



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

LUIS EDUARDO VIEIRA ALCÂNTARA FILHO

**ANÁLISE DA SOLIDIFICAÇÃO E TRANSFORMAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO
ATRAVÉS DE SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS E TERMOGRAVIMETRIA EM
LIGAS DE NÍQUEL PRODUZIDAS *IN SITU* POR MANUFATURA ADITIVA**

FORTALEZA

2026

LUIS EDUARDO VIEIRA ALCÂNTARA FILHO

**ANÁLISE DA SOLIDIFICAÇÃO E TRANSFORMAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO
ATRAVÉS DE SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS E TERMOGRAVIMETRIA EM
LIGAS DE NÍQUEL PRODUZIDAS *IN SITU* POR MANUFATURA ADITIVA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva.

FORTALEZA

2026

LUIS EDUARDO VIEIRA ALCÂNTARA FILHO

**ANÁLISE DA SOLIDIFICAÇÃO E TRANSFORMAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO
ATRAVÉS DE SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS E TERMOGRAVIMETRIA EM
LIGAS DE NÍQUEL PRODUZIDAS *IN SITU* POR MANUFATURA ADITIVA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva.

Aprovado em: 16/01/2026.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Emerson Mendonça Mina
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Eng° MSc. Lucas Alves de Moraes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

A minha Mãe, Erica.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e por iluminar meus passos até aqui.

À minha família pelos ensinamentos que me fizeram ser quem sou hoje. Em especial à minha mãe, Erica, a que eu devo minha eterna gratidão que sempre fez de tudo por mim e nunca deixou de acreditar e me apoiar.

À minha irmã, Alice, que sempre foi minha inspiração de dedicação e foco nos estudos.

À minha namorada, Shara, pelo carinho, apoio e incentivo constante ao longo dessa caminhada.

Ao meu orientador, Prof. Cleiton, pela orientação, dedicação, ensinamentos e confiança no meu trabalho.

Ao laboratório de Materiais Avançados na pessoa do Samuel Medeiros pelo apoio e contribuição nas análises de termogravimetria.

Meus amigos de escola Miguel Dias, Lucas Farias, Carlos Mahane, Yasmin Vasconcelos, Marília Matos, Juan Carvalho e Icaro Costa, que sempre se fizeram presentes na minha vida.

Aos amigos de graduação, Francisco Edmar, Álvaro Soares, João Pedro, Adryel Vitor, Gabriel Pinheiro, Lívia Pessoa e Nívea Maria. Agradeço por todos os momentos no PET, as horas de estudo pré-prova, os almoços no RU, as merendas na química, aos treinos na academia, as conversas sinceras e as vivas memórias construídas dentro e fora da universidade.

À toda equipe do LPTS – Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem da UFC, em especial aos amigos que fiz Beatriz Silva, Lucas Mores, Guilherme Deodato, Pedro Guilherme, Felipe Cordeiro, Jenifer Sofia, Marlon Rocha pelo companheirismo, aprendizado mútuo, conversas no almoço e momentos fora da universidade.

À toda equipe do projeto Reparo em especial aos professores Willys e Doroteu, e a engenheira Karine pelos ensinamentos diários.

À Universidade Federal do Ceará por me proporcionar ensinamentos e aprendizados para minha formação como engenheiro e como pessoa.

Nós devemos lembrar as coisas na ordem em que a entropia aumenta. Isso torna a segunda lei da termodinâmica quase trivial.

Stephen Hawking

RESUMO

O design de ligas é, atualmente, uma ferramenta estratégica na engenharia de materiais, permitindo o desenvolvimento de ligas com propriedades otimizadas para aplicações em soldagem e manufatura aditiva. Nesse cenário, as ligas à base de níquel destacam-se pela excepcional combinação de propriedades mecânicas, estabilidade térmica e resistência à corrosão. Como alternativa para o processamento desses materiais, tem sido proposta a técnica de soldagem MIG/MAG com duplo arame (MIG/MAG-DA). Este processo permite a fusão simultânea de diferentes metais de adição, viabilizando a síntese de ligas *in situ*. Além disso, a flexibilidade do processo permite o ajuste preciso da composição química resultante por meio do controle das taxas de fusão. Neste trabalho, as ligas AWS ERNiCrMo-3 (INCONEL 625) e AWS ERNiCrMo-4 (HASTELLOY C276) foram fundidas conjuntamente para a produção das ligas *in situ*, com as composições resultante da participação de cada liga comercial: liga A (50%625/ 50%C276), liga B (35%625/ 35%C276) e liga C (65%625/ 35%C276). Para análise da solidificação, foram realizadas simulações de Scheil-Gulliver utilizando o software Thermo-Calc® e JMatPro®. Adicionalmente, quatro condições foram simuladas para avaliar a estabilidade das fases formadas: (a) com fase σ e com inclusão de carbono; (b) sem fase σ e com inclusão de carbono; (c) com fase σ e sem inclusão de carbono; e (d) sem fase σ e sem inclusão de carbono. As simulações das ligas *in situ* indicaram a formação de fases como σ , μ , δ , P, M_6C , MC e Laves, além da matriz Ni-CFC (γ -Ni). Complementando a análise da solidificação, foram investigadas as transformações no estado sólido ocorridas tanto durante o resfriamento quanto em tratamentos térmicos de envelhecimento. Para isso, realizaram-se simulações de diagramas TTT e TRC no programa JMatPro® para as ligas *in situ* A, B e C, as quais indicaram a formação de fases, como P, μ , σ , γ'' e δ , além dos carbonetos M_6C e $M_{23}C_6$. De forma a validar as simulações termodinâmicas, realizaram-se ensaios de DSC, nos quais foram identificados dois picos durante a solidificação e nenhum evento térmico durante o resfriamento abaixo da $T_{solidus}$.

Palavras-chave: Manufatura aditiva; Ligas de níquel; CALPHAD; Solidificação; Transformações no estado sólido; DSC.

ABSTRACT

Alloy design is currently a strategic tool in materials engineering, enabling the development of alloys with optimized properties for welding and additive manufacturing applications. In this context, nickel-based alloys stand out due to their exceptional combination of mechanical properties, thermal stability, and corrosion resistance. As an alternative for processing these materials, double-wire GMAW (Tandem) technique has been proposed. This process allows for the simultaneous melting of different filler metals, facilitating in-situ alloy synthesis. Furthermore, the flexibility of the process enables precise adjustment of the resulting chemical composition by controlling the melting rates. In this work, AWS ERNiCrMo-3 (INCONEL 625) and AWS ERNiCrMo-4 (HASTELLOY C276) filler metals were co-melted to produce *in situ* alloys, with the resulting compositions based on the share of each commercial alloy: alloy A (50% 625 / 50% C276), alloy B (35% 625 / 65% C276), and alloy C (65% 625 / 35% C276). To analyze the solidification behavior, Scheil-Gulliver simulations were performed using Thermo-Calc® and JMatPro® software. Additionally, four conditions were simulated to evaluate the stability of the formed phases: (a) with σ -phase and with carbon inclusion; (b) without σ -phase and with carbon inclusion; (c) with σ -phase and without carbon inclusion; and (d) without σ -phase and without carbon inclusion. The simulations of the in-situ alloys indicated the formation of phases such as σ , μ , δ , P, M_6C , MC, and Laves, in addition to the FCC-Ni (γ -Ni) matrix. Complementing the solidification analysis, solid-state transformations occurring during both cooling and aging heat treatments were investigated. For this purpose, TTT and CCT diagrams were simulated using JMatPro® for in-situ alloys A, B, and C, which indicated the formation of phases such as P, μ , σ , γ'' , and δ , as well as M_6C and $M_{23}C_6$ carbides. To validate the thermodynamic simulations, DSC scans were conducted, in which two peaks were identified during solidification, and no thermal events were observed during cooling below the $T_{solidus}$.

Keywords: Additive manufacturing; Nickel alloys; CALPHAD; Solidification; solid-state transformations; DSC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Fluxograma da estrutura do trabalho.....	21
Figura 2 — Classificação das ligas de níquel.....	24
Figura 3 — Interação dos átomos do soluto em com a discordância: (a) átomo substitucional menor e (b) átomo substitucional maior.....	26
Figura 4 — Ilustração do mecanismo de Orowan	28
Figura 5 — Ilustração da deformação da rede cristalina devido o parâmetro de do precipitado: a) parâmetros de rede iguais, sem deformação elástica, b) precipitado com coerência, porém com parâmetro de inferior ao da matriz, c) precipitado com coerência, porém parâmetro de rede superior ao da matriz.....	29
Figura 6 — Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para as fases líquida e sólida, ilustrando a força motriz para a solidificação decorrente do super-resfriamento	33
Figura 7 — Representação esquemática do fenômeno de super-resfriamento constitucional à frente da interface sólido-líquido.....	35
Figura 8 — Relação entre gradiente térmico e taxa de crescimento da interface S/L	36
Figura 9 — Processo de solidificação em forma de dendritas	36
Figura 10 — Ilustração dos tratamentos de solubilização e envelhecimento	40
Figura 11 — Disposição da tocha de soldagem. (a) Transversal ou lado-a-lado e (b) longitudinal ou “Tandem”	43
Figura 12 — Soldagem de uma liga <i>in situ</i> mostrando o arame mestre e o arame seguidor	44
Figura 13 — Deposição das camadas pelo processo MIG/MAG-DA	45
Figura 14 — Esquemático da solidificação segundo as condições de Scheil	48
Figura 15 — Representação do processo de soldagem MIG/MAG com duplo arame.	52
Figura 16 — Estrutura da solidificação com temperaturas características e suas frações de sólidos	58
Figura 17 — Curvas de Scheil-Gulliver obtidas no programa Thermo-Calc® para o arame AWS ER NiCrMo-3 (625): (a) considerando a formação de fase sigma (b) desconsiderando a formação de fase sigma.....	61

Figura 18 — Gráfico da microsegregação para o arame AWS ER NiCrMo-3 (625) no Thermo-Calc®.....	62
Figura 19 — Curvas de Scheil Gulliver obtidas no programa Thermo-Calc® para o arame AWS ER NiCrMo-4 (C276): (a) considerando a formação de fase sigma (b) desconsiderando a formação de fase sigma.....	63
Figura 20 — Gráfico da microsegregação para o arame AWS ER NiCrMo-4 (C276) no Thermo-Calc®.....	64
Figura 21 — Curvas de Scheil Gulliver obtidas no programa Thermo-Calc® para a liga A (50%C276/ 50%625): (a) considerando a formação de fase sigma (b) desconsiderando a formação de fase sigma (c) considerando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono (d) desconsiderando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono	65
Figura 22 — Curvas de Scheil Gulliver obtidas no programa Thermo-Calc® para a liga B (65%C276/ 35%625): (a) considerando a formação de fase sigma (b) desconsiderando a formação de fase sigma (C) considerando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono (d) desconsiderando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono	68
Figura 23 — Curvas de Scheil Gulliver obtidas no programa Thermo-Calc® para a liga C (35%C276/ 65%625): (a) considerando a formação de fase sigma (c) considerando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono (d) desconsiderando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono	70
Figura 24 — Curvas de Scheil Gulliver obtidas no programa JMatPro® para o arame AWS ER NiCrMo-3 (625): (a) considerando a formação de fase sigma (b) desconsiderando a formação de fase sigma (c) considerando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono (d) desconsiderando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono.	72
Figura 25 — Gráfico da microsegregação para o arame AWS ER NiCrMo-3 (625) no JMatPro®	74
Figura 26 — Curvas de Scheil Gulliver obtidas no programa JMatPro® para o arame AWS ER NiCrMo-4 (C276): (a) considerando a formação de fase sigma (b) desconsiderando a formação de fase sigma (c) considerando a formação de fase	

sigma e desconsiderando a presença do carbono (d) desconsiderando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono 74

Figura 27 — Gráfico da microssegregação para o arame AWS ER NiCrMo-4 (C276) no JMatPro®	76
Figura 28 — Curvas de Scheil-Gulliver obtidas no programa JMatPro® para a liga A (50%C276/ 50%625): (a) considerando a formação de fase sigma; (b) desconsiderando a formação de fase sigma; (c) considerando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono (d) desconsiderando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono.	77
Figura 29 — Curvas de Scheil-Gulliver obtidas no programa JMatPro® para a liga B (65%C276/35%625): (a) considerando a formação de fase sigma; (b) desconsiderando a formação de fase sigma (C) considerando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono; (d) desconsiderando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono.	79
Figura 30 — Curvas de Scheil-Gulliver obtidas no programa JMatPro® para a liga C (35%C276/65%625): (a) considerando a formação de fase sigma (b) desconsiderando a formação de fase sigma; (c) considerando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono; (d) desconsiderando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono.	82
Figura 31 — Curva de DSC da liga <i>in situ</i> A	86
Figura 32 — Curva de fração de sólido (fs) da amostra de DSC da liga <i>in situ</i> A	87
Figura 33 — Curva de DSC da liga <i>in situ</i> B	87
Figura 34 — Curva de fração de sólido (fs) da amostra de DSC da liga <i>in situ</i> B	88
Figura 35 — Curva de DSC da liga <i>in situ</i> C	89
Figura 36 — Curva de fração de sólido (fs) da amostra de DSC da liga <i>in situ</i> C	89
Figura 37 — Diagrama de TTT da liga <i>in situ</i> A: a) tempo em horas; b) tempo em segundos.....	102
Figura 38 — Diagrama de TTT da liga <i>in situ</i> B: a) tempo em horas; b) tempo em segundos.....	103
Figura 39 — Diagrama de TTT da liga <i>in situ</i> C: a) tempo em horas; b) tempo em segundos.....	104
Figura 40 — Curva TRC para liga <i>in situ</i> A.....	105
Figura 41 — Curva TRC para liga <i>in situ</i> B	106

Figura 42 — Curva TRC para liga <i>in situ</i> C	107
Figura 43 — Curva de DSC da liga <i>in situ</i> A	107
Figura 44 — Curva de DSC da liga <i>in situ</i> B	108
Figura 45 — Curva de DSC da liga <i>in situ</i> C	108

LISTA DE TABELA

Tabela 1 — Principais fases formadas nas ligas de níquel	31
Tabela 2 — Composição química dos metais de adição e das ligas <i>in situ</i>	54
Tabela 3 — Condições das simulações termodinâmicas	55
Tabela 4 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR do para o arame AWS ER NiCrMo-3 (625) no Thermo-Calc®	61
Tabela 5 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR para o arame AWS ER NiCrMo-4 (C276) no Thermo-Calc®	63
Tabela 6 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR da liga <i>in situ</i> A no Thermo-Calc®	66
Tabela 7 — Composição química média das fases da liga <i>in situ</i> A.....	66
Tabela 8 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR da liga <i>in situ</i> B Thermo-Calc®	68
Tabela 9 — Composição química média das fases da liga <i>in situ</i> B.....	69
Tabela 10 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR da liga <i>in situ</i> C no Thermo-Calc®	71
Tabela 11 — Composição química média das fases da liga <i>in situ</i> C no Thermo-Calc®	71
Tabela 12 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR para o arame AWS ER NiCrMo-3 (625) no JMatPro®	73
Tabela 13 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR para o arame AWS ER NiCrMo-4 (C276) no JMatPro®	75
Tabela 14 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR da liga <i>in situ</i> A no JMatPro®	77
Tabela 15 — Composição química média das fases da liga <i>in situ</i> A no JMatPro® ..	78
Tabela 16 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR para liga <i>in situ</i> B no JMatPro®	80
Tabela 17 — Composição química média das fases da liga <i>in situ</i> B no JMatPro® ..	81
Tabela 18 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR para liga <i>in situ</i> C no JMatPro®	83
Tabela 19 — Composição química média das fases da liga <i>in situ</i> C no JMatPro® ..	84
Tabela 20 — Valores de BTR para os metais de adição e ligas <i>in situ</i>	85
Tabela 21 — Composição química dos metais de adição e das ligas <i>in situ</i>	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AWS	<i>American Welding Society</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BTR	Faixa de temperatura frágil (<i>Brittle Temperature Range</i>)
CALPHAD	Cálculos de diagramas de fase (<i>Calculations of Phase Diagram</i>)
DA	Duplo Arame
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
F _s	Fração de sólido
GCP	Geometricamente compactada (<i>Geometrically Close-Packed</i>)
MA	Manufatura Aditiva
MIG/MAG	Metal Inert Gas/ Metal Active Gas
TCP	<i>Topologicamente compactas (Topologically Close-Packed)</i>
TDZ	Temperatura de Ductilidade Zero
TRZ	Temperatura de Resistência Zero
TTT	Tempo, Temperatura e Transformação
TRC	Transformação em Resfriamento Contínuo
ΔG	Energia livre de Gibbs
ΔT_{sol}	Faixa de solidificação
%p	Porcentagem em peso
%at	Porcentagem atômica
®	Marca registrada

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	18
1.1.	Estrutura do trabalho	20
2.	OBJETIVOS	22
2.1.	Objetivo geral	22
2.2.	Objetivo específico	22
3.	Revisão bibliográfica	23
3.1.	Ligas de Níquel	23
3.1.1.	Endurecimento por solução sólida	24
3.1.2.	Endurecimento por precipitação de fases coerentes	26
3.1.3.	Influência dos elementos de liga e fases formadas	29
3.1.4.	Liga à base de níquel AWS ER NiCrMo-3 (625)	31
3.1.5.	Liga à base de níquel AWS ER NiCrMo-4 (C276)	32
3.1.6.	Processo de solidificação e microsegregação	32
3.1.7.	Tratamentos térmicos e transformações no estado sólido	39
3.2.	Processo de soldagem MIG/MAG-DA	41
3.3.	Manufatura Aditiva de ligas <i>in situ</i>	44
3.4.	Método CALPHAD	46
4.	ANÁLISE DA SOLIDIFICAÇÃO ATRAVÉS DE SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS E TERMOGRAVIMETRIA EM LIGAS DE NÍQUEL PRODUZIDAS <i>IN SITU</i> POR MANUFATURA ADITIVA	50
4.1.	Resumo	50
4.2.	Introdução	51
4.3.	Materiais e métodos	53
4.3.1.	Materiais	53
4.3.2.	Métodos	54
4.3.2.1.	Simulação termodinâmica	54

4.3.2.2.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	58
4.4.	Resultados	59
4.4.1.	Simulações das ligas no ThermoCalc®.....	59
4.4.1.1.	Metal de adição: AWS ER NiCrMo-3 (625)	59
4.4.1.2.	Metal de adição: AWS ER NiCrMo-4 (C276).....	62
4.4.1.3.	Liga A (50% C276/50% 625).....	64
4.4.1.4.	Liga B (65% C276/35% 625)	67
4.4.1.5.	Liga C (35%C276/65%625)	69
4.4.2.	Simulações das ligas no JMatPro®	71
4.4.2.1.	AWS ER NiCrMo-3 (625)	71
4.4.2.2.	AWS ER NiCrMo-4 (C276)	74
4.4.2.1.	Liga A (50%C276/50%625).....	76
4.4.2.2.	Liga B (65%C276/35%625)	78
4.4.2.3.	Liga C (35%C276/ 65%625)	81
4.4.3.	Síntese dos resultados de BTR.....	84
4.4.4.	Análise de DSC	85
4.4.4.1.	Liga A.....	86
4.4.4.2.	Liga B (65% C276/35% 625)	87
4.4.4.3.	Liga C (35% C276/65% 625)	88
4.5.	Discussão.....	90
4.6.	Conclusão	96
5.	ANÁLISE DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE NO ESTÁDO SÓLIDO POR MEIO DE SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS E TERMOGRAVIMETRIA EM LIGAS DE NÍQUEL PRODUZIDAS <i>IN SITU</i> POR MANUFATURA ADITIVA.....	98
5.1.	Resumo.....	98
5.2.	Introdução	99
5.3.	Materiais e métodos	100

5.3.1. Materiais	100
5.3.2. Métodos	100
5.3.2.1. Simulações termodinâmicas	100
5.3.2.2. DSC	101
5.4. Resultados	101
5.4.1. Simulações de diagramas TTT	101
5.4.1.1. Liga A (50%C276/50%625).....	101
5.4.1.2. Liga B (65%C276/35%C276).....	102
5.4.1.3. Liga C (35%C276/65%625)	103
5.4.2. Simulações de diagramas TRC	104
5.4.2.1. Liga A (50%C276/50%625).....	104
5.4.2.2. Liga B (65%C276/35%C625).....	105
5.4.2.3. Liga C (35%C276/65%625)	106
5.4.3. DSC	107
5.5. Discussão.....	108
5.6. Conclusão	112
6. CONCLUSÃO GERAL	113
7. REFERENCIAS	115

1. INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo e gás enfrenta diversos desafios tecnológicos na exploração do pré-sal, especialmente no que diz respeito ao aumento da durabilidade dos materiais utilizados nas tubulações que são aplicadas nas instalações off-shore. Um dos principais obstáculos é o desenvolvimento de materiais que suportem ambientes altamente corrosivos com uma alta resistência mecânica e cuja fabricação seja economicamente viável (BARRETO, 2018). Nesse contexto, as ligas de níquel ganham destaque por possuírem tais características. Elas são especialmente usadas em ambientes que necessitam de alta resistência mecânica e à corrosão, como nas indústrias nuclear, aeroespacial, óleo e gás, química, e petroquímica (BARBOSA, 2016)

Um dos avanços tecnológicos avaliados para enfrentar esses desafios está na elaboração novas de ligas, que foi impulsionada significativamente nos últimos anos com o desenvolvimento de novas categorias de ligas avançadas, tais como as Ligas de Elementos Multiprincipais (MPEA, do inglês Multi-Principal Element Alloys), a partir das quais derivam outras classes como as ligas de média (MEA, do inglês Medium Entropy Alloys) e alta entropia (HEA, do inglês High Entropy Alloys (COURY; ZEPON; BOLFARINI, 2021). Tal demanda tem igualmente motivado o desenvolvimento de novas ligas à base de níquel com composição química otimizada em função da aplicação.

A elaboração de ligas, em termos da escolha dos elementos de liga presentes e de seus teores, deve levar em consideração, por exemplo, a contribuição de cada elemento presente para o endurecimento por solução sólida, para a formação de precipitados coerentes e incoerentes com a matriz, bem como para a formação de filmes passivos protetores contra a corrosão e oxidação. Além disso, deve se levar em consideração a formação de fases Geometricamente Compactas (do inglês Geometrically Close-Packed) e Topologicamente Compactas (do inglês Topologically Close-Packed) e estabilização de carbonetos (JENA; CHATURVEDI, 1984)

Em outros casos, como os apontados por (REED, 2006), o uso de ferramentas computacionais, como redes neurais, aprendizado de máquina otimizado e otimização multiobjetivo, expandiu o potencial para o projeto de ligas com características multicomponentes ou de múltiplas propriedades, possibilitando

um progresso ainda maior nesse âmbito (DENG *et al.*, 2022; MARKANDAY *et al.*, 2022)

Apesar dos notórios avanços, é sabido que aspectos relacionados ao processamento da liga também devem ser considerados. Ligas/superligas à base de Ni, além das aplicações convencionais, têm ganho notável no emprego em aplicações mais específicas, como a soldagem de união ou revestimentos de equipamentos e componentes (MINÁ *et al.*, 2016, 2024) também na fabricação de componentes direto por Manufatura Aditiva (MA) (ATTALLAH *et al.*, 2016; TANG *et al.*, 2021) Considerando aplicações envolvendo a fusão localizada, como soldagem e manufatura aditiva, há ainda uma carência no mercado por consumíveis de ligas comerciais, com composições otimizadas para aplicações específicas, as quais necessitam de uma boa combinação entre propriedades mecânicas adequadas, boa resistência à corrosão, estabilidade térmica, boa soldabilidade e relação custo-benefício.

Recentemente, MOTTA *et al.*, 2020 propuseram o desenvolvimento de ligas por fusão *in situ*, possibilitando a otimização de ligas a partir da fusão conjunta de ligas comerciais, aumentando assim o leque de opções para o setor industrial, além da indústria de petróleo e gás. No contexto da produção de ligas *in situ*, o processo MIG/MAG duplo arame emerge como uma excelente opção, permitindo a fusão de dois arames de composição distintas. SANTIAGO, 2019 destaca ser possível alterar a composição química da liga *in situ* por meio da mudança nas proporções das taxas de fusão dos respectivos metais de adição, variando parâmetros de soldagem, tais como corrente de pico, corrente de base, tempo de pico e velocidade de alimentação do arame.

Geralmente, o estudo dos parâmetros de soldagem adequados a obtenção de uma determinada liga *in situ* considera a composição química e as condições de solidificação impostas à poça de fusão. A partir daí, entende-se que análises por meio de simulações termodinâmicas podem fornecer resultados bastante úteis, uma vez que a solidificação de uma liga metálica impacta diretamente suas propriedades.

Nesse sentido, as simulações termodinâmicas utilizando o método CALPHAD (*Calculation of Phase Diagrams*) têm sido uma etapa essencial na avaliação do comportamento de ligas produzidas *in situ*, tanto no estudo da solidificação quanto de transformações difusionais no estado sólido. Esse método permite, por exemplo, prever a curva de solidificação das ligas em resfriamento fora

do equilíbrio termodinâmico, por meio da aplicação do modelo de Scheil-Gulliver, que fornece dados preditos sobre as fases formadas na solidificação e suas respectivas quantidades, temperaturas de formação e composições químicas (ANDERSSON *et al.*, 2002).

Tendo em vista que o conhecimento quanto a metalurgia de ligas produzidas *in situ* passa pelo entendimento das transformações de fase durante a solidificação e no estado sólido, o que determina a microestrutura resultante. Logo, o presente trabalho tem como objetivo estudar a rota de solidificação de ligas produzidas *in situ* pelo processo de soldagem MIG/MAG duplo arame (MIG/MAG-DA) e as possíveis transformações de fase no estado sólido, por meio de simulações termodinâmicas realizadas nos programas Thermo-Calc® e JMatPro®. Além disso, amostras das ligas *in situ* foram submetidas à análise de Calorimetria de Exploratória Diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), visando comparar os resultados obtidos empiricamente aos das simulações termodinâmicas.

1.1. Estrutura do trabalho

Como forma de melhorar a compreensão da metodologia de organização da escrita desse TCC, este tópico foi criado. Este TCC é composto por seis capítulos e dividido em dois artigos científicos que apresentam resultados independentes, mas ao fim vão responder aos objetivos previstos no trabalho.

Capítulo 1 – Compreende a seção de introdução, que contém a visão geral do tema sobre o contexto científico, a problemática e a relevância deste TCC.

Capítulo 2 – Apresenta o objetivo geral do TCC e os objetivos específicos.

Capítulo 3 – Consiste em uma revisão bibliográfica, que destaca os conceitos necessários para a compreensão desta tese. Este capítulo apresenta uma visão geral das ligas de níquel e seus métodos de endurecimento, um maior aprofundamento nos metais de adição utilizados, no comportamento de solidificação e de transformações no estado sólido. Além disso, são discutidos sobre o funcionamento do MIG/MAG-DA e também como o método CALPHAD pode ser uma ferramenta poderosa no estudo de materiais.

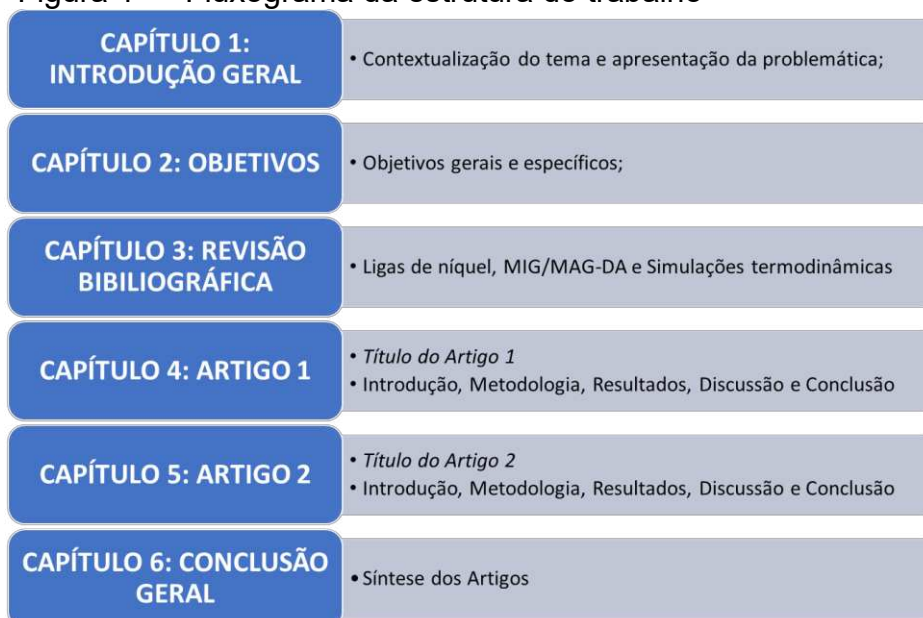
Capítulo 4 – Concentra-se nos resultados da solidificação e da microsegregação, apresentando simulações termodinâmicas e diagramas de Scheil-

Gulliver tanto para os metais de adição quanto para as ligas *in situ*, além dos resultados da análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das ligas *in situ*.

Capítulo 5 – Constitui o segundo artigo, expandindo a análise para o estado sólido e para a cinética das transformações. Ele inclui resultados de simulações termodinâmicas de diagramas de fases, simulações dos diagramas TTT (Transformação - Tempo - Temperatura) e TRC (Transformação - Tempo - Resfriamento) para as ligas *in situ*, e a continuação dos resultados de DSC focando nas transformações que ocorrem no estado sólido.

Capítulo 6 – Apresenta, de forma resumida, as conclusões obtidas a partir dos dois artigos.

Figura 1 — Fluxograma da estrutura do trabalho



2.OBJETIVOS

2.1.Objetivo geral

Investigar a rota de solidificação e as transformações de fases de ligas à base de níquel produzidas *in situ* por manufatura aditiva pelo processo MIG/MAG com dupla alimentação de arame, por meio de simulações termodinâmicas baseados no método CALPHAD utilizando os programas Thermo-Calc® e JmatPro®, e verificação experimental através das análises de DSC.

2.2.Objetivo específico

- a) Avaliar o impacto da variação da composição química das ligas *in situ* sobre a rota de solidificação e a partição de elementos, utilizando o método de Scheil-Gulliver como ferramenta de simulação termodinâmica.
- b) Verificar a estabilidade termodinâmica das ligas *in situ* em função da formação de fases secundárias quando expostas a altas temperaturas por longos períodos.
- c) Verificar o efeito das condições de resfriamento na cinética de precipitação das fases nas ligas *in situ*.
- d) Validar as análises de simulação das ligas *in situ* por meio de testes experimentais, utilizando o método de DSC.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

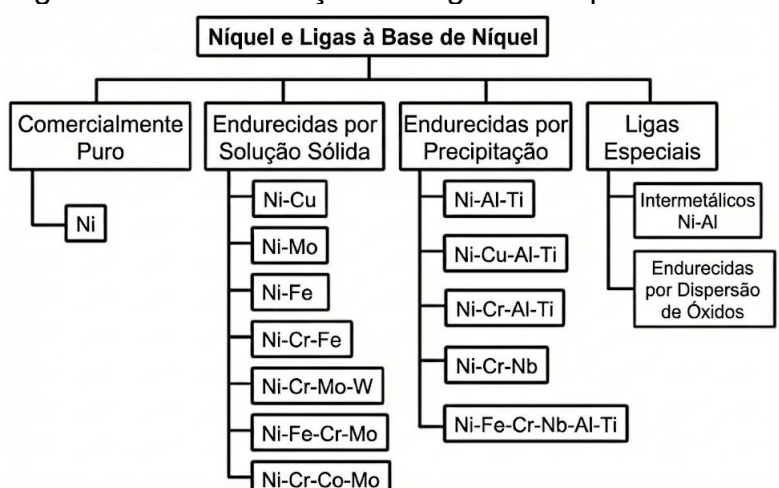
3.1. Ligas de Níquel

No início do século XX, a engenharia mecânica associada à fabricação de propulsores dos aviões já apresentava conhecimento para sua aplicação, entretanto, o mesmo avanço não ocorreu com a metalurgia. Somente na década de 30, nos Estados Unidos, foram desenvolvidos materiais com alta resistência à corrosão e que com o aumento da temperatura, seu limite de escoamento era mantido. Características fundamentais que viabilizaram a fabricação dos propulsores das aeronaves, que estava limitada pela escassez de materiais adequados. Esses materiais, foram denominadas superligas de níquel. Atualmente, encontram-se diversas aplicações para esses materiais, como indústrias aeroespaciais, reatores nucleares e indústria do petróleo e gás (BARBOSA, 2016).

As ligas de níquel têm uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) até o seu ponto de fusão, ou seja, não passando por transformações de fase alotrópicas. Essa matriz gama (γ), confere-se excelentes propriedades mecânica em altas temperaturas podendo operar até com 85% da temperatura de fusão da liga, podendo também trabalhar em temperaturas criogênicas (ASM, 1993a).

As ligas de níquel são classificadas em quatro famílias, como mostrado na Figura 2: níquel comercialmente puro, ligas endurecidas por solução sólida, ligas endurecidas por precipitação de fases e ligas especiais (DUPONT *et al.*, 2009).

Figura 2 — Classificação das ligas de níquel



Fonte: (DUPONT *et al.*, 2009), adaptado.

As ligas de níquel comercialmente puras, tendo mais de 99% de níquel em peso, têm baixa resistência mecânica e boa resistência à corrosão em ambientes cáusticos. Tendo 200 e 201 como as principais ligas dessa família (DUPONT *et al.*, 2009).

As ligas de níquel endurecidas por solução sólida caracterizam-se por oferecerem elevada resistência mecânica, juntamente com excelente resistência à corrosão e oxidação. Devido a adição de elementos como Fe, Cr, Mo, W e Co que melhoram tais propriedades, assim as tornam adequadas para aplicações em diversas indústrias. As principais ligas dessa classe são: Inconel, Hasteloy e incoloy (BARBOSA, 2016).

