ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS DE REVESTIMENTO DE LIGA DE COBALTO UTILIZANDO O PROCESSO DE SOLDAGEM TIG

Fernanda de Souza Royse

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Orientador:
Hector Reynaldo Meneses Costa

Rio de Janeiro
Dezembro de 2010

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS DE REVESTIMENTO DE LIGA DE COBALTO UTILIZANDO O PROCESSO DE SOLDAGEM TIG

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Fernanda de Souza Royse

Aprovada por:

_____
Prof. Hector Reynaldo Meneses Costa, D.Sc. (orientador)

_____
Prof. Luis Felipe Guimarães de Souza, D.Sc.

_____
Prof. Ivan Napoleão Bastos (UERJ – IPRJ), D.Sc.

Rio de Janeiro
Dezembro de 2010

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

R888 Royse, Fernanda de Souza
Estudo das propriedades mecânicas e microestruturais de revestimento de liga de cobalto utilizando o processo de soldagem TIG / Fernanda de Souza Royse.—2010.
ix, 120f.: il. , grafs. , tabs. ;enc.

Dissertação (Mestrado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca , 2010.
Bibliografia : f.116-120
Orientador : Hector Reynaldo Meneses Costa

1. Revestimento em metal. 2. Cobalto. 3. Soldagem. I. Costa, Hector Reynaldo Meneses (Orient.) II.Título.

CDD 669.733

O homem incapaz de maravilhar-se, o que habitualmente não admira (nem adora), seja ele presidente de inúmeras sociedades científicas e carregue... o epíteme de todos os seus laboratórios e observatórios, com os respectivos resultados, em sua cabeça, é só um par de óculos, atrás dos quais não existe olho."(Carlyle, em 'Sartor Resartus')

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por me permitir concluir mais esta etapa em minha vida.

Aos meus familiares, amigos e a todos aqueles que torceram e contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho. Em especial aos meus pais Sandra e Antônio, que me orientam e impulsionam a seguir sempre em frente;a minha irmã Flávia, pelo estímulo e apoio em todo processo de realização deste trabalho. Pelo auxílio na hora de colocar no papel aquilo que passei dois anos pesquisando.

Ao meu querido orientador, Hector Reynaldo Meneses Costa, pelos ensinamentos, paciência e prestatividade ilimitadas; pelo seu incentivo e dedicação ao desenvolvimento deste tema, fundamentais para a concretização deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela bolsa de estudos concedida durante o mestrado.

A Petrobras pela deposição dos revestimentos estudados e aos laboratórios: de metalografia do SENAI, em especial ao seu laboratorista Elias, pelo conhecimento transmitido e ajuda na confecção das amostras; de corrosão do instituto politécnico da UERJ, em Nova Friburgo, em especial ao seu laboratorista Denisar, por sua preciosa ajuda durante os ensaios ali realizados; e de microscopia eletrônica da COPPE/UFRJ.

Ao professor Ivan Napoleão, pela dedicação às orientações técnicas e ajuda na realização dos ensaios de corrosão.

Aos professores Luis Felipe de Souza, pela ajuda técnica e tranquilidade que me passava e que em muito ajudava; e Paulo Pedro Kennedy, sempre amigo nas horas difíceis - por seu valioso aporte desde a graduação.

RESUMO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS DE REVESTIMENTO DE LIGA DE COBALTO UTILIZANDO O PROCESSO DE SOLDAGEM TIG

Fernanda de Souza Royse

Orientador:
Hector Reynaldo Menezes da Costa

Resumo da Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Este trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades da superliga de cobalto Ultimet na forma de revestimento, depositada pelo processo de soldagem TIG em substrato de aço SAE 4140. Foram analisadas cinco condições de revestimento com diferentes aportes térmicos. Uma avaliação microestrutural realizada através das técnicas de microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) foi feita, bem como a determinação do perfil de microdureza de cada uma das amostras. Também foram feitas avaliações da diluição, da penetração do reforço e da molhabilidade dos revestimentos. A resistência à corrosão foi avaliada pelos ensaios de potencial a circuito aberto e de corrente galvânica para os pares galvânicos aço SAE 4140 e os revestimentos de Ultimet. Os resultados obtidos por MO e MEV indicam revestimentos uniformes e uma microestrutura austenítica, além de uma maior diluição para condição obtida com corrente de 110A. Os resultados dos ensaios de corrosão indicam que o cordão depositado com corrente de 90A é a que apresenta melhor resultado na relação dureza/diluição numa condição ótima, ou seja, um revestimento livre de defeitos, embora seja também o que apresentou a maior densidade de corrente galvânica.

Palavras-chave: Revestimento; TIG; liga ULTIMET.

Rio de Janeiro
Dezembro de 2010

ABSTRACT

STUDY OF THE MECHANICAL AND MICROSTRUCTURAL PORPERTIES OF A COBALT BASE ALLOY USING A TIG WELDING PROCESS.

Fernanda de Souza Royse

Advisor:
Hector Reynaldo Menezes da Costa

Abstract of dissertation submitted to Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ as partial fulfillment of the requirements for the master's degree in mechanical engineering and materials technology.

This study aimed to evaluate the properties of the cobalt base superalloy, Ultimet, as a coating, deposited by the GTAW welding process on a substrate of steel SAE 4140. It was analyzed five different coating conditions with heat imput. A microstructural evaluation performed through the techniques of optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) was done, as well as determining the microhardness profile of each sample. There were also evaluated dilution, the penetration of the reinforcement and wettability of the coatings. The corrosion resistance was evaluated by testing the open circuit potential and galvanic current for the pair steel SAE 4140 and the Ultimet coatings. The results obtained by OM and SEM show a uniform coating and an austenitic microstructure, and to a greater dilution for the condition obtained with 110A.The results of corrosion tests indicate that the weld obtained with 90A shows better results in relation hardness / dilution in optimum condition, resulting in a coating free of defects, although it also presented the highest density of galvanic current.

Keywords: Coating; TIG; ULTIMET superalloy.

Rio de Janeiro
December, 2010.

SUMÁRIO

I Introdução e objetivos

I.1 Introdução 01

I.2 Objetivos 02

II Revisão bibliográfica

II.1 Desgaste 03

II.1.1 Corrosão - Panorama geral 03

II.1.2 Corrosão galvânica e Técnicas eletroquímicas 06

II.1.2.1 Medidas de Potencial a Circuito Aberto 07

II.1.2.2 Ensaio de corrosão 08

II.1.3 Passivação 08

II.1.4 Ligas a base de cobalto resistentes a corrosão 10

II.1.5 Métodos de proteção contra a corrosão 12

II.2 A importância dos revestimentos 13

II.3 As superligas 15

II.3.1 Histórico das superligas 16

II.3.2 As superligas 17

II.3.3 Cobalto e ligas de cobalto 18

II.3.3.1 O cobalto 18

II.3.3.2 Superligas a base cobalto 18

II.3.4 Metalurgia das superligas e seus carbonetos 24

II.3.5 Ultimet 27

II.4 Soldagem dissimilar 37

III Métodos experimentais

III.1Material 42

III.2 Procedimento de Soldagem 43

III.3 Preparação das Amostras 48

III.4 Caracterização do Revestimento 51

III.4.1 Inspeção Visual 51

III.4.2 Grau de Diluição 52

III.4.3 Ensaio de Microdureza 53

III.4.4 Análise Microestrutural 54

III.4.5 Ensaio de Corrosão 55

IV Resultados e discussão

IV.1 Características gerais dos depósitos 59

IV.2 Análise da zona fundida 64

IV.2.1 Diluição 64

IV.2.2 Microdureza 76

IV.2.3 Análise microestrutural 85

IV.3 Corrosão galvânica 109

V Conclusão 114

Referências bibliográficas 116

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1 Introdução

As várias peças e equipamentos que compõe um ambiente industrial estão sempre sujeitos a severas condições de operação, tais como os diversos tipos de desgaste e as altas temperaturas. O dano sofrido por estes artefatos geram tantos prejuízos que novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para prolongar a vida útil destes componentes, a medida que diminuem os gastos e o tempo para troca ou reparo das peças depreciadas.

Uma das soluções mais eficazes encontradas na tentativa de minimizar os problemas de desgaste nestes ambientes consiste na deposição de um material resistente ao desgaste (normalmente metálico) na superfície de um material menos nobre (substrato). Como conseqüência, consegue-se o aumento da vida útil da peça com um custo reduzido, uma vez que se torna dispensável que o componente seja fabricado integralmente com material nobre.

Dentre os possíveis processos de deposição as técnicas de soldagem ganham destaque. O processo TIG por exemplo, de manuseio facilitado pela automatização, baixo custo quando comparado a outros processos, e que possibilita excelente resultado final.

Dentro do processo produtivo, os equipamentos podem estar expostos a situações diversas e simultâneas; por exemplo, as palhetas de uma turbina podem estar expostas à erosão ao mesmo tempo em que trabalham a altas temperaturas. Assim, a escolha do material de revestimento para estas palhetas depende de um estudo que leve em consideração ambos os fatores.

Os materiais mais usados nas situações de desgaste são as ligas a base de níquel e de cobalto, sendo estas empregadas principalmente nos serviços a altas temperaturas. Dentre a gama de ligas da família cobalto encontra-se a superliga Ultimet, objeto de estudo deste trabalho, sendo seus atributos particulares a excepcional resistência à corrosão e ao calor e sua elevada soldabilidade, que dispensa todo tipo de tratamento térmico, seja antes ou depois da soldagem.

I.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do processo TIG na deposição da superliga Ultimet, a base de cobalto, sob um substrato de aço SAE 4140 previamente preparado com jateamento abrasivo. Além disso, pretende-se verificar as propriedades desta liga quando depositada para verificar a influência das variáveis de processamento, intensidade de corrente e velocidade de deposição, nos revestimentos obtidos. Algumas das propriedades a serem avaliadas são: dureza do revestimento pelo ensaio de microdureza Vickers, características microestruturais do material pelos ensaios de Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MO e MEV) e resistência à corrosão pelo ensaio de potencial a circuito aberto e de corrosão galvânica.

Pretende-se com estes estudos observar o desempenho dos diferentes depósitos obtidos, determinando os parâmetros mais aconselháveis para as aplicações estudadas.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 Desgaste

O desgaste é um fenômeno essencialmente superficial que envolve a remoção mecânica indesejável de material de superfícies, e representa um fator elevado de depreciação de capital dentro das indústrias, que precisam demandar valores elevados com manutenção e reposição de peças desgastadas.O tipo de desgaste encontrado em uma aplicação particular é um fator importante que influencia na seleção do material resistente àquele desgaste.[1]

Nesta seção será realizado um estudo acerca do desgaste provocado pela corrosão, que envolve a ocorrência de reações eletroquímicas na superfície do material, a fim de compreendermos o processo de corrosão galvânica.

II.1.1 Corrosão - Panorama geral

A corrosão, do latim CORRODERE, significa atacar, e é, segundo LANDOLT[2], resultado de interações físico-químicas entre o material e o ambiente. Danos por corrosão provêm, como todos os demais tipos de desgaste, da remoção indesejada de material da superfície de peças e equipamentos; neste caso, quando expostos a ambientes úmidos ou com gases de temperaturas relativamente altas que reagem quimicamente com o material em questão. É um desgaste gradual e contínuo em que além da perda perceptível de material, há também a perda de propriedades funcionais.

É estimado que a corrosão destrói ¼ da produção anual de aço no mundo, o que corresponde à cerca de 150 milhões de toneladas por ano, ou 5 toneladas por segundo.[2]Segundo MUNTASSER, apud MENEZES[3], o custo direto da corrosão marinha no mundo é algo em torno de 50 a 80 bilhões de dólares por ano, e é por isso a grande preocupação por parte das empresas de petróleo em ampliar a vida útil do sistema protetor exposto a ambiente marinho severo, pois cerca de 40% este valor é gasto com revestimentos protetores.

Segundo LANDOLT[2], a corrosão não está limitada ao aço; ela afeta, além dos metais, os polímeros e cerâmicos, porém, os metais diferentemente dos outros tipos de materiais têm um número de propriedades favoráveis - ductilidade, alta resistência à tração, resistência a temperatura, condutividade elétrica e térmica e etc – que podem ser afetadas quando expostas a ambientes corrosivos.

