J. Avaliação operacional de um abrasômetro roda de borracha horizontal. In: 62º Congresso anual da ABM, Vitória, ES, Brasil: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007.
- SCHWARTZ, M. M. Ceramic Joining, ASM International, Metals Park-OH, USA, 1990, p. 6.
- SETH, N. K., MANRIQUEZ, J. A., FREITAS, C. A., SANCHEZ, J. M., MIGLIN, M. T. & NELSON, J. L. Delta (Ni₃Nb) and IGSCC Degradation in Alloy 718 and Derivatives. In: Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-- Water Reactors. Gold, R. E. e Simonen, E. P. Warrendale, PA, USA: The Minerals, Metals and Materials Society: 829-835 p. 1993.
- SCHAEFFLER, A. L. Constitution diagram for stainless steel weld metal. **Metal Progress**, v. 56, n. 11, p. 680-680B, 1949.
- SHANKAR, V., RAO, K. B. S., MANNAN, S. L. Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy. **Journal of Nuclear Materials**. v. 288, p. 222-232, 2001
- SHINOZAKI, K., KUROKI, H., LUO, X., ARIYOSHI, H., SHIRAI, M. Effects of welding parameters on laser weldability of Inconel 718. Study of laser weldability of Ni-base, heat-resistant superalloys (1st Report). **Welding International**. v. 12, p 945–951, 1999.
- SHOEMAKER, D. P., SHOEMAKER, C. B., WILSON, F. C. The crystal structure of P phase, Ni-Cr-Mo. II Refinement of parameters and discussion on atomic coordination. **Acta Crystallographica**. v. 10, n. 1, p. 1-14, jan. 1957.
- SILVA CC, RAMOS Jr JMB, ALMEIDA NETO JC, SANT'ANA HB, FARIAS JP. Corrosion resistance evaluation of the stainless steels used as petroleum distillation column coating. **Petro&Quimica**, v. XXX, p. 106–112, 2006.
- SIMONTTI, M. P., CARON, P. Role and behaviour of μ phase during deformation of a nickel-based single crystal superalloy. **Materials Science and Engineering A**. v. 254, p. 1-12, 1998.
- SIMONETTI, M. P., CARON, P., KHAN, T. Effect of a long-term prior aging on tensile behavior of a high performance single crystal superalloy. **Journal of Physique IV, Colloque C7, supplement of Journal of Physique III**. v. 3, p. 347–350, 1993.

- SIMONETTI, M. P., DONNADIEU, P., CARON, P. TCP phase particles embedded in a superalloy matrix: Interpretation and prediction of the orientation relationship. **Scripta Metallurgica et Materialia**. v. 30, n. 12, p. 1553-1558, 1994.
- SIMS, C. T. Superalloys: genesis and character. In: Sims, C. T., Stoloff, N. S. e Hagel, W. C. (Ed.). Superalloys II: John Wiley & Sons Inc., 1987. Superalloys: genesis and character, p. 3-25
- SIVA, K., MURUGAN, N., LOGESH, R. Optimization of weld bead geometry in plasma transferred arc hardfaced austenitic stainless steel plates using genetic algorithm. **International Journal of Advances in Manufacturing Technology** (2008)
- SLYVINSKY, A., HEROLD, H., STREITENBERGER, M. Influence of Welding Speed on the Hot Cracking Resistance of the Nickel-Base Alloy NiCr25FeAlY During TIG-Welding. In: Hot Cracking Phenomena in Welds, Springer Berlin Heidelberg, Germany, 2005, 42-58.
- SMC-024. Inconel Alloy 686. Publication Number SMC-024. Special Metals Corporation, 2005.
- STOCKDALE, A.W., DUPONT, J. N. The Influence of Welding Parameters on the Weld Microstructure of 6 wt% Mo Superaustenitic Stainless Steels. **Technical Report**. Lehigh University, 2008.
- STOCKINGER, M., KOZESCHNIK, E., BUCHMAYR, B. & HORVATH, W. Modelling of γ Phase Dissolution During Preheating of INCONEL718 Turbine Disks. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives. Ed. Loria, E. A. Warrendale, PA, USA. The Minerals, Metals and Minerals Society, p. 141, 2001.
- SUN, Z., KUO, M. & PAN, D. Twin-wire gas tungsten arc cladding offers increased deposition rates. **Welding Journal**. v. 78, n. 10, p. 61-64, out. 1999.
- SUNDARARAMAN M, KISHORE P, MUKHOPADHYAY P. Strain hardening in underaged INCONEL 718. **Metallurgical Transactions A**. v. 25A, p 653-656, 1994.
- SUNDARARAMAN, M., MUKHOPADHYAY, P., BANERJEE, S. Precipitation of the δ -Ni₃Nb phase in two nickel base superalloys. **Metallurgical Transactions A**. v. 19A, n.3 pp.453, 1988.
- SUNDARARAMAN, M., MUKHOPADHYAY, P., BANERJEE, S. Heterogenous precipitation of the γ'' phase in Inconel 625. **Materials Science Forum**. v. 3, p. 273-280, 1985.