Em comparação com as demais classes, as ligas de níquel endurecidas por precipitação de fases apresentam a maior resistência mecânica. Esse endurecimento é proporcionado pela adição de elementos como Ti e Al, que, após tratamentos térmicos de envelhecimento, formam fases secundárias. As principais fases de endurecimento são a gama linha (γ'), de estrutura $Ni_3(Al,Ti)$ e a gama duas linhas (γ''), de estrutura, Ni_3Nb . A liga Inconel 718, o exemplo mais notório desta classe.

3.1.1. Endurecimento por solução sólida

Endurecimento por solução sólida consiste em o soluto ser incorporado à rede cristalina da matriz (solvente) através de dois mecanismos principais. O primeiro

mecanismo é a solução sólida intersticial, onde os átomos do soluto se aloca nos pequenos espaços vazios (interstícios) da estrutura cristalina da matriz. Este mecanismo é tipicamente observado quando os átomos do soluto são significativamente menores do que os átomos da matriz (ex: Carbono, Nitrogênio ou Hidrogênio) (SILVA; MEI, 2021). Apesar da estrutura CFC do níquel ser relativamente compacta, a mesma tem uma alta capacidade de ter solutos intersticiais, já que os seus vazios têm tamanhos consideráveis, resultando em uma alta solubilidade de elementos de liga intersticiais. (CALLISTER; RETHWISCH, 2016)

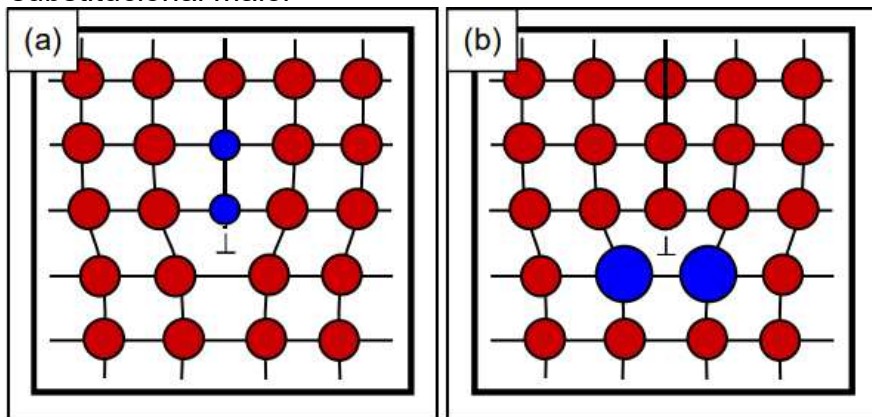
O segundo é a solução sólida substitucional, onde os átomos do soluto substituem uma fração dos átomos da matriz nos seus sítios cristalinos regulares. As quatro regras Hume-Rothery, discutem quais são as características que um elemento químico deve ter para ser solúvel substitucionalmente, que são raio atômico semelhante, eletronegatividade, número de valência e ter como base a mesma estrutura cristalina (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). Elementos como cobalto, ferro, cromo, molibdênio, tungstênio e vanádio, são endurecedores das ligas de níquel por solução sólida substitucional. A diferença de raio atômico varia de 1 a 13% do raio do níquel (ASM, 1992). A quantidade de elemento que o solvente consegue absorver muda para cada elemento seguindo as quatro regras de Hume-Rothery. O limite de solubilidade representa justamente essa concentração máxima de um soluto que pode ser dissolvida no solvente para formar uma solução sólida, ao ultrapassar esse limite resulta na formação de uma nova fase sólida (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Para explicar o mecanismo de endurecimento (FLEISCHER, 1963) propôs a teoria dos obstáculos, que atribui o endurecimento por solução sólida às interações elásticas entre os átomos de soluto e as discordâncias. Segundo o autor, o aumento de resistência mecânica por solução sólida é governada por dois efeitos: diferença de raio atômico e do módulo de cisalhamento entre os átomos de soluto e da matriz. A combinação desses efeitos gera uma barreira energética que deve ser superada para permitir o movimento das discordâncias (HULL. D; BACON.D.J, 2011).

A introdução de átomos com raios distintos produz distorções elásticas pontuais na rede cristalina que aliviam a energia livre do sistema e atuam como obstáculos efetivos à movimentação das discordâncias, elevando, conseqüentemente, a resistência do material (SILVA, 2010; AGUIAR, 2010). A Figura 3 ilustra o princípio dessa interação elástica entre discordâncias e átomos de soluto

substitucionais, visando a minimização da energia do sistema. A Figura 3a mostra átomos de soluto menores alojam-se preferencialmente no campo de compressão da discordância, enquanto átomos maiores ocupam o campo de tração Figura 3b. Permitindo ao átomo atenuar a tensão local e, conseqüentemente, minimizar a energia de deformação total da rede (AGUIAR, 2010; REED-HILL, 1973).

Figura 3 — Interação dos átomos do soluto em com a discordância: (a) átomo substitucional menor e (b) átomo substitucional maior



Fonte: (SILVA, 2010)

Conseqüentemente, tais distorções na rede cristalina atuam como obstáculos efetivos ao deslizamento das discordâncias, elevando a energia necessária para a deformação plástica (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). Essa relação pode ser interpretada pela definição de trabalho, a resistência imposta pelas distorções exige uma força externa (F) superior para que a discordância percorra a mesma distância (d), caso não estivesse endurecida, aumentando diretamente o trabalho (W) realizado no processo (HULL. D; BACON. D.J, 2011).

$$W = F \cdot d \quad \text{Equação 1}$$

A Equação 1 representa o princípio físico básico que fundamenta equações mais elaboradas apresentadas na literatura. Nos trabalhos de FLEISCHER, (1963) e HULL. D; BACON.D.J, (2011) esse conceito é aprimorado para relacionar a energia de deformação à tensão crítica necessária para o movimento das discordâncias, grandeza esta que é proporcional à força de interação entre o soluto e a discordância.

3.1.2. Endurecimento por precipitação de fases coerentes

Um outro mecanismo de aumento da resistência mecânica das ligas de níquel é a precipitação de fases correntes com a matriz, na qual consiste em fazer um tratamento térmico de solubilização e envelhecimento. Por serem coerentes com a matriz, essas fases induzem distorções no reticulado cristalino, gerando campos de tensões elásticas que dificultam o movimento de discordâncias, conseqüentemente aumentando a resistência mecânica. Nas ligas de níquel essas fases coerentes são as fases GCP γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$) e γ'' (Ni_3Nb) (DUPONT *et al.*, 2009).

A resistência mecânica é fortemente influenciada pelas características dessas partículas, como: quantidade, distribuição na matriz, tamanho, e morfologia, (BARBOSA, 2016).

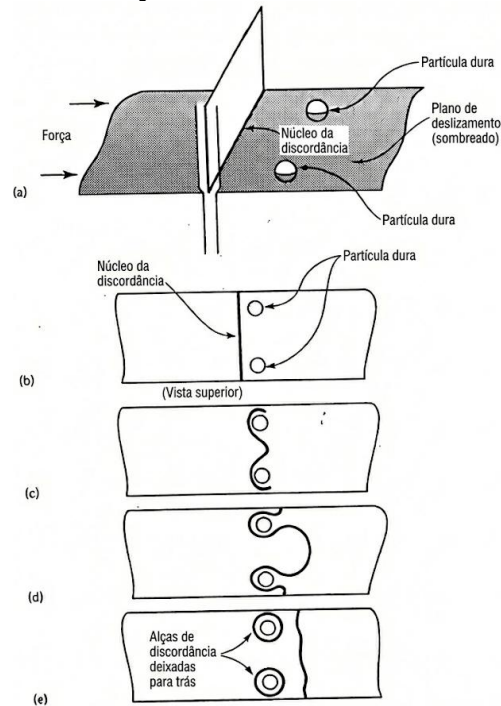
O endurecimento ocorre através da introdução de partículas finas e homogeneamente distribuídas na matriz metálica, as quais atuam como barreiras eficazes ao movimento das discordâncias (SANDSTRÖM, 2024).

Contudo, em altas temperaturas a difusão atômica é acelerada, superando a estabilidade da interface e causando o coalescimento do precipitado (BARBOSA, 2016). A estabilidade dessa microestrutura é favorecida pela baixa energia da interface (matriz/precipitado), que retarda a taxa de crescimento das partículas (DUPONT *et al.*, 2009; SANDSTRÖM, 2024).

Esse evento de crescimento das partículas acontece devido ao fenômeno de Ostwald Ripening, o qual o crescimento de partículas maiores ocorre às custas do consumo de precipitados menores, assim diminuindo a quantidade desses precipitados e aumentando a distância interparticular, visto que têm menos precipitados para uma mesma área (SANDSTRÖM, 2024).

O mecanismo de Orowan, representado na Figura 4, explica a interação discordância-precipitado em cenários de elevado espaçamento interparticular. Sob essas condições, as discordâncias não cortam as partículas, mas se curvam e as contornam. Essa facilidade de movimento das discordâncias, favorecida pelo aumento da distância entre os obstáculos, resulta diretamente na redução da resistência mecânica da liga (REED, 2006; REED-HILL, 1973; SANDSTRÖM, 2024).

Figura 4 — Ilustração do mecanismo de Orowan



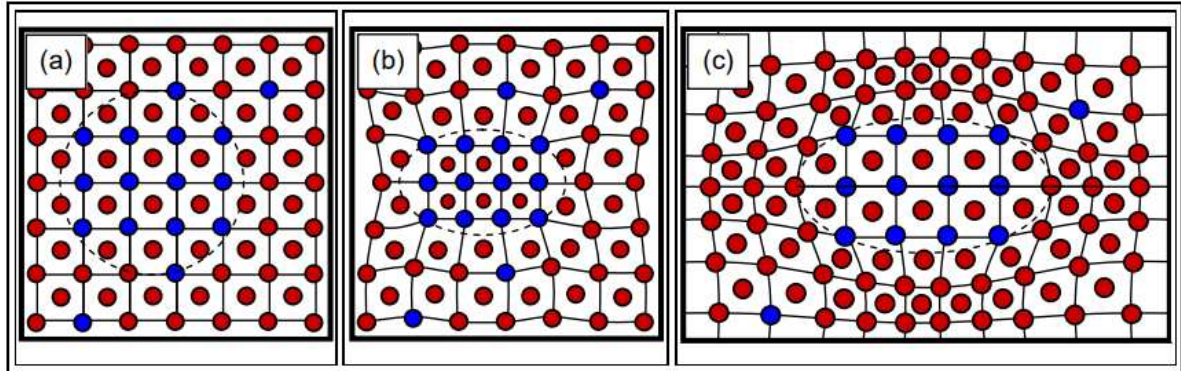
Fonte: (BROOKS, 1984), adaptado

A morfologia dos precipitados é governada pelo balanço entre dois fatores termodinâmicos: (1) a energia interfacial entre a matriz e o precipitado, e (2) a energia de deformação elástica gerada pelos desalinhamentos na rede cristalina, devido a diferença entre os parâmetros de rede (BROOKS, 1984; BARBOSA, 2016; DUPONT *et al.*, 2009; REED, 2006; REED-HILL, 1973; SANDSTRÖM, 2024)

Para otimizar a resistência mecânica, é desejável que exista um desajuste moderado. Isso cria um campo de tensões elásticas coerentes que dificulta o movimento das discordâncias, de forma análoga ao endurecimento por solução sólida. A Figura 5 ilustra esquematicamente a distorção na rede cristalina da matriz na presença de precipitados com parâmetros de rede iguais (a), menores (b) e maiores (c) que os da matriz. (BROOKS, 1984; SANDSTRÖM, 2024)

No entanto, se o desajuste reticular for excessivo, a energia elástica torna-se insustentável, levando à perda de coerência da interface. O precipitado torna-se semi-coerente ou incoerente para aliviar as tensões, o que reduz a eficácia do obstáculo às discordâncias e, conseqüentemente, diminui a resistência mecânica da liga (BROOKS, 1984; REED, 2006; SANDSTRÖM, 2024).

Figura 5 — Ilustração da deformação da rede cristalina devido o parâmetro de do precipitado: a) parâmetros de rede iguais, sem deformação elástica, b) precipitado com coerência, porém com parâmetro de inferior ao da matriz, c) precipitado com coerência, porém parâmetro de rede superior ao da matriz



Fonte: (SILVA, 2010)

3.1.3. Influência dos elementos de liga e fases formadas

As ligas de níquel acomodam uma ampla variedade de elementos de liga devido à sua estrutura cristalina CFC, que apresenta elevada solubilidade (SILVA, 2010). Embora cada adição tenha um propósito estratégico, a evolução microestrutural pode resultar na precipitação de fases secundárias. Estas dividem-se estruturalmente em fases geometricamente compactas (*Geometrically Close-Packed* – GCP), coerentes e fundamentais para os mecanismos de endurecimento, e fases topologicamente compactas (*Topologically Close-Packed* – TCP), cuja formação é indesejável devido à fragilização que provocam no material (BARBOSA, 2016). A seguir, apresentam-se os principais elementos de liga e suas respectivas características.

Alumínio (Al): contribui para a resistência à corrosão, promovendo a formação de uma camada protetora de óxido de alumínio Al_2O_3 . Adicionalmente, este elemento desempenha um papel crucial no endurecimento da liga por precipitação, sendo o um dos principais formadores da fase GCP gama linha gama linha (γ') (TANCRET *et al.*, 2003).

Carbono (C): induz a precipitação de carbonetos nos contornos de grão, limitando o seu deslizamento. O teor deve ser reduzido para evitar a formação de filmes contínuos de carbonetos, deletérios à resistência mecânica. (TANCRET *et al.*,

2003). O carboneto MC é proveniente de uma reação eutética, contudo é termodinamicamente instável e pode se transformar nos carbonetos M_6C e $M_{23}C_6$ quando expostos em altas temperaturas. De forma geral, o $M_{23}C_6$ é prejudicial, pois o composto mais comum com essa configuração é o $Cr_{23}C_6$, que compromete a resistência à corrosão (DUPONT *et al.*, 2009).

Cromo (Cr): visa, primariamente, elevar a resistência à corrosão e à oxidação através da formação de um filme passivo de Cr_2O_3 . Esta camada, caracterizada por sua estabilidade e aderência, impede o contato direto do substrato metálico com o ambiente oxidante. De acordo com BARBOSA (2016), a eficácia dessa proteção exige teores de cromo superiores a 20%, garantindo a integridade da película contra a difusão de oxigênio. Secundariamente, o elemento também contribui para o aumento da resistência mecânica por meio de solução sólida.

Ferro (Fe): tem como função aumentar a resistência mecânica por meio de um mecanismo de solução sólida. Adicionalmente, promove a redução de custos, uma vez que a liga ferro-cromo é economicamente mais acessível que o cromo puro (DUPONT *et al.*, 2009; TANCRET *et al.*, 2003).

Manganês (Mn): o principal objetivo é neutralizar o enxofre residual da liga, promovendo a precipitação do sulfeto de manganês (MnS) com alto ponto de fusão (SILVA; MEI, 2021).

Molibdênio (Mo): sua adição promove um duplo efeito de endurecimento: por meio de solução sólida e pela formação de carbonetos. Além de elevar a resistência à corrosão por pites e frestas em ambientes ácidos, destaca-se também como um elemento formador de fases TCP (ASM, 1992; DUPONT *et al.*, 2009).

Nióbio (Nb): atua como forte endurecedor por solução sólida e por precipitação da fase GCP γ'' Ni_3Nb que possui estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado. Sob altas temperaturas, pode ocorrer a transformação para a fase delta, uma fase ortorrômbica deletéria com a mesma estequiometria de Ni_3Nb . Além disso, pode haver a formação do carboneto MC e da fase laves, que também é considerada prejudicial (BARBOSA, 2016; DUPONT *et al.*, 2009).

Tungstênio (W): auxilia na resistência à corrosão por pites e frestas, de forma semelhante ao molibdênio. Atua como um forte endurecedor por solução sólida, podendo também formar fases TCP (ASM, 1993a; DUPONT *et al.*, 2009)

Titânio (Ti): em conjunto com o alumínio, o titânio aumenta a resistência mecânica por meio da formação da fase gama-linha (γ'), a qual possui estequiometria $Ni_3(Al,Ti)$ e uma estrutura CFC. Quando ambos os elementos estão presentes, é crucial controlar a composição para regular a distorção na interface γ/γ' (TANCRET *et al.*, 2003).

A complexa composição das ligas de níquel favorece a precipitação de diversas fases secundárias. A Tabela 1 apresenta as principais fases, detalhando suas estruturas e fórmulas químicas.

Tabela 1 — Principais fases formadas nas ligas de níquel

Fase	Estrutura cristalina	Fórmula química
Fases GCP		
γ'	CFC (ordenada $L1_2$)	$Ni_3(Al,Ti)$
γ''	TCC (ordenada $D0_{22}$)	Ni_3Nb
Carbonetos		
MC	Cúbica	NbC, TiC, HfC
M_6C	CFC	$Fe_3(Mo,W,Nb)_3C, Fe_4W_2C, Nb_3Co_3C, Ta_3Co_3C$
M_7C_3	Hexagonal	Cr_7C_3
$M_{23}C_6$	CFC	$(Cr,Fe,W,Mo)_{23}C_6$
Fases TCP		
μ	Romboédrico	$(Fe,Co)_7(Mo,W)_6$
Laves	Hexagonal	$Fe_2(Nb,Ti,Mo), Co_2(Ta, Ti)$
P	Ortorrômbico	$Cr_9Ni_{20}Mo_{21}$
δ	Ortorrômbico	Ni_3Nb
η	HCP ($D0_{24}$)	Ni_3Ti
σ	Tetragonal	$FeCr, FeCrMo, CrFeMoNi, CrCo, CrNiMo$

Fonte: (ASM, 1992)

3.1.4. Liga à base de níquel AWS ER NiCrMo-3 (625)

Desenvolvida em 1964, a liga Inconel 625 (UNS N06625) faz parte da primeira geração de ligas de níquel reforçadas por solução sólida, mecanismo impulsionado pela adição de cromo, molibdênio e nióbio. O material caracteriza-se pela notável resistência ao envelhecimento, sendo apto para operar em temperaturas de até 700 °C (AGUIAR, 2010).

Embora classicamente categorizada como uma liga de solução sólida, estudos conduzidos por Shankar, *et al.* (2001) indicam sua suscetibilidade à precipitação da fase γ'' após tratamentos térmicos entre 600 e 800 °C.

A condição do material no estado como-soldado é governada pelos fenômenos de microsegregação. Esta heterogeneidade química, decorre da redistribuição de solutos durante a solidificação fora do equilíbrio. Tal comportamento favorece a formação de fases TCP, que comprometem a resistência à corrosão da liga (AGUIAR, 2010).

Conforme Aguiar (2010), a liga 625 exibiu uma matriz CFC dominada por um crescimento dendrítico-colunar. Nas zonas de segregação interdendrítica, observou-se a nucleação de precipitados com morfologias complexas (eutéticas e cúbica). Tais constituintes foram identificados como fase laves rica em Nb e carbonetos mistos de Nb e Ti, esses mesmos resultados foram encontrados por SILVA (2010). Adicionalmente, o estudo de Aguiar (2010) determinou uma temperatura crítica de pite de 55 °C.

3.1.5. Liga à base de níquel AWS ER NiCrMo-4 (C276)

Desenvolvida em 1966, a liga C276 pertence à segunda geração das ligas de níquel que tem aumento de resistência mecânica por solução sólida, o qual se deve à presença dos elementos carbono, cromo, molibdênio, ferro e tungstênio (AGUIAR, 2010).

Conforme investigado por Aguiar (2010) a resistência à corrosão da liga C276, avaliada segundo a norma ASTM G48, apresentou uma temperatura crítica de pite na faixa de 75 a 80 °C. O autor atribui o desempenho superior dessa liga, comparado com a liga 625, aos maiores teores de molibdênio e tungstênio, que conferem uma alta resistência mesmo após a soldagem. Apesar da segregação desses elementos para as regiões interdendríticas, a concentração remanescente no núcleo das dendritas permanece suficiente para inibir a corrosão localizada.

Segundo a avaliação de Cieslak; Headley; Romig (1986), apesar das ligas da família Ni-Cr-Mo demonstrarem boa soldabilidade, a liga C276 apresentou maior tendência a trincas a quente em relação às ligas C-22 e C-4. Os autores justificam esse desempenho pela precipitação de fases TCP nos estágios finais da solidificação.

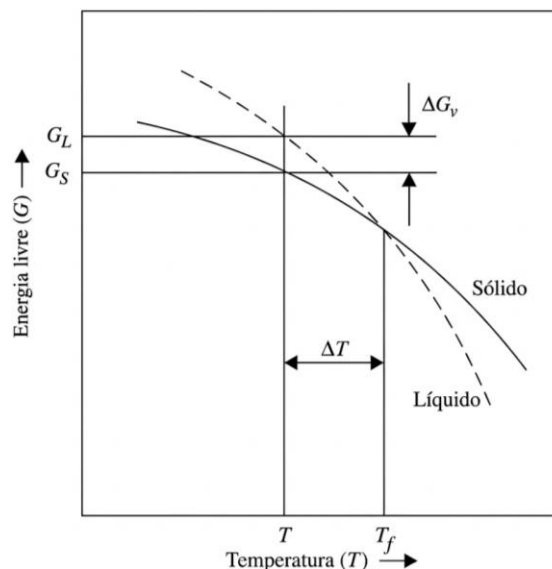
3.1.6. Processo de solidificação e microsegregação

O processo de solidificação é governado pela interação entre fatores cinéticos e termodinâmicos. Do ponto de vista termodinâmico, a Energia Livre de Gibbs (G) é uma grandeza fundamental, pois indica a estabilidade das fases e a espontaneidade das transformações.

Na temperatura de fusão (T_f), as energias livres do sólido (G_S) e do líquido (G_L) são iguais ($\Delta G = 0$), o que implica que as duas fases coexistem em equilíbrio. Portanto, para que a transformação do líquido em sólido ocorra espontaneamente, é necessária uma força motriz termodinâmica. Essa força é gerada através do super-resfriamento (ΔT), que consiste no resfriamento do metal líquido a uma temperatura abaixo de T_f . Nessa situação, o sólido está mais estável que o líquido.

A Figura 6 ilustra essa relação, a qual abaixo da temperatura de fusão, a curva de energia livre do sólido se encontra abaixo da curva do líquido, criando uma diferença negativa de energia livre ($\Delta G < 0$) que viabiliza a transformação (PORTER *et al.*, 2009).

Figura 6 — Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para as fases líquida e sólida, ilustrando a força motriz para a solidificação decorrente do super-resfriamento



Fonte: (SANTOS, 2017)

A magnitude dessa força motriz depende diretamente do super-resfriamento e do calor latente de fusão do material. A variação da energia livre pode ser descrita pela Equação 2 (PORTER *et al.*, 2009).

$$\Delta G = \frac{L\Delta T}{T_f} \quad \text{Equação 2}$$

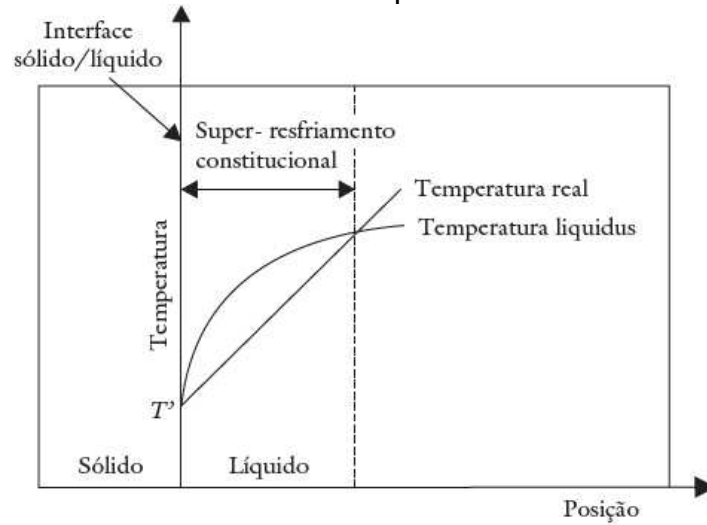
Durante a solidificação de uma liga a interface S/L (sólido/líquido) e, portanto, o modo de solidificação podem ser planares, celulares ou dendríticos, dependendo da condição de solidificação e do sistema de material envolvido (KOU, 2003).

A microestrutura resultante de uma fusão é controlada fundamentalmente por dois parâmetros térmicos: o gradiente de temperatura no líquido à frente da interface (G) e a velocidade de crescimento da interface (R). Para manter uma frente de solidificação plana é necessário que a Equação 3 seja cumprida, onde ΔT é a diferença entre $T_{liquidus}$ e $T_{solidus}$ no equilíbrio para a liga e D_L é a difusão do soluto no líquido (FLEMINGS, 1974; KOU, 2003).

$$\frac{G}{R} \geq \frac{\Delta T}{D_L} \quad \text{Equação 3}$$

O super resfriamento constitucional acontece em uma solidificação fora do equilíbrio, quando ocorre uma rejeição do soluto para o líquido abaixando o seu ponto de fusão. Se o gradiente térmico real da poça de fusão for menor que essa nova temperatura de equilíbrio exigida, cria-se uma zona à frente da interface onde o líquido está termodinamicamente instável como mostrado na Figura 7 (SANTOS, 2017).

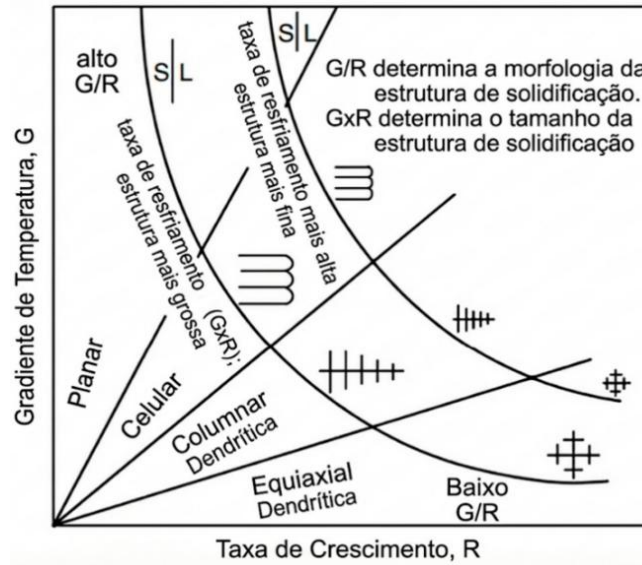
Figura 7 — Representação esquemática do fenômeno de super-resfriamento constitucional à frente da interface sólido-líquido



Fonte: (SANTOS, 2017)

A relação G/R determina o modo de solidificação. À medida que a razão G/R diminui (típico do avanço da borda para o centro da solda), a morfologia da interface transita de plana para celular, e de celular para dendrítica (colunar ou equiaxial). Simultaneamente, o produto $G \times R$ representa a taxa de resfriamento. Altas taxas de resfriamento, ou seja, altos $G \times R$ refinam a estrutura, reduzindo o espaçamento entre os braços dendríticos ou células. Essas relações são mostradas na Figura 8 (KOU, 2003).

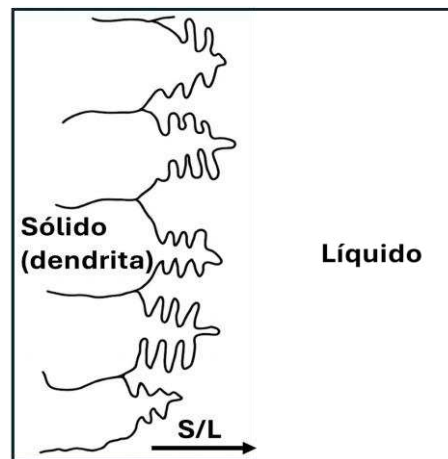
Figura 8 — Relação entre o gradiente térmico e a taxa de crescimento da interface S/L



Fonte: (KOU, 2003)

A Figura 9 mostra o crescimento das dendritas durante o processo de solidificação. Quando os braços dendríticos secundários se encontram, acontece o aprisionamento de um líquido rico em soluto, esse processo acontece devido a microsegregação de elementos. (OHNO, 1988)

Figura 9 — Processo de solidificação em forma de dendritas



Fonte: (ATSUMI OHNO, 1988), adaptado

A microsegregação é fundamentalmente regida pelo coeficiente de partição de equilíbrio (k), conforme definido pela Equação 4. Este coeficiente

termodinâmico indica a tendência de um elemento de liga se concentrar preferencialmente na fase sólida ou na fase líquida. Quando $k < 1$, implica que na interface há uma rejeição do soluto, esse mecanismo leva a um enriquecimento progressivo da composição do líquido remanescente (CL) à medida que a solidificação avança. Conseqüentemente, o sólido formado em estágios posteriores exibe um enriquecimento gradual nesse elemento (CS) (KOU, 2003).

$$k = \frac{CS}{Cl} \quad \text{Equação 4}$$

No estágio final da solidificação, o líquido residual, altamente enriquecido em soluto, solidifica-se com uma composição que pode resultar na formação de fases TCP secundárias ricas em soluto. Este processo ocorre quando uma liga é submetida a solidificação fora do equilíbrio, fenômeno comum na soldagem e na manufatura aditiva.

Uma vez que tais processos envolvem elevadas taxas de resfriamento, o que implica uma cinética de difusão desprezível no estado sólido durante a solidificação. Concomitantemente, a presença de forças de convecção intensas na poça de fusão contribui para a homogeneização da composição química do líquido, permitindo a aproximação de que a composição volumétrica do líquido é uniforme (JACKSON, 2010).

Nesse contexto, a validade dessa premissa é avaliada pela constante adimensional α (Equação 5) que mede a intensidade da difusão no estado sólido durante o processo de solidificação. Nesta equação, D_s , t_f e L representam a difusividade do soluto no sólido, o tempo de solidificação e a metade do comprimento do braço dendrítico, respectivamente. O termo no numerador $D_s t_f$ representa a distância que o átomo consegue se difundir no sólido durante o tempo da solidificação, e o L é a distância total que o soluto pode percorrer. Ao considerar que $D_s t_f \ll L^2$, o valor de α tende a zero, visto que o átomo se difunde apenas uma pequena fração do comprimento total possível, devido ao baixo tempo de solidificação, indicando que a difusão no estado sólido é desprezível durante o processo (DUPONT *et al.*, 2009; KOU, 2003).

$$\alpha = \frac{D_s t_f}{L^2} \quad \text{Equação 5}$$

Apesar de sofrer solidificação fora do equilíbrio, a interface atua como se estivesse em equilíbrio termodinâmico local, uma vez que a taxa da reação interfacial que impulsiona o rearranjo atômico para a formação da fase sólida é, geralmente, muito superior à velocidade de solidificação (STEFANESCU, 2009; W. KURZ, 1984). Esta condição assegura que os átomos adjacentes à interface sólido/líquido (S/L) tenham tempo suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico de Gibbs, definido pela igualdade dos potenciais químicos entre as fases sólida e líquida, conforme demonstrado na Equação 6, onde μ_i^S representa o potencial químico da espécie i na fase sólida e μ_i^L corresponde ao potencial químico da espécie i na fase líquida (W. KURZ, 1984).

$$\mu_i^S = \mu_i^L \quad \text{Equação 6}$$

A condição de equilíbrio termodinâmico local na interface sólido-líquido (S/L) assegura que a composição da fase sólida (C_S) formada durante o processo de solidificação obedeça à Equação 7, que é um rearranjo algébrico da Equação 4 (KOU, 2003).

$$C_S = k \cdot C_L \quad \text{Equação 7}$$

Para cálculo da microsegregação de ligas metálicas é utilizada a equação de Brody-Flemings, representada pela Equação 8 (DUPONT *et al.*, 2009).

$$C_S = kC_0 \left[1 - \frac{f_S}{1 + \alpha k} \right]^{k-1} \quad \text{Equação 8}$$

Entretanto, como mostrado na Equação 5, para resfriamentos muito rápidos podemos considerar $\alpha = 0$, assim resultando na equação de Scheil-Gulliver (Equação 9), onde C_0 é a concentração inicial de soluto na liga (DUPONT *et al.*, 2009).

$$C_S = k \cdot C_0 (1 - f_S)^{k-1} \quad \text{Equação 9}$$

A aplicação da equação de Scheil-Gulliver descreve como a composição varia durante a solidificação a cada ponto da fração sólida (f_S) e baseia-se em quatro

premissas ideais fundamentais (1) Sub-resfriamento desprezível na ponta das dendritas, (2) não ocorre difusão no estado sólido ($\alpha = 0$); (3) composição homogênea na fase líquida; (4) equilíbrio termodinâmico na interface sólido-líquido (DUPONT *et al.*, 2009; KOU, 2003).

Este modelo oferece uma representação simplificada da solidificação fora do equilíbrio inerente a processos como o MIG/MAG-DA, sendo crucial para prever a segregação de solutos.

3.1.7. Tratamentos térmicos e transformações no estado sólido

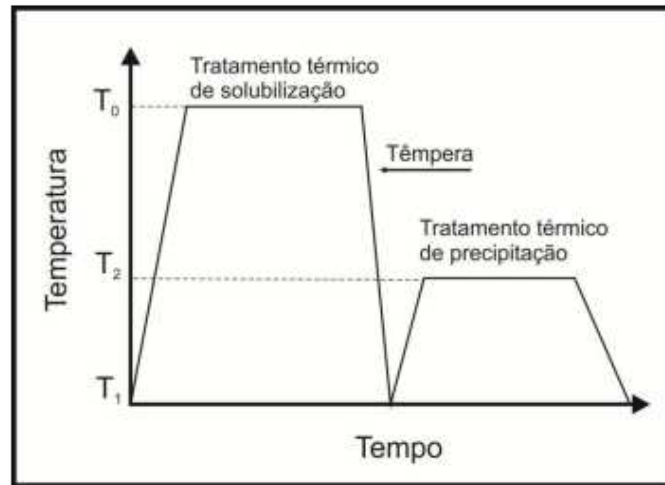
Para que ocorra o endurecimento por precipitação, é necessária a aplicação sequencial de dois tratamentos térmicos: solubilização e envelhecimento.