Talvez pode-se considerar que a característica mais marcante da corrosão seja a imensa variedade das condições em que ela ocorre e o grande número de formas como aparece.[4]Em relação ao meio em que ocorrem, segundo MARCUS[5], há duas grandes áreas usualmente identificadas na corrosão de metais e ligas; uma onde o material é exposto a um meio eletrolítico, normalmente água, e por isso é tipicamente conhecida por corrosão aquosa ou úmida, e outro onde ocorre exposição do metal a um ambiente rico em gás e é conhecida por oxidação ou corrosão seca. Essa distinção tem origem em algumas diferenças fundamentais no mecanismo, em particular na natureza eletroquímica das reações que ocorrem em solução aquosa (ou em eletrólito não aquoso), quando comparada à formação de espessas camadas de óxido no ar ou em atmosferas oxidantes.[5] Em relação às várias formas (morfologia) assumidas pelo metal durante o processo de corrosão, pode-se classificar o processo como segue:

- Corrosão uniforme: quando a perda de material se estende de maneira homogênea sobre toda a superfície metálica, com penetração média igual em todos os pontos atacados. É a forma mais comum em metais que não formam películas passivadoras e a mais agressiva dentre todos os tipos de corrosão. Do ponto de vista eletroquímico, a corrosão uniforme ocorre devido a mudança contínua de campos anódicos e catódicos na superfície.[1]

- Corrosão por placas:quando os produtos de corrosão formam-se em placas que se desprendem progressivamente; é comum em metais que formam películas passivadoras, mas que, ao se tornarem espessas, fraturam e perdem aderência, expondo o metal a novo ataque.

- Corrosão alveolar: quando o desgaste corrosivo ocorre de forma localizada produzindo sulcos com aspecto de crateras (fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro). É freqüente em metais formadores de películas semi-protetoras ou quando se tem corrosão sob depósito, como no caso da corrosão por aeração diferencial.[6]

- Corrosão por pite ou puntiforme: quando a degradação ocorre de forma localizada em um ponto isolado da superfície metálica.Com profundidade bem maior que seu diâmetro, se propaga até o interior do metal - muitas vezes transpassando-o.Este tipo de corrosão é comum em metais formadores de películas passivadoras, que, sob ação de certos agentes agressivos, são destruídas em pontos localizados, os quais se tornam ativos, possibilitando corrosão muito intensa. Os íons cloreto são fortes promotores deste tipo de ataque. Do

ponto de vista eletroquímico, ocorre quando as regiões anódicas na superfície do material tornam-se localizadas.

- Corrosão intergranular: também conhecida como corrosão intercristalina, ocorre quando o ataque se dá no contorno dos grãos da estrutura cristalina do material metálico. Ocasiona a perda das propriedades mecânicas do material que pode fraturar quando submetido a esforços mecânicos menores que o esperado, como é o caso da corrosão sob tensão. Um exemplo são os aços inoxidáveis sensitizados expostos a meios corrosivos.

- Corrosão transgranular: Também chamado de corrosão transcristalina, ocorre quando o ataque se processa no interior dos grãos cristalinos do material metálico sob a forma de trinca, como no caso da corrosão sob tensão.

A figura II.1 mostra os principais tipos de corrosão em materiais metálicos.

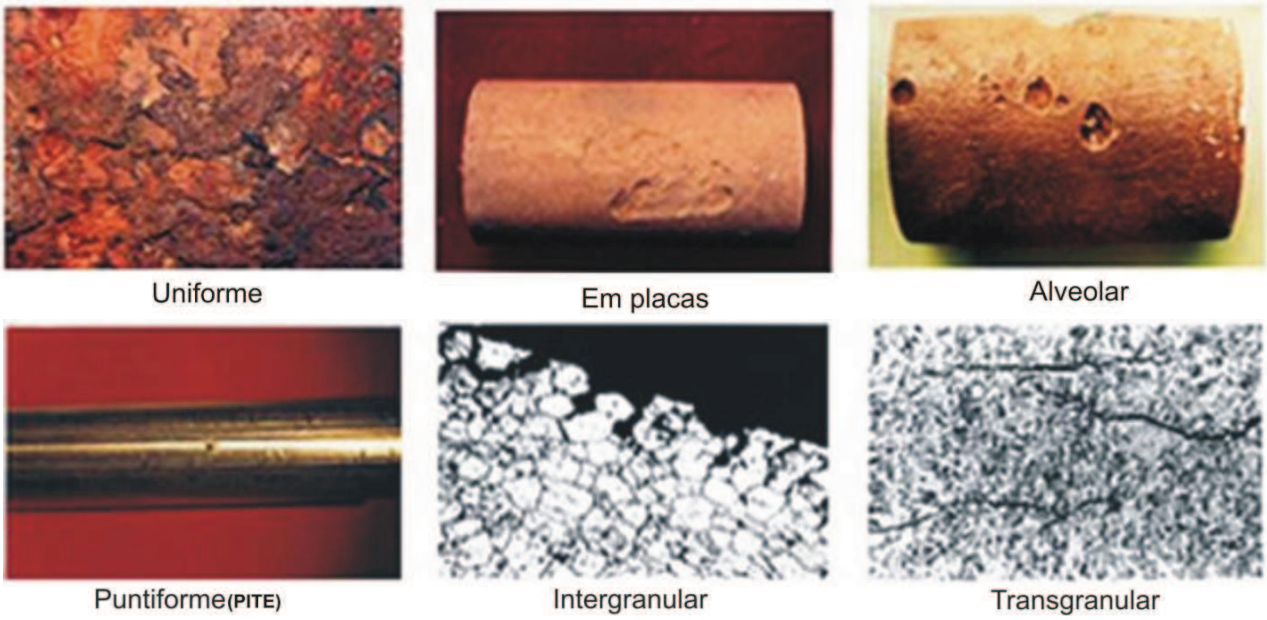


Figura II.1 - Principais formas de corrosão.[7]

Outro fator importante a se determinar nos processos de corrosão é a taxa com que ocorre, ou seja, quanto de material é degradado por unidade de tempo. Pode-se determinar o valor da taxa de corrosão de diversas maneiras, sendo as mais comuns:

- Perda de espessura por unidade de tempo (mm/ano ou mpy);
- Densidade de corrente de corrosão (A/cm^2).

O cálculo para as taxas de corrosão em milésimos de polegada por ano (mpy), quando se conhece a perda de massa, pode ser efetuado pela equação II.1.[8]

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{(K.W)}{A.t.\rho} \quad \text{(Eq. II.1)}$$

onde:
K: constante ($5{,}45 \times 10^6$ para unidade mpy),
W: perda de massa em g
A: área exposta em cm^2
t: tempo de exposição em h
ρ: massa específica do material em g/cm^3.

Entender os fundamentos da corrosão é necessário não apenas para identificar o mecanismo de corrosão atuante, mas para prevenir o processo com métodos apropriados de proteção e predizer o comportamento do material em questão quando em serviço e submetido a este tipo de problema.

II.1.2 Corrosão galvânica e Técnicas eletroquímicas

Para VARELA et al[9], a crescente demanda por estruturas e equipamentos tem levado ao uso de metais combinados para obtenção do desempenho desejado, e a corrosão galvânica é o resultado indesejado de tais projetos.

A corrosão galvânica, também conhecida como corrosão eletroquímica, resulta do contato elétrico entre dois metais diferentes mergulhados em solução aquosa. Segundo BABOIAN[10] existem três componentes essenciais, que devem atuar de forma concomitante, para que este tipo de corrosão ocorra: materiais que possuam diferentes potenciais elétricoquímicos, um eletrólito comum e uma corrente estabelecida entre ambos os componentes; assim, metais ou ligas dissimilares expostos a um mesmo eletrólito mas que estejam isolados eletricamente um do outro, não sofrerão corrosão galvânica, independentemente da proximidade entre eles, do seu potencial relativo ou área superficial.[10]

A força motriz deste tipo de corrosão será proporcional à diferença de potenciais eletroquímicos, em outras palavras, da "nobreza" dos materiais; bem como aproporcionalidade entre as áreas anódica e catódica e das variáveis do ambiente de exposição (temperatura, salinidade, teor de oxigênio e etc). Metais menos nobres, ou com potenciais mais negativos,

são chamados de anodos e acabam perdendo material sob a forma de íons.Os metais com potencial mais elevado são os catodos. Quanto mais negativo o potencial, mais anódico será a sua condição, ou seja, mais sujeito à corrosão.No entanto, um par galvânico nem sempre leva a ataques significativos, pois a severidade da corrosão depende das condições a que o par está submetido; havendo uma grande flexibilidade na seleção de materiais.

Estudos sobre corrosão e determinação da resistência dos materiais a este tipo de dano podem ser obtidos a partir de técnicas eletroquímicas. Métodos analíticos e numéricos têm sido utilizados em análise de corrosão.[9]VARELA et al[9] basearam-se no método elemento de contorno (BEM - boundary element method), que foi introduzido nos sistemas de proteção catódica e recentemente para os cálculos de distribuição da corrente galvânica, para analisar a corrente galvânica num par aço inoxidável x aço carbono quando submetido a altas temperaturas, e assim prever o comportamento dos metais em relação à corrosão.CHANG et al[11]analisaram a resistência à corrosão de uma peça fundida com aço SAE4140 e uma liga a base de Co imergindo-a em solução ácida com temperatura variável. Basearam-se na pesagem dos corpos de prova antes e depois do ataque para medição da taxa de corrosão.

Outros métodos têm sido aplicados com êxito na análise dos efeitos da corrosão de peças metálicas;curva de polarização anódica e catódica, polarização linear, espectroscopia de impedância eletroquímica e determinação de potencial a circuito aberto são algumas dessas técnicas. A seguir são feitos alguns comentários a respeito da técnica de potencial a circuito aberto, utilizada neste trabalho.

II.1.2.1 Medidas de Potencial a Circuito Aberto

As medidas de potencial são realizadas em função do tempo de imersão, e devem ser seguidas de outras técnicas eletroquímicas para melhor caracterização do estado da superfície do material.De uma forma geral, o aumento no potencial indica que o metal possui maior capacidade de resistir à corrosão, com a possibilidade de formação de filmes protetores que aumentam o valor de E_{corr} com o decorrer do tempo. Ao contrário, se o potencial diminui é porque o material apresenta menor capacidade de resistir ao ataque e se corrói.

O potencial pode ser determinado medindo a voltagem em uma célula eletroquímica (figura II.2) constando do metal a ser analisado (eletrodo de teste) e de um eletrodo de referência, como é o caso do eletrodo de calomelano saturado que tem seu potencial estável.

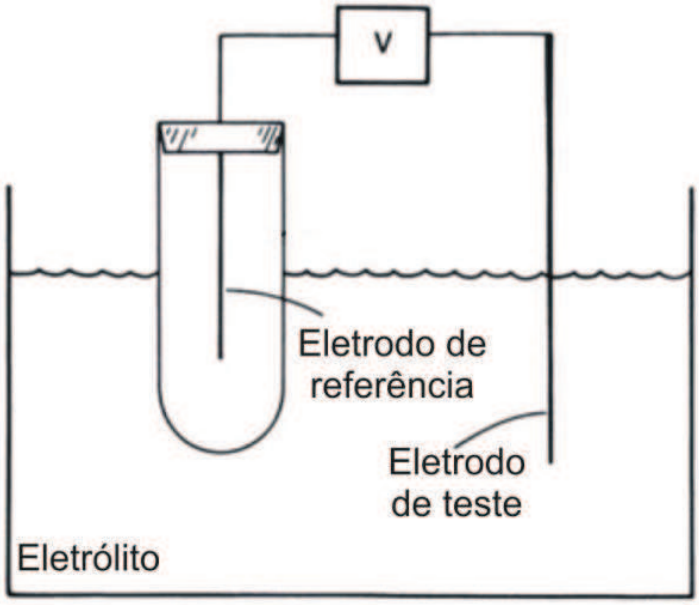


Figura II.2- Célula eletroquímica para medição do potencial a circuito aberto.[12]

II.1.2.2 Ensaio de corrosão

O ensaio de imersão envolve a conexão elétrica entre no mínimo dois metais dissimilares acompanhados de um fio condutor que transmite a corrente ao medidor.