- STEIN, F., PALM, M., SAUTHOFF, G. Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability. **Intermetallics**. v. 12, p. 713–720, 2004.
- STOLOFF, N. S. Fundamental of Strengthening. In: Sims, C. T., Stoloff, N. S. e Hagel, W. C. (Ed.). *Superalloys II*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1987. Fundamental of Strengthening, p. 61-95
- SYKES, I., DIGIACOMO, J. Automatic hot wire GTA welding of pipe offers speed and increased deposition. **Welding Journal**, v. 74, n. 7, p. 53-56, jul. 1995.
- SYRCOS, G. P. Die casting process optimization using Taguchi method. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 135, pp. 68–74, 2003.
- TAIMATSU, H., NOGI, K., OGINO, J. Surface tension of liquid Fe-O alloy. **Journal High Temperature Society of Japan**, v.18, n.1, p.14-19, 1992.
- TAKALO, T., SUUTALA, N., MOISIO, T. Austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds. **Metallurgical Transactions A**. v. 10A, n. 8. p. 1173-1181, 1979.
- TANAKA, M., TASHIRO, S., SATOH, T., MURPHY, A. B., LOWKE, J. J. Influence of shielding gas composition on arc properties in TIG welding. **Science and Technology of Welding and Joining**. v. 13, n. 3, pp. 225-231, 2008.
- TANAKA, M., TASHIRO, S., LOWKE, J. J. Predictions of weld formation using gas tungsten arcs for various arc lengths from unified arc-electrode model. **Science and Technology of Welding and Joining**. v. 12, n. 1, pp. 2-9, 2007.
- TANAKA, M., TERASAKI, H., LOWKE, J. J. Numerical study of gas tungsten arc plasma with anode melting. **Vacuum**. v. 73, n. 3-4, p. 381-389, 2004.
- TANAKA, M., TERASAKI, H., USHIO, M., LOWKE, J. J. Numerical Study of a Free-burning Argon Arc with Anode Melting. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**. v. 23, n. 3, pp. 585-606, 2003.
- TANAKA, M., TERASAKI, H., USHIO, M., LOWKE, J. J. A Unified Numerical Modeling of Stationary Tungsten-Inert-Gas Welding Process. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 33A, p. 2043-2052, 2002.

- TANCRET F., BHADSHIA, H. K. D. H., MACKAY D. J. C. Design Of A Creep Resistant Nickel Base Superalloy For Power Plant Applications Part 1 – Mechanical Properties Modeling. **Materials Science and Technology**. v. 19. pp. 283-290, 2003.
- TAWANCY, H. M. Precipitation characteristic of μ -phase in wrought nickel-base alloys and its effects on their properties. **Journal of Materials Science**. v. 31, p. 3929-3936, 1996.
- TAWANCY, H. M., ABBAS, N. M., AL-MANA, A. I., RHYS-JONES, T. N. Thermal stability of advanced Ni-base superalloys. **Journal of Materials Science**. v. 29, p. 2445-2458, 1994.
- THOMAS, C., TAIT, P. The performance of Alloy 625 in long-term intermediate temperature applications. **International Journal of Pressure Vessel & Piping**. v. 59, p. 41-49, 1994.
- THORNTON, C. & COOPER, C. Overmatching superalloy consumable Inco-weld® 686CPT® broadens its applications to include welding super austenitic and superduplex stainless steels. Stainless Steel World 2004 Conference. Houston, Texas, USA: Paper No. SSW2005-P0468 p. 2004.
- TIN, S., POLLOCK, T. M. Phase instabilities and carbon additions in single-crystal nickel-base superalloys. **Materials Science and Engineering A**. v. 348, p. 111-XXX, 2003.
- TSAI, M. C., and KOU, S. Electromagnetic-force induced convection in weld pools with a free surface. **Welding Journal**. v. 69, n. 6, p. 241-246, jun. 1990.
- TU, S. -Y., JEAN, M. -D., WANG, J. -T., WU., C. -S. A robust design in hardfacing using a plasma transfer arc. **International Journal of Advances in Manufacturing Technology**. v. 27, p. 889–896, 2006.
- TURCHI, P. E. A. KAUFMAN, L., LIU, Z. -K. Modeling of Ni–Cr–Mo based alloys: Part I— phase stability. **Calphad**. v. 30, n. 1, p. 70-87, mar. 2006.
- WALSTON, W. S., SCHAEFFER, J. C. & MURPHY, W. H. A New Type of Microstructural Instability in Superalloys – SRZ. Superalloys 1996. Kissinger, R. D., Deye, D. J., Anton, D. L. e Cetel, A. D. Warrendale, PA, USA. The Minerals, Metals and Materials Society. p. 9-18, 1996.
- XIA, P. C., YU, J. J., SUN, X. F., GUAN, H. R., HU, Z. Q. The influence of thermal exposure on the microstructure and stress rupture property of DZ951 nickel-base alloy. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 443, p. 125–131, 2007.