O tratamento de solubilização consiste em expor o material a temperaturas elevadas com o objetivo de aumentar o limite de solubilidade dos elementos e dissolver as fases secundárias. Este processo visa obter uma microestrutura monofásica e homogeneizada. Subsequentemente, realiza-se um resfriamento rápido (têmpera) para suprimir a difusão e "congelar" a microestrutura, resultando em uma solução sólida supersaturada e metaestável à temperatura ambiente (BARBOSA, 2016; REED-HILL, 1973).

O principal objetivo do envelhecimento é desfazer a solução sólida supersaturada, proveniente do processo de solubilização. Dessa forma, tornando a liga mais estável, ou seja, diminuindo a energia livre de Gibbs, mesmo que longe do verdadeiro equilíbrio termodinâmico. Esse processo é feito expondo a liga em uma temperatura intermediária visando acelerar a difusão, permitindo a precipitação pequenas fases. (BARBOSA, 2016; NOVIKOV, 1993).

A Figura 10 apresenta um esquemático dos ciclos térmicos de solubilização e envelhecimento, onde T_0 representa a temperatura de solubilização, T_1 é a temperatura ambiente após o processo de têmpera e T_2 é a temperatura de precipitação da fase.

Figura 10 — Ilustração dos tratamentos de solubilização e envelhecimento



Fonte: (AGUIAR, 2010)

Pu *et al.* (2018) destacam que, durante o tratamento de envelhecimento da liga Hastelloy C-276, os contornos de grão servem como os principais locais de nucleação para fases secundárias. Isso se deve à sua natureza como defeitos planares e ao seu caráter desordenado, o que facilita o transporte difusivo de solutos como cromo, molibdênio e tungstênio para essas regiões.

As transformações no estado sólido das ligas de níquel caracterizam-se pela precipitação de fases GCP, que se formam mediante tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento (DUPONT *et al.*, 2009). Entretanto, a exposição prolongada a elevadas temperaturas, como em turbinas aeronáuticas, pode induzir a precipitação de fases secundárias TCP. A presença destas fases prejudica o desempenho do material, pois compromete a tenacidade e favorece a ocorrência de fraturas.

Estudos de Sun e Zhang (2011) indicam que essas transformações no estado sólido são governadas por mecanismos difusionais lentos, impulsionados pela supersaturação da matriz gama em elementos refratários (como W, Mo e Re). Durante a exposição prolongada ao calor, o sistema busca um novo equilíbrio termodinâmico local, onde a redistribuição desses solutos de lenta difusão leva a precipitação de fases TCP. A precipitação dessas fases é fortemente influenciada pela história térmica do material e pela segregação química residual herdada da solidificação. Os Autores relatam que as regiões interdendríticas ricas nesses elementos são sítios preferenciais

dessas fases. Cheng *et al.* (2024) esclarecem que a adição excessiva desses elementos refratários aumenta a força motriz para a formação das fases TCP, ou seja, diminuindo a energia livre de Gibbs. Além disso, os autores explicam que a nucleação não depende apenas da composição química local, mas também é favorecida em defeitos estruturais, em que a segregação desses elementos em núcleos de discordâncias e falhas de empilhamento fornece a energia necessária para iniciar a transformação.

De forma complementar, a caracterização realizada por Darolia *et al.* (1988) evidenciou a precipitação das fases P, Sigma e Mu para liga 800 que sob condições de exposição a 870°C por 1000 h, 980°C por 100 h e 1090°C por 35 h.

Em suma, a literatura evidencia que a formação de fases TCP vai além do processo de solidificação, ocorrendo de forma significativa no estado sólido sob condições de exposição a altas temperaturas por longos períodos que favorecem a difusão de elementos refratários, levando à nucleação e ao crescimento de precipitados comprometendo o desempenho da liga.

3.2. Processo de soldagem MIG/MAG-DA

O processo de soldagem MIG/MAG (*Metal Inert gas/ Metal Active Gas*) ou como é conhecido mundialmente, GMAW (*Gas Metal Arc Welding*), fundamenta-se na energia térmica de um arco voltaico estabelecido entre a extremidade de um eletrodo consumível e a peça a ser soldada, e esse arco é mantido devido a uma alimentação contínua do arame. A metodologia pode ser operacionalizada tanto em regime semiautomático, com manipulação manual da tocha pelo soldador, quanto de maneira totalmente automatizada, dessa maneira, sendo um possível fazer soldagens robotizadas (WAINER; BRANDI; MELLO, 2004; MARQUES; MODENESI; BRACARENSE, 2011).

A preservação da integridade metalúrgica contra impurezas do ar é assegurada por um fluxo gasoso que isola a poça de fusão, onde a nomenclatura do processo varia conforme a natureza desse agente: utiliza-se o termo MIG quando o isolamento provém de gases inertes (como hélio ou argônio) e MAG quando se empregam substâncias ativas, como o Dióxido de Carbono (CO₂) ou misturas contendo Oxigênio (O₂) e Nitrogênio (N₂). Para além da barreira física contra a

oxidação do metal líquido e das gotas em transferência, esse envelope gasoso atua como um meio ionizante indispensável para a sustentação e estabilidade do arco elétrico, influenciando diretamente a fluidez da poça de fusão, a profundidade de penetração no substrato e a taxa de deposição do material de adição (WAINER; BRANDI; MELLO, 2004; MARQUES; MODENESI; BRACARENSE, 2011).

A soldagem MIG/MAG com dois arames é uma variante do processo MIG/MAG convencional e caracteriza-se pela abertura de um par de arcos elétricos entre uma única poça metálica e dois eletrodos consumíveis. Os arcos e a poça fundida são protegidos por um gás que, em conjunto com os eletrodos, é definido pelo tipo de metal de base (MOTTA, 2002).

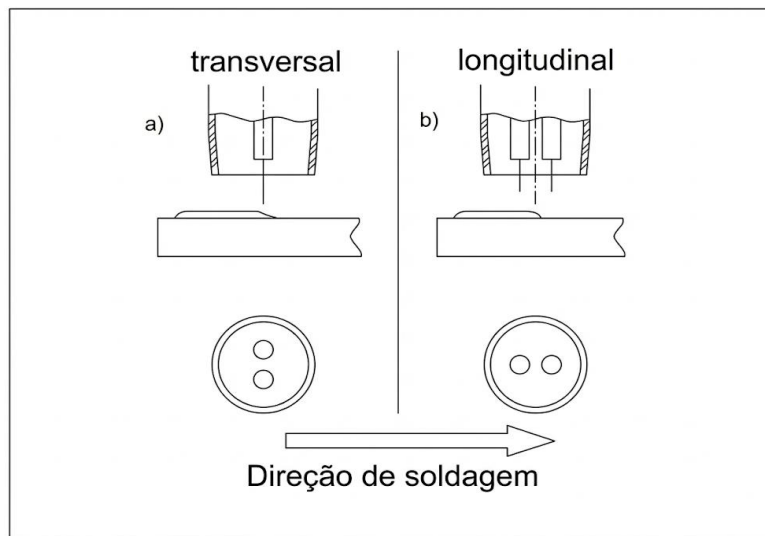
Essa configuração de soldagem teve como propósito inicial o aumento da produtividade. Pois destaca-se na capacidade de atingir elevadas taxas de deposição de material devido às altas densidades de corrente aplicadas. Além disso, essa técnica proporciona uma redução significativa do aporte térmico na junta, uma vez que as velocidades de deslocamento são substancialmente maiores do que as praticadas no processo MIG/MAG convencional de arame simples (GOECKE *et al.*, 2001; GROETELAARS; SCOTTI, 2005; MOTTA, 2002).

No processo de soldagem MIG/MAG-DA, o posicionamento dos eletrodos é fundamental, dividindo-se entre as configurações longitudinal e transversal. Na

Figura 11a disposição transversal, os eletrodos ficam lado a lado, sendo ideal para juntas com grandes aberturas de raiz ou para operações de revestimento, pois permite cordões mais largos, menos convexos e com uma penetração mais superficial. Já na

Figura 11b) a disposição longitudinal, conhecida como “tandem”, os eletrodos seguem um atrás do outro (GOECKE *et al.*, 2001; GROETELAARS; MORAIS; SCOTTI, 2007; PURSLOW; MASSEY; HARRIS, 2009; REIS; NORRISH; CUIURI, 2011).

Figura 11 — Disposição da tocha de soldagem. (a) Transversal ou lado-a-lado e (b) longitudinal ou “Tandem”

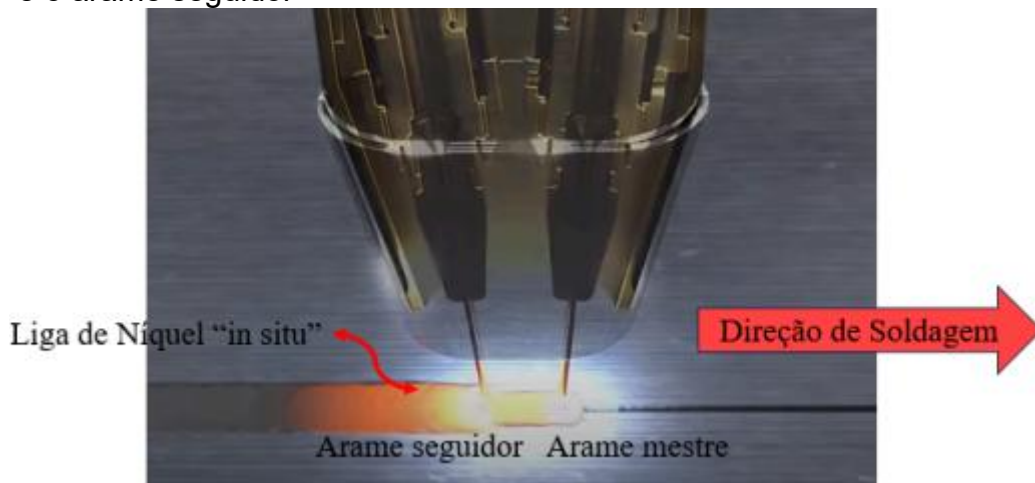


Fonte:(PESSOA, 2014)

Segundo Santiago (2013) o método tandem é preferível para MA de ligas *in situ* a base de níquel, pois há uma menor diluição do metal de base. Esse método consiste em dois arames um seguido do outro, como apresentado na Figura 12. O primeiro arco (frequentemente denominado arco líder ou associado à fonte mestra) atua diretamente sobre o metal de base ainda frio. Sua função primordial, por ser o responsável pela abertura da poça de fusão, é comum que este arco seja ajustado com uma potência ligeiramente superior à do segundo (HACKL, 1999).

Imediatamente atrás, o segundo arco (arco seguidor) atua sobre a poça de fusão já formada pelo eletrodo anterior. A principal função deste arco é realizar o enchimento da junta com o material depositado. Além disso, ele desempenha um papel fundamental na qualidade metalúrgica, especialmente em materiais sensíveis como o alumínio: a presença desse segundo arco prolonga o tempo em que o metal permanece líquido, permitindo uma melhor saída de gás da poça e reduzindo a formação de poros (HACKL, 1999).

Figura 12 — Soldagem de uma liga *in situ* mostrando o arame mestre e o arame seguidor

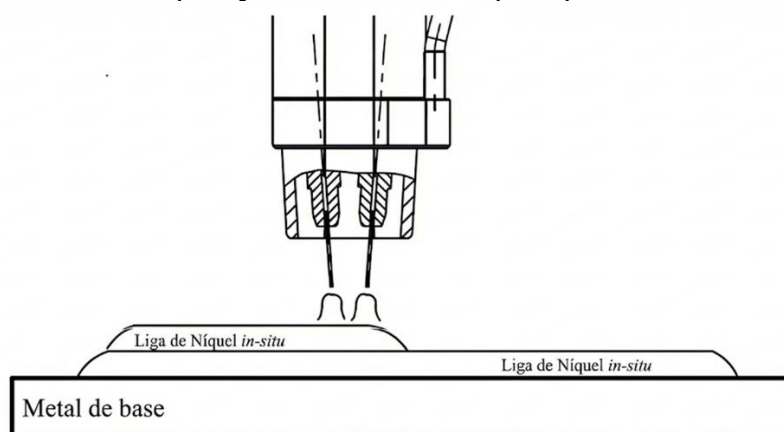


Fonte:(ANDRADE, 2025)

3.3. Manufatura Aditiva de ligas *in situ*

A Manufatura Aditiva (MA) é um método avançado de fabricação que se destaca pela eficiência no uso do tempo e de materiais. Nesse processo, as peças saem prontas para uso ou com necessidade mínima de pós-processamento, reduzindo significativamente as etapas de usinagem. Além disso, a MA minimiza o desperdício de materiais, pois o material é depositado apenas onde necessário. Esse método permite a fabricação de geometrias complexas e personalizadas, muitas vezes inviáveis com técnicas convencionais. O princípio da Manufatura Aditiva baseia-se na deposição sucessiva de camadas de material, sobrepostas entre si, até a obtenção da peça final. (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2010; WILLIAMS *et al.*, 2015). A Figura 13 apresenta o processo de deposição das camadas pelo processo MIG/MAG-DA.

Figura 13 — Deposição das camadas pelo processo MIG/MAG-DA



Fonte:(ANDRADE, 2025)

A Manufatura Aditiva por Deposição a Arco (MADA), também conhecida como Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM), consiste em um processo de Manufatura Aditiva que utiliza o arco elétrico como fonte de calor e arames metálicos sólidos como matéria-prima (RODRIGUES *et al.*, 2019; WILLIAMS *et al.*, 2015).

A produção de MA para ligas *in situ* vem ganhando mais notoriedade por ser uma abordagem inovadora na metalurgia moderna. Diferente dos métodos tradicionais que dependem de materiais pré-fabricados, as ligas *in situ* utilizam a combinação de materiais na zona de fusão. Essa estratégia aproveita a energia local para promover a mistura e reação dos constituintes, possibilitando o design de ligas com composições não convencionais (MOSALLANEJAD *et al.*, 2021).

Ao manipular a composição diretamente na região fundida, é possível desenvolver materiais com propriedades personalizadas. Além da flexibilidade técnica, essa metodologia oferece benefícios econômicos expressivos, pois os insumos elementares são geralmente mais baratos, possuem maior disponibilidade no mercado e simplificam a logística de estoque em comparação com as ligas pré-fabricadas de catálogo. Assim, o desenvolvimento de ligas *in situ* consolida-se como um paradigma que une eficiência produtiva à alta performance dos materiais resultantes (MOSALLANEJAD *et al.*, 2021).

Diversos estudos têm surgido na área de Manufatura Aditiva (MA) voltados à síntese de ligas *in situ* por meio de diferentes métodos de soldagem. MOSALLANEJAD *et al.* (2021), por exemplo, investigaram a fusão em leito de pó

metálico via laser, enquanto Langenhan *et al.* (2025) exploraram o uso de feixe de elétrons na fusão de pó metálico. No âmbito da MADA, Reinbschrr *et al.* (2025) empregaram o processo plasma com alimentação dupla de arames na poça de fusão, ao passo e que Ma *et al.* (2014) utilizaram o processo TIG. Nesse cenário, o processo MIG/MAG-DA destaca-se em relação aos demais: além de possibilitar a fusão de materiais distintos, permite a alteração da composição química da liga *in situ* ao ajustar a taxa de fusão dos metais de adição por meio dos parâmetros de soldagem (SANTIAGO, 2019).

3.4. Método CALPHAD

Diagramas de fases já haviam sido cálculos usando energia livre de Gibbs, mas foi só em 1970 com o livro *Computer Calculations of Phase Diagram* (KAUFMAN L; BERNSTEIN H, 1970) que surgiu a definição do método CALPHAD (*Calculations of Phase Diagram*) (LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2007).

A técnica CALPHAD surgiu da visão de combinar dados de termodinâmica, diagramas de fase e propriedades físicas, como o magnetismo, em um modelo unificado e consistente. Onde as energias de Gibbs modeladas e suas derivadas são usadas para calcular propriedades e simular transformações de materiais multicomponentes reais. No contexto da solidificação, o CALPHAD é essencial para determinar a evolução das frações de fases sólidas e a segregação de solutos bem como as energias de estados metaestáveis, cruciais para entender os processos de solidificação rápida (LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2007).

A metodologia CALPHAD, conforme estabelecida por Kaufman L e Bernstein H (1970), fundamenta-se em dois conceitos pilares que governam a construção das curvas de energia livre e, conseqüentemente, dos diagramas de fases. A Energia Livre de Gibbs total de uma fase é descrita pela superposição de duas contribuições distintas: (1) posição da curva do diagrama que é controlada pela estabilidade do reticulado (*lattice stability*) e (2) forma da curva que é controlada pela energia livre da mistura.

A estabilidade do reticulado é um parâmetro que quantifica as diferenças de energia livre de Gibbs relativas entre as diversas estruturas cristalinas (estáveis, metaestáveis ou instáveis) de um elemento puro. Embora um metal puro adote,

termodinamicamente, uma única estrutura cristalina (como CCC ou CFC) sob condições específicas de temperatura e pressão, a modelagem de ligas exige a definição energética desse elemento em arranjos cristalográficos que ele não adota espontaneamente. De forma resumida, estabilidade do reticulado é um conjunto de dados hipotéticos, o qual é representado por valor numérico que diz quão "desconfortável" (energeticamente superior) o metal estaria nessas outras estruturas em comparação com a sua forma estável. (KAUFMAN L; BERNSTEIN H, 1970; LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2007; MALLIK, 1986)

A construção de diagramas de fases baseia-se na competição entre fases para determinar o sistema de menor energia global. Para simular o diagrama de uma liga, o programa deve comparar a energia livre de todas as fases com todas as composições possíveis. Um exemplo apresentado envolve o Tungstênio (W), que apresenta uma estrutura estável CCC. No entanto, para modelar diagrama de fase com o Ródio (Rh), que possui estrutura CFC, é necessário atribuir um valor de energia livre ao W puro numa hipotética estrutura CFC. Dessa forma a estabilidade do reticulado representa, portanto, o custo energético para forçar o elemento a assumir essa estrutura não natural. (KAUFMAN L; BERNSTEIN H, 1970)

A Equação 10 apresenta o cálculo da estabilidade do reticulado para um certo elemento i , onde α é a estrutura estável (menor energia livre), β é a estrutura instável (maior energia livre), ΔH é a entalpia da reação, T é a temperatura aplicada no material e ΔS é a entropia da reação. É importante ressaltar que a estabilidade da fase depende diretamente da temperatura, em casos como do elemento ferro, o qual apresenta o processo de alotropia, mudando sua estrutura de CCC para CFC com o aumento da temperatura (PORTER, 2009; KAUFMAN L; BERNSTEIN H, 1970).

$$\Delta G_i^{\alpha \rightarrow \beta} = G_i^\beta - G_i^\alpha = \Delta H_i^{\alpha \rightarrow \beta} - T \Delta S_i^{\alpha \rightarrow \beta} \quad \text{Equação 10}$$

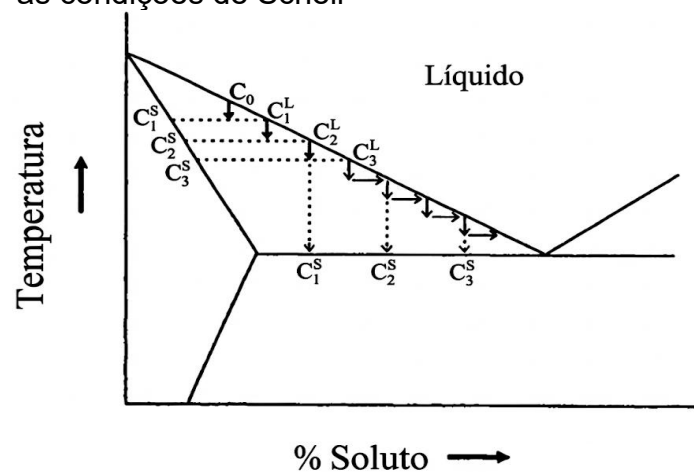
A energia livre da mistura é o parâmetro que diz o quanto os átomos da liga querem se misturar (atração) ou se separar (repulsão). Esse é termo matemático que define o formato (a curvatura) das curvas do diagrama. A Equação 11 apresenta o cálculo da energia de mistura, onde Ω é o parâmetro de energia de interação da solução e está relacionado às energias das ligações entre os átomos A e B. Quando Ω é positivo, isso é equivalente a interações repulsivas, e valores negativos de Ω estão

associados a interações atrativas. x é a fração molar de cada elemento, R é constante universal dos gases e T a temperatura (SAUNDERS; MIODOWNIK, 1998).

$$G_{mix} = x_a x_b \Omega + RT(x_a \ln x_b + x_b \ln x_a) \quad \text{Equação 11}$$

O cálculo de Scheil via método CALPHAD opera por meio de uma simulação iterativa que discretiza o processo de solidificação em pequenos degraus de temperatura, como mostrado na Figura 14. Partindo da temperatura *liquidus*, o software reduz a temperatura incrementalmente e, em cada passo, calcula o equilíbrio termodinâmico local para determinar as composições exatas do líquido e do sólido formados naquele instante. Criticamente, a fração sólida gerada em cada etapa é considerada "isolada" do sistema, impedindo que ela reaja ou sofra difusão posterior com o líquido restante, o qual segue para o próximo incremento de resfriamento com uma composição enriquecida, repetindo-se o ciclo até a solidificação completa ou até que todo o líquido remanescente seja consumido (por exemplo, numa reação eutética) (SAUNDERS; MIODOWNIK, 1998).

Figura 14 — Esquemático da solidificação segundo as condições de Scheil



Fonte: (SAUNDERS; MIODOWNIK, 1998), adaptado

Ågren, (1992) descreve o desenvolvimento de simulações termodinâmicas para curvas TRC. O autor apresenta uma abordagem acoplada que utiliza descrições termodinâmicas para calcular o equilíbrio local na interface entre fase e equações de balanço de fluxo para determinar as taxas de migração da interface. Diferentemente de métodos puramente analíticos, Ågren demonstra que a construção de diagramas TRC é realizada através de uma série de simulações numéricas do crescimento de fase sob diferentes taxas de resfriamento constantes. O trabalho destaca a

importância de bancos de dados de mobilidade atômica e termodinâmica precisos para prever a evolução microestrutural.

Saunders; Miodownik, (1998) destacam que a modelagem de diagramas TTT evoluiu de ajustes empíricos para abordagens físicas fundamentadas no acoplamento direto entre termodinâmica e cinética. Entretanto todos compartilham da mesma de equações de ΔG e cinética. Essa integração permite prever não apenas o início das transformações, mas também distinguir os mecanismos de formação de fases complexas, como a separação entre as curvas de fases diferentes, baseando-se na nas condições de equilíbrio local e na difusão.

Método CALPHAD combina a termodinâmica clássica e cálculos computacionais permitindo simulações comportamento dos materiais em diferentes condições, as quais algumas já citadas (diagrama de fase, scheil, TTT e TRC) incluindo outras ferramentas como DICTRA que permite simulação da microsegregação durante um processo de solidificação. Adicionalmente, o método possibilita a estimativa de propriedades termofísicas, tais como densidade e expansão térmica, bem como propriedades mecânicas, incluindo resistência e comportamento em fluência (SAUNDERS; MIODOWNNIK, 1998).

Em suma, o método CALPHAD é uma ferramenta poderosa e fundamental na pesquisa e no desenvolvimento de diversas aplicações, como na fabricação de novos materiais.

4. ANÁLISE DA SOLIDIFICAÇÃO ATRAVÉS DE SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS E TERMOGRAVIMETRIA EM LIGAS DE NÍQUEL PRODUZIDAS *IN SITU* POR MANUFATURA ADITIVA

4.1. Resumo

O design de ligas tem se tornado uma ferramenta estratégica no desenvolvimento de materiais com desempenho superior em processos, como soldagem e manufatura aditiva. Nesse contexto, ligas à base de níquel têm ganhado destaque devido à sua excelente combinação de propriedades mecânicas, resistência à corrosão e estabilidade térmica. Como alternativa, tem sido proposto o uso do processo de soldagem MIG/MAG com duplo arame (MIG/MAG-DA). Esta técnica possibilita a fusão conjunta de diferentes metais de adição, viabilizando a produção de ligas *in situ*. Além disso, é possível ajustar a composição química da liga resultante ao alterar as proporções das taxas de fusão. Neste trabalho, as ligas AWS ERNiCrMo-3 (INCONEL 625) e AWS ERNiCrMo-4 (HASTELLOY C276) foram fundidas conjuntamente para a produção das ligas *in situ*, com as composições resultante da participação de cada liga comercial: liga A (50%625/ 50%C276), liga B (35%625/ 35%C276) e liga C (65%625/ 35%C276). Para análise da solidificação, foram realizadas simulações de Scheil-Gulliver utilizando o software Thermo-Calc® e JMatPro®. Adicionalmente, quatro condições foram simuladas para avaliar a estabilidade das fases formadas: (a) com fase σ e com inclusão de carbono; (b) sem fase σ e com inclusão de carbono; (c) com fase σ e sem inclusão de carbono; e (d) sem fase σ e sem inclusão de carbono. As simulações das ligas *in situ* indicaram a formação de fases como σ , μ , δ , P, M_6C , MC e Laves, além da matriz Ni-CFC (γ -Ni). De forma a validar as simulações termodinâmicas, realizaram-se ensaios de calorimetria exploratória diferencial ou DSC do inglês (*Differential Scanning Calorimetry*), nos quais foram identificados dois picos durante a solidificação, o primeiro referente a matriz (γ -Ni) e supõe-se que o segundo pico seja referente a fase μ ou P.

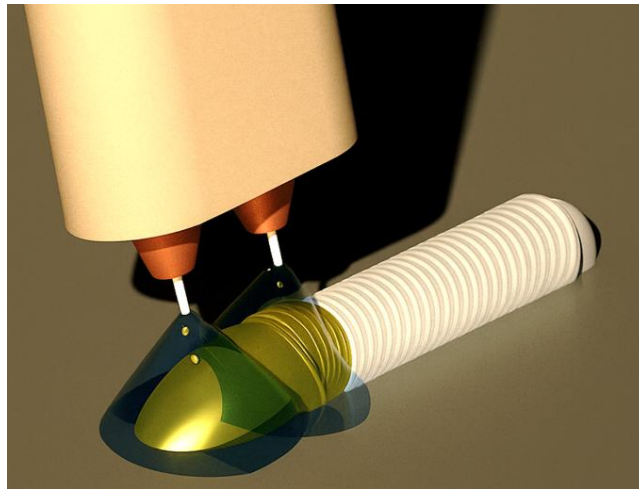
Palavras-chave: Manufatura aditiva; Ligas de níquel; CALPHAD; Solidificação; DSC.

4.2. Introdução

O setor de petróleo e gás, especialmente em instalações *offshore*, demanda materiais com elevada resistência mecânica e à corrosão. Nesse contexto, as ligas de níquel ganham destaque por apresentarem tais características, mas seu desempenho pode ser aprimorado através da otimização de sua composição química. O desenvolvimento de ligas otimizadas tem sido foco de pesquisa e de solução em diversas indústrias. Um dos principais desafios da indústria é a fabricação dessas ligas de forma economicamente viável.

Recentemente, Motta *et al.* (2020) propuseram um método inovador de otimização de ligas, o qual utiliza do processo MIG/MAG Duplo Arame (MIG/MAG-DA) para a formação de ligas *in situ*, resultantes da fusão conjunta de duas ligas comerciais. Essa metodologia permite obter materiais com propriedades superiores às ligas comerciais tradicionais a um custo operacional significativamente reduzido. Santiago, (2019) corroboram essa abordagem ao demonstrar que a composição química final das ligas *in situ* pode ser controlada e alterada pela modulação da taxa de fusão de cada arame-eletrodo, ajustando-se os parâmetros de soldagem. Isso é possível porque cada arame eletrodo possui seu próprio arco, permitindo a mudança individual de seus parâmetros. Tendo em vista a versatilidade da técnica, que pode ser empregada tanto em processos de Manufatura Aditiva (MA) quanto na otimização de ligas, ou em uma combinação de ambos os campos. Essa característica difere de trabalhos recentes que utilizam apenas um arco para fazer a MA (PAUL *et al.*, 2022; REINBACHER *et al.*, 2025), os quais impossibilitam essa customização. A Figura 15 mostra um esquema do funcionamento do MIG/MAG-DA utilizado nesse trabalho.

Figura 15 — Representação do processo de soldagem MIG/MAG com duplo arame.



Fonte: (MOTTA *et al.*, 2020), adaptado.

A Manufatura Aditiva (MA) é um processo de fabricação que permite a produção, por exemplo, de peças de geometria complexa, que frequentemente exigem complexas operações de usinagem. Existem diversas técnicas de MA usando como matéria-prima materiais metálicos, tais como a fusão à laser e feixe de elétrons, que utiliza pó metálico (LANGENHAN *et al.*, 2025; MOSALLANEJAD *et al.*, 2021) e métodos de fusão à arco elétrico, os quais são conhecidos como Manufatura Aditiva por Deposição a Arco (MADA) ou, na nomenclatura em inglês, *Wire Arc Additive Manufacturing* (WAAM).

Um dos processos MADA é o processo MIG/MAG duplo arame (MIG/MAG-DA). No MIG/MAG-DA o resultado é a mistura controlada dos diferentes arames na poça de fusão, permitindo a criação de ligas com composição química sob medida *in situ*.

Esse controle de composição química tem importância significativa, pois viabiliza a fabricação avançada de ligas, área que tem ganhado destaque na engenharia de materiais. Tal controle é fundamental para o desenvolvimento de classes de ligas otimizadas, como as Ligas de Múltiplos Elementos Principais (MEPA/MPEA - Multi-Principal Element Alloys) e as Ligas de Alta Entropia (LAE/HEA - High-Entropy Alloys). Estas ligas, caracterizadas pela presença de vários elementos em altas concentrações controladas, apresentam propriedades otimizadas e

superiores às ligas convencionais, representando uma fronteira na ciência dos materiais.

Para o controle da solidificação e a previsão da microestrutura final das ligas *in situ*, torna-se fundamental o conhecimento da rota de solidificação. Para tal, foram realizadas simulações termodinâmicas utilizando o método de Scheil-Gulliver nos programas Thermo-Calc® e JMatPro®. Esse método é empregado para o cálculo da microsegregação de elementos de liga e para a previsão da formação de fases fora do equilíbrio, a qual caracteriza as condições de não-equilíbrio, devido ao resfriamento rápido inerente ao processo MIG/MAG-DA. Além das simulações foram realizadas análises práticas de DSC das ligas *in situ*.

Esse trabalho utiliza como metais de adição duas ligas comerciais de níquel, AWS ER NiCrMo-3 (Inconel 625) e AWS ER NiCrMo-4 (Hastelloy C276). Foram produzidas três ligas *in situ* (A) (50% 625 / 50% C276), (B) (35% 625 / 65% C276) e (C) (65% 625 / 35% C276).

O presente trabalho foca caracterização da solidificação das ligas *in situ*, a qual foram produzidas utilizando sistema MIG/MAG-DA, por meio de simulações termodinâmicas e análises de DSC.

4.3. Materiais e métodos

Neste tópico, serão descritos os materiais e a metodologia utilizados no trabalho.

4.3.1. Materiais

Neste estudo, os eletrodos AWS ER NiCrMo-3 (Inconel 625) e AWS ER NiCrMo-4 (Hastelloy C276) foram selecionados como metais de adição. Por meio da fusão combinada dos dois metais de adição, as ligas *in situ* à base de níquel foram produzidas: (A) (50% 625 / 50% C276), (B) (35% 625 / 65% C276) e (C) (65% 625 / 35% C276). As composições químicas dos metais de adição foram extraídas do trabalho de Barreto (2018). Por outro lado, a composição das novas ligas foi determinada por Espectroscopia de Emissão Óptica (OES) em um estudo ainda não publicado do Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem (LPTS) da

Universidade Federal do Ceará (UFC). Tais valores encontram-se detalhados na Tabela 2.

Tabela 2 — Composição química dos metais de adição e das ligas *in situ*

Material	Composição química (%p.)								
	Ni	Cr	Mo	Nb	W	C	Fe	Ti	Mn
AWS ER NiCrMo-3 (625)	64,59	22,2	9,13	3,53	-	0,011	0,19	0,23	0,11
AWS ER NiCrMo-4 (C276)	57,6	16,13	16,28	-	3,38	0,002	6,07	-	0,52
Liga A (50% C276 /50% 625)	61,95	18,96	12,21	1,69	1,61	0,03	3,19	0,06	0,30
Liga B (65% C276 /35% 625)	59,99	18,78	13,71	1,09	2,06	0,03	3,94	0,03	0,36
Liga C (35% C276 /65% 625)	64,82	19,14	10,41	2,22	1,04	0,03	1,98	0,10	0,26

Fonte: (BARRETO, 2018) e trabalho não publicado.

4.3.2. Métodos

4.3.2.1. Simulação termodinâmica

Os resultados de simulação foram produzidos com o pacote Thermo-Calc®, utilizando a base de TCNi8 e o módulo Scheil-Gulliver, além disso o programa JMatPro® também foi usado para fazer simulações. Adicionalmente, os gráficos gerados foram elaborados no programa OriginLab®, com o intuito de facilitar a visualização e a interpretação dos resultados.

Conforme mencionado anteriormente, as ligas produzidas *in situ* estudadas no presente trabalho foram produzidas no trabalho de Barreto (2018) por meio do processo de soldagem MIG/MAG duplo arame (MIG/MAG-DA).

Inicialmente, foram feitas simulações termodinâmicas com as composições químicas dos materiais usados apresentados na Tabela 2, os arames AWS ER NiCrMo-3 (625) e AWS ER NiCrMo-4 (C276), buscando compreender, isoladamente, as rotas de solidificação e demais características das ligas comerciais, visando comparar posteriormente aos resultados das ligas *in situ* estudadas. Depois, realizou-se simulações com as composições química das ligas produzidas *in situ*, as quais também foi informada na Tabela 2.