A área das amostras em teste é de grande importância na magnitude do ataque galvânico. Segundo HACK[13], uma área catódica maior que a anódica implica numa corrosão mais intensa.

Durante o período de imersão é possível medir, com um potenciostato, a corrente elétrica que flui entre os metais, sendo um ótimo indicador da extensão do ataque galvânico. O potenciostato é um dispositivo eletrônico que controla a diferença de potencial do eletrodo de trabalho em relação ao de referência; dessa forma mede a corrente elétrica que circula através da célula eletroquímica, entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo (ou eletrodo auxiliar). A corrente é medida no computador ligado ao sistema a fim de estudar, por exemplo, o seu comportamento com o passar do tempo.

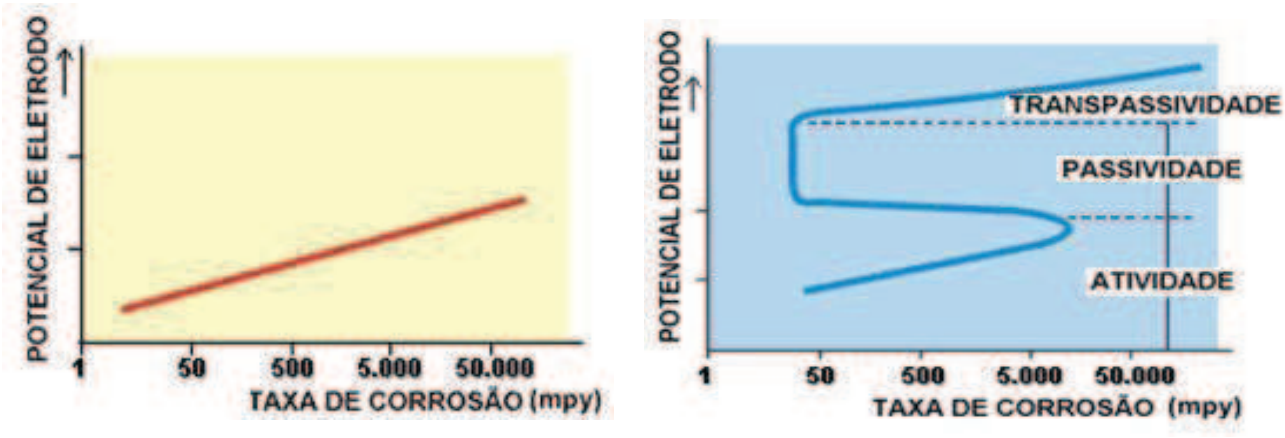
II.1.3 Passivação

Passivação é a redução da taxa de corrosão devido à formação de uma película de proteção, produto do processo de corrosão.Segundo KRUGER[14], esse efeito inesperado que ocorre em alguns metais ocupa a posição central nos processos de controle da corrosão. O

primeiro metal a exibir o fenômeno da passivação foi o ferro; e foi a partir da observação do comportamento deste metal à corrosão que se iniciou a busca por outros metais e ligas formadores de filmes passivadores em sua superfície, e hoje há uma enorme variedade de materiais com esta capacidade, como os aços inoxidáveis e ligas a base de Cr, Ni e Co. Como exemplo de metais que se passivam, podem-se citar[15]:

- cromo, níquel, titânio, aço inoxidável, monel, que se passivam na grande maioria dos meios corrosivos, especialmente na atmosfera, e o titânio na água salgada;
- chumbo, que se passiva na presença de ácido sulfúrico;
- ferro, que se passiva na presença de ácido nítrico concentrado e não se passiva na presença de ácido nítrico diluído;
- a maioria dos metais e ligas passivam-se na presença de meios básicos, com exceção dos metais anfóteros (Al, Zn, Pb, Sn e Sb).

Na figura II.3 são mostrados os gráficos com a taxa de corrosão em função do potencial para metais ativos (a) e para metais formadores de película passivadora (b). Conforme se pode notar, os metais que não possuem a capacidade de formar tal filme sobre sua superfície,tem a taxa de corrosão contínua com o potencial e a degradação tende a aumentar à medida que o potencial cresce no sentido anódico. Já os metais que possuem característica passivadora tendem a limitar a taxa de corrosão até certo ponto, quando atingem um determinado valor de potencial.Porém o processo de passivação não elimina o problema da corrosão; ao atingir certo valor de potencial, a película passivadora é quebrada em regiões localizadas, iniciando o processo de corrosão por PITE (por exemplo).



(a) (b)

Figura II.3- Curvas: taxa de corrosão x E. (a) Metal ativo, (b) metal passívo.[15]

Assim a passivação pode ser usada no controle da taxa de corrosão através do uso de diversos métodos. Pode-se utilizar, segundo KRUGER[14], um potenciostato para aplicação de corrente no metal a ser protegido e controle do potencial para que este atinja valores tão altos quanto o do potencial de passivação, E_p. Este método é conhecido como proteção anódica e a curva Log i x E para este tipo de par está esquematizada na figura II.4.

Ligas e metais passivadores, como por exemplo, os aços inoxidáveis, ligas de níquel ou titânio, podem ser usadas em aplicações que requeiram resistência à corrosão[14], os quais formam, naturalmente, uma superfície passivadora.

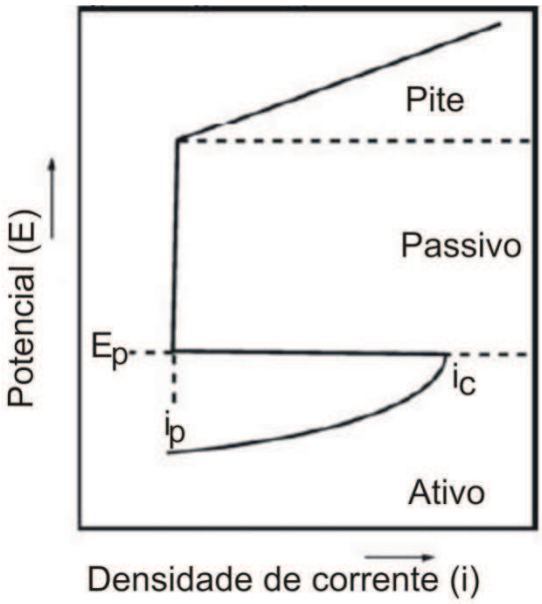


Figura II.4 - Curva Log i x E para proteção anódica de metais passivadores.[14]

II.1.4 Ligas a base de cobalto resistentes a corrosão

O comportamento do cobalto é similar ao do níquel em relação à corrosão, embora o cobalto apresente resistência um pouco menor. Por exemplo, o comportamento passivo do cobalto em ácido sulfúrico (H_2SO_4) tem se mostrado similar ao do níquel, mas a densidade de corrente crítica necessária para ativar a formação da passividade é 14 vezes maior.[16]

A respeito do binário Co-Cr, descobriu-se que em torno de 10% de cromo na composição química da liga é suficiente para reduzir a densidade de corrente anódica necessária para que se inicie o fenômeno da passivação (uma redução de 500 para 1mA/cm^2, segundo SRIDHAR[16]); além disso, o teor de cromo pode afetar o potencial de corrosão da

liga por seu conteúdo e pelas mudanças microestruturais que ocasiona na liga quando presente[1], sendo as ligas com adições maiores que 25% de Cr as mais nobres.

A resistência a corrosão de algumas ligas a base de cobalto comercialmente conhecidas por sua resistência a corrosão em ácido sulfúrico (H_2SO_4) é dada na tabela II.1. Pode-se notar que todas as ligas exibem resistência similar à corrosão em H_2SO_4, e isso se deve, segundo SRIDHAR[16], ao teor de cromo e molibdênio.

Tabela II.1 - Ligas a base de cobalto resistentes à corrosão em solução de H_2SO_4.[16]

Liga	Taxa de corrosão (mm/ano)					
	2% Em ebulição	10% 66ºC	10% Em ebulição	20% 66ºC	20% Em ebulição	80% Em ebulição
Haynes 6B	0,80	0,0005	3,99	...	9,2	250
Haynes 25	0,86	0,20	4,4	0,5	10	>250
Haynes 188	0,89	Nil	3,02	0,25	5,6	...
Haynes 556	0,76	Nil	3,45	0,33	8	...
Haynes 21	...	...	1,83	...	...	...

*Teste conduzido por 24 h.

SRIDHAR[16] observa ainda que algumas ligas que contém alto teor de cromo são bastante resistentes à corrosão quando expostas ao ácido nítrico (HNO_3); no entanto, se submetidas a um eletrólito concentrado de HNO_3 a liga Haynes 6B passa a exibir uma taxa de corrosão muito alta, enquanto que as ligas Haynes 188 e Haynes 25, que contêm teor um pouco menor do elemento cromo em sua composição química, mostram taxas de corrosão menores neste ambiente, conforme se pode notar na tabela II.2.

Além da resistência a corrosão que dá às ligas de cobalto uma série de aplicações industriais, tais ligas vêm sendo empregadas pela medicina em implantes no corpo humano. A resistência à corrosão das ligas de cobalto é, segundo ANDERSEN[17], fator-chave para a

[1]Este dado refere-se ao estudo onde se mediu o potencial a circuito aberto de ligas Co-Cr em solução salina, tendo cada liga entre 10 e 40% de cromo. Dado do MetalsHand book, vol 13, pág. 1667.

biocompatibilidade. A resistência à corrosão de todos os metais implantados depende da formação de filmes passivadores, e as ligas a base de cobalto têm a tendência de formar sobre a sua superfície Cr_2O_3.

Tabela II.2 - Ligas a base de cobalto resistentes à corrosão em HNO_3.[16]

Liga	Taxa de corrosão (mm/ano)		
	10% Em ebulição	**65% Em ebulição**	**70% Em ebulição**
Haynes 6B	0,023	...	96,5
Haynes 25	0,02	0,99	0,94
Haynes 188	0,02	0,56	...
Haynes 556	...	0,28	...
Haynes 21	0,025	...	...

De uma forma geral, as ligas a base de cobalto possuem resistência à corrosão em meio aquoso limitada pelo contorno dos grãos de carbetos precipitados, pela falta de elementos de liga na matriz (depois da formação dos carbetos ou da fase Laves) e, no caso de materiais para revestimento por solda, pela segregação química da microestrutura.Em virtude da microestrutura homogênea e do baixo conteúdo de carbono, as ligas a base cobalto forjadas em alta temperatura (que contém tipicamente menos tungstênio que molibdênio) são, em geral, mais resistentes à corrosão em meio aquoso, mas ainda estão muito aquém do desempenho das ligas com base no ternário Ni-Cr-Mo.[1]

II.1.5 Métodos de proteção contra a corrosão

Uma variedade de métodos pode ser aplicada na proteção dos equipamentos contra o dano provocado pela corrosão, sendo o revestimento um dos mais importantes. Revestimentos geralmente protegem o metal impondo uma barreira física entre o substrato e o ambiente.[18] Existem três tipos de revestimento a serem depositados para proteção contra a corrosão: os orgânicos, os inorgânicos e os metálicos.Os revestimentos metálicos, utilizado nesta pesquisa, são caracterizados pelo depósito de outro metal sobre a peça que se quer proteger e pode ser feita através de procedimentos de soldagem.

Segundo LEVIN, DUPONT e MARDER[19] a proteção por solda é muito vantajosa por compor uma forte união metalúrgica com o substrato, além do fato da enorme gama de metais e ligas disponíveis para que o efeito desejado seja alcançado. O revestimento metálico promove uma proteção pela aplicação de um metal mais nobre sobre um substrato passível de sofrer com o ataque corrosivo; no entanto é necessário que o processo de deposição seja realizado com controle de qualidade, assegurando que o revestimento não será transpassado em regiões específicas (poros, microtrincas e etc.) iniciando o processo de corrosão diretamente no metal de base.