- YANG, Y. K., KOU, S. Weld-Bottom macrosegregation caused by dissimilar filler metals. **Welding Journal**. v. 86, n. 11, p 379-387, 2007.
- YANG, J. X., ZHENG, Q., SUN, X. F., GUAN, H. R., HU, Z. Q. Topologically close-packed phase precipitation in a nickel-base superalloy during thermal exposure. **Materials Science and Engineering A**. v. 465, p. 100–108, 2007
- YANG, J. X., ZHENG, Q., SUN, X. F., GUAN, H. R., HU, Z. Q. Formation of μ phase during thermal exposure and its effect on the properties of K465 superalloy. **Scripta Materialia**. v. 55, p. 331–334, 2006.
- YANG, W. H., TARNG, Y. S. Design optimization of cutting parameters for turning operations based on the Taguchi method. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 84, p. 122–129, 1998.
- YIN, Z. F., ZHAO, W. Z., LAI, W. Y., ZHAO, X. H. Electrochemical behaviour of Ni-base alloys exposed under oil/gas field environments. **Corrosion Science**. v. 51, p. 1702–1706, 2009.
- YIN, Y. F., FAULKNER, R. G. Model predictions of grain boundary chromium depletion in Inconel 690. **Corrosion Science**. v. 49, p. 2177–2197, 2007.
- YOKOYA, S., MATSUNAWA, A. Heat and mass transfer and their effect on penetration shape in stationary TIG arc weld pool. **Transactions of the Japan Welding Society**. v. 24, n. 1, pp. 10-17, 1993.
- YOUNES, C. M., MORRISSEY, F. H., ALLEN, G. C., MCINTYRE, P. Effect of heat treatment on grain boundary chemistry and resistance to intergranular corrosion of alloys 600 and 690. **British Corrosion Journal**. v. 32, n. 3, p. 185-192, 1997.
- YUAN, S. Q., LIANG, G. L. Dissolving behaviour of second phase particles in Nb–Ti microalloyed steel. **Materials Letters**. v.63, p.2324–2326, 2009.
- YUSHCHENKO, K. A., SAVCHENKO, V. S., CHERVYAKOV, N. O., ZVYAGINTSEVA, A. V. Character of Hot Crack Formation During Welding of Cast Heat-Resistant Nickel Alloys. In: Hot Cracking Phenomena in Welds, Springer Berlin Heidelberg, Germany, 2005, 3-18.
- ZACKAY, V.F., HAZLETT, T.H. Some plastic properties of nickel alloys. **Acta Metallurgica**, v. 1, n. 6, p. 624-628, 1953.

- ZHANG, Y. H., KNOWLES, D. M., WITHERS, P. J. Microstructural development in Pt-aluminide coating on CMSX-4 superalloy during TMF. **Surface and Coating Technology**. v. 107, p. 76-83, 1998.
- ZHAO, Q. H., GAU, Y. P., DEVLETIAN, J. H., MCCARTHY, J. M., WOOD, W. E. Microstructural Analysis of Ni Alloy 625 Cladding over Carbon Steel. In: Proceedings of 3rd International Conference on Trends in Welding Research, ASM International, Materials Park, OH, p. 339-343, 1993.
- ZHAO, K., MA, Y. H., LOU, L. H., HU, Z. Q. μ phase in a nickel base directionally solidified alloy. **Materials Transactions**. v. 46, n. 1, p. 54-58, 2005.
- WALSTON, W. S., SCHAEFFER, J. C., MURPHY, W. H. A new type of microstructural instability in superalloys. In: Super alloys 1996, ed. R.D. Kissinger, Warrendale, PA, The Mineral, Metals and Metallurgical Society, 1996, 9-18.
- WANG, Z., XU, B., YE, C. Study of martensite structures at the weld interface and fracture toughness of dissimilar metal joints. **Welding Journal**. v. 72, n. 8, p. 397-402, aug. 1993.
- WAS, G. S., LIAN, K. Role of Carbides in Stress Corrosion Cracking Resistance of Alloy 600 and Controlled-Purity Ni-16% Cr-9% Fe in Primary Water at 360°C. **Corrosion**. v. 54, n. 9, p. 675-688, 1998.
- WASSERMANN, G. The mechanism of the alpha-gamma-transformation of iron. *Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut fuer Eisenforschung zu Duesseldorf*. v. 17, p. 149-55, 1935.
- WU, W., TSAI, C. H. Hot cracking susceptibility of filler 52 and 82 in alloy 690 welding. **Metallurgical and Materials Transaction A**. v. 30A, p. 417-425, 1999.