A metodologia das simulações termodinâmicas considerou quatro variações, em relação à composição química, objetivando estudar influência do carbono e da fase sigma nas ligas produzidas *in situ*. Assim foram gerados resultados para as seguintes configurações:

- A. com** a inserção de carbono na composição química da liga informada ao programa, e **considerando** a formação de fase sigma nos resultados;
- B. com** a inserção de carbono na composição química informada ao programa e **desconsiderando** a formação de fase sigma;
- C. sem** inserir carbono na composição química informada ao programa e **considerando** a formação de fase sigma nos resultados;
- D. sem** inserir carbono na composição química informada ao programa e **desconsiderando** a formação de fase sigma.

Para melhor compreensão das condições simuladas, as informações mencionadas anteriormente foram resumidas na Tabela 3.

Tabela 3 — Condições das simulações termodinâmicas

Condição	Presença de carbono	Presença de sigma
A	✓	✓
B	✓	X
C	X	✓
D	X	X

Fonte: elaborada pelo autor.

Visto que em trabalhos experimentais ainda não publicados do Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem (LPTS) da Universidade Federal do Ceará (UFC) ao fazer Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) não detectaram a formação de fase sigma nas ligas *in situ*, por isso o motivo das condições B e D. Já o carbono foi testado, com o intuito de analisar só a presença de fases intermetálicas. Além disso, em simulações que o carbono esteve presente, foi selecionado a opção que ele é um elemento com rápida difusão.

Para poder aplicar esse método de simulação é necessário que quatro fundamentais condições sejam atendidas (1) Sub-resfriamento desprezível na ponta das dendritas, (2) não ocorrer difusão no estado sólido; (3) composição homogênea na fase líquida; (4) equilíbrio termodinâmico na interface sólido-líquido (DUPONT *et al.*, 2009; KOU, 2003).

No Thermo-Calc®, foram gerados perfis da composição do líquido em função da fração de sólido para os metais de adição. Nestas representações, o eixo X representa a fração de sólido e o eixo Y a composição da fase líquida na respectiva posição, permitindo compreender a partição de soluto de forma individualizada para cada elemento.

Diferentemente do Thermo-Calc®, o JMatPro® determina a evolução da composição do sólido ao longo do processo. Os dados obtidos refletem a composição instantânea do sólido em formação em cada etapa da solidificação. Por esse motivo, a composição inicial e final observadas nos resultados não coincidem com a composição nominal da liga (C_0), uma vez que é a variação química da fase sólida no momento exato da sua precipitação.

Entretanto, em ambos os gráficos é possível analisar o comportamento e o processo de microsegregação para cada elemento.

Por fim, os dados brutos gerados por ambos os softwares foram exportados para o OriginLab, onde procedeu-se ao processamento, à calibração dos dados e à edição final de todas as representações gráficas

Para a análise composicional das fases formadas nas ligas *in situ*, os dados obtidos com o Thermo-Calc® foram consolidados em tabelas de composição química média. O procedimento consistiu no cálculo da média aritmética das concentrações elementares de cada fase, considerando as quatro condições de simulação avaliadas para cada liga. Dessa forma, elaborou-se uma tabela individual para cada liga *in situ*, que apresenta a estequiometria média das fases precipitadas. Os valores em %p foram obtidos a partir das simulações.

É importante salientar que, devido ao processo de truncamento tanto nos valores obtidos no programa quanto nos processos de transformação para %at, é possível que, ao somar as concentrações totais de cada elemento, esses valores não correspondam exatamente a 100%, podendo até resultar em um valor acima de 100%.

Dois outros parâmetros que a simulação fornece são a faixa de solidificação (ΔT_{sol}), e a faixa de temperatura de fragilização, do inglês *Brittle Temperature Range* (BTR). A primeira é calculada pela (Equação 12), a qual indica que, quanto maior essa faixa, maior é a tendência à ocorrência de microsegregação no material, em razão ao prolongado intervalo de coexistência entre as fases sólida e líquida durante a solidificação. Já a BTR é definida como o intervalo de temperatura no qual o material passa pelos estágios finais e mais críticos da solidificação, caracterizados por reduzida ductilidade, elevada suscetibilidade à formação de trincas de solidificação. A Equação 13 demonstra o cálculo da BTR, que consiste na diferença entre a temperatura correspondente à 80% de fração de sólido formado (f_s), chamada de Temperatura de Resistência Zero (TRZ), e a temperatura correspondente a f_s de 99%, denominada Temperatura de Ductilidade Zero (TDZ).

$$\Delta T_{sol} = T_{liquidus} - T_{solidus} \quad \text{Equação 12}$$

$$BTR = TRZ_{(f_s=0,80)} - TDZ_{(f_s=0,99)} \quad \text{Equação 13}$$

Segundo Santillana *et al.* (2012) a solidificação fora do equilíbrio é dividida em 3 estágios. O estágio 1 representa o início da solidificação e é caracterizado por ter pouca ou nenhuma resistência mecânica, devido ao fato de que as dendritas formadas estão suspensas no líquido, assim permitindo que sólido e líquido se movam livremente.

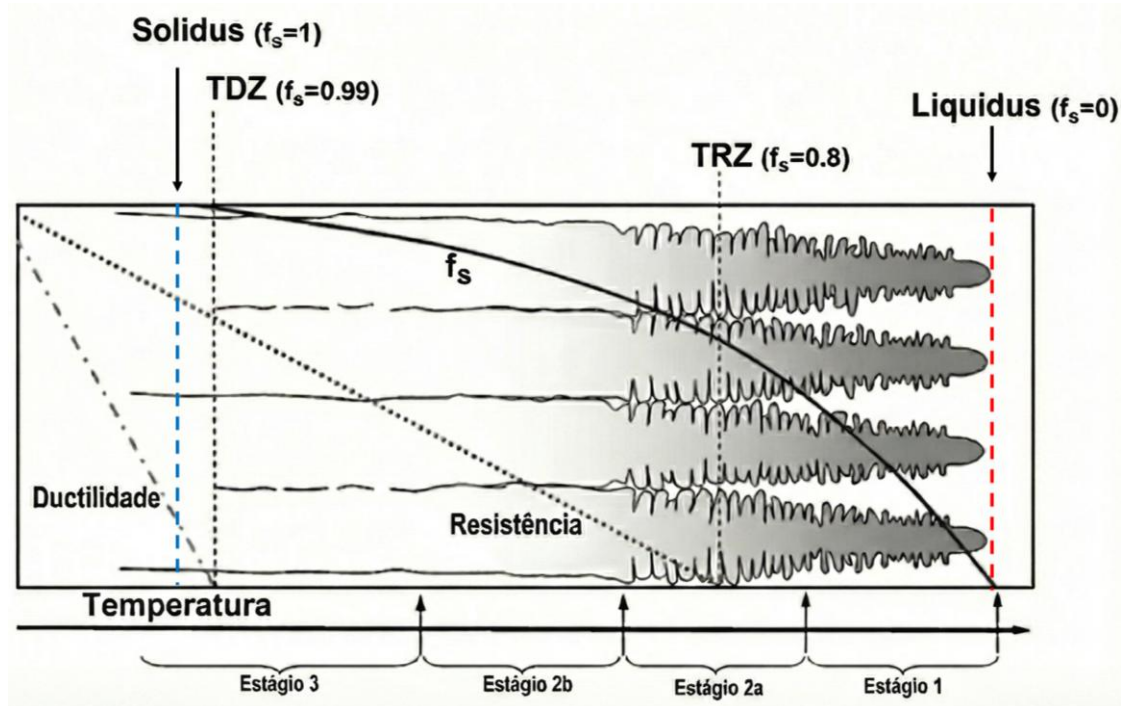
O Estágio 2a é marcado pelo entrelaçamento dendrítico e pelo momento em que o material atinge a Temperatura de Resistência Zero (ZST) com uma fração sólida (f_s) de 0,80. Embora ganhe resistência inicial, a estrutura mantém permeabilidade suficiente para garantir o fluxo de líquido interdendrítico, prevenindo defeitos (SANTILLANA *et al.*, 2012).

Já no Estágio 2b, acontece o engrossamento da dendrita e isola o líquido bloqueando a alimentação. assim formando em filmes líquidos entre os braços secundários das dendritas, o que resulta em baixa resistência, tornando suscetível a trincas a quente caso sofra qualquer tensão externa (SANTILLANA *et al.*, 2012).

Este estágio marca o fim da solidificação a qual praticamente corresponde da Temperatura de Ductilidade Zero (ZDT), ponto em que o material transita da região de suscetibilidade às trincas de solidificação para região do comportamento dúctil,

atingindo uma fração de sólido (f_s) de 0,99. Nesse estágio, a propensão à formação de trincas de solidificação é eliminada. A falha característica aqui é a trinca intergranular, causada por filmes líquidos segregados nos contornos de grão que reduzem o ponto de fusão local e impedem a deformação plástica antes de se atingir a ZDT (SANTILLANA *et al.*, 2012). A Figura 16 apresenta esses estágios e com um esquemático do processo de solidificação.

Figura 16 — Estrutura da solidificação com temperaturas características e suas frações de sólidos



Fonte: (SANTILLANA *et al.*, 2012), adaptado

4.3.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

De forma complementar com as simulações termodinâmicas, uma análise experimental por meio do teste de calorimetria exploratória diferencial ou DSC do inglês (*Differential Scanning Calorimetry*), foi realizada nas ligas à base de níquel *in situ* produzidas por MIG/MAG-DA para investigar seu comportamento térmico e identificar as principais transformações de fase que ocorreram durante a solidificação da liga. Isso fornece uma base para a compreensão dos mecanismos metalúrgicos envolvidos nesta etapa. A análise foi executada utilizando uma taxa de aquecimento

e resfriamento de 10°C/min, argônio puro como atmosfera e uma temperatura máxima de 1450°C.

O DSC também será utilizado para calcular o BTR. Este cálculo é possível por meio do parâmetro α (alfa), que indica o grau de conversão da reação (solidificação, neste contexto). Assim, α corresponde à fração sólida (f_s), variando de $\alpha = 0$ (início da reação) até $\alpha = 1$ (processo totalmente concluído, fim da solidificação).

É essencial reconhecer que o evento registrado na curva de DSC indica um fluxo de calor ($\frac{dH}{dt}$). A integral da curva de DSC (a área sob o evento) corresponde diretamente à energia requerida para fase em questão. Como resultado, a integral de toda a curva representa a energia total envolvida no processo de solidificação global, onde t_f indica a temperatura final da solidificação.

O uso do grau de conversão α , conforme mostrado pela Equação 14, permite a quantificação do progresso da solidificação da liga *in situ*. Em que t_0 , t_f e t representam os limites de integração, correspondendo, respectivamente, às temperaturas de início e de término da solidificação, e à temperatura final do pico analisado (VYAZOVKIN; SBIRRAZZUOLI, 2006).

$$\alpha = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{\int_{t_0}^{t_f} \left(\frac{dH}{dt}\right) dt} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{tot}} \quad \text{Equação 14}$$

4.4. Resultados

4.4.1. Simulações das ligas no ThermoCalc®

4.4.1.1. Metal de adição: AWS ER NiCrMo-3 (625)

A análise das matérias-primas comerciais para arame de solda AWS ER NiCrMo-3 e AWS ER NiCrMo-4 foi inicialmente realizada. A Figura 17 apresenta as curvas de solidificação de Scheil para a liga AWS ERNiCrMo-3 (625). Em ambos os gráficos apresentados, as curvas contínuas representam a solidificação fora do equilíbrio, que é mais preciso para processos como a soldagem e a manufatura aditiva. Este padrão foi adotado para as demais simulações apresentadas neste trabalho.

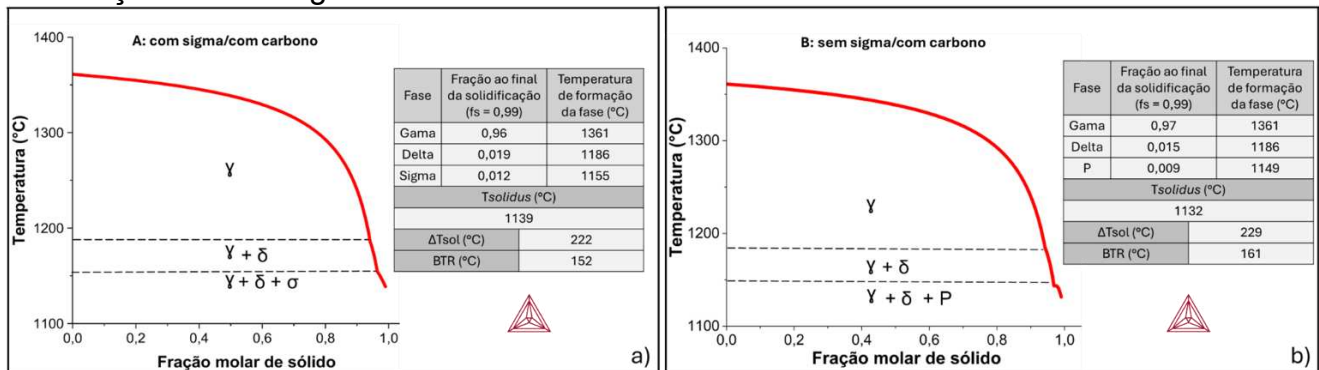
Comparando a Figura 17a e a Figura 17b, é possível perceber a diferença entre a simulação que considera a formação da fase sigma (Figura 17a) e que a ignora esta formação (Figura 17b). Em ambos os casos, o carbono foi um componente da composição química. Na Figura 17a, além da matriz CFC-Ni (γ -Ni), os resultados indicam a formação da fase delta (Ni_3Nb) primeiro, seguida da fase sigma, no final da solidificação.

Na curva da Figura 17b, em que a formação da fase sigma foi deliberadamente suprimida, a fase primária também foi (γ -Ni). Durante o processo de solidificação, sua formação foi seguida da fase delta. No entanto, ao suprimir a fase sigma, observou-se o surgimento da fase P, rica em Mo ($\text{Cr}_9\text{Ni}_{20}\text{Mo}_{21}$).

Nenhuma das condições de simulação do arame AWS ER NiCrMo-3 (625) no programa Thermo-Calc® resultou na formação de carbonetos durante a solidificação, apesar de o teor de carbono ter sido considerado um elemento de liga. Nas condições em que o carbono não foi considerado (C e D), os resultados foram muito semelhantes aos das condições A e B, respectivamente, apresentando apenas variações insignificantes. Assim, é possível considerar as simulações equivalentes, inclusive no BTR, permitindo que a análise se concentre nas que diferem apenas pela fase sigma.

Além disso, as figuras da curva de Scheil, ao longo de todo o trabalho, fornecem dados detalhados sobre as temperaturas de início de formação das fases, suas respectivas frações finais na condição simulada e os valores de ΔT_{sol} e BTR. De forma complementar, para toda a liga haverá uma tabela comparando os valores de ΔT_{sol} e BTR, como mostra a Tabela 4, dessa forma podemos ver que os valores foram semelhantes, mas a condição A apresentou menores valores.

Figura 17 — Curvas de Scheil-Gulliver obtidas no programa Thermo-Calc® para o arame AWS ER NiCrMo-3 (625): (a) considerando a formação de fase sigma (b) desconsiderando a formação de fase sigma.



Fonte: Elaborado pelo autor.

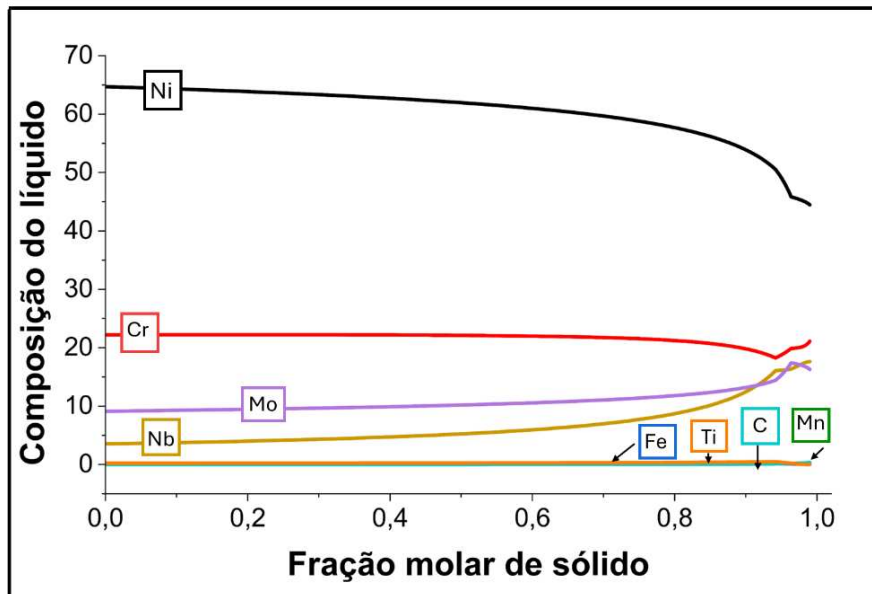
Tabela 4 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR do para o arame AWS ER NiCrMo-3 (625) no Thermo-Calc®

Material	Condição	ΔT_{sol} (°C)	BTR (°C)
AWS ER NiCrMo-3 (625)	A	222	152
	B	229	161

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 18 ilustra a evolução da composição química da fase líquida durante o processo de solidificação do metal de adição AWS ER NiCrMo-3 (625) na condição A. Observa-se que o Nb e o Mo apresentam uma clara tendência de segregação para o líquido, evidenciada pelo aumento progressivo de suas concentrações. Em contrapartida, o Ni é consumido para formação da matriz gama, resultando em seu empobrecimento no líquido residual. O Cr exibe um comportamento distinto: inicialmente, sua concentração no líquido permanece constante, o que sugere sua partição para o sólido; porém, nos estágios finais da solidificação, ocorre uma inversão dessa tendência, com o enriquecimento do líquido. Os demais elementos não apresentaram variações significativas em seus perfis composicionais.

Figura 18 — Gráfico da microsegregação para o arame AWS ER NiCrMo-3 (625) no Thermo-Calc®

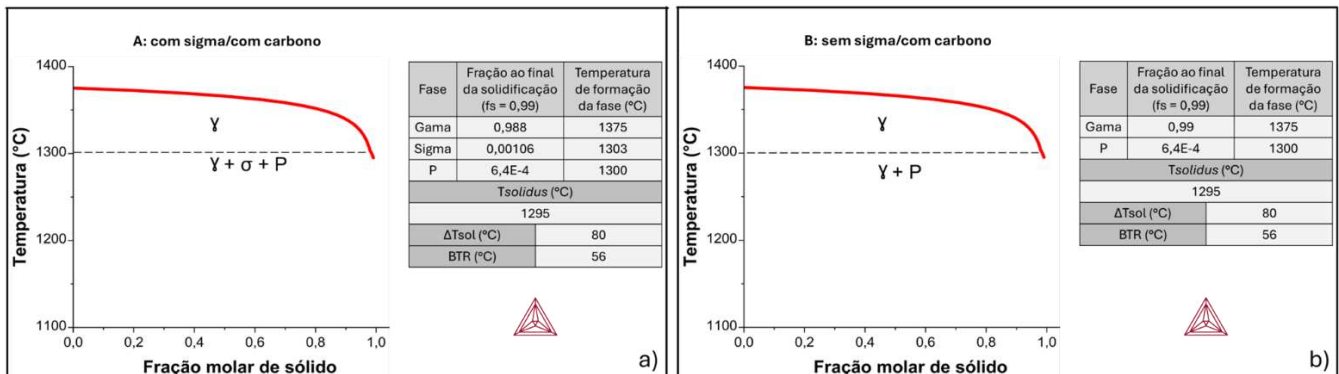


Fonte: Elaborado pelo autor

4.4.1.2. Metal de adição: AWS ER NiCrMo-4 (C276)

A Figura 19 apresenta a simulação de solidificação da liga AWS ERNiCrMo-4 (C276). Ambas as simulações são semelhantes, diferindo apenas na presença da fase sigma na condição A, como mostrado na Figura 19a. Assim, é notável que a fase sigma é a primeira fase secundária a se formar juntamente com a matriz, seguida pela fase P. Conforme mostrado na Figura 19b, é observada a precipitação exclusiva da fase secundária P. Além disso, em ambas as simulações, é aparente a presença de uma quantidade reduzida de fases secundárias; conseqüentemente, a microestrutura resultante é quase inteiramente composta pela fase gama. Embora não tenham sido utilizadas linhas distintas para essas fases na Figura 19a, a ordem em que as mesmas estão apresentadas no gráfico indica a seqüência de formação. Nesse caso, infere-se que a fase sigma se forma antes da P, como é possível ver na tabela da Figura 19a, a qual há as temperaturas de formação de cada fase. Ao longo deste trabalho, outras fases também apresentarão temperaturas de formação muito próximas, e será adotado o mesmo critério de considerar como primeira fase a se formar aquela que estiver listada anteriormente no gráfico, mesmo que as linhas não estejam sendo apresentadas, isso quando fases tiverem temperaturas de formação muito próximas, assim aumentando a clareza do gráfico.

Figura 19 — Curvas de Scheil Gulliver obtidas no programa Thermo-Calc® para o arame AWS ER NiCrMo-4 (C276): (a) considerando a formação de fase sigma (b) desconsiderando a formação de fase sigma.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A não formação de carbonetos foi confirmada nas condições A e B; como resultado, as simulações C e D produziram curvas essencialmente iguais às de A e B. Dessa forma não houve a necessidade de serem mostradas.

A Tabela 5 apresenta os valores de ΔT_{sol} e BTR para o C276 simulado no Thermo-Calc®, que são iguais, além disso apresentam valores significativamente inferiores aos da liga 625 e das ligas *in situ* que serão apresentados posteriormente neste artigo.

Tabela 5 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR para o arame AWS ER NiCrMo-4 (C276) no Thermo-Calc®

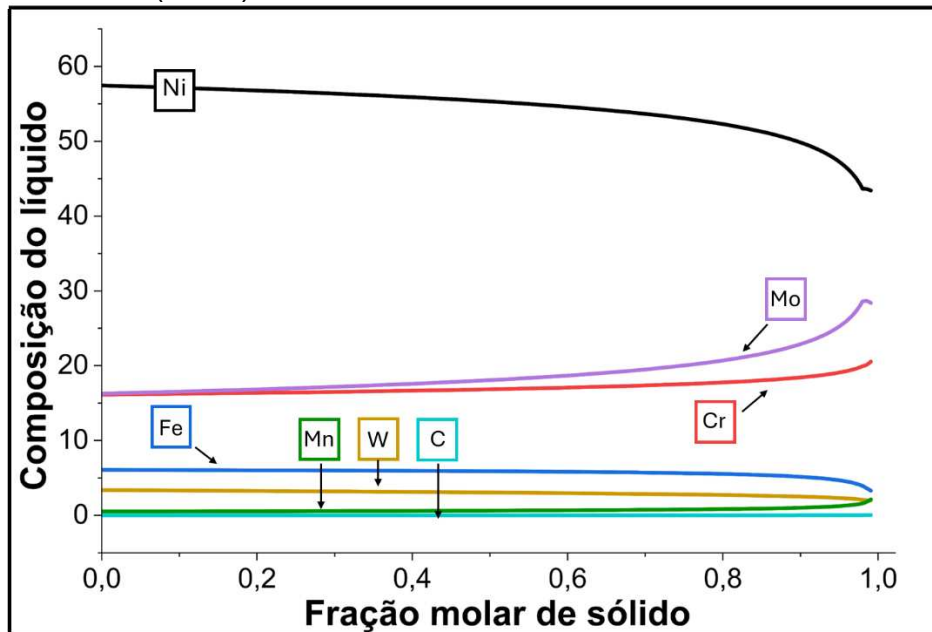
Material	Condição	ΔT_{sol} (°C)	BTR (°C)
AWS ER NiCrMo-4 (C276)	A	80	56
	B	80	56

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 20 apresenta a evolução da composição química da fase líquida durante a solidificação do metal de adição AWS ER NiCrMo-4 (C276) na condição A. Os resultados da simulação consideram que o Mo exibe uma acentuada tendência de segregação para o líquido residual, enquanto o Cr e o Mn apresentam comportamento semelhante, porém com menor intensidade de enriquecimento. Em contrapartida, o Fe e o Ni mostram uma partição preferencial para a fase sólida; o decréscimo da concentração de Ni no líquido é consistente com o seu consumo para a formação da

matriz. Os demais elementos não apresentaram variações significativas em seus perfis de concentração ao longo do intervalo de solidificação.

Figura 20 — Gráfico da microsegregação para o arame AWS ER NiCrMo-4 (C276) no Thermo-Calc®



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.1.3.Liga A (50% C276/50% 625)

A liga *in situ* A, composta por proporções iguais (50%) de cada metal de adição, teve sua evolução microestrutural simulada e apresentada na Figura 21. Para a condição A, mostrada na Figura 21a, o carboneto M_6C foi previsto como a primeira fase secundária formada, seguida pela precipitação das fases sigma e delta. Já na Figura 21b, em que a fase sigma foi suprimida, o carboneto M_6C manteve-se como a primeira fase secundária, enquanto a fase delta precipitando-se apenas nos estágios finais da solidificação.

A formação de carbonetos nas condições A e B sugere que as condições C e D irão divergir. Este ponto é crucial porque evidencia uma diferença significativa em comparação com as configurações observadas nas simulações dos metais de adição.

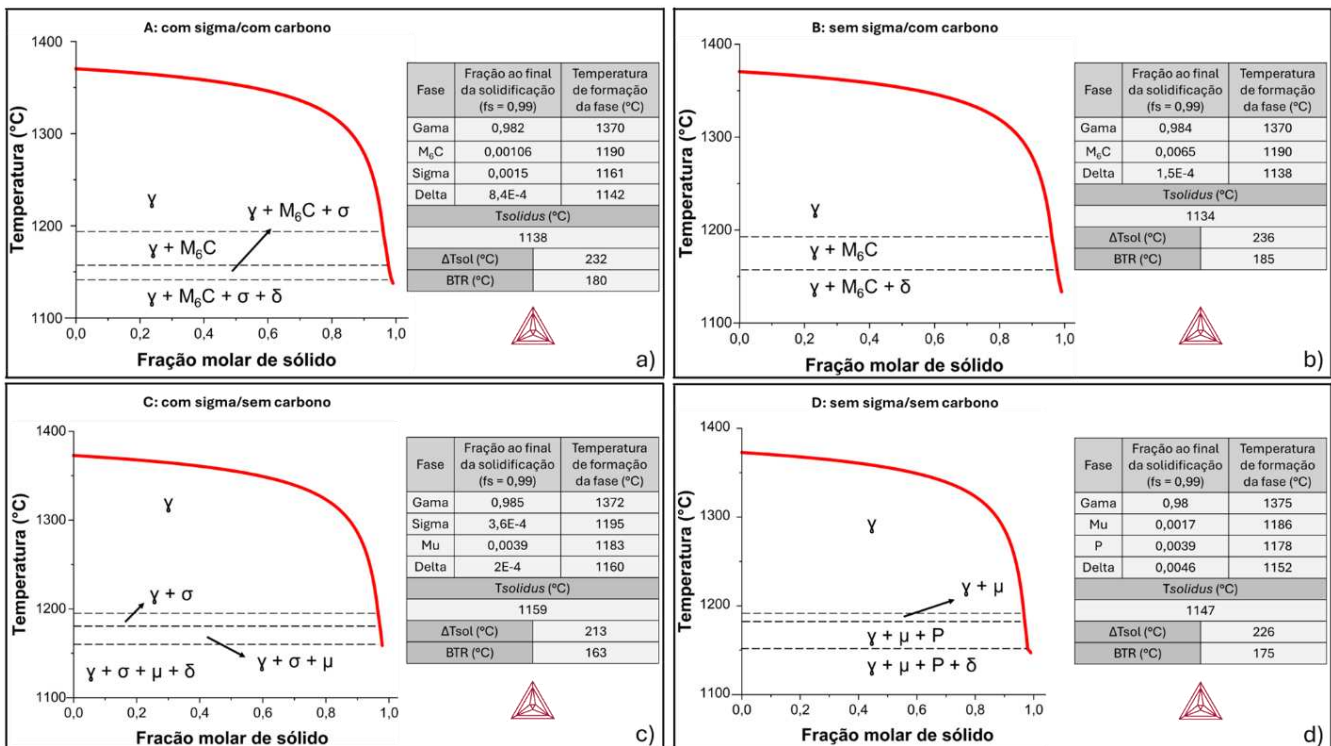
A Figura 21c indicou a fase sigma como a primeira a se formar após a matriz, seguida da nucleação da fase mu e, posteriormente, da fase delta. Por fim, na condição D da Figura 21d (sem carbono e com supressão de sigma), a fase mu foi a

primeira fase secundária a precipitar. Esta condição destacou-se pela formação da fase P, não observada nas demais simulações, bem como pela presença da fase delta ao final do processo.

Na Figura 21c, como o carbono não foi incluído na composição química, a fase sigma foi a primeira a se formar. Além disso, ocorre a formação da fase mu, e a fase delta aparece na parte final da solidificação.

Na simulação mostrada na Figura 21d, observou-se que, com a supressão da fase sigma e a ausência de carbono na composição química, a fase mu foi a primeira a se formar. Adicionalmente, foi identificada a formação da fase P, que não havia aparecido em nenhuma simulação anterior para esta liga. Mais uma vez, no final da solidificação, a fase delta também se formou, como visto nas outras condições simuladas.

Figura 21 — Curvas de Scheil Gulliver obtidas no programa Thermo-Calc® para a liga A (50%C276/ 50%625): (a) considerando a formação de fase sigma (b) desconsiderando a formação de fase sigma (c) considerando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono (d) desconsiderando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono



Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores de ΔT_{sol} e BTR das quatro condições para a liga A simuladas no Thermo-Calc® são apresentados na Tabela 6. Observa-se que as condições A e B apresentaram os maiores valores de BTR, enquanto a condição C exibiram o melhor resultado em termos de minimização da faixa.

Tabela 6 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR da liga *in situ* A no Thermo-Calc®

Material	Condição	ΔT_{sol} (°C)	BTR (°C)
Liga <i>in situ</i> A (50%625/ 50% C276)	A	232	180
	B	237	185
	C	213	163
	D	226	175

Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 7 apresenta a composição química média das fases da liga A simuladas no Thermo-Calc®, dessa forma mostrando que o carboneto M_6C é rico nos elementos Ni, Mo e Nb.

Tabela 7 — Composição química média das fases da liga *in situ* A

Fase	Composição química das fases (%P)								
	Ni	Cr	Mo	Nb	W	C	Fe	Ti	Mn
γ	51,8	20,5	14,8	9,3	0,05	0,04	2,3	0,2	0,9
	Composição química das fases (%At)								
	55,3	24,7	9,7	6,3	0,02	0,3	2,6	0,3	1,0
M_6C	(%P)								
	24,8	1,2	34,1	37,3	0,1	2,4	0,05	—	—
	(%At)								
	30,1	1,7	25,3	28,6	0,04	14,2	0,06	—	—
σ	(%P)								
	25,0	31,5	38,5	1,7	0,5	—	3,2	~0	0,03
	(%At)								
	40	28,2	26,5	1,2	0,2	—	3,8	~0	0,04
P	(%P)								
	27,7	24,2	47	—	—	—	1,5	—	—
	(%At)								
	32,5	32	33,7	—	—	—	1,9	—	—
δ	(%P)								
	62,1	2,5	2,7	30,1	0,02	—	0,7	1,9	—
	(%At)								
	70	3,2	1,9	21,5	0,01	—	0,6	2,6	—
μ	(%P)								

11,1	26,5	33,4	18,5	10,4	–	0,05	–	–
(%At)								
14,5	39,1	26,7	15,3	4,4	–	0,07	–	–

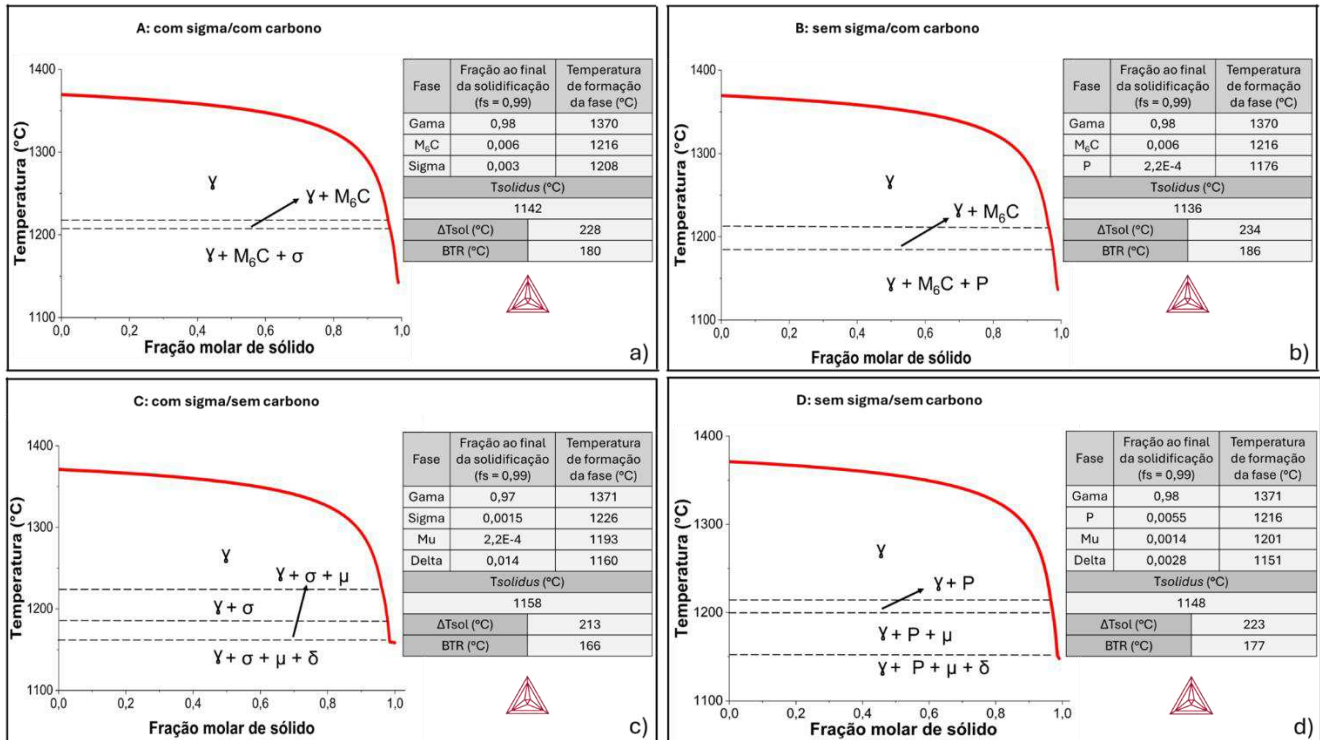
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.1.4.Liga B (65% C276/35% 625)

Na liga in situ B a concentração do metal de adição C276 é maior. Logo espera-se uma maior influência dos elementos presentes no metal de adição, como o Mo e o W e uma menor influência de elementos provenientes da liga 625, como o Nb.