II.2 A importância dos revestimentos

Equipamentos que operam em ambientes agressivos, como por exemplo, no refino do petróleo, têm o processo de deterioração dos seus materiais acelerado pela coexistência dos fenômenos de corrosão e erosão em elevadas temperaturas. A corrosividade do petróleo está relacionada com a presença de compostos de enxofre e ácidos naftênicos; e a erosão decorre da ação de partículas sólidas em suspensão sendo deslocadas em velocidade, como por exemplo, em poço termométrico, válvulas de controle de vazão em conversores de craqueamento catalítico e carcaça e internos de bombas. Portanto os materiais destes componentes irão se degradar, com taxas diferenciadas, dependendo da severidade de operação a que estarão sujeitos. Outros exemplos de degradação de materiais podem ser encontrados nos equipamentos sujeitos a desgaste abrasivo (martelos de moinho, ferramentas de escavação, roscas de extrusão, lâminas de corte e moinhos de bola) e atrito metal-metal com pouca ou nenhuma lubrificação (válvulas de controle, peças de chassi de tratores e escavadeiras e rolamentos de alta performance).[20]

Sendo o desgaste grande fonte de despesa dentro de unidades fabris, implicando em significativas perdas de rendimento operacional devido às interrupções da produção para manutenção e reposição dos componentes mecânicos afetados, pode-se aplicar um revestimento com o intuito de prolongar a sua vida útil. Várias formas podem ser adotadas para garantir a proteção superficial; e segundo LEVIN, DUPONT e MARDER[19]dentre elas está a soldagem, também conhecida como *surfacing*; uma técnica particularmente vantajosa em termos de qualidade do revestimento.[19]

Através da tecnologia oferecida pela soldagem, podem-se encontrar soluções valiosas tanto para prevenir quanto para minimizar ou recuperar as diferentes formas de desgaste de metais. Através da técnica deposita-se sobre a superfície da peça uma porção de material normalmente mais nobre, com o objetivo de alcançar possíveis propriedades que o substrato

não possua. Assim, peças e componentes podem ser fabricados com materiais convencionais e, ainda assim, resistir às solicitações de desgaste a que é submetida.

A aplicação da soldagem de revestimento precisa estar bem definida, pois a altura do cordão de solda não pode ser excessiva que implique na perda acentuada de material do revestimento num processo de fabricação subseqüente (exemplo: usinagem), conciliando uma penetração do cordão que não produza uma zona afetada pelo calor larga e com regiões de alta dureza, bem como baixa diluição, para não mudar as características do revestimento.[21]

Segundo DUDEK e IWASZKO[22], além da alta aderência entre os materiais trabalhados, o baixo nível de porosidade também é prioridade para a moderna engenharia de superfície. O método TIG é mencionado pelos pesquisadores como uma boa alternativa para a execução do “surfacing” devido ao baixo custo do equipamento, a simplicidade de uso e a tecnologia bastante confiável deste método, quando comparado a outros processos de soldagem. O processo TIG possui algumas vantagens fundamentais na escolha do processo adequado para o revestimento de superfícies, tais como:

- camadas com qualidade de acabamento superior, geralmente livre de defeitos;
- está livre de respingos, o que evita danos nos equipamentos automatizados;
- pode ser usado em quase todos os tipos de metais, inclusive metais dissimilares - muito comum na prática de revestimentos;
- permite a soldagem em todas as posições;

Entretanto o uso da polaridade incorreta pode acarretar numa penetração excessiva e elevar os níveis de diluição, o que não é favorável quando se trata de revestimento de superfície, conforme explicado anteriormente. Na figura II.5 pode-se ver a influência da polaridade usada no processo de soldagem sobre a geometria do cordão depositado.

Para a execução de revestimento indica-se a utilização de fontes CC com polaridade positiva (também conhecida como polaridade inversa), devido a penetração ser mais baixa e os cordões mais largos. Neste caso o eletrodo é ligado ao pólo positivo da fonte e pode superaquecer; por isso seu diâmetro deve ser maior do que o diâmetro de um eletrodo ligado a

polaridade negativa, para que o calor se dissipe mais rápido, e evitando a contaminação da solda por tungstênio.

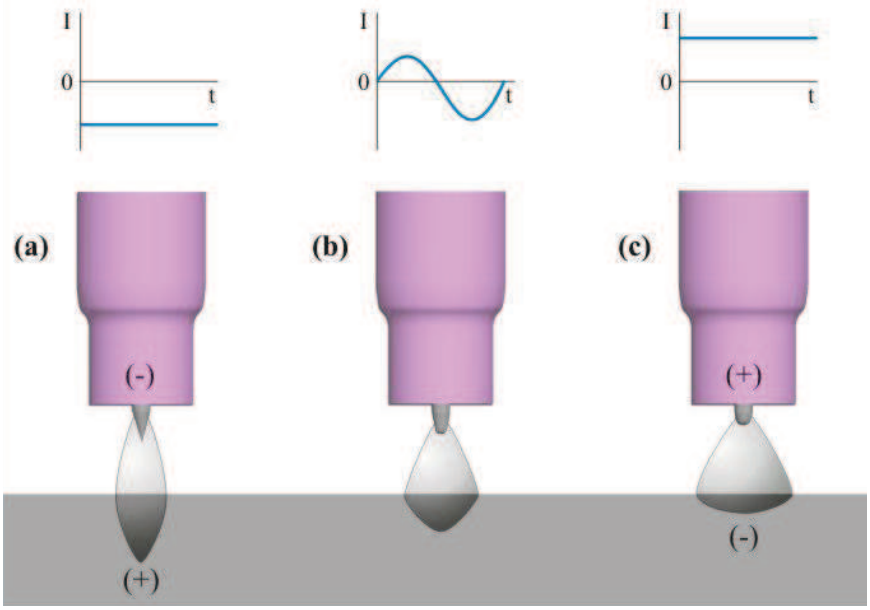


Figura II.5 –Penetração no processo TIG: a) Processo em CC-, mostrando uma seção transversal de solda estreita e profunda; b) Processo em CA mostrando uma seção transversal de solda com características intermediarias entre CC- e CC+ e já apresentando desgaste no eletrodo; c) Processo em CC+ mostrando uma seção transversal larga e rasa, com grande desgaste de eletrodo.[23]

II.3 As superligas

Esta seção refere-se às ligas a base de cobalto, desde umas mais conhecidas, como é o caso do Stellite, até a superliga Ultimet, recentemente introduzida no mercado.

Esta revisão fundamenta-se nas características gerais destes materiais e em suas propriedades mecânicas e composição química.

Com enfoque na liga Ultimet, encontra-se descrito seu comportamento quando submetido a situações de serviço severas, com base em estudos científicos.

II.3.1 Histórico das superligas

Para suprir as necessidades industriais que requeriam materiais que, além de resistentes, fossem resistentes à corrosão para aplicação em altas temperaturas, foram desenvolvidas ao longo do tempo as ligas a base de Co.

Os aços inoxidáveis, desenvolvidos e aplicados nas décadas de 20 e 30, serviram como ponto de partida para a satisfação dos requisitos da engenharia em altas temperaturas. Mas logo se descobriram suas limitações quanto à resistência, e a comunidade metalúrgica respondeu a esta crescente demanda desenvolvendo o que se poderia chamar de “superliga” de variedades inoxidáveis.[24]

Foi durante a II Guerra Mundial através da adaptação do Stellite 21, liga a base de cobalto já utilizada, então, na odontologia, que a indústria das superligas começou a se desenvolver.

Historicamente, muitas das ligas a base de cobalto comerciais são derivadas dos ternários cobalto - cromo - tungstênio e cobalto - cromo - molibdênio, primeiramente pesquisadas por Elwood Haynes no início do século XX. Haynes descobriu a alta resistência e a natureza inoxidável da liga binária cobalto - cromo, e mais tarde identificou o tungstênio e o molibdênio como poderosos agentes de aumento de resistência com o sistema cobalto - cromo.[25]

Assim, Haynes registrou em 1907 a patente U. S. 873.745, a primeira deste tipo de liga, e estabeleceu o que é, até hoje, a base da maioria das superligas de cobalto.

As ligas de cobalto foram chamadas “Stellite”, do latim Stella - que significa estrela -, em virtude de sua aparência brilhante, sem manchas.[26] A figura II.6 demonstra essa característica.

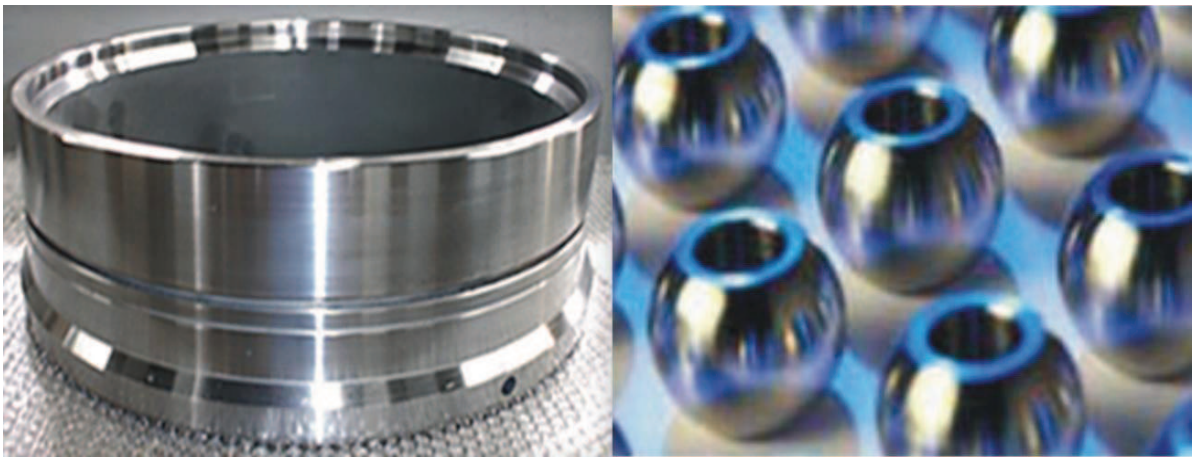


Figura II.6 – Mancal revestido por soldagem e mancal esférico, ambos utilizam o Stellite.[27],[28]

Tendo descoberto sua resistência em altas temperaturas, Haynes promoveu o uso das ligas Stellite em ferramentas de corte; e a partir de 1922 começou a ser usada para revestimentos por soldagem a fim de proteger superfícies do desgaste.

Em relação às ligas iniciais desenvolvidas por Elwood Haynes, poucas foram as alterações introduzidas até os dias atuais; a diferença mais importante refere-se ao controle do conteúdo de carbono e de silício, que eram impurezas nas primeiras ligas.

II.3.2 As superligas

As solicitações a que são submetidas as peças e equipamentos industriais exigiram o desenvolvimento de materiais metálicos com boa resistência quanto à degradação mecânica e química. Tais materiais receberam o nome de “superligas”.

As superligas são divididas em três grupos, a saber: ligas a base de níquel, a base de cobalto e a base de níquel-ferro; sendo, normalmente, utilizadas em ambientes com temperatura superior a 540ºC e para solicitações mecânicas relativamente severas. O limite superior, em termos de temperatura, para a utilização das superligas é uma função das temperaturas de fusão incipiente das ligas e da dissolução das fases de reforço.[24]

Segundo SILVA e MEI, apud SANTOS[29], as superligas a base de níquel-ferro são algumas vezes consideradas subgrupo das ligas de níquel e outras vezes, um grupo a parte. São, geralmente, produtos trabalhados mecanicamente, e as ligas a base de cobalto e níquel

são projetadas para fundição. Ainda alguns processos especiais alternativos (solidificação rápida, metalurgia do pó, etc.) podem ser empregados para os três grupos de superligas.

II.3.3 Cobalto e ligas de cobalto

II.3.3.1 O cobalto

O cobalto, de símbolo Co, massa atômica 58,9332 g/mol e número atômico 27, é um metal de transição situado no grupo VIIIB da Tabela Periódica dos elementos, situado entre o ferro e o níquel. Seu nome provém do termo alemão kobold, demônio, ou, alternativamente, do grego cobalos, jazida.

Duro e quebradiço possui aparência e algumas propriedades semelhantes ao ferro e ao níquel, como a sua massa específica de 8,8 g/cm^3, similar a do níquel. Ferro-magnético até 1.121ºC foram exatamente suas propriedades magnéticas e luminosas, estranhas e desconhecidas na ocasião, que justificaram seu nome kobold.

O cobalto é alotrópico; em temperaturas abaixo de 417ºC, exibe uma estrutura Hexagonal Compacta (HC), e entre 417ºC e 1.493ºC (seu ponto de fusão) apresenta estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC).

Para este elemento, encontramos aplicação no que se refere à resistência a corrosão, resistência ao desgaste, resistência a altas temperaturas e onde se exijam propriedades magnéticas.

II.3.3.2 Superligas a base cobalto

As ligas a base de cobalto são, em geral, resistentes à corrosão, ao desgaste e ao calor (resistentes a altas temperaturas). Sua composição química é usualmente baseada nos elementos do grupo de transição da tabela periódica e quando comparadas às ligas a base de níquel, apresentam vantagens no tocante a resistência a fadiga térmica, à soldabilidade e à resistência a corrosão a quente; além do fato de que o ponto de fusão das ligas de cobalto é superior ao das ligas de outra categoria, possibilitando ao material absorver maiores tensões quando expostos a temperaturas muito altas.

Dentre as superligas a base de cobalto comercialmente conhecidas, o cromo está presente em todas elas. Segundo DAVIS, apud TAKEYAMA[24], o tungstênio e o molibdênio

não são elementos imprescindíveis; mas ainda assim, o tungstênio é encontrado na composição de 72% das ligas e o molibdênio em 58%. Nas que se faz presente, o tungstênio varia entre 0,5 e 19%, e o molibdênio varia entre 0,25 e 18%. O carbono é o elemento que conduz à formação de carbonetos e varia entre 0,1 e 3,3%; variação esta que determina a fração volumétrica de carbonetos, a dureza à temperatura ambiente e a resistência à abrasão.

É através do ajuste na composição química e no processo de fabricação das ligas que as propriedades são controladas. Como exemplo, podem-se citar o cromo, que melhora a resistência à corrosão a quente e a resistência à oxidação, e o níquel, adicionado para estabilizar a estrutura CFC. A tabela II.3 mostra os principais elementos usados nas superligas de cobalto que ficam em solução sólida e provocam outros efeitos além do endurecimento.

Ainda que cada elemento confira à liga uma característica, muitas das propriedades deste tipo de material devem-se ao arranjo cristalográfico do cobalto, bem como à elevada temperatura de recristalização, à estrutura cúbica de face centrada (CFC) metaestável em que se dispõe e à baixa energia de falhas de empilhamento.

Tabela II.3 – Características dos elementos químicos mais usados na fabricação de superligas de cobalto.[24]

Elemento	Estrutura Cristalina	Raio atômico (nm)	Temperatura de Fusão (ºC)	Efeitos
Alumínio	CFC	0,1431	660	- Aumenta a resistência à corrosão - Promove a formação de composto intermetálico CoAl
Cromo	CCC	0,1249	1875	- Endurecedor de solução sólida - Aumenta a resistência à oxidação - Aumenta a resistência à corrosão a quente - Promove a formação de carbonetos M_7C_3 e $M_{23}C_6$
Molibdênio	CCC	0,1363	2617	- Endurecedor de solução sólida - Promove a formação de carbonetos M_6C - Promove a formação de composto intermetálico Co_3M
Níquel	CFC	0,1246	1455	- Estabiliza a estrutura CFC - Promove a formação de composto intermetálico Ni_3T
Nióbio	CCC	0,1430	2468	- Endurecedor de solução sólida - Promove a formação de composto intermetálico Co_3M - Promove a formação de carbonetos MC e M_6C
Tântalo	CCC	0,1430	3020	- Endurecedor de solução sólida - Promove a formação de composto intermetálico Co_3M - Promove a formação de carbonetos MC e M_6C
Titânio	HC	0,1445	1668	- Promove a formação de composto intermetálico Co_3Ti - Promove a formação de composto intermetálico Ni_3T, quando He adição suficiente de Ni - Promove a formação de carbonetos MC
Tungstênio	CCC	0,1371	3410	- Endurecedor de solução sólida - Promove a formação de carbonetos M_6C - Promove a formação de composto intermetálico Co_3M

Materiais cristalinos são formados pela seqüência de empilhamento de planos atômicos compactos bem definidos ao longo do espaço; porém em alguns casos podem ocorrer falhas na disposição de tais empilhamentos resultando em estruturas diferentes em pontos

específicos dos cristais formados. No caso das ligas de cobalto, a falha de empilhamento na matriz CFC é identificada como a formação de uma camada de um cristal hexagonal compacto (HC) na sua seqüência de planos atômicos.

A esse defeito cristalino (falha de empilhamento - FE), está associado um determinado nível de energia (E) que depende da composição química dos metais e ligas.[30]

É devido à natureza alotrópica do cobalto a baixa energia de falhas de empilhamento (EFE) da estrutura cristalina. Segundo PROCOPIAK[31], quanto mais baixa for a energia da falha de empilhamento, maior a distância entre duas discordâncias parciais, e maior a área de falha de empilhamento.

Segundo BERNS e YAEDU, apud TAKEYAMA[24], é a baixa EFE que deixa as discordâncias parciais mais afastadas, restringindo o deslizamento cruzado e a escalagem. Como estes processos demandam recombinação de discordâncias, há um aumento de tensão que se traduz em encruamento do material, o que é, em geral, considerado benéfico para a resistência ao desgaste, e segundo REICK e POHL, apud PROCOPIAK[31], existe maior susceptibilidade à formação da martensita induzida por tensão.

Ainda outros fatores conferem excelentes características a tais ligas: o efeito de aumento da resistência por solução sólida (átomos que interferem com deformação), provida pelo nióbio, cromo, tungstênio e molibdênio (tais elementos são também formadores de carbonetos); a formação de carbonetos metálicos (uma distribuição favorável de fases secundárias que estabilizam os contornos de grão contra deslizamento aumentando a resistência da liga); e a resistência a corrosão aportada pelo cromo. Dependendo da porcentagem desses elementos, e da quantidade de carbono, eles poderão permanecer em solução sólida ou formar carbonetos, conforme mencionado anteriormente.

Nas ligas fundidas, as quantidades de cromo inicialmente utilizadas eram altas, mas foram sendo significativamente reduzidas ao longo dos anos para acomodar outros elementos de liga que aumentam a resistência das superligas a altas temperaturas.

Quanto à aplicação, as ligas a base de cobalto podem ser separadas em três grupos distintos: o das ligas que resistem ao desgaste, o das que podem ser submetidas a altas temperaturas e, por fim, o grupo dos materiais resistentes à corrosão. A tabela II.4 expõe a composição química de algumas ligas, seguindo a distribuição descrita neste parágrafo.

As ligas Stellite 1, 6 e 12 derivam do ternário original cobalto-cromo-tungstênio desenvolvido por Haynes. Tais ligas são caracterizadas pelo teor de carbono e tungstênio, com o Stellite1 sendo o mais duro, mais resistente a abrasão e menos dúctil. Ligas resistentes ao desgastes são, em geral, resistentes a corrosão. O Stellite 21 é uma liga de menor teor de carbono, e que emprega molibdênio ao invés de tungstênio para endurecer por solução sólida. Devido a isso, e da maior parte do cromo estar em solução, esta liga possui maior resistência à corrosão do que os Stellite1 e 6.[1]

As ligas de cobalto designadas para altas temperaturas possuem baixo carbono e adição de níquel e tungstênio. A função do níquel é estabilizar a estrutura CFC, enquanto que o tungstênio promove endurecimento por solução sólida e a formação de carbonetos. A quantidade de carbono geralmente fica entre 0,25 e 1%, podendo ser adicionado nitrogênio para substituir o carbono.[32] Um exemplo desta liga é a Haynes 25 que, baseada nos elementos Co-Ni-Cr-W, combina resistência em altas temperaturas (até 980 ºC), e resistência a meios oxidantes e sulfurosos; sua composição química é dada na Tabela II.4.

As ligas de cobalto resistentes à corrosão aliam alta resistência com tenacidade, e possuem baixos teores de carbono para minimizar a formação de carbonetos, o que pode ser visto na tabela II.4. Um exemplo deste tipo de material é o Ultimet, cujo fabricante a indica para condições de corrosão com ácidos oxidantes e corrosão localizada. Além disso, recomenda-a para situações de desgaste, principalmente cavitação e erosão. Devido ao baixo carbono (0,06%) e à ductilidade do níquel (9,00%), possui excelente soldabilidade, não exigindo pré-aquecimento nem tratamento térmico pós-soldagem.

Pode-se evidenciar a importância destas ligas na atualidade pelo fato de que, nos anos 1950 apenas 10% do peso total das turbinas de uma aeronave eram feitos de superligas. Em 1985 este número aumentou significativamente e já alcançava a marca de quase 50%.[24]

Tabela II.4 - Composição nominal de várias ligas a base de cobalto.(Adaptação de[1])

Designação comercial da liga	Composição Nominal, %									
	Co	Cr	W	Mo	C	Fe	Ni	Si	Mn	Outros
Ligas de Co resistentes ao desgaste										
Stellite1	bal	31	12,5	1 (máx)	2,4	3 (máx)	3 (máx)	2 (máx)	1 (máx)	...
Stellite6	bal	28	4,5	1 (máx)	1,2	3 (máx)	3 (máx)	2 (máx)	1 (máx)	...
Stellite 12	bal	30	8,3	1 (máx)	1,4	3 (máx)	3 (máx)	2 (máx)	1 (máx)	...
Stellite 21	bal	28	...	5,5	0,25	2 (máx)	2,5	2 (máx)	1 (máx)	...
Haynes 6B	bal	30	4	1	1,1	3 (máx)	2,5	0,7	1,5	...
Triballoy T-800	bal	17,5	...	29	0,08 (máx)	...	...	3,5	...	...
Stellite F	bal	25	12,3	1 (máx)	1,75	3 (máx)	22	2 (máx)	1 (máx)	...
Stellite4	bal	30	14,0	1 (máx)	0,57	3 (máx)	3 (máx)	2 (máx)	1 (máx)	...
Stellite 190	bal	26	14,5	1 (máx)	3,3	3 (máx)	3 (máx)	2 (máx)	1 (máx)	...
Stellite 306	bal	25	2,0	...	0,4	...	5	...	...	6Nb
Stellite 6K	bal	31	4,5	1,5 (máx)	1,6	3 (máx)	3 (máx)	2 (máx)	2 (máx)	...
Ligas de Co resistentes ao calor										
Haynes 25 (L605)	bal	20	15	...	0,10	3 (máx)	10	1 (máx)	1,5	...
Haynes 188	bal	22	14	...	0,10	3 (máx)	22	0,35	1,25	0.05 La
MAR-M 509	bal	22,5	7	...	0,60	1,5 (máx)	10	0,4 (máx)	0,1 (máx)	3,5 Ta, 0,2 Ti, 0,5 Zr
Ligas de Co resistentes a corrosão										
MP35N, multifase	bal	20	...	10	...	...	35	...	...	...
Haynes 1233	bal	25,5	2	5	0,08(máx)	3	9	...	...	0,1N (máx)
Ultimet	bal	26	2	5	0.06	3	9	0,3	0,8	0,08 N

II.3.4 Metalurgia das superligas e seus carbonetos

Além do tamanho e da forma do grão, a produção e o controle das várias fases também contribuem para as características especiais, e únicas, das superligas. Carbonetos, por exemplo, aumentam a resistência estabilizando o contorno dos grãos, embora a resistência das superligas se deva, em maior parte, ao aumento da dureza provocado por solução sólida e fases precipitadas.

Ligas de cobalto consistem em uma fase matriz austenítica CFC mais uma variedade de fases secundárias. As fases secundárias importantes para o controle das propriedades são os carbonetos MC, $M_{23}C_6$, M_6C e M_7C_3. O principal carboneto presente é o carboneto de cromo do tipo M_7C_3, apesar do carboneto $M_{23}C_6$ ser muito comum em ligas de baixo carbono.[32]

Segundo HAGEL e DONACHIE, apud TAKEYAMA[24], os carbonetos são constituintes essenciais nas ligas de cobalto e possuem três funções principais: carbonetos de contorno de grão, que quando formados adequadamente previnem ou retardam o deslizamento dos contornos de grão e permitem o alívio de tensão; carbonetos finos precipitados na matriz que resultam no aumento de resistência e carbonetos que podem inibir certos elementos que em outros casos poderiam promover instabilidade de fase em serviço.