Interessante notar que na condição A, mostrada na Figura 22a, há apenas sigma e M₆C como fases secundárias, mas na Figura 22b ao suprimir a fase sigma, acontece uma substituição da fase sigma pela fase P. Na condição C, mostrado na Figura 22c, a sequência de formação das fases é sigma, mu e delta, respectivamente. Por outro lado, na condição D (Figura 22d) há uma substituição da fase sigma pela fase P.

Figura 22 — Curvas de Scheil Gulliver obtidas no programa Thermo-Calc® para a liga B (65%C276/ 35%625): (a) considerando a formação de fase sigma (b) desconsiderando a formação de fase sigma (c) considerando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono (d) desconsiderando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os Valores de ΔT_{sol} e BTR comparando as quatro condições da liga B simuladas no Thermo-Calc® são apresentados na Tabela 8, a qual a condição D apresentou os menores valores.

Tabela 8 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR da liga *in situ* B Thermo-Calc®

Material	Condição	ΔT_{sol} (°C)	BTR (°C)
Liga <i>in situ</i> B (65%C276/ 35% 625)	A	226	180
	B	234	186
	C	234	186
	D	223	177

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 9 apresenta a composição química média das fases na liga *in situ* B simulada no Thermo-Calc®, mostrando novamente a tendência do carboneto M₆C ser rico em Ni, Mo e Nb, semelhante aos apresentados na liga A.

Tabela 9 — Composição química média das fases da liga *in situ* B

Fase	Composição química das fases (%P)								
	Ni	Cr	Mo	Nb	W	C	Fe	Ti	Mn
γ	51,5	20,1	15,6	9,0	0,3	0,05	2,5	0,2	1,2
	Composição química das fases (%At)								
	54,8	24,0	10,2	6,1	0,1	0,26	2,8	0,26	1,4
M ₆ C	(%P)								
	24,8	2,0	38,4	32,1	0,4	2,4	0,07	—	—
	(%At)								
	30,1	1,65	25,3	28,6	0,04	14,2	0,06	—	—
σ	(%P)								
	25,1	30,5	39	1,5	0,4	—	3,3	0,002	0,04
	(%At)								
	28,1	39,	27,1	1,1	0,15	—	3,8	~0	0,05
P	(%P)								
	27,1	24,1	47,3	—	—	—	1,6	—	—
	(%At)								
	31,9	32	34,1	—	—	—	2	—	—
δ	(%P)								
	62,2	2,5	3,6	30,1	0,2	—	0,5	—	—
	(%At)								
	71,6	3,3	2,5	21,9	0,07	—	0,6	—	—
μ	(%P)								
	11,1	24,8	33,6	18,8	10,4	—	0,08	—	—
	(%At)								
	14,1	37,4	27,4	15,9	4,4	—	0,1	—	—

Fonte: Elaborado pelo autor.

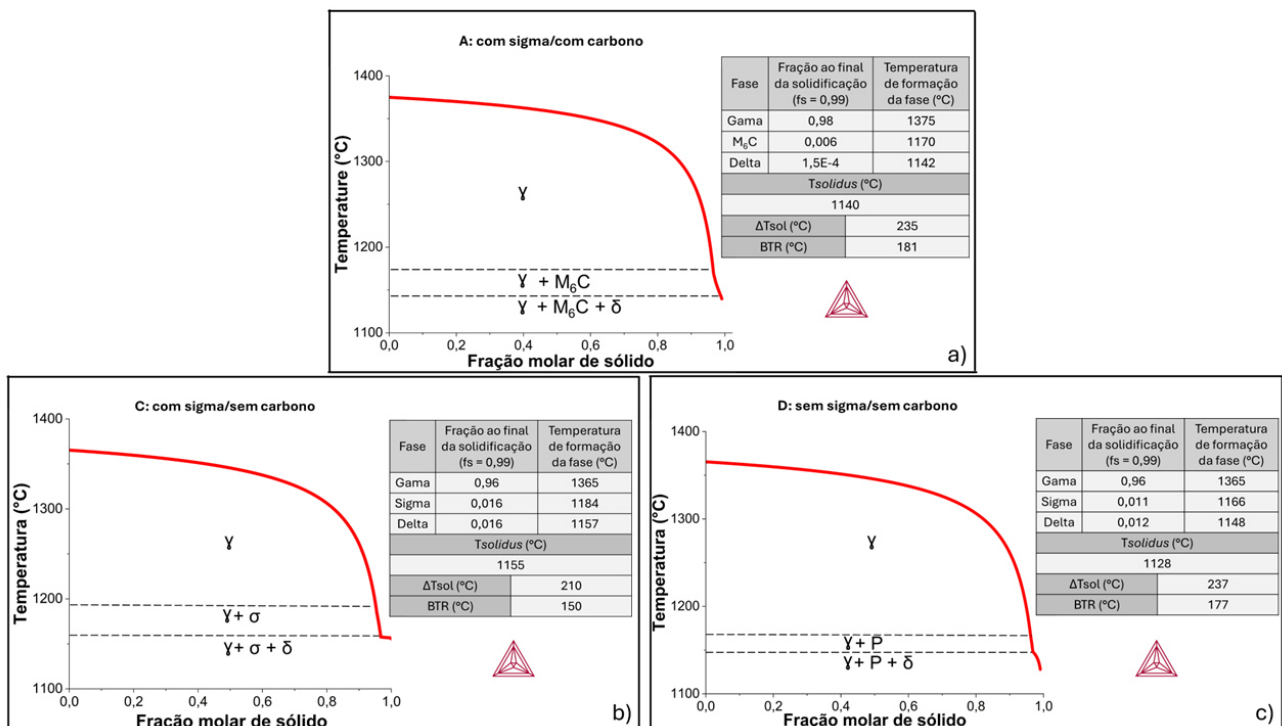
4.4.1.5.Liga C (35%C276/65%625)

Devido à predominância do metal de adição 625 na liga C, observa-se maior teor de Nb e menor teor de Mo e W na composição química, como mostrado na Tabela 2. Este fator favorece, termodinamicamente, a formação de fases secundárias ricas em Nb, correlacionando-se diretamente com a composição química da matéria-prima utilizada.

Ao analisar a condição A representada na Figura 23a, observa-se que, apesar da fase sigma estar habilitada no programa, não ocorre a formação da respectiva fase. Em contrapartida, verifica-se a formação da fase delta, bem como do carboneto M_6C . Dessa forma, não foi observada diferença significativa entre as simulações das condições A e B.

Por outro lado, na condição C, observa-se o surgimento da fase sigma ao final da solidificação. Já na condição D, a formação da fase sigma é suprimida, resultando no aparecimento da fase P. Interessante notar que não houve a tendência de formação de fase mu em nenhuma das condições apresentadas

Figura 23 — Curvas de Scheil Gulliver obtidas no programa Thermo-Calc® para a liga C (35%C276/ 65%625): (a) considerando a formação de fase sigma (c) considerando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono (d) desconsiderando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de ΔT_{sol} e BTR comparando as três condições presentes na liga C Thermo-Calc® são apresentados na Tabela 10, na qual a condição C apresentou os menores valores.

Tabela 10 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR da liga *in situ* C no Thermo-Calc®

Material	Condição	ΔT_{sol} (°C)	BTR (°C)
Liga <i>in situ</i> C (65%625/ 35% C276)	A/B	235	181
	C	210	150
	D	237	177

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 11 mostra a composição química das fases simuladas, dentre as quais o carboneto M_6C novamente apresentou altos teores em Ni, Mo e Nb.

Tabela 11 — Composição química média das fases da liga *in situ* C no Thermo-Calc®

Fase	Composição química das fases (%P)								
	Ni	Cr	Mo	Nb	W	C	Fe	Ti	Mn
γ	50,2	23,4	13,1	9,4	1,6	0,04	2	0,3	0,9
	Composição química das fases (%At)								
	54,8	24,2	10,2	6,1	0,1	0,3	2,8	0,3	1,4
M_6C	(%P)								
	24,8	1,2	34,1	37,3	0,1	2,4	0,05	—	—
	(%At)								
	30,1	1,65	25,3	28,6	0,04	14,2	0,06	—	—
σ	(%P)								
	26	32,7	36,7	2	1	—	1,6	—	—
	(%At)								
	29,3	41,6	25,3	1,4	0,4	—	1,9	—	—
P	(%P)								
	25,2	29	44,5	—	—	—	1,1	—	—
	(%At)								
	29,2	37,9	31,4	—	—	—	1,3	—	—
δ	(%P)								
	60,4	3,8	2,3	32,1	0,6	—	0,7	—	—
	(%At)								
	71,6	3,3	2,5	21,9	0,1	—	0,5	—	—

Fonte: Elaborado pelo autor.

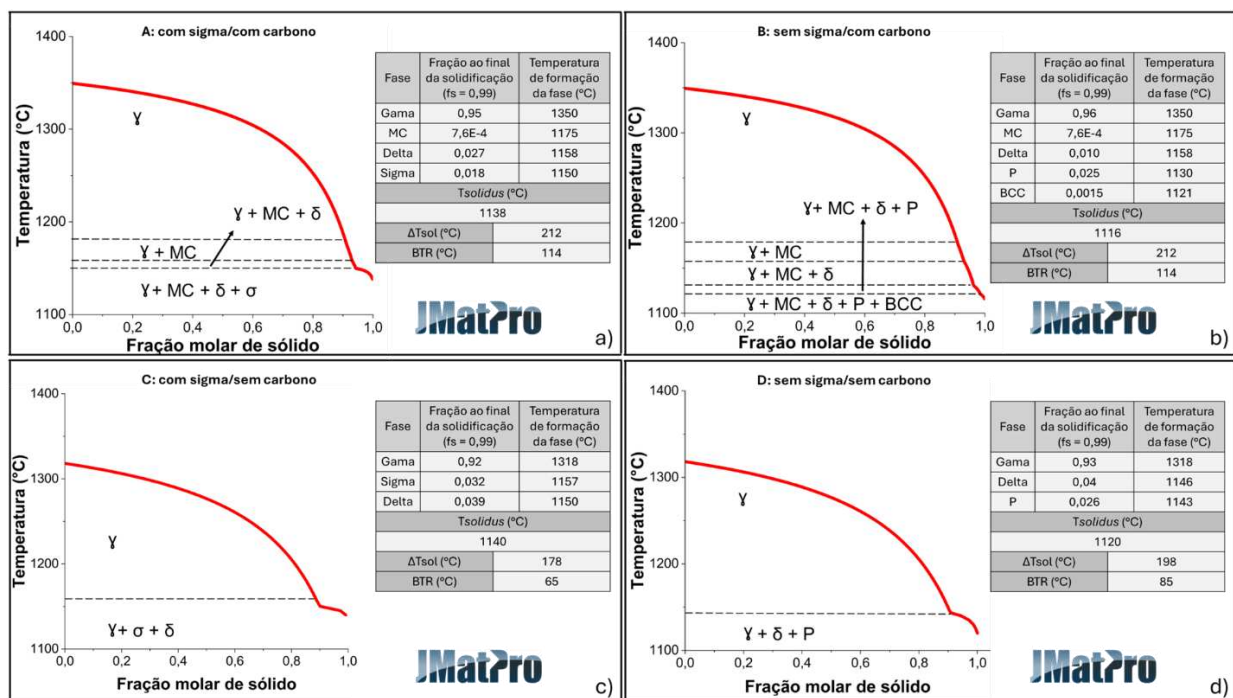
4.4.2. Simulações das ligas no JMatPro®

4.4.2.1. AWS ER NiCrMo-3 (625)

Em todas as simulações da liga 625, utilizando o programa JMatPro®, conforme Figura 24, apresentaram a matriz gama como fase primária. Na Figura 24a,

observa-se a precipitação da matriz gama, seguida pela precipitação do carboneto MC, da fase delta e, por último, da fase sigma. As Figura 24b e 24d mostram que quando não há fase sigma, há o surgimento da fase P. Adicionalmente, a Figura 24b apresenta uma fase BCC desconhecida. A Figura 24c apresenta a coexistência das fases secundárias delta e sigma. No que diz respeito às temperaturas de transição, a ausência do carbono nas simulações resultou em uma redução da $T_{liquidus}$. Quanto à $T_{solidus}$, foi notável que as condições com a presença da fase sigma apresentaram temperaturas semelhantes entre si, o mesmo sendo observado nas condições em que a fase sigma estava ausente.

Figura 24 — Curvas de Scheil Gulliver obtidas no programa JMatPro® para o arame AWS ER NiCrMo-3 (625): (a) considerando a formação de fase sigma (b) desconsiderando a formação de fase sigma (c) considerando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono (d) desconsiderando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os Valores de ΔT_{sol} e BTR comparando as condições presentes no metal de adição AWS ER NiCrMo-3 (625) JMatPro® são apresentadas na Tabela 12, a qual a condição D apresentou os menores valores, devido a $T_{liquidus}$ ter apresentado menor valor entre as condições.

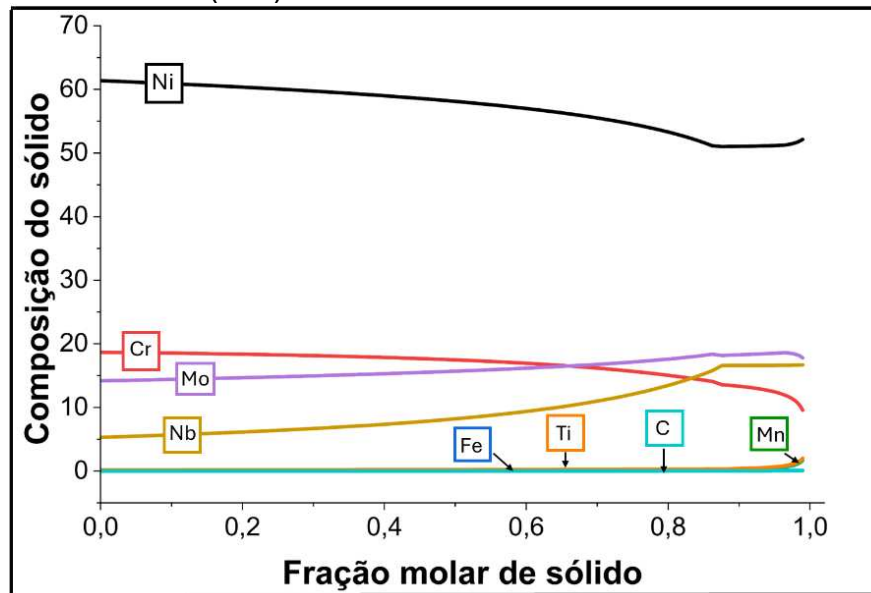
Tabela 12 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR para o arame AWS ER NiCrMo-3 (625) no JMatPro®

Material	Condição	ΔT_{sol} (°C)	BTR (°C)
AWS ER NiCrMo-3 (625)	A	226	180
	B	234	186
	C	234	186
	D	223	177

Fonte: elaborado pelo autor.

Conforme detalhado na metodologia, o programa JMatPro permite mapear a composição instantânea do sólido no momento de sua formação. A Figura 25 apresenta essa evolução para o metal de adição AWS ER NiCrMo-3 (625) na condição A. Observa-se que os sólidos formados nos estágios finais da solidificação apresentam uma concentração de Cr reduzida, evidenciando o empobrecimento no líquido residual e confirmando sua forte partição (microsegregação) para a fase sólida. Em sentido oposto, o Mo e o Nb exibem concentrações elevadas nos últimos sólidos formados, o que indica um enriquecimento progressivo do líquido residual durante a solidificação. Comportamento similar é observado para o Ti e o Mn, porém menos acentuado. Particularmente, o Ni descreve um decréscimo quase constante em sua composição, seguido por um mínimo local e um pequeno aumento na sua concentração nas regiões finais da solidificação. Os demais elementos não apresentaram variações composicionais significativas.

Figura 25 — Gráfico da microsegregação para o arame AWS ER NiCrMo-3 (625) no JMatPro®

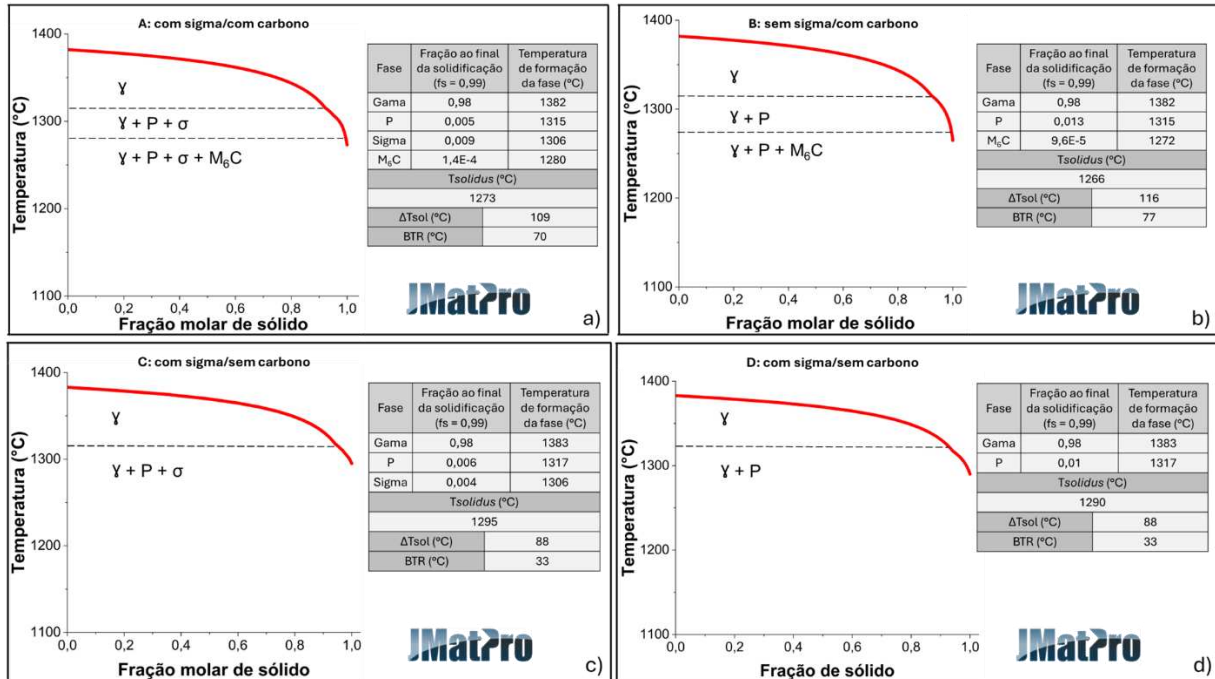


Fonte: elaborado pelo autor

4.4.2.2. AWS ER NiCrMo-4 (C276)

A simulação apresentada na Figura 26a contém como a primeira fase que se forma é a P, seguida da sigma e M_6C , respectivamente. Ao comparar a Figura 26a com a Figura 26b notamos que a quantidade de P aumenta em detrimento da ausência da fase sigma. Figura 26c, apresenta as fases gama, P e sigma nessa ordem. Já condição D só apresentou fase gama e P.

Figura 26 — Curvas de Scheil Gulliver obtidas no programa JMatPro® para o arame AWS ER NiCrMo-4 (C276): (a) considerando a formação de fase sigma (b) desconsiderando a formação de fase sigma (c) considerando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono (d) desconsiderando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono



Fonte: elaborado pelo autor.

Os valores de ΔT_{sol} e BTR comparando as condições simuladas para o metal de adição AWS ER NiCrMo-4 (C276) pelo programa JMatPro® são apresentadas na Tabela 13, a qual a condição C e D apresentaram os menores valores.

Tabela 13 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR para o arame AWS ER NiCrMo-4 (C276) no JMatPro®

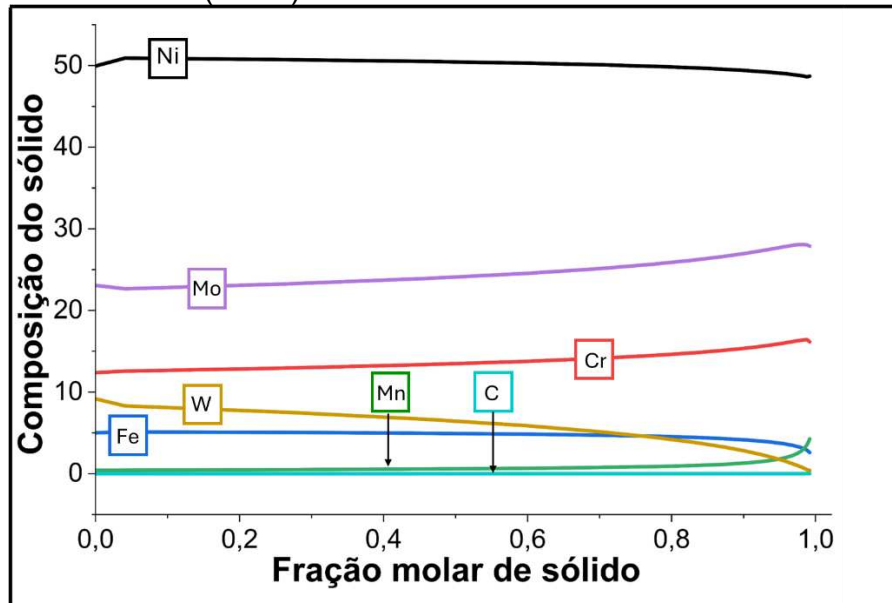
Material	Condição	ΔT_{sol} (°C)	BTR (°C)
AWS ER NiCrMo-4 (C276)	A	109	70
	B	116	77
	C	88	33
	D	88	33

Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 27 ilustra a composição do sólido formado instantaneamente durante a solidificação da liga C276 na condição A. Os resultados obtidos no JMatPro revelam que os últimos sólidos a formar são significativamente mais ricos em Mo e Cr, confirmando a microsegregação desses solutos para o líquido residual. Por outro lado, o Ni e o W apresentam as maiores concentrações nos primeiros sólidos nucleados, sofrendo uma redução gradual (no caso do Ni) e acentuada (no caso do

W) à medida que a solidificação se aproxima do fim. Elementos como Mn e C apresentam variações discretas, com aumento pontual na fração sólida final para o Mn. Esse comportamento evidencia a partição diferenciada dos elementos de liga entre o líquido e o sólido ao longo do intervalo de solidificação.

Figura 27 — Gráfico da microsegregação para o arame AWS ER NiCrMo-4 (C276) no JMatPro®



Fonte: elaborado pelo autor.

4.4.2.1. Liga A (50%C276/50%625)

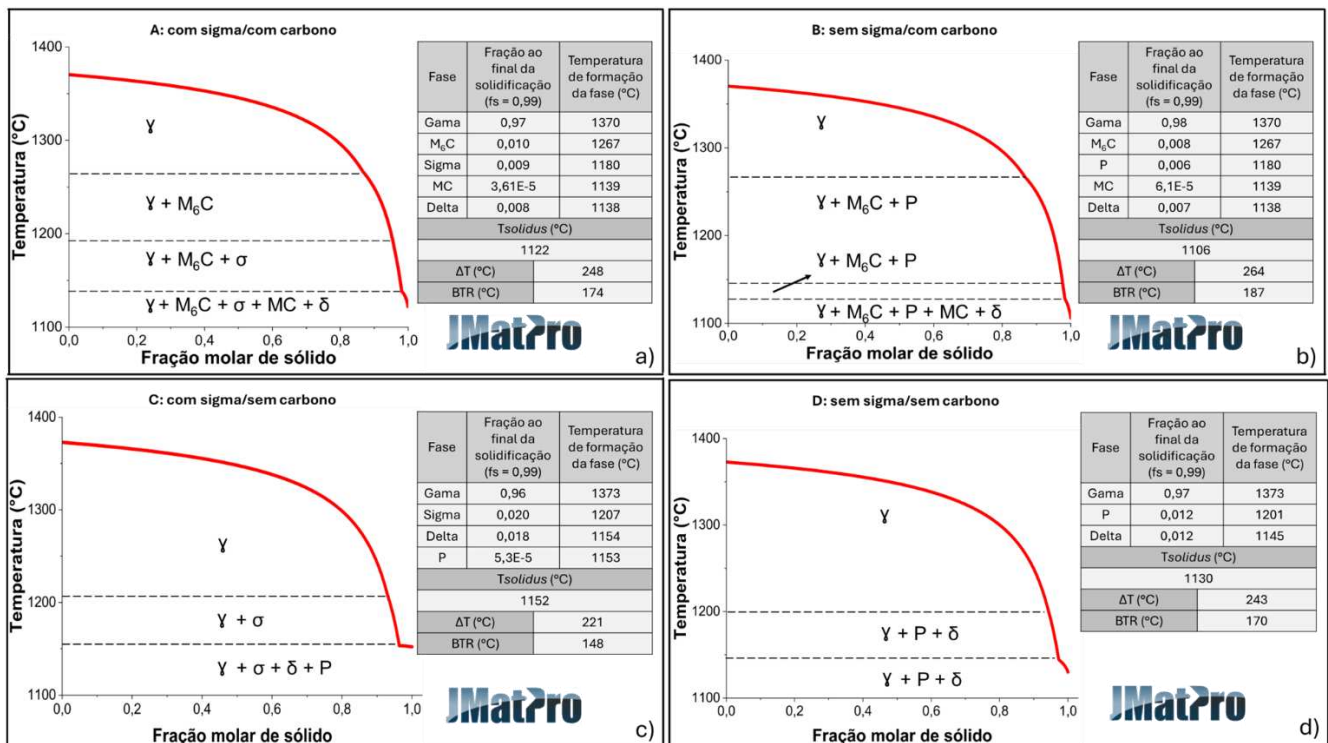
A Figura 28 apresenta os resultados das simulações termodinâmicas da liga A, realizadas no software JMatPro®. Na Figura 28a, observa-se que o precipitado M_6C é a primeira fase a se formar na presença de carbono. Além deste, nota-se a formação da fase sigma e do carboneto MC, que nucleia em uma faixa de temperatura similar à da fase delta.

Já a Figura 28b exibe a substituição da fase sigma pela fase P, ocorrendo na mesma temperatura de formação. As demais fases permaneceram inalteradas; contudo, houve uma ampliação da faixa de solidificação da liga ao ser comparada com a condição A.

Na simulação sem a presença de carbono e com sigma, Figura 28c indicou a precipitação das fases secundárias sigma, delta e, por fim, a fase P. Por outro lado,

na Figura 28d, houve a predição apenas das fases secundárias P e delta. Nesta última condição, observou-se um aumento da faixa de solidificação em comparação à condição C, mesmo com uma menor presença de fases secundárias.

Figura 28 – Curvas de Scheil-Gulliver obtidas no programa JMatPro® para a liga A (50%C276/ 50%625): (a) considerando a formação de fase sigma; (b) desconsiderando a formação de fase sigma; (c) considerando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono; (d) desconsiderando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de ΔT_{sol} e BTR comparando as condições presentes na liga *in situ* A no JMatPro® são apresentados na Tabela 14, na qual a condição D apresentou o menor valor.

Tabela 14 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR da liga *in situ* A no JMatPro®

Material	Condição	ΔT_{sol} (°C)	BTR (°C)
Liga <i>in situ</i> A (50%C276/ 50% 625)	A	248	174
	B	264	187
	C	221	148
	D	243	170

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 15 apresenta a composição química das fases simuladas na liga *in situ* A, onde apresentou como nova fase o carboneto MC e que é praticamente formado por Nb.

Tabela 15 — Composição química média das fases da liga *in situ* A no JMatPro®

Fase	Composição química das fases (%P)								
	Ni	Cr	Mo	Nb	W	C	Fe	Ti	Mn
γ	55,4	11,6	17	11,8	0,3	0,004	1,7	0,4	2,2
	Composição química das fases (%At)								
	61,5	13,9	11,5	8,2	0,01	0,01	1,9	0,5	2,6
M ₆ C	(%P)								
	24,3	7,6	45,5	18,8	0,4	2,5	0,7	—	—
	(%At)								
	28,4	10,1	31,3	14,3	0,16	14,3	0,9	—	—
MC	(%P)								
	—	—	1,2	88,8	—	9,7	—	0,9	—
	(%At)								
	—	—	0,9	53	—	45	—	1,1	—
σ	(%P)								
	26,6	25,7	44,8	—	0,08	—	2,5	—	0,13
	(%At)								
	30,9	33,0	31,3	—	0,2	—	3,8	—	0,16
P	(%P)								
	29,3	18,9	47,3	—	3,5	—	0,9	—	—
	(%At)								
	35,8	26,1	35,4	—	1,4	—	1,2	—	—
δ	(%P)								
	63,7	1,3	3,2	31,3	—	—	0,3	0,07	—
	(%At)								
	72,9	1,7	2,2	22,7	—	—	0,3	0,01	—
μ	(%P)								
	29,5	17,8	47,5	2,8	0,73	—	1,6	—	—
	(%At)								
	35,8	24,3	35,3	2,1	0,3	—	2,1	—	—

Fonte: Elaborado pelo autor

4.4.2.2. Liga B (65%C276/35%625)

Na Figura 29a, observa-se que a temperatura de início da solidificação do material é próxima de 1350 °C, valor inferior ao observado nas demais condições simuladas b, c e d, nas quais as temperaturas iniciais são ligeiramente superiores. Um

aspecto relevante nesta condição é a formação da fase P, que ocorre em temperaturas elevadas, antes do intervalo do (BTR). Posteriormente, observa-se a formação do carboneto M_6C e da fase sigma. Ao final do processo de solidificação, ocorrem precipitações simultâneas das fases delta e mu.

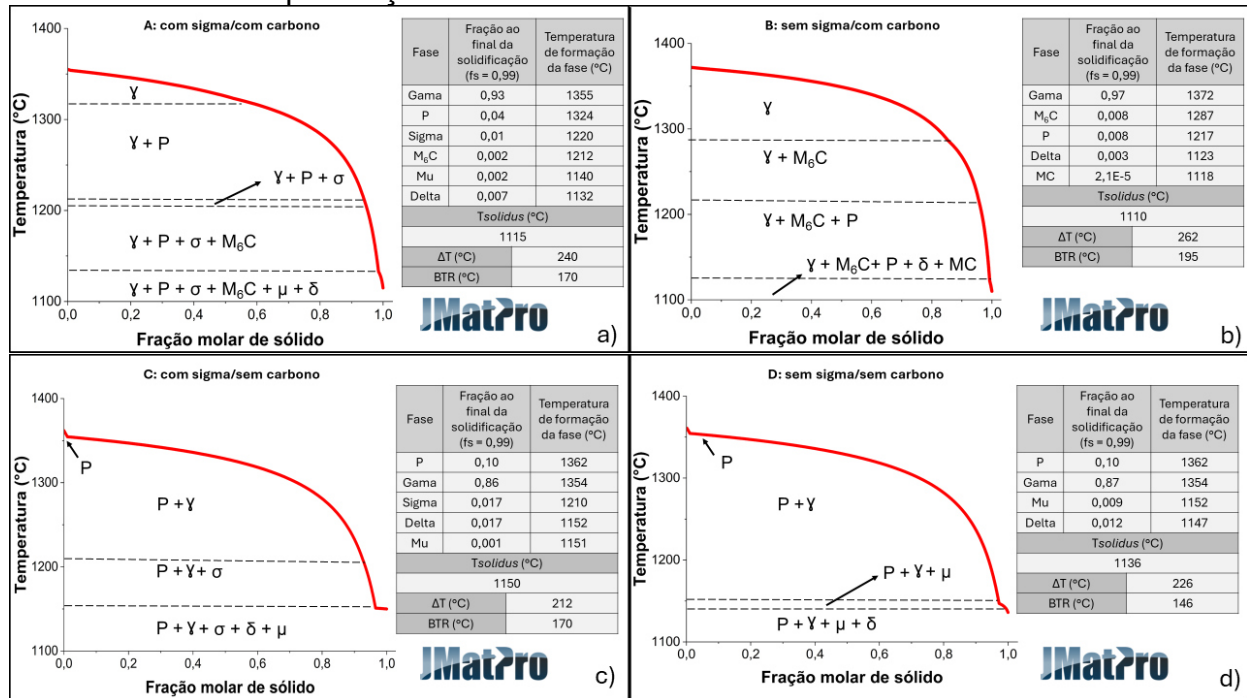
Na simulação da Figura 29b, a primeira fase secundária a se formar é do carboneto M_6C , seguida pela nucleação da fase P. Ao término da solidificação, observam-se as fases MC e delta.

Na condição C, destaca-se a solidificação inicial da fase P, ocorrendo em temperatura muito próxima à de formação da fase gama, o que dificulta a representação gráfica de ambas como linhas distintas no diagrama. Ainda que a fase P se forme ligeiramente antes, a fração sólida predominante nesta etapa é composta pela fase gama. No entanto, nesta simulação, a fase P atinge aproximadamente 10% da fração sólida, valor superior ao observado nas demais condições. Além disso, observa-se que, no início da região do BTR, forma-se a fase sigma. Ao final deste intervalo, formam-se as fases mu e delta.

De modo semelhante à condição C, na condição D a fase P também é a primeira a se formar, seguida rapidamente pela fase gama, em temperaturas bastante próximas. A fração sólida da fase P permanece elevada, atingindo novamente 10%, valor comparável ao observado na condição C. Ao final da solidificação, há a formação sequencial das fases mu e delta.