Vários tipos de carbonetos são possíveis de serem obtidos, dependendo da composição da liga e do processamento, e podem apresentar diversas formas e tamanhos ainda que estejam na mesma fase. No caso do carboneto de tungstênio (WC) disperso em uma matriz rica em Co, KIM et al.[33] demonstraram que a forma da partícula varia com o teor de carbono, e que a mesma pode ser reversível em relação a sua forma original.

A microestrutura das ligas Stellite 1, 6 e 12, anteriormente comentadas, é apresentada na figura II.7, que ilustra a extensão do carboneto precipitado.

A microestrutura da liga T-800 (figura II.7f) apresenta uma fase compacta, conhecida por Laves. A Triballoy, desenvolvida pela Dupont na década de 70 quando se procurava por resistência à abrasão e à corrosão, é constituída por teores elevados de molibdênio e silício. Estes dois elementos podem, durante a solidificação, formar um composto intermetálico de baixa ductilidade (dureza entre 1000 e 1200HV, segundo YAO et al.[34])e resistente a corrosão, que não é de interesse quando presente apenas em traços, mas que pode ser deletério quando aparecem em maior quantidade na microestrutura.

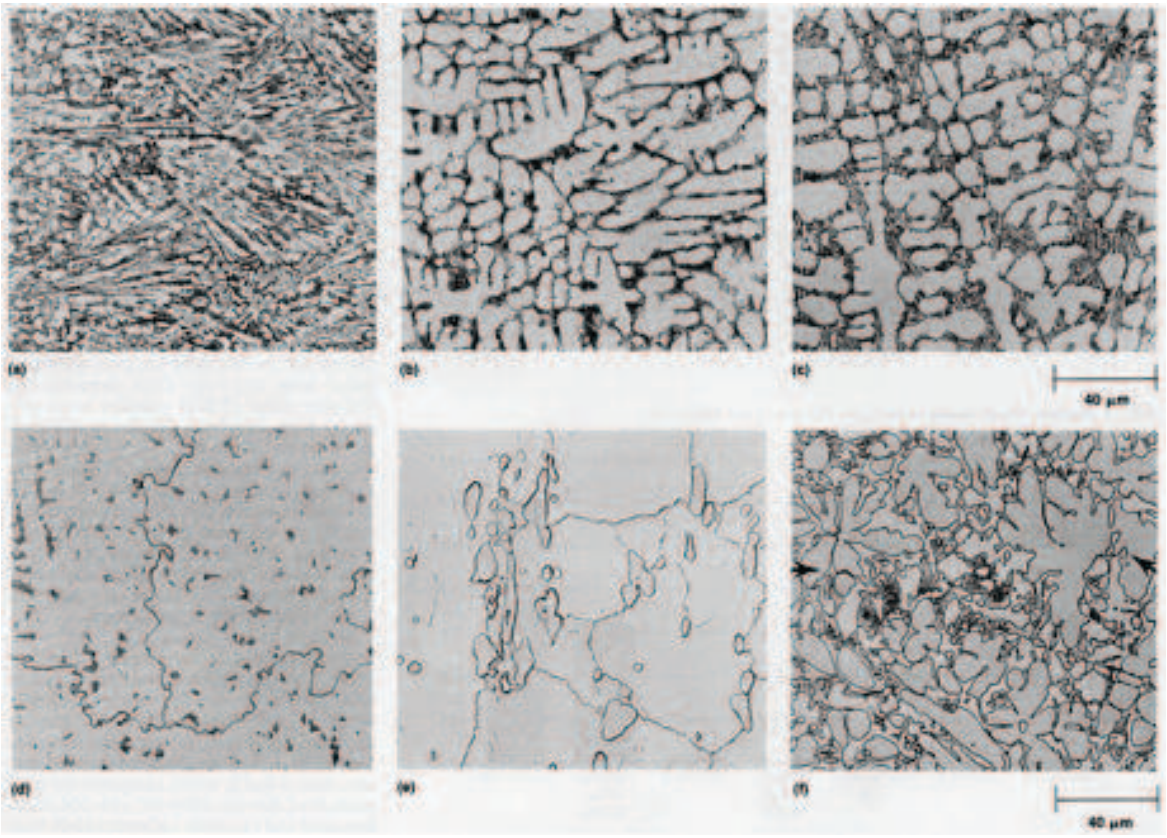


Figura II.7– Microestrutura de algumas ligas a base de cobalto resistentes ao desgaste. (a) Stellite1, dois passes depositados por TIG. (b) Stellite6, dois passes depositados por TIG. (c) Stellite 12, dois passes depositados por TIG. (d) Stellite 21, dois passes depositados por TIG. (e) Haynes 6B, chapa de 13 mm (0.5 in). (f) Triballoy (T-800) mostrando a fase Laves precipitada (o maior precipitado contínuo indicado por setas). Aumento de500X.[1]

A fase Laves é um intermetálico molibdênio-silício estável até 788ºC, o que faz com que as ligas mantenham a sua dureza em temperaturas ainda maiores que as ligas reforçadas por carbonetos. Segundo RAGHU et al., apud YAEDU[32], e CROOK[1], devido a alta dureza de tal composto intermetálico é difícil uma deposição por solda estar livre de trincas em materiais onde tal estrutura esteja presente.

Devido a presença da fase Laves ser elevada na liga Triballoy, sua presença domina todas as propriedades do material suprimindo os efeitos da composição da matriz[35], o que não acontece no Ultimet que possui teor de Si muito baixo, diminuindo muito a possibilidade de formação deste composto.

Os possíveis tipos de carbonetos formados na superliga Ultimet são MC, M_6C, M_7C_3 e $M_{23}C_6$, onde M é um átomo de metal - muito possivelmente cromo, molibdênio e tungstênio. A

tabela II.3 apresenta os elementos formadores de carboneto juntamente com os tipos de carbonetos mais encontrados nas ligas de cobalto.

Segundo TAKEYAMA[24], o carboneto MC é formado a partir de altas temperaturas, além de 1038ºC, durante o processo de solidificação ou por precipitação de solução sólida. Possui estrutura cúbica de face centrada (CFC) e estão distribuídos heterogeneamente pela liga, em ambas as posições: no contorno de grão e na matriz, muitas vezes interdendriticamente. Tais carbonetos são a maior fonte de carbono para subseqüentes reações de fase durante o processamento, tratamento térmico e serviço.

O carboneto $M_{23}C_6$ é formado em ligas onde o teor de Cr varia de moderado a alto, como o caso do Stellite 1 - com 31% de Cr -, da Haynes 1233 -com 25,5 % - e do Ultimet, que contém 26% de Cr. Este tipo de carboneto é formado quando exposto a temperaturas mais baixas, em torno de 790ºC e 816ºC, durante tratamentos térmicos ou serviços que girem em torno desta faixa de temperatura, mas sempre a partir da degeneração do carboneto MC e do carbono residual disponível na matriz da liga. Pode ser encontrado com freqüência nos contornos dos grãos e, algumas vezes ocorrem ao longo de maclas e falhas de empilhamento.[24]

Carbonetos do tipo M_6C são formados em temperaturas intermediárias, que variam de 816ºC a 982ºC, e é ele o responsável pelo controle do tamanho dos grãos, pois possui alta estabilidade a altas temperaturas. Com estrutura cúbica complexa, formam-se quando o teor de molibdênio e/ou tungstênio é maior que 6 a 8%, caso das superligas Stellite 21 - que contém 5,5% de molibdênio- e da liga MP35N - com 10% do mesmo elemento.

A figura II.8 mostra dois tipos de carboneto presentes na liga Haynes 188.

Embora carbonetos M_7C_3 não sejam largamente observados nas superligas, eles estão presentes nas ligas de cobalto quando aquecidas acima de 9ºC.

Assim, as propriedades das superligas como o Ultimet, fundamentam-se nas propriedades do cobalto (mais tenaz e dúctil) acrescido das características dos outros elementos de liga, dependendo da maneira como se dispõem na microestrutura do material.

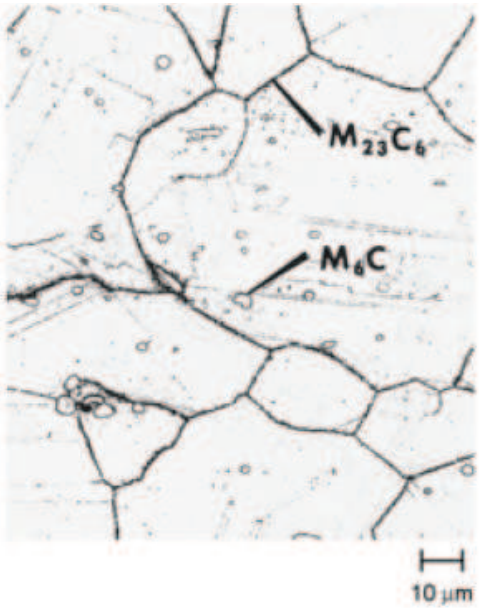


Figura II.8- Microestrutura da liga Haynes 188 após recozimento (até 1177ºC) por 3400h.[24]

II.3.5 Ultimet

Desenvolvido por químicos da Haynes International, a superliga intitulada Ultimet é um material metálico comercialmente novo, produzido com o intuito provável de suprir as mais exigentes demandas por resistência do mercado industrial. Pode ser classificada como uma liga da família cobalto; sua composição química, segundo o fabricante, está indicada na tabela II.4.

Os atributos dos dois principais sistemas de metal de transição - a base de níquel, resistente a oxidação em alta temperatura e a base de cobalto, resistente ao desgaste - foram misturados neste material de liga metálica.[36]Assim, a liga é indicada para condições de corrosão em uma variedade de meios agressivos e recomendada para situações de desgaste, principalmente cavitação e erosão.

Ideal em aplicações de revestimento, o Ultimet pode ser utilizado nos processos TIG, MIG, eletrodo revestido, arco submerso e plasma transferido, não apenas por prover proteção contra a corrosão ou o desgaste às superfícies críticas, mas por ser de fácil aplicação quando comparado as tradicionais ligas a base de Co; devido ao baixo teor de carbono (0,06%) possui excelente soldabilidade não exigindo pré ou pós-aquecimento, a menos que seja uma exigência do metal de base para manter sua dureza ou prevenir a formação de trincas na zona afetada pelo calor no substrato. Dessa maneira, podem-se aplicar múltiplos passes subseqüentes com temperatura em torno de 93ºC.[37]

Segundo a Haynes International, tratamentos térmicos para alívio de tensões com temperaturas de 593ºC a 649ºC não afetam as propriedades da liga.

A figura II.9 demonstra a capacidade da liga Ultimet resistir a trincas durante o processo de soldagem a temperatura ambiente. Foi utilizado o processo eletrodo revestido para realização deste ensaio.



Figura II.9- Teste de sensibilidade a trincas por soldagem realizado entre três materiais diferentes a base de Co, sendo um deles o Ultimet.[37]

Quando comparada ao Hastelloy C-276, a superliga Ultimet leva vantagem no tocante a resistência a erosão; seu desgaste[2] se dá numa taxa de 10,34 $mm^3/g \times 10^4$, enquanto para o Hastelloy a taxa de perda de material é de 12,65 $mm^3/g \times 10^4$.

Segundo LEVIN, DUPONT e MARDER[19], peças revestidas com a liga Ultimet possuem maior resistência à erosão que as revestidas com outras ligas, como por exemplo Stellite-6 ou o Hastelloy-22. Em pesquisa realizada com 11 corpos de prova revestidos com ligas diferentes e separados segundo a composição química, verificou-se que para o Ultimet, bem como para o Inconel 625 e o aço Inoxidável 316L, a taxa de erosão é muito pequena. O resultado da pesquisa para algumas ligas estudadas está indicado na tabela II.5.