Figura 29 — Curvas de Scheil-Gulliver obtidas no programa JMatPro® para a liga B (65%C276/35%625): (a) considerando a formação de fase sigma; (b) desconsiderando a formação de fase sigma (C) considerando a formação de fase sigma e desconsiderando

a presença do carbono; (d) desconsiderando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os Valores de ΔT_{sol} e BTR comparando as condições presentes no metal liga *in situ* no JMatPro® são apresentadas na a qual a condição D apresentou os menores valores.

Conforme demonstrado na Tabela 16, a configuração D alcançou os menores resultados de ΔT_{sol} e BTR entre as condições analisadas. Esses resultados, da liga *in situ* B, foram extraídos das simulações via software JMatPro®

Tabela 16 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR para liga *in situ* B no JMatPro®

Material	Condição	ΔT_{sol} (°C)	BTR (°C)
Liga <i>in situ</i> B (65%C276/ 35% 625)	A	240	170
	B	262	195
	C	212	170
	D	226	146

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 17 mostra a composição química das fases presnes na liga *in situ* B pelo programa JMatPro, o qual novamente apresentou o carboneto MC, sendo praticamente NbC.

Tabela 17 — Composição química média das fases da liga *in situ* B no JMatPro®

Fase	Composição química das fases (%P)								
	Ni	Cr	Mo	Nb	W	C	Fe	Ti	Mn
γ	53,9	14,2	16,1	10,1	0,02	0,04	2,3	0,2	2,6
	Composição química das fases (%At)								
	58,6	17,4	10,7	7,5	0,007	0,3	2,6	0,3	3,1
M ₆ C	(%P)								
	24,3	8,4	43,8	20	0,05	2,5	0,9	—	—
	(%At)								
	28,1	10,9	30,9	14,5	0,02	14,3	1,2	—	—
MC	(%P)								
	—	—	1,3	88,9	—	9,6	—	0,2	—
	(%At)								
	—	—	0,8	54	—	45	—	0,2	—
σ	(%P)								
	26,4	25,5	45	—	0,06	—	2,6	—	0,014
	(%At)								
	30,9	33,5	32,1	—	0,02	—	3,3	—	0,018
P	(%P)								
	28,8	20,2	48,9	—	0,8	—	1,1	—	—
	(%At)								
	34,8	27,8	36	—	0,3	—	1,4	—	—
δ	(%P)								
	63,6	1,4	3,2	31,3	—	—	0,3	0,4	—
	(%At)								
	72,9	1,7	2,2	22,7	—	—	0,4	0,6	—
μ	(%P)								
	28,5	20,5	46,9	3	0,07	—	2	—	—
	(%At)								
	34,5	26,4	34,5	2,8	0,02	—	2,5	—	—

Fonte: Elaborado pelo autor

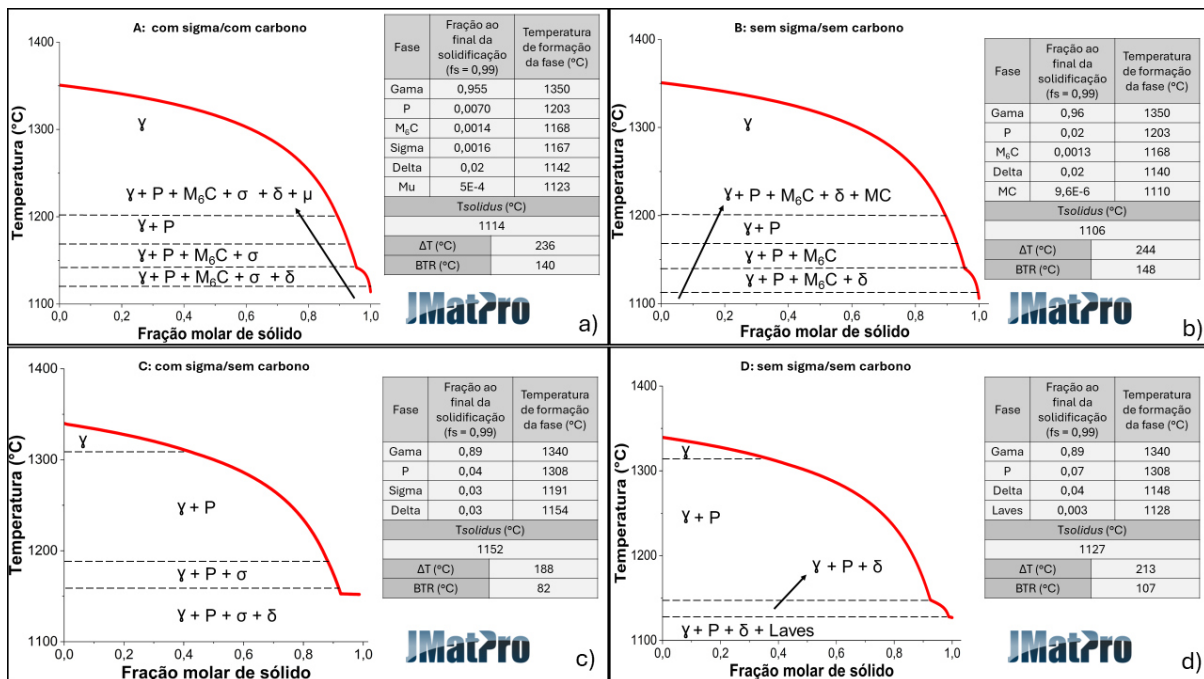
4.4.2.3. Liga C (35%C276/ 65%625)

Como já mencionado nas simulações anteriores da liga C, a liga 625 possui a maior concentração, resultando em uma liga *in situ* mais rica em Nb. A Figura 30a

exibiu a maior diversidade de fases, solidificando com a matriz Gama, P, o carboneto M_6C , sigma, delta e a fase mu. A Figura 30b demonstrou maior presença da fase P, atribuída à ausência da fase sigma, enquanto as demais fases (M_6C , delta e mu) permaneciam praticamente as mesmas. Figura 30c, onde a ausência de carbono resultou na não-formação da fase mu, deixando apenas P, sigma e delta como fases secundárias. Por fim, a Figura 30d apresentou o cenário mais distinto, com as fases P e delta, além da formação da fase Laves, que não foi observada em nenhuma das outras simulações. Além disso, é importante notar que as $T_{liquidus}$ dessas simulações foram menores do que as outras apresentadas, principalmente nas condições C e D, que iniciaram sua solidificação em 1340 °C. A liga C simulada no JMatPro apresentou uma característica interessante: as temperaturas de TRZ (0,8 fs), mesmo que não mostrada no gráfico de forma exata é possível perceber que houve uma diminuição nessa temperatura, dessa forma diminuindo a faixa de temperatura crítica.

Figura 30 — Curvas de Scheil-Gulliver obtidas no programa JMatPro® para a liga C (35%C276/65%625): (a) considerando a formação de fase sigma (b) desconsiderando a formação de fase sigma; (c) considerando a formação de fase sigma e desconsiderando

a presença do carbono; (d) desconsiderando a formação de fase sigma e desconsiderando a presença do carbono.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados compilados na Tabela 18 detalham o comportamento do ΔT_{sol} e BTR para o metal depositado *in situ* C. A partir das simulações termodinâmicas realizadas no JMatPro®, nota-se que a condição D exibiu os patamares mais reduzidos para ambos os parâmetros.

Tabela 18 — Comparação dos valores de ΔT_{sol} e BTR para liga *in situ* C no JMatPro®

Material	Condição	ΔT_{sol} (°C)	BTR (°C)
Liga <i>in situ</i> C (35%C276/ 65% 625)	A	236	140
	B	244	148
	C	188	82
	D	213	107

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 19 mostra as composições químicas das fases presentes nas simulações da liga *in situ* C pelo programa JMatPro®, no qual se mostrou novamente que o carboneto MC é praticamente NbC. Além disso, mostrou que a fase Laves é rica em Nb, Ni e Cr.

Tabela 19 — Composição química média das fases da liga *in situ* C no JMatPro®

Fase	Composição química das fases (%P)								
	Ni	Cr	Mo	Nb	W	C	Fe	Ti	Mn
γ	55,3	12,1	17,4	11,5	0,4	0,004	1,2	0,6	2,2
	Composição química das fases (%At)								
	61,1	15,1	11,7	8	0,1	0,2	1,3	0,1	2,6
M_6C	(%P)								
	24,7	8,2	47,6	16	0,5	2,5	0,5	—	—
	(%At)								
	28,7	10,7	33,8	11,8	0,2	14,3	1,2	—	—
MC	(%P)								
	—	—	1,3	88,9	—	9,6	—	0,2	—
	(%At)								
	—	—	0,8	54	—	45	—	0,2	—
σ	(%P)								
	27,5	26,7	43,9	—	0,09	—	1,6	—	0,14
	(%At)								
	31,8	34,8	31,2	—	0,02	—	2	—	0,16
P	(%P)								
	28,5	20,7	48,6	—	1,6	—	0,6	—	—
	(%At)								
	34,4	28,3	36	—	0,6	—	0,8	—	—
δ	(%P)								
	63,8	1,4	3,3	31,4	—	—	0,2	0,2	—
	(%At)								
	73,1	1,8	2,2	22,7	—	—	0,2	0,2	—
μ	(%P)								
	29,1	20,1	45,2	4,8	0,06	—	0,6	—	—
	(%At)								
	34,9	27,4	33,3	3,7	0,02	—	2	—	—
LAVES	(%P)								
	40,2	18,2	6	34,3	—	—	1,4	—	0,17
	(%At)								
	45,9	23,4	4,2	24,8	—	—	1,6	—	0,21

Fonte: Elaborado pelo autor

4.4.3. Síntese dos resultados de BTR

Para facilitar a comparação dos resultados de BTR obtidos via simulação termodinâmica, a Tabela 20 sintetiza os valores calculados em ambos os programas, abrangendo os metais de adição e as ligas *in situ* em todas as condições analisadas. Os resultados indicam uma baixa susceptibilidade do metal de adição C276 a trincas de solidificação em ambos os cenários analisados, diferente da 625 que apresenta

altos valores de BTR. De modo geral, todas as ligas *in situ* apresentam valores elevados de BTR, as ligas A e C obtiveram os menores valores sob a condição C, enquanto a liga B apresentou menores valores na condição D.

Tabela 20 — Valores de BTR para os metais de adição e ligas *in situ*

Liga	Condição	Thermo-Calc®	JMatPro®
625	A	152°C	180°C
	B	161°C	186°C
	C	—	186°C
	D	—	177°C
C276	A	56°C	70°C
	B	56°C	77°C
	C	—	33°C
	D	—	33°C
<i>In situ</i> A (50%625/ 50%C276)	A	180°C	174°C
	B	185°C	187°C
	C	163°C	148°C
	D	175°C	170°C
<i>In situ</i> B (35%625/ 65%C276)	A	180°C	170°C
	B	186°C	195°C
	C	186°C	170°C
	D	177°C	146°C
<i>In situ</i> C (65%625/ 35%C276)	A	—	140°C
	B	181°C	148°C
	C	150°C	82°C
	D	177°C	107°C

Fonte: Elaborado pelo autor^[iv.1]

4.4.4. Análise de DSC

Nesta seção, são apresentadas as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para as ligas A, B e C, com foco na faixa de temperatura entre 1400°C e 900°C.

As seguintes convenções de cores e linhas foram adotadas na representação gráfica das curvas de DSC. A linha vermelha corresponde à linha de base, representando o material de referência inerte, que não exibe eventos térmicos na faixa de temperatura analisada. A linha preta representa a curva de DSC da amostra em estudo. As linhas verticais tracejadas em azul demarcam, respectivamente, o início e o fim da solidificação da amostra. Por fim, a linha vertical azul contínua indica o centro do pico, que corresponde à temperatura de alguma

transformação. Lembrando que todos os picos apontados para baixo apresentam uma liberação de calor, ou seja, são referentes a reações exotérmicas.

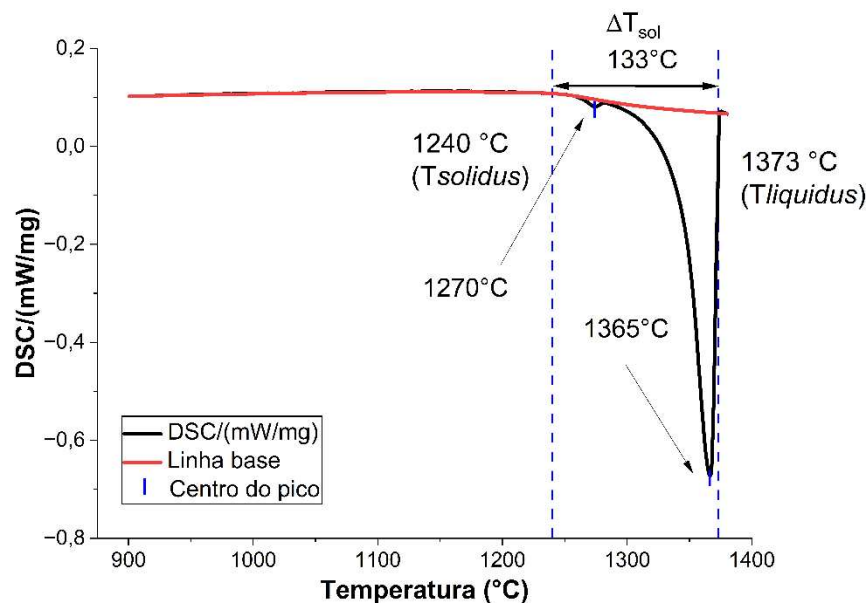
Adicionalmente, exibem-se as respectivas curvas integradas e normalizadas (de 0 a 1), que, conforme discutido anteriormente, representam a evolução da fração de sólido com a temperatura.

4.4.4.1. Liga A

A Figura 31 apresenta a curva de DSC para a liga A, foram identificados dois eventos térmicos (picos). O primeiro evento, registrado a 1365 °C, é atribuído à formação da matriz gama. O segundo pico, a 1270 °C, será discutido mais detalhadamente na seção seguinte. É possível que outras fases estejam presentes; no entanto, sua concentração está abaixo do limite de detecção da técnica.

Além disso, são mostradas as temperaturas de $T_{solidus}$ (1240 °C) e a temperatura $T_{liquidus}$ (1373 °C) e o intervalo de solidificação ΔT_{sol} (133 °C).

Figura 31 — Curva de DSC da liga *in situ* A



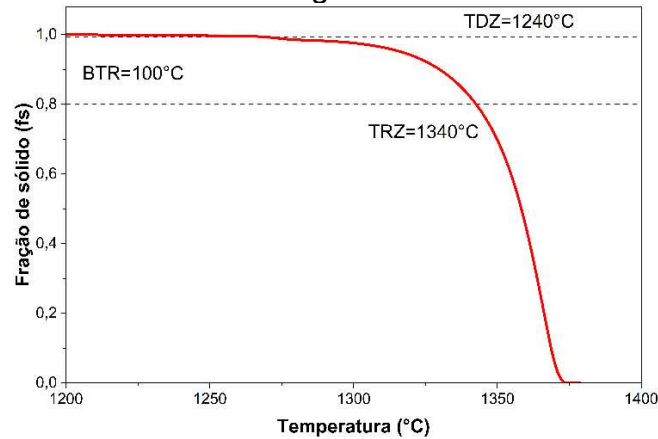
Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 32 apresenta a curva de DSC integrada e normalizada entre 0 e 1, representando o grau de conversão (α). Como discutido anteriormente neste

trabalho, o parâmetro α relaciona-se à fração sólida (f_s) durante o processo de solidificação. A partir desta curva, foi possível identificar os valores de TRZ ($0,8 f_s$) e TDZ ($0,99 f_s$) e, conseqüentemente, o BTR da amostra analisada por DSC.

As linhas tracejadas horizontais indicam as temperaturas para a TDZ (1240 °C), a TRZ (1340 °C), e o BTR (100 °C).

Figura 32 — Curva de fração de sólido (f_s) da amostra de DSC da liga *in situ* A

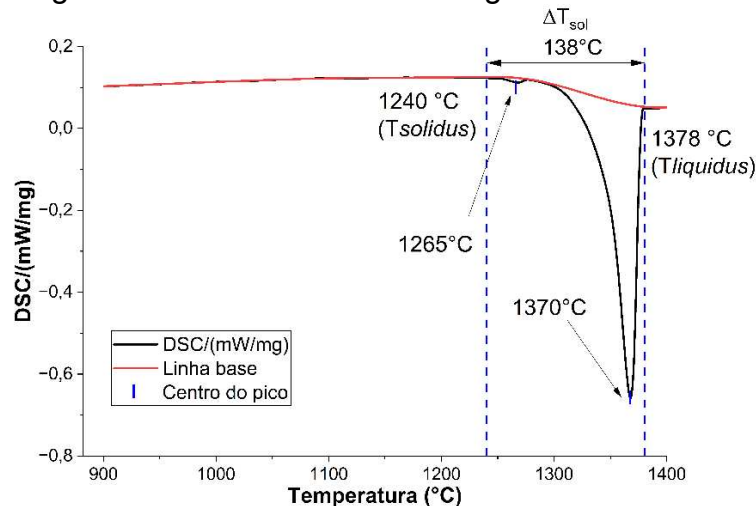


Fonte: Elaborado pelo autor

4.4.4.2. Liga B (65% C276/35% 625)

Figura 33 apresenta o primeiro pico da matriz gama em 1370 °C e um segundo pico em 1265 °C. Além disso, apresentou as temperaturas $T_{solidus}$ (1240 °C) e $T_{liquidus}$ (1378 °C), bem como o intervalo de solidificação ΔT_{sol} (138 °C).

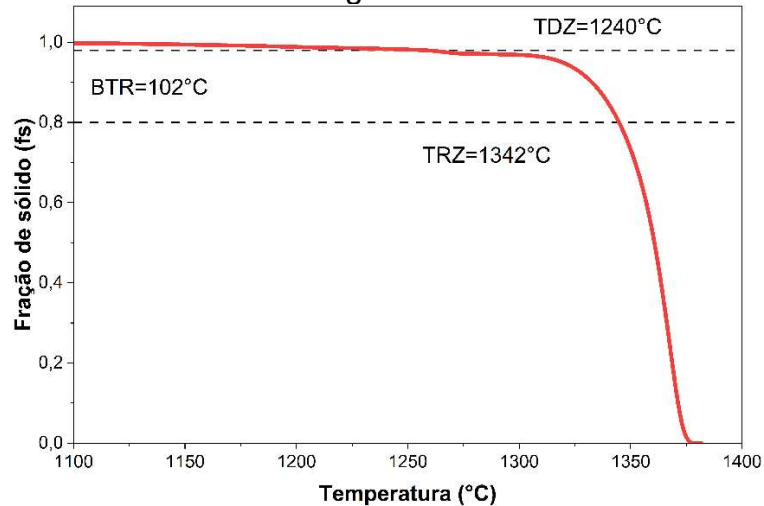
Figura 33 — Curva de DSC da liga *in situ* B



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 34 apresentou a evolução da fração de sólido da amostra de DSC durante a solidificação. As linhas tracejadas horizontais indicam as temperaturas para a TDZ (1240 °C), a TRZ (1342 °C), e o BTR (102 °C).

Figura 34 — Curva de fração de sólido (fs) da amostra de DSC da liga *in situ* B

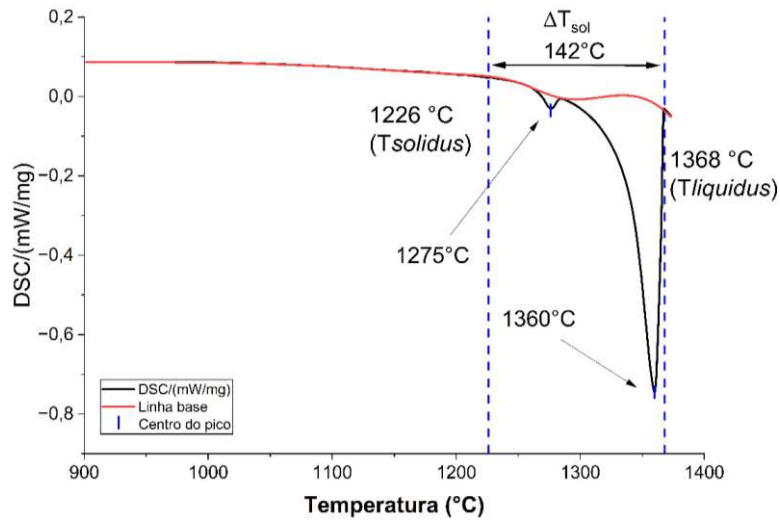


Fonte: Elaborado pelo autor

4.4.4.3. Liga C (35% C276/65% 625)

Conforme ilustrado na Figura 35, a curva do DSC exibiu dois eventos térmicos: o pico inicial a 1360 °C e um ponto subsequente a 1265 °C. Os parâmetros críticos extraídos revelam que o processo de mudança de fase ocorre entre o *liquidus* (1368 °C) e o *solidus* (1226 °C), consolidando um intervalo de solidificação ΔT_{sol} de 142 °C.

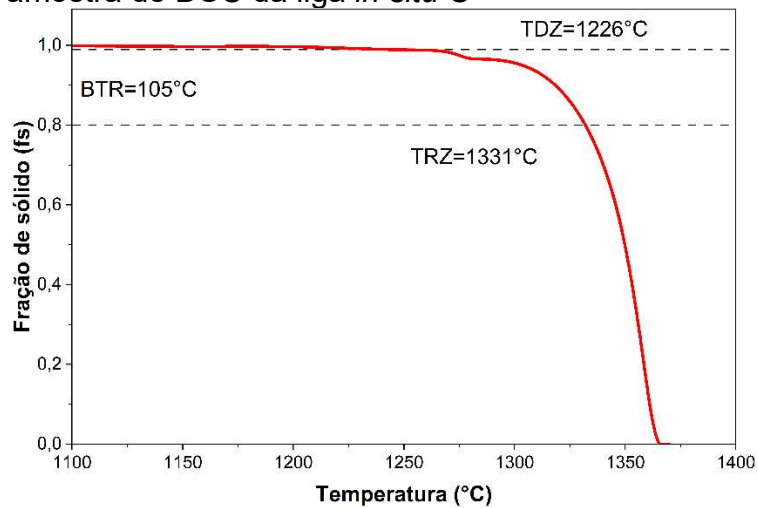
Figura 35 — Curva de DSC da liga *in situ* C



Fonte: Elaborado pelo autor

A evolução da fração de sólido durante a solidificação é apresentada na Figura 36. As linhas horizontais indicam a TRZ (1331 °C) e a TDZ (1226 °C), e BTR de 105 °C.

Figura 36 — Curva de fração de sólido (f_s) da amostra de DSC da liga *in situ* C



Fonte: Elaborado pelo autor

4.5. Discussão

Nas simulações das ligas à base de Ni produzidas por mistura *in situ* via manufatura aditiva, foi sugerida a formação de múltiplas fases. Nas condições A e B, o carboneto M_6C é predito como a fase termodinamicamente mais estável para todas as ligas *in situ* e em ambos os programas, Thermo-Calc® e JMatPro®.

Na condição C, devido à ausência de carbono na composição química, a fase sigma é novamente prevista como uma fase secundária estável. Assim, pode-se levantar a hipótese de que o carboneto M_6C e a fase sigma compartilham elementos de liga em comum, de modo que a formação de uma dessas fases pode inibir a formação da outra, até certo ponto, devido à competição pelos mesmos elementos. Essa interpretação é reforçada pela composição química do carboneto apresentada nas Tabela 7, Tabela 9 e Tabela 11. Nela é sugerido altos teores de Ni, Mo e Nb. A literatura identifica Fe, Cr e Mo como os elementos mais potentes para a formação da fase sigma (DUPONT *et al.*, 2009). Entretanto, o Ni pode substituir parcialmente o Fe na composição química desta fase. Exemplos disso incluem as composições relatadas como (FeNiCrMo) e (CrNiMo), demonstrando a participação do Níquel na formação da fase sigma, conforme apresentado na Tabela 1.

Ao comparar a quantidade fase sigma da condição A e condição C nas simulações do JMatPro, podemos perceber que há um aumento da quantidade de sigma, quando não há a presença do carboneto M_6C , o que pode indicar essa redistribuição desses elementos, a qual é confirmada pelas Tabela 15, Tabela 17 e Tabela 19, que mostram a composição das fases. Adicionalmente, ao analisar as tabelas de composição química podemos sugerir que a estequiometria aproximada do carboneto M_6C é $(NiMoNb)_6C$. Entretanto, vale ressaltar que a literatura de ligas à base níquel não reporta a formação do carboneto $(NiMoNb)_6C$, o qual os programas sugerem como termodinamicamente estável.

Outra fase prevista na maioria das simulações foi a fase delta, que é um intermetálico rico em Nb, com estequiometria Ni_3Nb , também apresentado na Tabela 1. Com base nas simulações apresentadas nas Figura 17 e Figura 24, relacionadas ao metal de adição AWS ERNiCrMo-3 (625), observa-se uma tendência de segregação do Nb da matriz gama em direção ao líquido, devido a isso, é provável a formação de fases ricas em Nb ao fim da solidificação. Uma outra evidência dessa

elevada segregação são as Figura 18 e Figura 25, que mostram de forma direta essa forte tendência. Isso favorece a formação de compostos ricos em Nb, como a fase delta. No entanto, deve-se considerar que, na prática, essa fase não tem sido observada na solidificação de soldas de ligas à base de Ni contendo Nb (CIESLAK *et al.*, 1988; DUPONT *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2013).

Isso geralmente é verdade, a menos que o teor de Nb seja consideravelmente superior ao das ligas comerciais (>15% em peso) e a taxa de solidificação seja relativamente lenta, como na fundição, conforme demonstrado pelo estudo de Ottani *et al.* (2023), para o sistema ternário Ni-Nb-X. DUPONT *et al.*, 2009 argumentam que, embora reações eutéticas envolvendo a fase Ni_3Nb sejam previstas em diagramas ternários Ni-Nb-C ao final da solidificação, na prática, a fase formada é a fase de Laves C14 rica em Nb, o que é corroborado por outros estudos (ALVARÃES *et al.*, 2020; LINDWALL *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2013, 2018; STARONÍ *et al.*, 2022). Interessante ressaltar que, apenas em uma simulação, foi prevista a formação de fase Laves (Figura 30d), o que mostra uma possível limitação dos programas em prever a formação dessa fase em ligas de Ni contendo adição de Nb.

Diversos autores, como Dupont (1996); Silva *et al.* (2013); Staron *et al.*, (2022), relatam a formação de carbonetos do tipo MC durante a solidificação da liga 625. Essa observação é consistente com as simulações termodinâmicas realizadas no programa JMatPro® (Figura 24), que previu a estabilidade dessa fase. Adicionalmente, as simulações das ligas *in situ* pelo JMatPro® também indicaram a presença de MC (Figura 28, Figura 29 e Figura 30). Por meio das tabelas de composição química geradas pelo software, foi possível identificar tais precipitados como carbonetos de nióbio (NbC), corroborando os dados reportados na literatura.

Além disso, em ligas à base de Ni contendo Nb, tanto comerciais quanto experimentais por mistura *in situ*, é possível que a fase delta Ni_3Nb se forme unicamente através de transformação no estado sólido, tipicamente após passes de reaquecimento em soldagem multipasse ou em componentes fabricados por manufatura aditiva, ou quando submetidos a tempos de envelhecimento prolongados (SHAHWAZ; NATH; SEN, 2022; SILVA *et al.*, 2018; STOUDET *et al.*, 2018; SUAVE *et al.*, 2014).

Além disso, embora as fases sigma e P consistam nos mesmos elementos químicos, elas diferem em suas estequiometrias, redes cristalinas e composições. A

fase sigma é um intermetálico rico em Cr, geralmente FeCr, mas também pode solubilizar elementos como Ni e Mo, como mencionado anteriormente (ASM, 1992; DUPONT *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2016). A fase P, por outro lado, é um composto intermetálico com estequiometria $Cr_9Ni_{20}Mo_{21}$, que também pode solubilizar Fe no lugar do Ni, bem como Re e W no lugar do Mo. Dessa forma, ocorre uma competição entre essas fases pelos mesmos elementos de liga, o que acaba por restringir o desenvolvimento microestrutural de ambas. (ASM, 1992; SILVA *et al.*, 2016). Vale ressaltar que não há evidências na literatura da formação da fase P em ligas que também contenham Nb.

A análise dos perfis de microsegregação apresentados na Figura 20 revela comportamentos distintos entre os elementos de liga na C276. O Mo exibe uma acentuada partição para o líquido, característica que impulsiona o enriquecimento do líquido. O Cr apresenta uma segregação moderada, enquanto o W demonstra um comportamento próximo à neutralidade ($k=1$) nas simulações do Thermo-Calc®. Em conformidade com as previsões de Scheil do Thermo-Calc®, a formação ao fim da solidificação das fases P e μ justifica os elevados teores de elementos de liga em sua estrutura, as tabelas de composição confirmam essa tendência, apresentando teores elevados de Cr e Mo na fase P, enquanto a fase μ demonstra uma concentração substancial de Mo, Cr e W. Tais resultados convergem com o estudo de Silva *et al.*, (2016), que identificaram fases P e μ com elevados teores Mo, Cr e W em uma liga de níquel como soldada, evidenciando o fenômeno de microsegregação desses elementos.

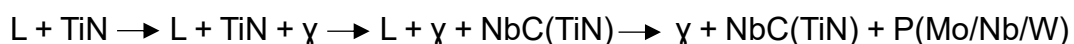
A Figura 27, obtida via JMatPro®, indica uma microsegregação moderada de Mo e Cr em direção ao líquido, enquanto o W exibe uma partição considerável para o sólido na liga C276. Esse comportamento é corroborado pelas tabelas de composição química das fases P e μ nas simulações de Scheil, as quais demonstram que tais constituintes, formados nos estágios finais da solidificação, apresentam teores elevados de Mo e Cr, contrastando com as baixas concentrações de W. A literatura indica que durante a solidificação o W tende a segregar para o sólido (CALDWELL; FELTA; FUCHS, 2004; REED, 2006). Em certas ligas de níquel, a baixa solubilidade do W na matriz durante a solidificação induz a precipitação de fases TCP no núcleo das dendritas (LI *et al.*, 2024).

Adicionalmente, nota-se que o comportamento de microsegregação do W permanece como uma lacuna na literatura. A falta de um mapeamento completo sobre como este elemento se distribui durante a solidificação impõe limites à compreensão precisa da cinética de precipitação das fases TCP em ligas complexas.

Na liga C276, a literatura indica que a fase μ não se forma durante a solidificação, mas sim por meio de uma transformação no estado sólido (CIESLAK; HEADLEY; ROMIG, 1986). Entretanto, certas simulações termodinâmicas indicaram a precipitação da fase μ ainda durante o estágio de solidificação. Essa divergência pode ser atribuída à maior complexidade química das ligas *in situ*, nas quais a presença do Nb atua como um forte estabilizador da fase μ , possivelmente antecipando sua formação no campo de coexistência com o líquido. Assim, a precipitação da fase μ diretamente do líquido torna-se uma hipótese viável, uma vez que a alta taxa de resfriamento e a presença de elementos como o Nb alteram a significativamente termodinâmica do sistema.

As simulações via Thermo-Calc® para a Liga C (Figura 23a), indicaram a ausência de fase sigma e formação das fases delta e M_6C ricos em Nb. Tal comportamento possa ser atribuído à função do teor mais acentuado de Nb na composição, a maior entre as ligas *in situ*, assim suprimindo a fase sigma. Concomitantemente, a liga C apresenta menor quantidade de Mo, elemento que é crucial para formação da fase sigma, como apresentado na composição química das fases simuladas no Thermo-Calc® (Tabela 11) para liga C e reforçada pelas outras tabelas de composição química das fases na ligas A (Tabela 7) e liga B (Tabela 9), a qual corroboram com a afirmação que o programa considera que o Mo é um dos principais elementos formadores de fase sigma.

SANTIAGO, (2019) propõe que as ligas *in situ* A,B e C tenham a seguinte rota de solidificação:



SILVA *et al.* (2013) observaram a presença de precipitados com morfologia cúbica, com crescimento do tipo núcleo-casca na zona fundida da liga 625, constituídos por um núcleo de TiN envolvido por uma camada de carbonetos NbC. O nitreto de titânio, proveniente do metal de adição, apresenta elevada estabilidade

térmica e não se dissolve completamente durante a soldagem. Assim, as partículas de TiN permanecem em suspensão no metal líquido, atuando como sítios de nucleação heterogênea para a fase NbC. Por outro lado, a formação da fase P nas ligas *in situ* é atribuída à contribuição dos elementos químicos oriundos da liga C276 (SANTIAGO, 2019).

Contudo, estudos recentes de caracterização microestrutura das ligas *in situ* por MET não identificaram a presença fase sigma, em quaisquer das ligas estudadas. As mesmas análises confirmaram a formação das fases P, μ e Laves, e o carboneto primário MC, nas ligas *in situ*.

Para a Liga A, a Condição D mostrou-se a mais coerente em ambos os programas no que tange às fases TCP, ainda que não tenha previsto a formação de carbonetos. Ressalta-se que a fase delta sugerida pelas simulações corresponde, na prática, à fase laves, como mencionado anteriormente.

Para a Liga B, a Condição D também foi a mais representativa, prevendo corretamente as fases P e μ durante a solidificação. Contudo, observou-se na caracterização da peça como soldada que o Nb, em vez de compor a fase delta como previsto nas simulações termodinâmicas, esse soluto é consumido para formação MC e μ (MOTTA *et al.*, 2020). A simulação da Liga B via JMatPro® (Condições C e D, Figura 25) indicou erroneamente a fase P como a primeira a se solidificar em detrimento da matriz gama, o que diverge da literatura.

Por fim, para a Liga C, a Condição D novamente apresentou os melhores resultados, com a formação de fases TCP condizentes com a realidade, sendo a única simulação no JMatPro® a prever a fase Laves.

Em relação à Faixa de Temperatura de Fragilidade (BTR - *Brittle Temperature Range*), observa-se que a presença de fases secundárias tende a aumentar a BTR (SANTILLANA *et al.*, 2012). Esse aumento resulta de um intervalo de solidificação mais amplo, fenômeno intensificado pela ocorrência de reações eutéticas. Esse cenário pode ser exemplificado pela fase laves, em que o líquido se transforma na estrutura (γ + Laves), como demonstrado por (DUPONT, 1996).

Esse cenário justifica o baixo valor de BTR previsto para a liga C276, que se caracteriza pela ausência quase completa de fases secundárias. Em contraste, a liga 625 e a liga *in situ* apresentam, de acordo com dados de simulação, uma maior tendência a formar fases secundárias, com maior fração volumétrica, o que

consequentemente resulta em um alargamento do intervalo de solidificação e, portanto, em uma BTR superior.

A curva de DSC para as três ligas apresentaram apenas dois picos no processo de solidificação, praticamente na mesma temperatura. O primeiro pico é relacionado com a precipitação da matriz gama.

O segundo pico observado próximo a 1270 °C foi previsto exclusivamente nas simulações da Liga B (condições A e B) via JMatPro®, o qual o programa prevê a formação da fase M₆C. Contudo, tal predição diverge dos resultados para as outras ligas, uma vez que este carboneto não foi formado nessa faixa de temperatura.

No entanto, o segundo pico observado no DSC pode ser atribuído à formação de um composto rico em Mo, como a fase P. Essa atribuição é sustentada pela comparação com a literatura consolidada por CIESLAK; HEADLEY; ROMIG (1986), os quais demonstraram que a liga C276, que é a principal fonte de molibdênio e tungstênio das ligas *in situ*, apresenta um pico de reação correspondente à formação da fase P a 1285 °C, valor bem próximo ao obtido experimentalmente neste estudo. A similaridade desta temperatura com a do pico observado nas ligas *in situ* sugere que a mesma transformação de fase está ocorrendo. Além disso, é essencial reconhecer que a liga *in situ* possui uma composição química mais complexa, contendo não apenas formadores da fase P, mas também adições de Nb e Ti. O Nb segrega intensamente para o volume interdendrítico, de forma similar ao Mo. Um pequeno teor de Nb no líquido residual poderia retardar a reação da fase P, consequentemente podendo resultar na formação da fase μ de forma antecipada durante a solidificação, como previsto em algumas simulações de Scheil. Entretanto, a concordância entre a temperatura de transição relatada para a fase P na literatura e a evidência microestrutural direta de sua precipitação na liga *in situ* corrobora com a atribuição deste segundo pico à formação da fase P. No entanto, a hipótese de que se trate da fase μ ainda deve ser considerada.

As simulações termodinâmicas indicam uma elevada segregação de Nb, e diversos estudos também demonstraram o potente efeito da microsegregação de Nb, que é um elemento crucial na formação da fase de Laves em ligas de Níquel (ALBUQUERQUE *et al.*, 2012; DUPONT *et al.*, 2009; DUPONT, 1996; SILVA *et al.*, 2013) Embora essas simulações prevejam a fase Delta, na prática, e sob condições

de solidificação fora do equilíbrio, a fase de Laves tende a se manifestar preferencialmente, como mencionado anteriormente.

Adicionalmente, Cieslak *et al.*, (1988) demonstraram que a liga 625, apresenta uma transformação de fase a 1158 °C em sua análise de DTA, identificada como a formação da fase de laves eutética. Esta temperatura é próxima das temperaturas de formação da fase delta previstas na maioria das simulações termodinâmicas para as ligas *in situ*. Portanto, devido à alta segregação de Nb e à sua correlação com a temperatura de reação eutética da fase Laves na liga 625. Tal fenômeno não foi registrado nas curvas de DSC, provavelmente devido a restrições de resolução instrumental para eventos térmicos de baixa intensidade nessas faixas de temperatura.

Além disso, a comparação entre os dados de DSC e as simulações de Scheil revelou que os dados experimentais apresentaram valores de BTR, menores. Uma hipótese para esse resultado é que a cinética de resfriamento no DSC permite processos difusionais, assim possivelmente inibindo a formação de constituintes eutéticos de baixo ponto de fusão que ampliariam o intervalo de solidificação, visto que o material resfria em uma taxa menor comparada com as simulações. Outra possibilidade é a limitação de resolução do equipamento em captar sinais térmicos de precipitação de fases com frações volumétricas reduzidas no final da solidificação que possam ser formados, como previsto em algumas simulações.

4.6. Conclusão

Baseado em resultados de simulações termodinâmicas e em ensaios de DSC, para diferentes composições de ligas produzidas *in situ* por manufatura aditiva por deposição a arco, são propostas as seguintes conclusões:

- A análise termodinâmica da liga *in situ* A revelou a formação das fases σ , μ , δ , P, em ambos os programas. O Thermo-Calc® apresentou o M_6C (NiMoNb) $_6C$ e o JMatPro® previu a formação adicional de carbonetos M_6C (NiCrMoNb) $_6C$ e MC (NbC).
- Liga *in situ* B, com a redução do Nb resultou na supressão do carboneto MC (NbC) nas simulações do JMatPro®, embora a estabilidade das fases TCP e do M_6C tenha se mantido.

- Liga *in situ* C demonstrou que o empobrecimento em Mo e W desestabiliza criticamente a fase μ , cuja transformação foi totalmente suprimida no Thermo-Calc® e apresentou fração volumétrica insignificante no JMatPro®. Adicionalmente, a Liga C foi a única a indicar a formação da fase Laves, proveniente da maior quantidade de Nb na liga.
- Dentre as configurações testadas, a Condição D (isenta de fase sigma e carbono) apresentou a maior semelhança em relação aos resultados experimentais para todas as ligas *in situ*.
- Retirada da fase sigma implicou numa alteração da solidificação, que se mostrou mais representativa de casos práticos.
- Os elementos Nb e Mo apresentaram acentuada segregação para a fase líquida nas ligas processadas *in situ*. Tal fenômeno foi corroborado pela precipitação de fases TCP ricas nesses elementos, evidenciando o particionamento desses solutos durante a solidificação. Além disso, as figuras de microsegregação durante a solidificação do arame AWS ER NiCrMo-3 (625), também corroboram com essa afirmação.
- O W apresentou uma baixa microsegregação na simulação do Thermo-Calc® de microsegregação do arame AWS ER NiCrMo-4 (C276), resultando na fase μ rica desse elemento. Na simulação de microsegregação do JMatPro® apresentou uma maior tendência a segregar para o sólido, resultando em uma baixa quantidade nas fases TCP.
- O aumento da faixa de solidificação e do BTR são fortemente influenciados pela formação de fases secundárias ao fim da solidificação.
- As análises de DSC das três ligas *in situ* apresentaram a formação de dois picos: (1) por volta de 1370°C referente a mariz gama e (2) por volta de 1270°C possivelmente referente a formação de fase P ou μ .

5. ANÁLISE DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE NO ESTADO SÓLIDO POR MEIO DE SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS E TERMOGRAVIMETRIA EM LIGAS DE NÍQUEL PRODUZIDAS *IN SITU* POR MANUFATURA ADITIVA

5.1. Resumo

No âmbito do design de ligas, a customização composicional é um pilar essencial para a obtenção de materiais com propriedades otimizadas. As ligas de níquel, em particular, apresentam um conjunto de propriedades que as tornam ideais para ambientes severos. A adoção do processo MIG/MAG-DA em manufatura aditiva apresenta-se como uma abordagem estratégica para a concepção de ligas otimizadas. O método fundamenta-se na fusão conjunta de dois arames eletrodos, promovendo a mistura dos elementos de liga no estado líquido e sua subsequente solidificação como uma nova liga. Contudo, o diferencial mais significativo desse método reside no controle da composição química da liga *in situ*, por meio das alterações na taxa de fusão dos metais de adição. Neste trabalho, três ligas *in situ* foram desenvolvidas a partir da deposição conjunta dos metais de adição AWS ERNiCrMo-3 (Inconel 625) e AWS ERNiCrMo-4 (Hastelloy C276). As variações composicionais foram designadas como: liga A (50% para cada liga), a liga B (35% de 625 e 65% de C276) e a liga C (65% de 625 e 35% de C276). Foram analisadas as mudanças e precipitações de fases no estado sólido ocorridas sob condições de resfriamento rápido e em tratamento térmico de envelhecimento. Para tal fim, utilizou-se a simulação termodinâmica via JMatPro® para gerar os diagramas TTT e TRC para as ligas *in situ* A, B e C. O programa indicou o surgimento de fases como P, μ , σ , γ'' e δ , além dos carbonetos M_6C , $M_{23}C_6$ e MC. Visando corroborar as previsões computacionais, realizaram-se análises de DSC, as quais revelaram a inexistência de quaisquer eventos térmicos em temperaturas inferiores à *solidus* para todas as ligas *in situ* estudadas.

Palavras-chave: Manufatura aditiva; Ligas de níquel; CALPHAD; Transformações no estado sólido; DSC.

5.2. Introdução

A necessidade de aprimorar as ligas de níquel para ambientes hostis, aliada à busca por soluções economicamente viáveis, impulsiona o estudo de novas metodologias de fabricação. Nesse contexto, o processo MIG/MAG Duplo Arame (MIG/MAG-DA), que se enquadra na Manufatura Aditiva por Deposição a Arco (MADA/WAAM), emerge como uma solução promissora. Tal técnica, além de ser um processo de MA que permite a produção de componentes complexos, possui a funcionalidade crítica de viabilizar a otimização de ligas *in situ* por meio do controle composicional.

Por possuir arcos separados, é possível ajustar os parâmetros de soldagem de forma independente para cada arame. Isso permite depositar os materiais em proporções distintas, controlando a taxa de fusão de cada um, dessa forma fazendo o controle composicional da liga *in situ* ao mesmo tempo que é feita a MA (SANTIAGO, 2019).

Mesmo após a solidificação das ligas *in situ*, a microestrutura pode sofrer alterações devido a transformações de fase no estado sólido que ocorrem durante o resfriamento. Tais transformações podem ser detectadas por meio de ensaios de calorimetria exploratória diferencial ou DSC do inglês (*Differential Scanning Calorimetry*).

Outro aspecto crucial para a estabilidade dessas ligas é a precipitação de fases secundárias deletérias sob exposição prolongada a altas temperaturas. A cinética de precipitação é um fator limitante para a aplicação dessas ligas *in situ* em serviço.

Desse modo, para determinar a temperatura máxima de serviço e avaliar a estabilidade microestrutural em altas temperaturas, torna-se essencial o estudo das transformações isotérmicas e contínuas. Com esse intuito, foram simulados os Diagramas Tempo, Temperatura e Transformação (TTT) e Transformação em Resfriamento Contínuo (TRC) tanto para os metais de adição quanto para as ligas *in situ*. Além disso, esses diagramas também vão ser usados nesse trabalho para analisar os tratamentos térmicos das ligas *in situ*, pois pelo processo de envelhecimento do material, além da homogeneização das ligas. Essas simulações de TTT e TRC foram realizadas no programa JmatPro®.

5.3. Materiais e métodos

5.3.1. Materiais

Neste estudo, os eletrodos AWS ER NiCrMo-3 (Inconel 625) e AWS ER NiCrMo-4 (Hastelloy C276) foram selecionados como metais de adição. Por meio da fusão combinada dos dois metais de adição, as ligas *in situ* à base de níquel foram produzidas: (A) (50% 625 / 50% C276), (B) (35% 625 / 65% C276) e (C) (65% 625 / 35% C276). Enquanto os dados químicos dos metais de adição foram obtidos de Barreto (2018). Em contra partida, a composição das ligas *in situ* foram obtidas por Espectroscopia de Emissão Óptica de um trabalho em fase de publicação do Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem (LPTS) da Universidade Federal do Ceará (UFC). Estas composições químicas encontram-se na Tabela 21.

Tabela 21 — Composição química dos metais de adição e das ligas *in situ*

Material	Composição química (%p.)								
	Ni	Cr	Mo	Nb	W	C	Fe	Ti	Mn
AWS ER NiCrMo-3 (625)	64,59	22,2	9,13	3,53	-	0,011	0,19	0,23	0,11
AWS ER NiCrMo-4 (C276)	57,60	16,13	16,28	-	3,38	0,002	6,07	-	0,52
Liga A (50% C276 /50% 625)	61,95	18,96	12,21	1,69	1,61	0,03	3,19	0,06	0,30
Liga B (65% C276 /35% 625)	59,99	18,78	13,71	1,09	2,06	0,03	3,94	0,03	0,36
Liga C (35% C276 /65% 625)	64,82	19,14	10,41	2,22	1,04	0,03	1,98	0,01	0,26

Fonte:(BARRETO, 2018) e trabalho não publicado

5.3.2. Métodos

5.3.2.1. Simulações termodinâmicas

Para prever a precipitação de fases, realizaram-se simulações termodinâmicas de diagramas Tempo, Temperatura e Transformação (TTT) e Transformação em Resfriamento Contínuo (TRC) no programa JMatPro®. Para a produção desses diagramas foi usada uma temperatura de solubilização de 1200 °C, um tamanho de grão de 6 ASTM e as curvas representam 0,1% de fase formada.

Os diagramas TTT foram elaborados em segundos para análise da cinética de resfriamento e em horas para avaliação de tratamentos de envelhecimento. Na escala em horas, a área correspondente ao tempo em segundos encontra-se destacada pelo tracejado vermelho, facilitando a visualização da transição entre os processos de resfriamento e as etapas de tratamento térmico de longa duração.

Os diagramas TRC para as ligas *in situ*, correlacionando a temperatura (°C) com o tempo (s) em escala logarítmica. Os diagramas ilustram o comportamento das ligas sob três taxas de resfriamento distintas: 0,1 °C/s, 0,01 °C/s e 0,001 °C/s.

5.3.2.2. DSC

De forma complementar com as simulações termodinâmicas, foi realizado análises experimentais por meio do teste de calorimetria exploratória diferencial ou DSC do inglês (*Differential Scanning Calorimetry*). Essas análises foram realizadas nas ligas à base de Níquel produzidas *in situ* por manufatura aditiva por deposição a arco (MADA), na qual o processo MIG/MAG-DA foi empregado. Para investigar seu comportamento térmico e identificar as principais transformações de fase que ocorreram no estado sólido da liga após a solidificação. Isso fornece uma base para a compreensão dos mecanismos metalúrgicos envolvidos nesta etapa. A análise foi executada com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, utilizando argônio puro para produzir uma atmosfera inerte e uma temperatura máxima de 1450 °C.

5.4. Resultados

5.4.1. Simulações de diagramas TTT

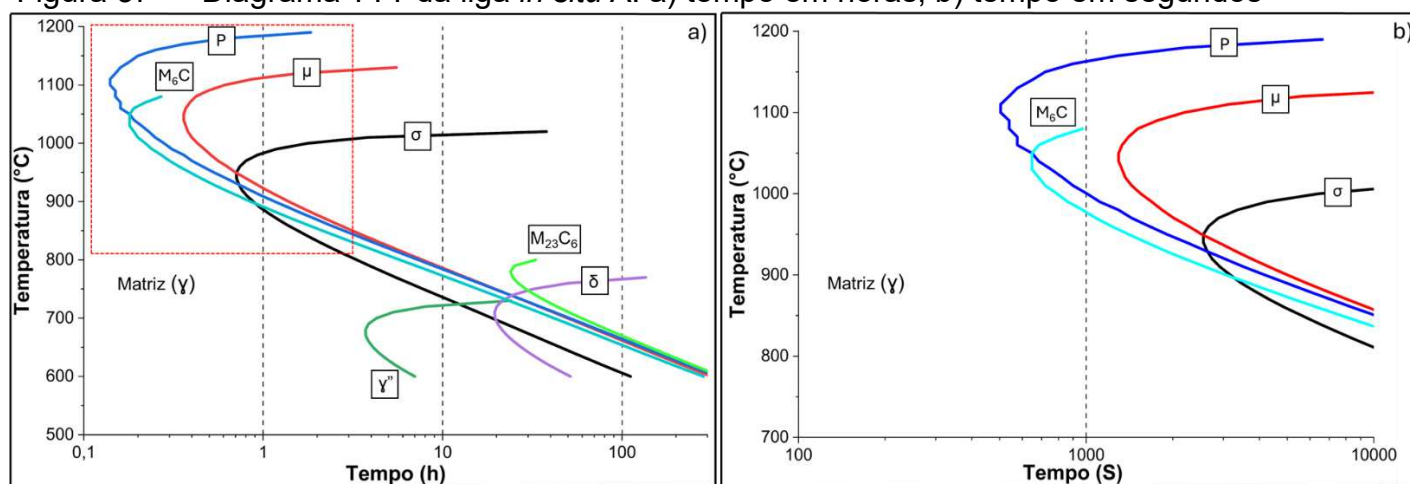
5.4.1.1. Liga A (50%C276/50%625)

No diagrama TTT da liga *in situ* A, representado pela Figura 37, foi observou-se a presença de curvas formação de fase como P, μ , σ , γ'' , δ , além dos carbonetos M_6C e $M_{23}C_6$.

Observa-se que na Figura 37a para a precipitação da fase γ'' , coerente com a matriz, ocorre nas temperaturas entre 600°C e 700°C. Deve-se evitar a exposição da Liga A em temperaturas elevadas por períodos prolongados para prevenir a

formação de fases TCP, que podem surgir em poucos minutos. Conforme ilustrado na Figura 37b, a taxa de resfriamento na solidificação da solda é significativamente mais rápida que o tempo de início de transformação (o “joelho” da curva), o que teoricamente impede a ocorrência de transformações de fase nesse estágio.

Figura 37 — Diagrama TTT da liga *in situ* A: a) tempo em horas; b) tempo em segundos



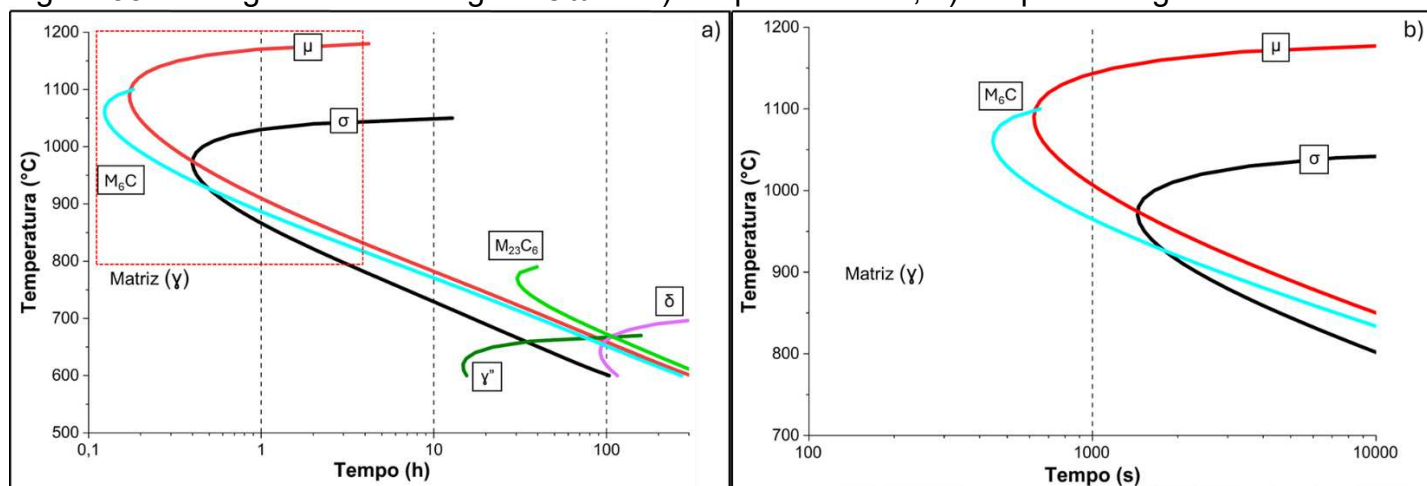
Fonte: Elaborado pelo autor

5.4.1.2.Liga B (65%C276/35%C276)

A Figura 38 apresenta o diagrama TTT da liga *in situ* B, no qual foi identificada a formação de fases intermetálicas como μ , σ , γ'' , δ , além dos carbonetos M_6C e $M_{23}C_6$. Observa-se a ausência da fase P na liga *in situ* B, contrastando com o comportamento da liga *in situ* A, na qual foi verificada a precipitação dessa fase.

A Figura 38a demonstra que a precipitação da fase coerente ocorre γ'' em temperaturas entre 600°C e 650°C para tempos de exposição superiores a 10 horas de tratamento, observando-se também a formação de fases TCP em temperaturas mais elevadas. Na Figura 38b, a taxa de resfriamento durante a solidificação de soldas em geral é significativamente superior à velocidade de início de transformação (o “joelho” da curva), o que teoricamente suprime a ocorrência de transformações de fase nesse estágio.

Figura 38 — Diagrama TTT da liga *in situ* B: a) tempo em horas; b) tempo em segundos



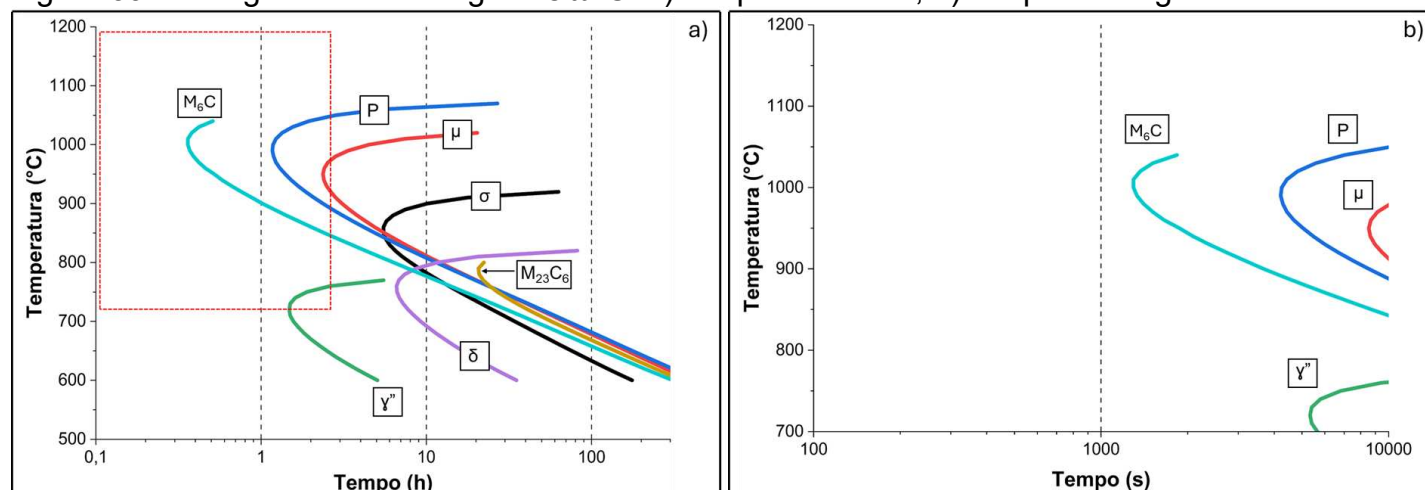
Fonte: Elaborado pelo autor

5.4.1.3. Liga C (35%C/27Fe/65%Ni)

Conforme ilustrado no diagrama TTT da Figura 39, a liga *in situ* C exibe a precipitação das fases P, μ, σ, γ'', δ, além dos carbonetos M₆C e M₂₃C₆. É relevante observar a formação da fase P no diagrama desta liga, comportamento que se assemelha ao verificado na liga A, mas que diverge dos resultados obtidos para a liga B, na qual tal fase não foi detectada.

A Figura 39a demonstra que para precipitação de fase coerente γ'' ocorre em uma temperatura próxima de 725°C após um pouco mais de 1 hora e 30 minutos tratamentos e havendo precipitação de fases TCP após algumas horas em altas temperaturas. Na Figura 39b, observa-se que o "joelho" da curva de transformação está um pouco deslocado para a direita. Esse comportamento indica uma cinética de precipitação mais lenta, resultando em um maior período de exposição em altas temperaturas para a formação das fases em comparação às ligas *in situ* analisadas anteriormente.

Figura 39 — Diagrama TTT da liga *in situ* C: a) tempo em horas; b) tempo em segundos



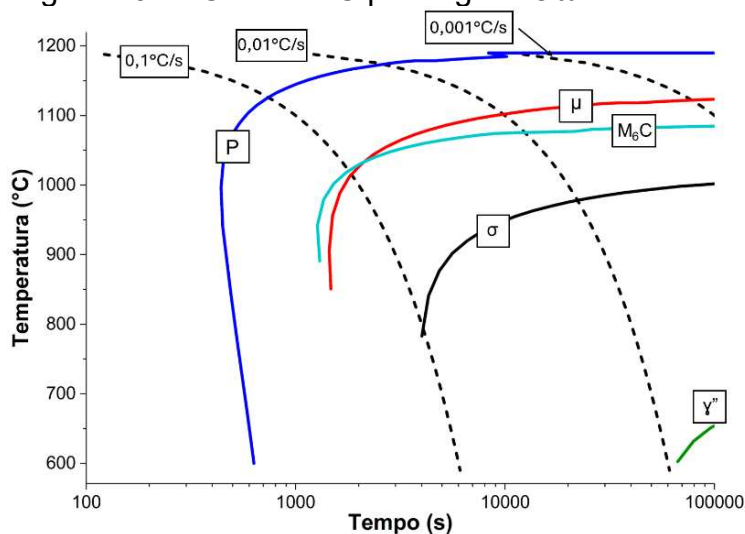
Fonte: Elaborado pelo autor

5.4.2. Simulações de diagramas TRC

5.4.2.1. Liga A (50%C276/50%625)

Figura 40 apresenta o diagrama de TRC da liga *in situ* A, detalhando a influência das taxas de resfriamento na cinética de precipitação das fases.

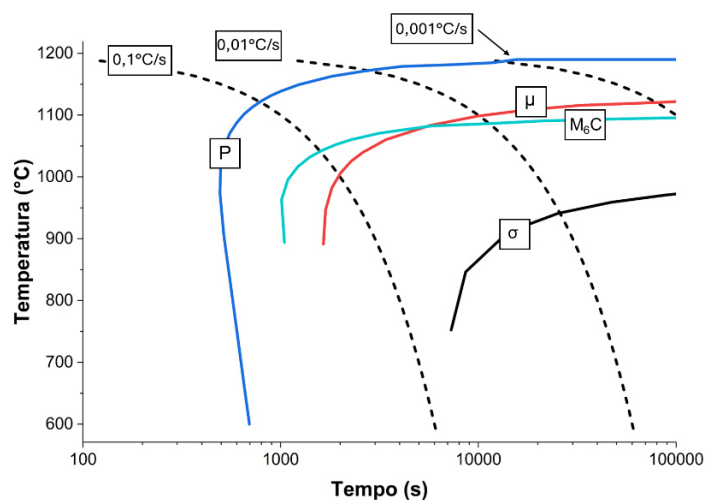
Sob a condição de resfriamento mais rápida (0,1 °C/s), observa-se apenas o início da formação da fase P em temperaturas elevadas, situadas entre 1100 °C e 1200 °C, seguidas da precipitação de fase μ e M₆C, por volta de 1000°C e ao final desta trajetória, observa-se uma formação mínima da fase sigma, próximo dos 800°C. Ao reduzir a taxa para 0,01 °C/s, há a precipitação de P e o sistema permite novamente as fases μ e M₆C, com inícios de transformação próximos a 1100°C e 1080 °C, respectivamente e com o aumento do tempo em alta temperatura percebe-se uma formação mais intensa de sigma próximo de 900°C. Por fim, para precipitação da fase coerente γ'' é necessária uma velocidade de resfriamento intermediária entre 0,01 e 0,001°C/s.

Figura 40 — Curva TRC para liga *in situ* A

Fonte: Elaborado pelo autor

5.4.2.2. Liga B (65%C276/35%C625)

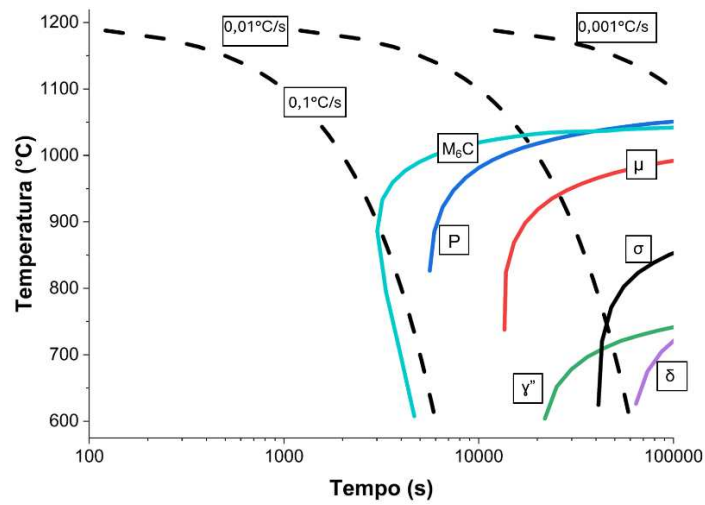
Figura 41 apresenta o diagrama de TRC para a liga *in situ* B. De maneira análoga ao observado na Figura 40, sob taxa de resfriamento mais rápida (0,1 °C/s), observa-se apenas o início da formação da fase P em temperaturas elevadas, situadas entre 1100 °C e 1200 °C e a precipitação de fases μ e M₆C, com inícios de transformação próximos a 1100 °C e 1080 °C, respectivamente, na condição intermediária de resfriamento o surgimento da fase sigma próximos aos 900 °C, interessante notar um maior afastamento da curva de sigma para direita. Um ponto de destaque na comparação entre as duas composições é o maior deslocamento da curva de início de precipitação da fase para a direita, o que faz sentido vindo que a liga B tem uma maior concentração da C276 que apresenta menos tendências a formação de fases TCP. Além disso, não apresenta a formação de fase γ', algo que pode ser atribuído pela baixa de nióbio na liga *in situ* B.

Figura 41 — Curva TRC para liga *in situ* B

Fonte: Elaborado pelo autor

5.4.2.3.Liga C (35%C276/65%625)

Figura 42 apresenta o diagrama TRC da liga *in situ* C, revelando uma sucessão de fases mais complexa. Nesta condição, a fase M₆C demonstra ser a mais estável cineticamente, iniciando sua formação em tempos muito curtos, sendo a única fase a precipitar na velocidade 0,1°C/s. Para o resfriamento de 0,01°C/s apresentou a precipitação das fases P, μ, σ e γ'', cujas curvas de início de transformação surgem após em temperaturas próximas de 1000°C, 900°C, 700°C, e 700°C, respectivamente. Observa-se que a formação da fase δ ocorre em intervalos de tempo mais extensos sob temperaturas próximas a 650 °C. Observa-se que, entre os diagramas TRC das ligas *in situ*, a liga C apresenta a maior tendência para a precipitação de fases ricas em Nb, tais como γ'' e δ, e a menor propensão à formação de fases ricas em Mo, como as fases P e μ.

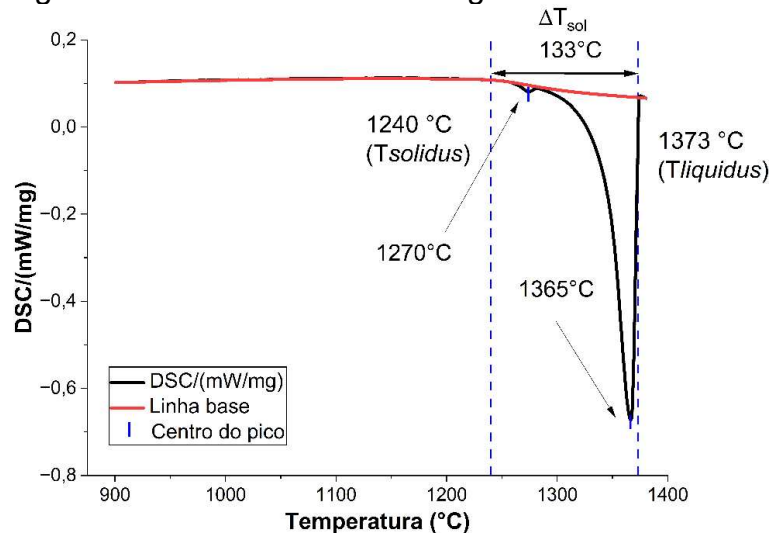
Figura 42 — Curva TRC para liga *in situ* C

Fonte: Elaborado pelo autor

5.4.3. DSC

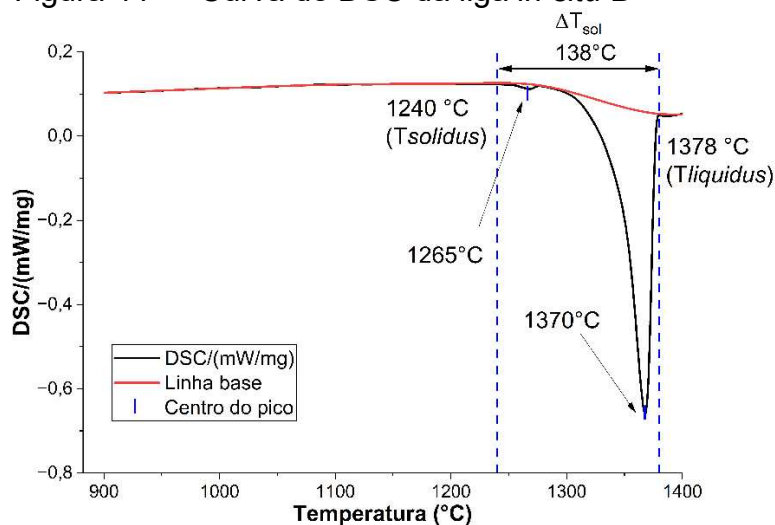
As curvas das amostras de DSC no estado sólido são as mesmas apresentadas no tópico da solidificação.

As Figura 43, Figura 44 e Figura 45 apresentam as curvas de DSC para o estado sólido, entretanto nenhuma das curvas apresentaram tais transformações.