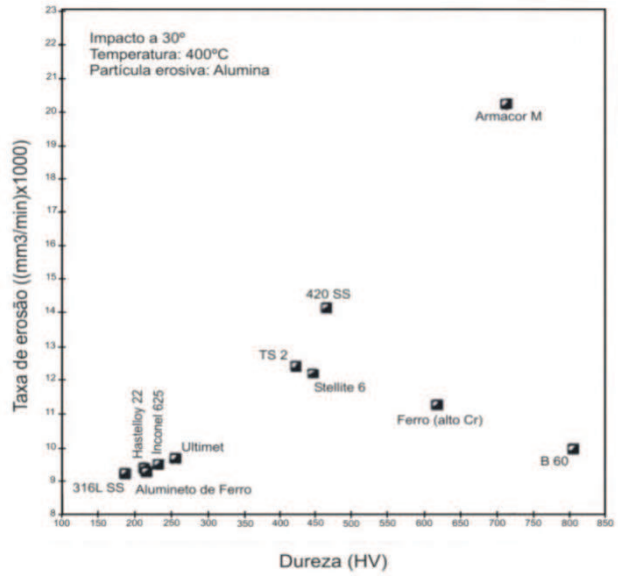
[2] Ensaio realizado pela HaynesInternational com partículas sólidas a velocidade de 20m/s, ângulo de impacto de 60º e temperatura ambiente.

Tabela II.5 - Taxa de erosão em teste de revestimentos.[19]

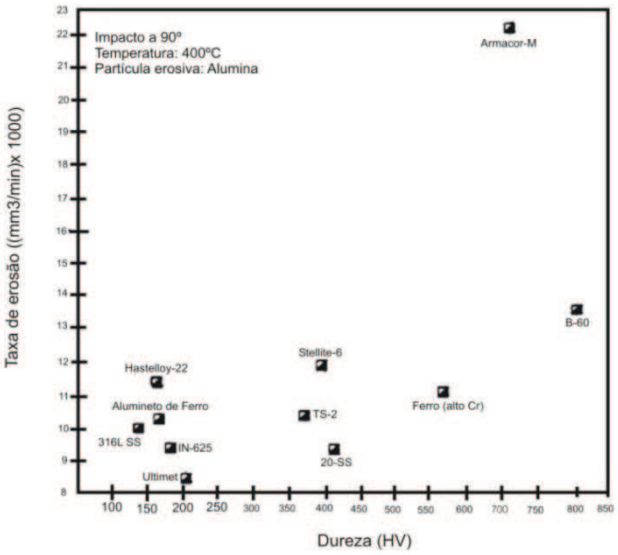
Revestimento	Taxa de erosão ($mm^3 min^{-1}$ x 1000)	
	Impacto à 90º	**Impacto à 30º**
Stellite6	11,9	12,2
Ultimet	8,5	9,7
Inconel 625	9,4	9,5
Hastelloy-22	11,4	9,5
316L SS	10,0	9,2

Em seu estudo, LEVIN, DUPONT e MARDER[19] indicam a formação de uma zona de deformação plástica adjacente a superfície atingida pelas partículas erosivas. Como resultado do impacto com as partículas, o revestimento é plasticamente deformado, e aumenta a densidade de discordâncias localizadamente, produzindo um aumento da dureza na superfície do material[19], e verificou ainda uma estreita correlação entre o aumento da dureza e o da taxa de erosão.

Conforme se pode notar na figura II.10, para materiais com maior dureza, será maior também sua taxa de depreciação por erosão. O Ultimet apresenta baixas taxas de erosão, conforme se pode notar na tabela II.5, e por isso apresenta deformações e transformações de fase com pequena perda de massa por longos períodos de ensaio.



(a)



(b)

Figura II.10 - Taxa de erosão dos revestimentos em função do tempo com dureza a temperatura ambiente. (a) ângulo de impacto: 30º, (b) ângulo de impacto: 90º.[19]

No que se refere às condições abrasivas de trabalho, a figura II.12 demonstra a resposta do Ultimet ao ser submetido a tal condição. Foi realizado, pela Haynes International, um teste de abrasão onde o corpo de prova é pressionado com carga de 13,6 e 22,7 Kgf em direção a um disco de borracha ou aço, respectivamente. Entre o disco e o corpo de prova são despejadas partículas abrasivas, conforme se pode notar no esquema representado na figura II.11, onde constam as informações a respeito do ensaio.

Percebe-se através da figura II.12 que, para temperaturas elevadas, o Ultimet tem comportamento superior ao das demais ligas. No caso do Stellite-6, por exemplo, os resultados apontam para trabalhos em ambientes com temperatura inferior a 400ºC.

PROCOPIAK et al.[31]concluíram que o acabamento superficial e o refinamento da estrutura têm mais a ver com a resistência a erosão que a dureza do material. Quanto mais fina a microestrutura, mais elevada à resistência, e conseqüentemente as superfícies refundidas por TIG apresentam uma resistência mais elevada à erosão.[31]

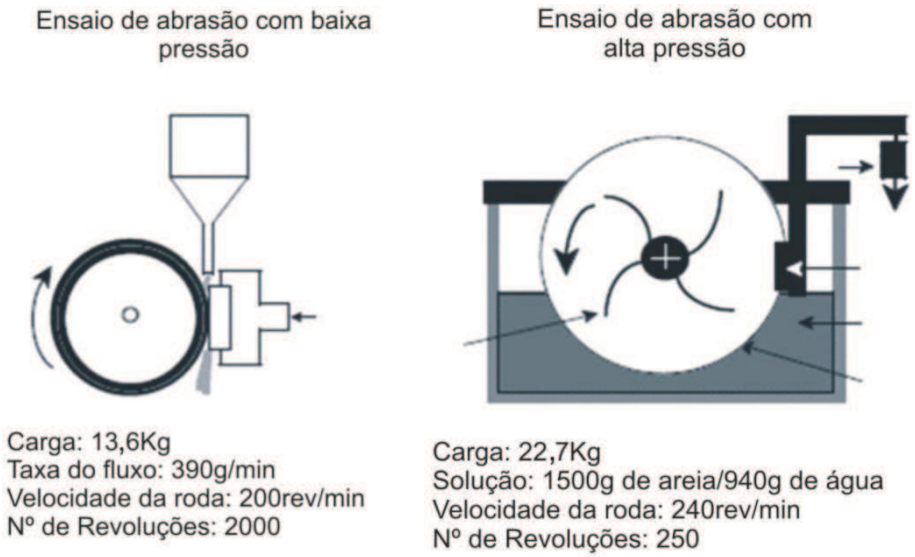


Figura II.11 - Mecanismo utilizado para ensaio de resistência à abrasão.[37]

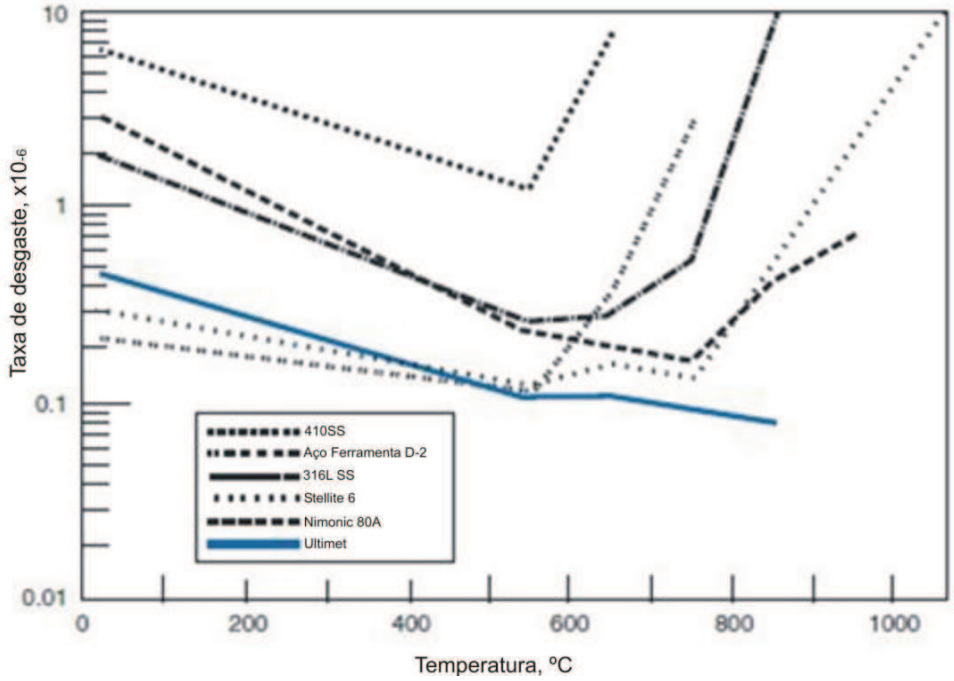


Figura II.12- Resultado do ensaio de abrasão para o Ultimet e outras ligas comercialmente conhecidas.[37]

Embora este trabalho não vise à realização de ensaios para medir a capacidade de o Ultimet resistir à erosão, se levarmos em consideração a afirmação de PROCOPIAK et al.[31], a liga em estudo definitivamente terá bom desempenho neste quesito quando depositada pelo processo de soldagem TIG, visto que sua microestrutura apresenta-se bastante refinada, principalmente nas proximidades da superfície do cordão, conforme se apresentará posteriormente.

A alta fluência é uma das características que marca a superliga Ultimet. Devido à presença dos elementos tungstênio e molibdênio, não é verificada formação de trincas ou fragilização por crescimento de grãos ainda que esteja exposta a temperaturas muito altas, acima de 650ºC, estando sua temperatura de fusão numa faixa que varia de 1332 a 1354ºC.

Pesquisas relacionadas ao comportamento da liga Ultimet em ambientes severos foram realizadas, e em uma delas JEGEDE et al.[36] compararam a liga Ultimet ao aço inoxidável 310, utilizado em incineradores urbanos na Europa. Em um simulador, ambos os materiais foram expostos a gases de incineração, à temperatura de 750ºC por ciclos de 72 e 120h.

Conforme mostram as figuras II.13 e II.14 pode-se constatar que a perda de material do corpo de prova fabricado com Ultimet é menor tendo uma taxa de desgaste quase constante, e que sua estabilidade ao longo do tempo é maior. A superliga alcança a marca de 0,6 mg/cm^2 após 120h de exposição, enquanto o 310SS ultrapassa estes valores antes mesmo de completar 40h.