Figura 43 — Curva de DSC da liga *in situ* A

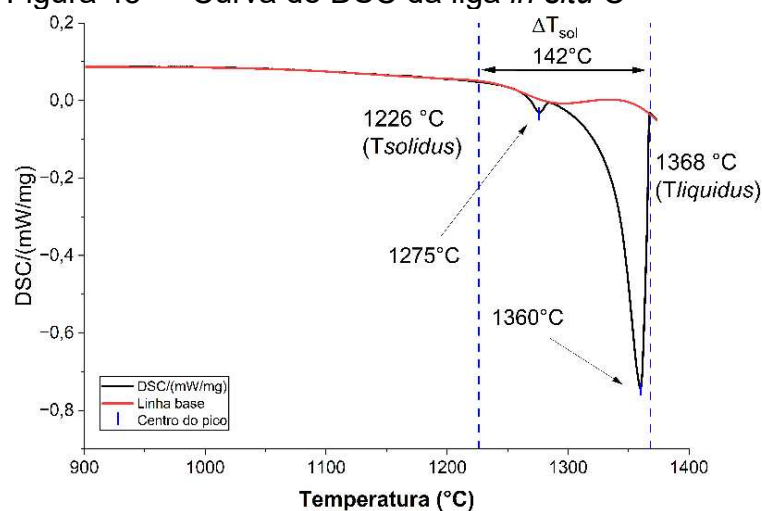
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 44 — Curva de DSC da liga *in situ* B



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 45 — Curva de DSC da liga *in situ* C



Fonte: Elaborado pelo autor

5.5. Discussão

Santiago, (2019) investigou o comportamento de envelhecimento térmico das ligas *in situ* sob duas temperaturas (650 °C e 950 °C) e intervalos de exposição de 10, 50, 100 e 200 h. Tais dados experimentais servem como base para a validação das simulações termodinâmicas dos diagramas TTT.

Para a Liga A, a autora observou-se que a microestrutura permaneceu inalterada após 10 h a 650 °C. Todavia, com 50 h de exposição, verificou-se uma

precipitação de nanopartículas de γ'' nos contornos de grão, os quais sofrem um aumento de volume progressivo nos tempos subsequentes.

No estágio de 200 h, identificou-se a formação de cadeias de precipitados nas regiões interdendríticas, caracterizadas como carbonetos do tipo $M_{23}C_6$.

Estudos demonstraram que o tratamento térmico de envelhecimento, quando realizado após a solubilização da liga 625, promove a precipitação das fases γ'' e $M_{23}C_6$. Nestas condições, observou-se que a fase γ'' se distribui predominantemente na região intragranular, enquanto os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ nucleiam preferencialmente nos contornos de grão após tempos prolongados de exposição térmica de 650°C (BALDAN *et al.*, 2020; SUAVE *et al.*, 2014; PAI; SUNDARARAMAN, 2005).

Segundo Dai; Hartman-vaeth; Lippold (2019) a precipitação da fase γ'' em revestimentos soldados de liga 625 ocorre predominantemente nas regiões interdendríticas, as quais apresentam um enriquecimento em elementos como Nb, Mo Ti decorrente da segregação durante o processo de solidificação. Em condições de exposição a altas temperaturas, seja durante o tratamento térmico pós-soldagem TTPS ou em operação prolongada, essa precipitação é a principal responsável pelo aumento significativo da dureza do material em comparação ao estado como soldado. Os autores mencionam que γ'' foi observada após 100h em 1300°F (aproximadamente 700°C).

Embora esses achados corroborem as observações da Figura 37, nota-se uma divergência em relação à simulação, que além da γ'' e do carboneto $M_{23}C_6$, previu também estabilização da fase delta.

Para a temperatura de 950°C de envelhecimento da liga A não foi encontrada a precipitação de γ'' , isso acontece devido essa fase não está mais estável nessa temperatura. Além disso, apresentou fases TCP ricas em Nb, Mo e W de morfologia agulhada no contorno de grão (SANTIAGO, 2019).

A Figura 37 indica que as fases presentes podem ser P, Mu e sigma, além do carboneto M_6C . Considerando que as fases TCP presentes tem baixa solubilidade de Nb (ASM, 1992) e que a autora demonstrou experimentalmente o enriquecimento de Nb nessas regiões via Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raio X (EDS, do inglês, *Energy Dispersive Spectroscopy*), a correlação entre as simulações e os dados analíticos permite inferir que o M_6C é a fase majoritariamente rica em Nb.

Entretanto, estudos de Raghavan; Berkowitz; Scanlon (1982), mostram que quando a liga C276 é exposta a temperaturas entre 973K (700°C) e 1173K (900°C) ocorrem a precipitação de três fases: Mu, M₆C e P, todas ricas em Mo.

Quanto à Liga B, o tratamento térmico de 200 h a 650 °C confirmou a presença de precipitados γ'' . Já a 950 °C, observou-se a precipitação de fases TCP com morfologia de placas, localizadas tanto nos contornos de grão quanto na região interdendrítica (SANTIAGO, 2019).

A Figura 38 demonstra a coerência entre as simulações e os resultados experimentais da autora; nela, verifica-se que, em temperaturas próximas a 650 °C, a fase γ'' surge em tempos próximos de 20 h, enquanto, a 950 °C, ocorre a formação de fases TCP. É interessante notar, contudo, a ausência de predição da fase P na simulação do diagrama TTT para a Liga B, bem como o deslocamento das curvas para a esquerda.

Na Liga C, observou-se a precipitação progressiva de partículas finas de γ'' com o aumento do tempo de exposição, iniciando com 50h de tratamento a 650 °C, verificou se o surgimento intergranular dessa fase. Com 200h, a liga apresentou a formação de filmes finos de precipitado, além da identificação da fase P (SANTIAGO, 2019).

Resultados semelhantes foram reportados por Albuquerque *et al.* (2012). Os autores encontram filmes de precipitados no contorno de grão quando expostos a temperaturas de 650 °C durante 100h para a liga 625 como soldada.

Por outro lado, o tratamento a 950 °C por 10 h promoveu a precipitação da fase delta, com morfologia acicular, em regiões ricas em Nb; entretanto, após 200 h, essa fase foi completamente dissolvida. Vale destacar a variação morfológica nos contornos de grão: enquanto no envelhecimento a 650 °C os precipitados ocorreram na forma de partículas e filmes, a 950 °C observou-se apenas a presença de partículas, sem a formação da fase γ'' , que é instável nessa temperatura elevada (SANTIAGO, 2019).

Figura 39 corrobora com os resultados obtidos experimentalmente por Santiago, (2019), confirmando a formação de γ'' em 650°C. No entanto, para o tratamento de 950°C diagrama posiciona o campo de estabilidade da fase delta em temperaturas inferiores às verificadas experimentalmente. Adicionalmente, a

simulação prevê a formação de uma maior variedade de fases TCP, indo além da fase P identificada pela autora.

A Figura 39 demonstra que a Liga C requer mais tempo para o início da precipitação de fases secundárias. Esta liga apresenta um campo de estabilidade expandido para as fases ricas em Nb, tais como Υ'' e delta. Esse comportamento é justificado pelo fato de a Liga C ser a amostra *in situ* com o maior teor desse elemento, o que favorece a formação dessas fases em uma faixa mais ampla de condições.

É relevante observar que os diagramas de TRC's (Figura 40, Figura 41 e Figura 42) não indicam a precipitação de fases para as taxas de resfriamento típicas da soldagem (aproximadamente 100°C/s). Essa divergência ocorre porque os diagramas TRC convencionais assumem uma composição homogênea, não computando a microsegregação de elementos químicos durante a solidificação. Conseqüentemente, para as ligas *in situ*, a simulação prevê a ausência de fases secundárias nessas condições de resfriamento.

No entanto, em processos com menores taxas de resfriamento, como recozimento e normalização, a precipitação torna-se termodinamicamente favorável.

O diagrama da Liga B (Figura 41) não apresenta a formação de Υ'' devido ao seu menor teor de Nb. Já a Liga C (Figura 42) exhibe um comportamento de precipitação mais complexo, reflexo de sua maior proporção de liga 625, enquanto a Liga A (Figura 40) demonstra um comportamento intermediário.

É relevante notar que as análises de DSC (Figura 43, Figura 44 e Figura 45) não revelaram picos de transformação no estado sólido para nenhuma das ligas *in situ*.

Visto que a fase Mu é tipicamente resultante de uma transformação no estado sólido a partir da fase P, seria esperada a detecção de um evento térmico correspondente (CIESLAK; HEADLEY; ROMIG, 1986).

A ausência de tal registro sugere que a técnica de DSC pode não ter apresentado sensibilidade térmica suficiente para detectar a baixa variação de entalpia dessa transformação, ou, alternativamente, que a fase Mu tenha se formado diretamente durante a solidificação, de forma não prevista na literatura, mas prevista em nas simulações termodinâmicas de Scheil, o qual foi apresentado no outro capítulo.

5.6. Conclusão

A partir da correlação entre as predições termodinâmicas representadas pelos diagramas TTT e TRC, e as evidências experimentais obtidas via calorimetria exploratória diferencial (DSC), estabelecem-se as seguintes conclusões:

- Embora os diagramas TTT das ligas *in situ* apresentem majoritariamente as fases P, μ , σ , γ'' e δ , além dos carbonetos M_6C e $M_{23}C_6$, a Liga B destacou-se pela ausência da fase P. Tal observação mostra-se intrigante, uma vez que a concentração de elementos estabilizadores da fase P é superior nesta liga em comparação às demais.
- Enquanto as ligas *in situ* A e B, no diagrama TRC, apresentam maior tendência à precipitação da fase P (com supressão de γ'' na liga B pelo baixo Nb), a Liga C prioriza a formação de δ e γ'' devido ao maior teor de Nb e à menor concentração de elementos estabilizadores de P.
- Os resultados computacionais sugerem a formação de fases TCP quando as ligas *in situ* são submetidas em temperaturas elevadas por longos períodos de tempo, o que pode restringir a aplicabilidade das ligas em condições operacionais extremas. A degradação do desempenho está condicionada à intensidade dessa precipitação, que tende a fragilizar a matriz metálica.
- As análises de DSC não demonstram qualquer indício de transformação no estado sólido durante o resfriamento, o que pode indicar a inobservância dessas reações.

6. CONCLUSÃO GERAL

- A análise termodinâmica da liga *in situ* A revelou a formação das fases σ , μ , δ , P, em ambos os programas. Enquanto o Thermo-Calc® M_6C (NiMoNb) $_6C$ o JMatPro® previu a formação adicional de carbeto $M_6C(NiCrMoNb)_6C$ e MC (NbC).
- Liga *in situ* B, com a redução do Nb resultou na supressão do carboneto MC (NbC) nas simulações do JMatPro®, embora a estabilidade das fases TCP e do M_6C tenha se mantido.
- Liga *in situ* C demonstrou que o empobrecimento em Mo e W desestabiliza criticamente a fase μ , cuja transformação foi totalmente suprimida no Thermo-Calc® e apresentou fração volumétrica insignificante no JMatPro®. Adicionalmente, a Liga C foi a única a indicar a formação da fase Laves, proveniente da maior quantidade de Nb na liga.
- Dentre as configurações testadas, a Condição D (isenta de fase sigma e carbono) apresentou a maior semelhança em relação aos resultados experimentais para todas as ligas *in situ*.
- Retirada da fase sigma implicou numa alteração da solidificação, que se mostrou mais representativa de casos práticos.
- O Nb demonstrou forte segregação nas ligas *in situ*, conforme confirmado pela formação da fase delta em quase todas simulações analisadas, além das figuras de microsegregação durante a solidificação do arame AWS ER NiCrMo-3 (625).
- O W apresentou uma baixa microsegregação na simulação do Thermo-Calc® de microsegregação do arame AWS ER NiCrMo-4 (C276), resultando na fase μ rica desse elemento. Na simulação de microsegregação do JMatPro® apresentou uma maior tendência a segregar para o sólido, resultando em uma baixa quantidade nas fases TCP.

- O aumento da faixa de solidificação e do BTR são fortemente influenciados pela formação de fases secundárias ao fim da solidificação.
- As análises de DSC das três ligas *in situ* apresentaram a formação de dois picos: (1) por volta de 1370°C referente a mariz gama e (2) por volta de 1270°C referente a formação de fase P. Adicionalmente, a fase laves não foi detectada nas condições A e C, embora sua presença tenha sido prevista em estudos microestruturais anteriores destas ligas *in situ*, ainda pendentes de publicação.
- Embora os diagramas TTT das ligas *in situ* apresentem majoritariamente as fases P, μ , σ , γ'' e δ , além dos carbonetos M_6C e $M_{23}C_6$, a Liga B destacou-se pela ausência da fase P. Tal observação mostra-se intrigante, uma vez que a concentração de elementos estabilizadores da fase P é superior nesta liga em comparação às demais.
- Enquanto as ligas *in situ* A e B apresentam maior tendência à precipitação da fase P (com supressão de γ'' na liga B pelo baixo Nb), a Liga C prioriza a formação de δ e γ'' devido ao maior teor de Nb e à menor concentração de elementos estabilizadores de P.
- Os resultados computacionais sugerem a formação de fases TCP quando as ligas *in situ* são submetidas em temperaturas elevadas por longos períodos de tempo, o que pode restringir a aplicabilidade das ligas em condições operacionais extremas. A degradação do desempenho está condicionada à intensidade dessa precipitação, que tende a fragilizar a matriz metálica.
- As análises de DSC não demonstram qualquer indício de transformação no estado sólido durante o resfriamento, o que pode indicar a inobservância dessas reações.

7. REFERENCIAS

ÅGREN. Computer Simulations of Diffusional Reactions in Complex Steels. ISIJ International, v. 32, n. 3, p. 291–296, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.32.291>

ALEXANDRE SOUSA BARRETO. ESTUDO DE LIGAS DE NÍQUEL PRODUZIDAS IN-SITU PELA DEPOSIÇÃO SIMULTÂNEA DAS LIGAS INCONEL 625 E HASTELLOY C276 POR SOLDAGEM MIG/MAG COM DUPLO ARAME. [S. l.: s. n.].

ALVARÃES, C.; SANDES, S.; JORGE, J.; SOUZA, L.; ARAUJO, L.; MENDES, M.; DILLE, J. Microstructural Characterization of Inconel 625 Nickel-Based Alloy Weld Cladding Obtained by Electroslag Welding Process. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 29, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04861-3>

ANDERSSON, J.-O.; HELANDER, T.; HÖGLUND, L.; SHI, P.; SUNDMAN, B. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. Calphad, v. 26, n. 2, p. 273–312, 2002. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00037-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00037-8)

ASM. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. [S. l.: s. n.].

ASM. Welding, Brazing and Soldering. [S. l.: s. n.].

ASM. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection ASM INTERNATIONAL® Publication Information and Contributors. [S. l.: s. n.].

ATSUMI OHNO. Solidificacao-Dos-Metals. 1988.

ATTALLAH, M. M.; JENNINGS, R.; WANG, X.; CARTER, L. N. Additive manufacturing of Ni-based superalloys: The outstanding issues. MRS Bulletin, v. 41, n. 10, p. 758–764, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/mrs.2016.211>

BALDAN, R.; SILVA, A. A. A. P. da; TANNO, T. M.; COSTA, E. T. da; BRENTAGANI, J. V. N.; COUTO, A. A. Experimental Investigation of Delta Phase Precipitation in Inconel 625 Superalloy Aged at 550, 625 and 725 °C. Materials Research, v. 23, 2020.

BROOKS, C. R. Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys. [S. l.: s. n.].

CALDWELL, E. C.; FELA, F. J.; FUCHS, G. E. The segregation of elements in high-refractory-content single-crystal nickel-based superalloys. JOM, v. 56, n. 9, p. 44–48, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11837-004-0200-9>

CALLISTER, W. .; RETHWISCH, D. Ciência e Engenharia de Materiais. 9. ed. [S. l.: s. n.].

CÁSSIO BARBOSA. Metais Não-Ferrosos. [S. l.: s. n.].

CHENG, Y.; ZHAO, X.; XIA, W.; YUE, Q.; GU, Y.; ZHANG, Z. The overview of the formation mechanisms of topologically close-packed phases in Ni-based single crystal superalloys. Materials & Design, v. 237, p. 112582, 2024. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112582>

CIESLAK, M. J.; HEADLEY, T. J.; ROMIG, A. D. The welding metallurgy of HASTELLOY alloys C-4, C-22, and C-276. Metallurgical Transactions A, v. 17, n. 11, p. 2035–2047, 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02645001>

CIESLAK, M. J.; HEADLEY, T. J.; ROMIG, A. D.; KOLLIE, T. A melting and solidification study of alloy 625. Metallurgical Transactions A, v. 19, n. 9, p. 2319–2331, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02645056>

CLEITON CARVALHO SILVA. REVESTIMENTOS DE LIGAS DE NÍQUEL DEPOSITADOS PELO PROCESSO TIG COM ALIMENTAÇÃO DE ARAME FRIO-ASPECTOS OPERACIONAIS E METALÚRGICOS. [S. l.: s. n.].

COURY, F. G.; ZEPON, G.; BOLFARINI, C. Multi-principal element alloys from the CrCoNi family: outlook and perspectives. Journal of Materials Research and Technology, v. 15, p. 3461–3480, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.095>

DAI, T.; HARTMAN-VAETH, K.; LIPPOLD, J. Precipitation behavior and hardness response of Alloy 625 weld overlay under different aging conditions. Welding in the World, v. 63, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40194-019-00724-1>

DAROLIA, R.; LAHRMAN, D.; FIELD, R.; SISSON, R. Formation of Topologically Closed Packed Phases in Nickel Base Single Crystal Superalloys. *[S. l.: s. n.]*.

DAVID A. PORTER, K. E. E. and M. Y. S. Phase Transformations in Metals and Alloys. *[S. l.: s. n.]*.

DE ALBUQUERQUE, V. H. C.; SILVA, C. C.; NORMANDO, P. G.; MOURA, E. P.; TAVARES, J. M. R. S. Thermal aging effects on the microstructure of Nb-bearing nickel based superalloy weld overlays using ultrasound techniques. *Materials & Design (1980-2015)*, v. 36, p. 337–347, 2012. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.11.035>

DENG, Y.; ZHANG, Y.; GONG, X.; HU, W.; WANG, Y.; LIU, Y.; LIAN, L. An intelligent design for Ni-based superalloy based on machine learning and multi-objective optimization. *Materials & Design*, v. 221, p. 110935, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110935>

DUPONT, J. N. Solidification of an alloy 625 weld overlay. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27, n. 11, p. 3612–3620, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02595452>

DUPONT; JOHN N; LIPPOLD; JOHN C; KISER; SAMUEL D. *Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-base Alloys. [S. l.: s. n.]*. Disponível em: www.EngineeringBooksLibrary.com.

EMÍLIO WAINER; SÉRGIO DUARTE BRANDI; FÁBIO DÉCOURT HOMEM DE MELLO. *Soldagem: processos e metalurgia. [S. l.: s. n.]*.

FLEISCHER. *SUBSTITUTIONAL SOLUTION HARDENING*. 1963.

FLEMINGS. *SOLIFICATION PROCESSING. [S. l.: s. n.]*.

GIBSON, I.; ROSEN, D. W.; STUCKER, B. *Additive manufacturing technologies: Rapid prototyping to direct digital manufacturing. [S. l.]: Springer US, 2010*. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1120-9>

GOECKE, S.; BESCHICHTUNGSTECHNIK, F.-U.; BERLIN, T. U.; HEDEGÅRD, J.; JOINING, S. *Tandem MIG/MAG Welding24 • Svetsaren. [S. l.: s. n.]*.

GROETELAARS, P. J.; DE MORAIS, C. O.; SCOTTI, A. Influence of the arc length on metal transfer in the single potential double-wire MIG/MAG process. *Welding International*, v. 23, n. 2, p. 112–119, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09507110802349643>

GROETELAARS, P. J.; SCOTTI, A. INFLUÊNCIA DO COMPRIMENTO DO ARCO SOBRE A TRANSFERÊNCIA METÁLICA NO PROCESSO MIG/MAG DUPLO-ARAME COM POTENCIAL ÚNICO. *[S. l.: s. n.]*.

HACKL, H. Faster with two wire electrodes Metal inert-gas welding of aluminium materials. *In: Exploiting Advances in Arc Welding Technology. [S. l.]: Elsevier, 1999. p. 51–54. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9780857093158.2.51>*

HULL, D.; BACON, D. J. Introduction to Dislocations. 5. ed. *[S. l.: s. n.]*.

ILIA NOVIKOV. Teoria dos Tratamentos Térmicos dos Metais. *[S. l.: s. n.]*.

IZAAC OLIVEIRA ANDRADE. AVANÇOS NO DESENVOLVIMENTO DE LIGAS PRODUZIDAS “IN-SITU” PELO PROCESSO SOLDAGEM MIG/MAG DUPLO ARAME. *[S. l.: s. n.]*.

JACKSON, K. A. . Kinetic processes : crystal growth, diffusion, and phase transitions in materials. *[S. l.]: Wiley-VCH, 2010.*

JENA, A. K.; CHATURVEDI, M. C. The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys. *Journal of Materials Science*, v. 19, n. 10, p. 3121–3139, 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00549796>

KAMILA GILÓ SANTIAGO. EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DE SOLDAS PRODUZIDAS COM A MISTURA DAS LIGAS AWS ERNiCrMo-3 E AWS ERNiCrMo-4 SUBMETIDAS À TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO. *[S. l.: s. n.]*.

KAUFMAN L; BERNSTEIN H. Computer calculation of phase diagrams. New york: *[s. n.]*, 1970.

KOU, S. WELDING METALLURGY SECOND EDITION. *[S. l.: s. n.] E-book. Disponível em: www.copyright.com.*

LANGENHAN, S.; WENDLER, M.; WEIDNER, A.; HAUSER, M.; VOLKOVA, O.; BIERMANN, H.; BURKHARDT, C. In situ alloying of a CrMnNi steel via electron beam powder bed fusion process—microstructure and

mechanical properties. *Progress in Additive Manufacturing*, v. 10, n. 12, p. 10435–10461, 2025.

Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40964-025-01406-9>

LI, J.; SUN, J.; LIU, J.; SUN, X. The precipitation and effect of topologically close-packed phases in Ni-based single crystal superalloys. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 173, p. 149–169, 2024.

Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.05.074>

LINDWALL, G.; CAMPBELL, C. E.; LASS, E. A.; ZHANG, F.; STOUDET, M. R.; ALLEN, A. J.; LEVINE, L. E. Simulation of TTT Curves for Additively Manufactured Inconel 625. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 50, n. 1, p. 457–467, 2019. Disponível em:

<https://doi.org/10.1007/s11661-018-4959-7>

LUKAS, H. L. .; FRIES, S. G. .; SUNDMAN, Bo. *Computational thermodynamics : the CALPHAD method. [S. l.]: Cambridge University Press, 2007.*

MA, Y.; CUIURI, D.; HOYE, N.; LI, H.; PAN, Z. Effects of wire feed conditions on in situ alloying and additive layer manufacturing of titanium aluminides using gas tungsten arc welding. *Journal of Materials Research*, v. 29, n. 17, p. 2066–2071, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.203>

MACHADO AGUIAR, W. REVESTIMENTO POR SOLDAGEM MIG/MAG EMPREGANDO LIGAS DE NÍQUEL PARA APLICAÇÕES EM COMPONENTES DO SETOR DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL. *[S. l.: s. n.]*.

MALLIK, A. K. Computer calculations of phase diagramsBuff. *Mater. Sci. [S. l.: s. n.]*.

MARCELO FERREIRA MOTTA. APLICAÇÃO DO PROCESSO MIG/MAG PULSADO COM DUPLO ARAME E POTENCIAIS ISOLADOS EM SOLDAGENS DE REVESTIMENTO. 2002. *[s. l.]*, 2002.

MARKANDAY, F.; CONDUIT, G.; CONDUIT, B.; PÜRSTL, J.; CHRISTOFIDOU, K.; CHECHIK, L.; BAXTER, G.; HEASON, C.; STONE, H. Design of a Ni-based superalloy for laser repair applications using probabilistic neural network identification. *Data-Centric Engineering*, v. 3, p. e30, 2022. Disponível em: <https://doi.org/DOI: 10.1017/dce.2022.31>

MATAVELI SUAVE, L.; CORMIER, J.; VILLECHAISE, P.; SOULA, A.; HERVIER, Z.; BERTHEAU, D.; LAIGO, J. Microstructural Evolutions During Thermal Aging of Alloy 625: Impact of Temperature and Forming

Process. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 45, p. 2963–2982, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2256-7>

MINÁ, É. M.; DA SILVA, Y. C.; DILLE, J.; SILVA, C. C. The Effect of Dilution on Microsegregation in AWS ER NiCrMo-14 Alloy Welding Claddings. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 47, n. 12, p. 6138–6147, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3786-y>

MINÁ, É. M.; FERREIRA, G. M.; SILVA, R. D.; MARINHO, R. R.; DALPIAZ, G.; PAES, M. T.; MOTTA, M. F.; MIRANDA, H. C.; SILVA, C. C. Novel Proposal for Dissimilar Girth Welding of API 5 L X65 Steel Pipe with Internal Alloy 625 Cladding Using Both Low-Alloy Steel and Alloy 22 Combined Filler Metals. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 55, n. 9, p. 3689–3705, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11661-024-07503-8>

MOSALLANEJAD, M. H.; NIROUMAND, B.; AVERSA, A.; SABOORI, A. In-situ alloying in laser-based additive manufacturing processes: A critical review. Journal of Alloys and Compounds, v. 872, p. 159567, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159567>

MOTTA, M. F.; SANTIAGO, K. G.; PESSOA, E. F.; RODRIGUES, A. C.; FERNANDES, I. P.; DE MIRANDA, H. C.; SILVA, C. C. Creating in-situ alloys by welding — new perspectives for advanced materials and applications. Journal of Materials Research and Technology, v. 9, n. 3, p. 6950–6956, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.03.109>

MOTTA, M. F.; SANTIAGO, K. G.; PESSOA, E. F.; RODRIGUES, A. C.; FERNANDES, I. P.; DE MIRANDA, H. C.; SILVA, C. C. Creating in-situ alloys by welding — new perspectives for advanced materials and applications. Journal of Materials Research and Technology, v. 9, n. 3, p. 6950–6956, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.03.109>

N. SAUNDERS; A. P. MIODOWNIK. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide. [S. l.: s. n.].

OTTANI, V. C.; PEREIRA, M. S.; ARRUDA, M. S. T.; ROSSI, M. C.; AFONSO, C. R. M. Influence of Alloying Elements and Solution Heat Treatment on Microstructure and Microhardness of the Ni-Nb-M System ($M = \text{Al, Ti, Cr, Fe}$). Materials Research, v. 26, 2023.

PAI, H. C.; SUNDARARAMAN, M. A Comparison of the Precipitation Kinetics of γ'' Particles in Virgin and Re-Solutioned Alloy 625. [S. l.: s. n.]. Disponível em: https://doi.org/10.7449/2005/Superalloys_2005_487_495

PAUL, M.; KLEIN, T.; SIMSON, C.; NIEDERMAYER, J.; KRUZIC, J.; GLUDOVATZ, B. Strength and fracture resistance of in-situ alloyed compositionally-graded Al-Si processed by dual-wire arc directed energy deposition. Additive Manufacturing, v. 60, p. 103291, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103291>

PAULO VILLANI MARQUES; PAULO JOSÉ MODENESI; ALEXANDRE QUEIROZ BRACARENSE. Soldagem - Fundamentos e Tecnologia. [S. l.: s. n.].

PESSOA. SOLDAGEM DE REVESTIMENTO COM LIGAS DE NÍQUEL EMPREGANDO O PROCESSO MIG/MAG COM DUPLO ARAME PARA APLICAÇÕES EM COMPONENTES DO SETOR DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL FORTALEZA 2014. [S. l.: s. n.].

PU, E.; ZHENG, W.; SONG, Z.; ZHANG, K.; LIU, S.; SHEN, W.; DONG, H. The effect of aging on the serrated yielding and intermediate temperature embrittlement of nickel-base C-276 alloy. Materials Science and Engineering: A, v. 714, p. 59–67, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.086>

PURSLOW, M.; MASSEY, S.; HARRIS, I. Using Tandem Gas Metal Arc Welding to Create Heavy Weldments. Welding journal, v. 88, p. 34–35, 2009.

RAGHAVAN, M.; BERKOWITZ, B. J.; SCANLON, J. C. Electron Microscopic Analysis of Heterogeneous Precipitates in Hastelloy C-276. Metallurgical Transactions A, v. 13, n. 6, p. 979–984, 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02643394>

REED, R. C. . The superalloys : fundamentals and applications. [S. l.]: Cambridge University Press, 2006.
REED-HILL, R. E. Princípios de Metalurgia Física. [S. l.: s. n.].

REINBACHER, S.; KLEIN, T.; SIMSON, C.; WARCHOMICKA, F.; SPOERK-ERDELY, P.; ENZINGER, N. In situ alloying of AlCuSi using dual-wire-directed energy deposition with plasma. Welding in the World, v. 69, n. 3, p. 849–859, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40194-025-01935-5>

REIS, R. P.; NORRISH, J.; CUIURI, D. Preliminary Evaluations On Laser — Tandem Gmaw. *Welding in the World*, v. 55, n. 9, p. 41–49, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF03321319>

REZENDE GOMES DOS SANTOS. *T R A N S F O R M A Ç Õ E S D E F A S E S* em materiais metálicos. [S. l.: s. n.].

RODRIGUES, T. A.; DUARTE, V.; MIRANDA, R. M.; SANTOS, T. G.; OLIVEIRA, J. P. Current Status and Perspectives on Wire and Arc Additive Manufacturing (WAAM). *Materials*, v. 12, n. 7, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma12071121>

SANDSTRÖM, R. *Basic Modeling and Theory of Creep of Metallic Materials*. [S. l.: s. n.].

SANTIAGO. ESTUDO DA VIABILIDADE ECONÔMICA DE REVESTIMENTOS COM AS LIGAS DE NÍQUEL AWS ERNiCrMo-3 E AWS ERNiCrMo-4 EM CHAPAS DE AÇO ASTM GR60 PELO PROCESSO MIG/MAG DUPLO ARAME. [S. l.: s. n.].

SANTILLANA, B.; BOOM, R.; ESKIN, D.; MIZUKAMI, H.; HANAO, M.; KAWAMOTO, M. High-Temperature Mechanical Behavior and Fracture Analysis of a Low-Carbon Steel Related to Cracking. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 43, n. 13, p. 5048–5057, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1331-1>

SHAHWAZ, Md.; NATH, P.; SEN, I. A critical review on the microstructure and mechanical properties correlation of additively manufactured nickel-based superalloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 907, p. 164530, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164530>

SHANKAR, V.; BHANU SANKARA RAO, K.; MANNAN, S. L. Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy. *Journal of Nuclear Materials*, v. 288, n. 2, p. 222–232, 2001. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00723-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00723-6)

SILVA, A.; MEI, P. *Aços e Ligas Especiais*. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2021.

SILVA, C. C.; AFONSO, C. R. M.; RAMIREZ, A. J.; MOTTA, M. F.; MIRANDA, H. C.; FARIAS, J. P. Assessment of microstructure of alloy Inconel 686 dissimilar weld claddings. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 684, p. 628–642, 2016. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.231>

SILVA, C. C.; DE ALBUQUERQUE, V. H. C.; MINÁ, E. M.; MOURA, E. P.; TAVARES, J. M. R. S. Mechanical Properties and Microstructural Characterization of Aged Nickel-based Alloy 625 Weld Metal. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 49, n. 5, p. 1653–1673, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4526-2>

SILVA, C. C.; MIRANDA, H. C. de; MOTTA, M. F.; FARIAS, J. P.; AFONSO, C. R. M.; RAMIREZ, A. J. New insight on the solidification path of an alloy 625 weld overlay. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 2, n. 3, p. 228–237, 2013. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2013.02.008>

STAROŃ, S.; DUBIEL, B.; GOLA, K.; KALEMBA-REC, I.; GAJEWSKA, M.; PASIOWIEC, H.; WRÓBEL, R.; LEINENBACH, Ch. Quantitative Microstructural Characterization of Precipitates and Oxide Inclusions in Inconel 625 Superalloy Additively Manufactured by L-PBF Method. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 53, n. 7, p. 2459–2479, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11661-022-06679-1>

STEFANESCU, D. Equilibrium and non-equilibrium during solidification. *In: [S. l.: s. n.]*. p. 5–24. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-0-387-74612-8_2

STOUDT, M. R.; LASS, E. A.; NG, D. S.; WILLIAMS, M. E.; ZHANG, F.; CAMPBELL, C. E.; LINDWALL, G.; LEVINE, L. E. The Influence of Annealing Temperature and Time on the Formation of δ -Phase in Additively-Manufactured Inconel 625. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 49, n. 7, p. 3028–3037, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4643-y>

SUAVE, L. M.; CORMIER, J.; VILLECHAISE, P.; SOULA, A.; HERVIER, Z.; BERTHEAU, D.; LAIGO, J. Microstructural Evolutions During Thermal Aging of Alloy 625: Impact of Temperature and Forming Process. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 45, n. 7, p. 2963–2982, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2256-7>

SUN, F.; ZHANG, J. Topologically Close-Packed Phase Precipitation in Ni-Based Superalloys. *Advanced Materials Research*, v. 320, p. 26–32, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.320.26>

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 modelling. *Materials Science and Technology*, v. 19, n. 3, p. 283–290, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/026708303225009788>

TANG, Y. T.; PANWISAWAS, C.; GHOUSSOUB, J. N.; GONG, Y.; CLARK, J. W. G.; NÉMETH, A. A. N.; MCCARTNEY, D. G.; REED, R. C. Alloys-by-design: Application to new superalloys for additive manufacturing. *Acta Materialia*, v. 202, p. 417–436, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.09.023>

VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 27, n. 18, p. 1515–1532, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/marc.200600404>

(W. KURZ, D. J. F. *Fundamentals of solidification*. [S. l.: s. n.].

WILLIAMS, S.; MARTINA, F.; ADDISON, A.; DING, J.; PARDAL, G.; COLEGROVE, P. Wire+Arc Additive Manufacturing. *Materials Science and Technology*, p. 1743284715Y.000, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000073>