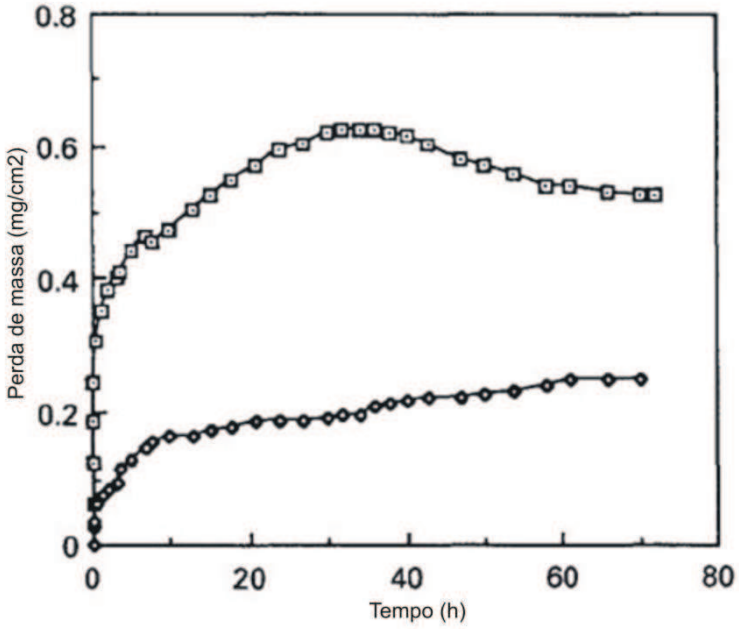


Figura II.13 - Comportamento da liga ULTIMET (◇) e do aço 310SS (□) em ambiente corrosivo (750ºC por 72h em N2 (bal), 10,86% CO2, 5,43% O2, 7,31% H2O, 0,13% HCl e 0,22% SO2).[36]

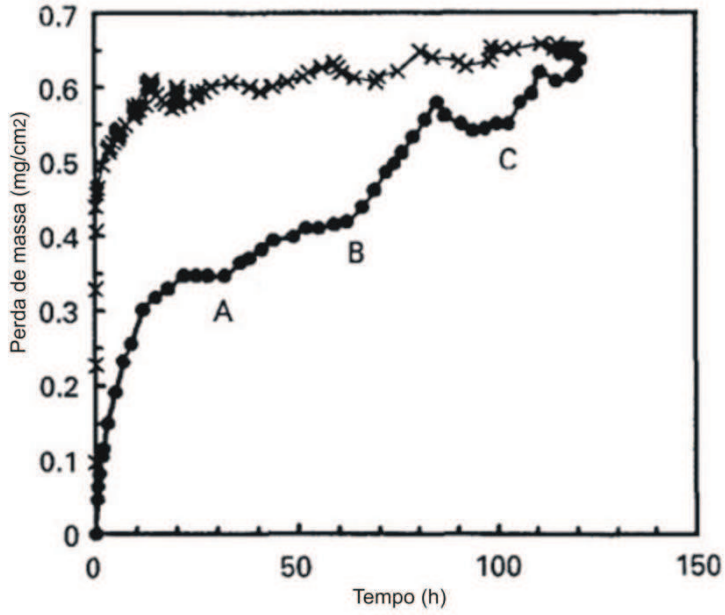


Figura II.14 - Comportamento da liga ULTIMET (⊕) e do aço 310SS (*) em ambiente corrosivo (750ºC por 120h em N2 (bal), 10,86% CO2, 5,43% O2, 7,31% H2O, 0,13% HCl e 0,22% SO2).[36]

A capacidade do Ultimet em resistir à oxidação varia de acordo com o meio a que é submetido. Em soluções ácidas como H_2SO_4-HCl, por exemplo, um corpo de prova feito de Ultimet não apresenta oxidação em nenhum ponto de sua estrutura até 120ºC mesmo após

24h exposição, enquanto o Hastelloy C-276 iniciaria seu processo de degradação a 110ºC e o aço inox 316L a 25ºC. O resultado dos testes realizados pela Haynes International no tocante a corrosão está disposto na tabela II.6.

Tabela II.6 - Comparativo de temperaturas críticas para oxidação em meio ácido.[37]

Corrosão localizada. Solução: H_2SO_4-HC por 24h		
Ultimet	120ºC	248ºF
Hastelloy C-276	110ºC	230ºF
Haynes 6B	45ºC	113ºF
Aço Inox 316L	25ºC	77ºF
Corrosão por fenda. Solução: 6% $FeCl_3$por 72h		
Ultimet	65ºC	149ºF
Hastelloy C-276	65ºC	149ºF
Haynes 6B	25ºC	77ºF
Aço Inox 316L	<0ºC	<32ºF

A figura II.15 apresenta a superfície de diferentes corpos de prova após 24h de exposição à solução constituída de 11,5% H_2SO_4 + 1,2% HCl + 1% $FeCl_3$ + 1% $CuCl_2$.

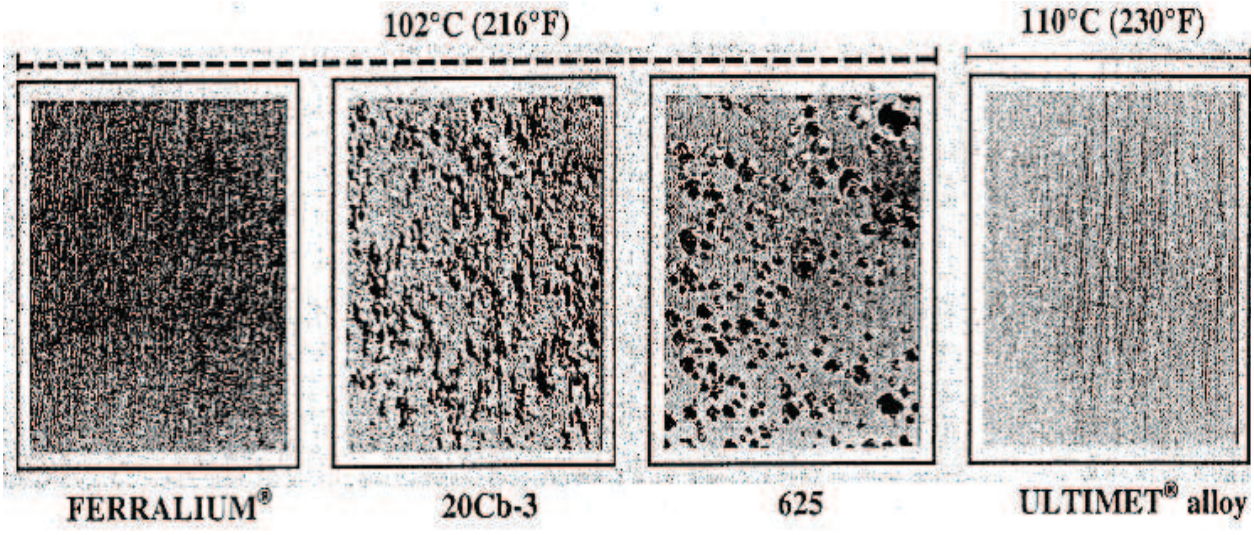


Figura II.15 - Teste de corrosão localizada; 11,5% H_2SO_4 + 1,2% HCl + 1% $FeCl_3$ + 1% $CuCl_2$. Exposição de 24h.[38]

As aplicações da liga Ultimet se estendem a rolos eletrogalvanizados para produção de aço galvanizado (usado na indústria automobilística), revestimento de válvulas em empresas

de natureza química, produção de peças para incineradores e revestimento de peças de turbinas e equipamentos que operem em altas temperaturas ou sujeitos a fadiga e ao desgaste.

O Ultimet recebe de cada um de seus elementos constituintes propriedades e características que o promovem a categoria das superligas. Podemos citar como os principais elementos ativos o cobalto, o cromo, o níquel, o manganês e o tungstênio, embora existam ainda outros elementos presentes em menores proporções. As características de alguns destes elementos estão listadas abaixo:

- Cobalto (Co):Sua principal função é formar uma matriz austenítica altamente resistente à corrosão, que acomode outros elementos químicos bem como precipitados. MENON et al[39], verificaram que o Co, bem como o Cr e o Mo são favoráveis para diminuir a EFE. Assim, observa-se que a adição de altos teores de cobalto tende a beneficiar a liga.

- Cromo (Cr): Além do acabamento brilhante que confere ao metal, promove a formação de uma película protetora de óxido (Cr_2O_3) fortemente aderente à superfície, aumenta a resistência à oxidação em ambientes contendo ácido nítrico (HNO_3) e ácido crômico (H_2CrO_4) e aumenta a resistência à oxidação por vapores sulfurosos a altas temperaturas.[40]

- Molibdênio (Mo): Garante a liga ULTIMET a trabalhabilidade em altas temperaturas, uma vez que seu módulo de elasticidade não é modificado por temperaturas elevadas. Aumenta a resistência a atmosferas ácidas não oxidantes e à corrosão.[41] Segundo JIANG et al[42], adições de W também ajudam a diminuir a EFE.

- Tungstênio (W): Tem ponto de fusão bastante elevado, conferindo à liga a alta resistência a fluência. Fornece ainda a trabalhabilidade sob tensão quando submetida a temperaturas superiores a 1650ºC, além da resistência a abrasão. Apresenta um comportamento similar ao molibdênio no aumento da resistência a atmosferas ácidas não oxidantes e à corrosão localizada. Devido ao fato de apresentar uma densidade atômica quase duas vezes maior que a do molibdênio e ser um elemento mais raro na natureza, não é utilizado em grandes quantidades.[40]

- Níquel (Ni): Confere a ductilidade, a maleabilidade, e capacitando de resistir ao impacto, além da resistência à corrosão. É estabilizador da estrutura CFC.

- Manganês (Mn):Incrementa a solubilidade do N e aumenta a resistência à trinca de solidificação. Segundo RIBEIRO[30]o manganês regula a presença das martensitas ε e α', e atuando com o N contribui para estabilizar a austenita, ampliar o campo γ e para diminuir a energia de falha de empilhamento (EFE).

Devido à presença de tantos elementos químicos pode-se afirmar o aparecimento de fases durante o processamento e o uso do Ultimet, de que são exemplo os carbonetos - relatados posteriormente nesta pesquisa - e a fase HC relativa ao cobalto e CFC aos demais elementos. A figura II.16 e a tabela II.7 apresentam o diagrama de fases de ligas Co-Cr e informações a seu respeito. A linha pontilhada indica composição aproximada do Ultimet que abaixo de 1.073K apresenta uma matriz com estrutura HC (ε) e acima desta temperatura é FCC (α).[42]

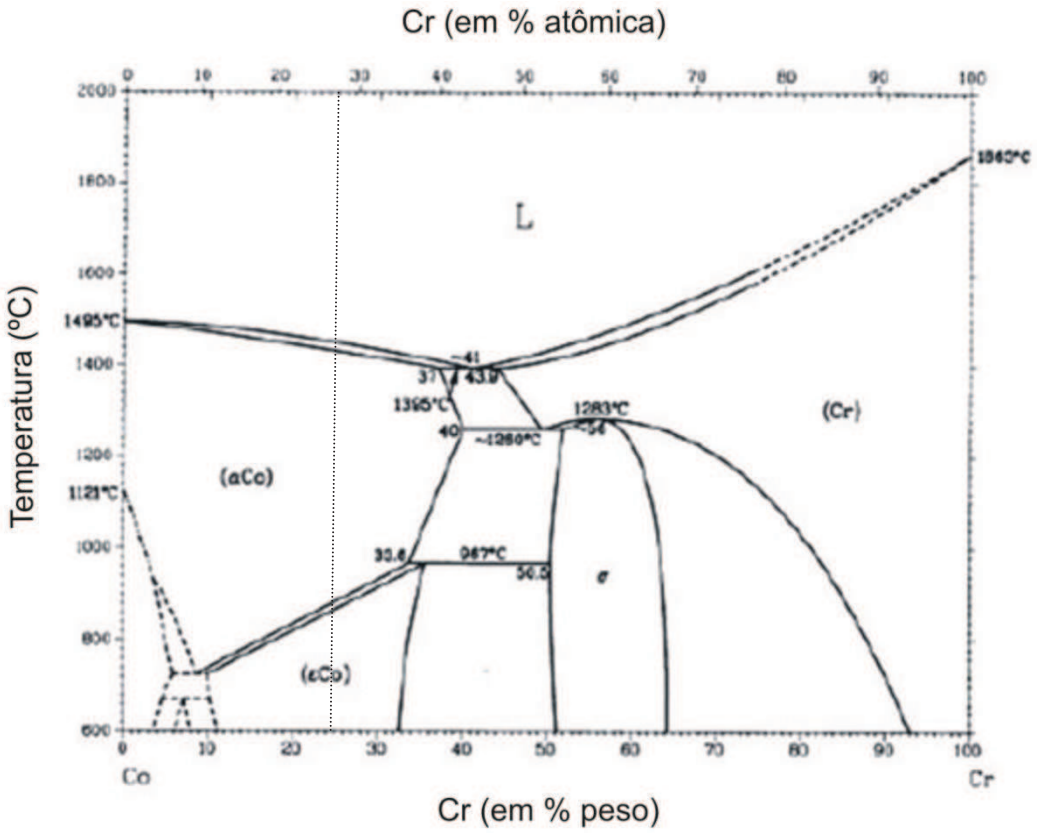


Figura II.16 - Diagrama de fases Co-Cr.[43]

Tabela II.7 - Informações sobre as fases cristalográficas da liga Co-Cr.[43]

Fase	Composição, % Cr
αCo	0 a 40
εCo	0 a 36
αCr	43,9 a 100
σ	50,5 a 63
Fases Metaestáveis	
αCr	~16
αCo	40 a 62,9
δCr	54 a 100
$Co_3Cr_?$	23

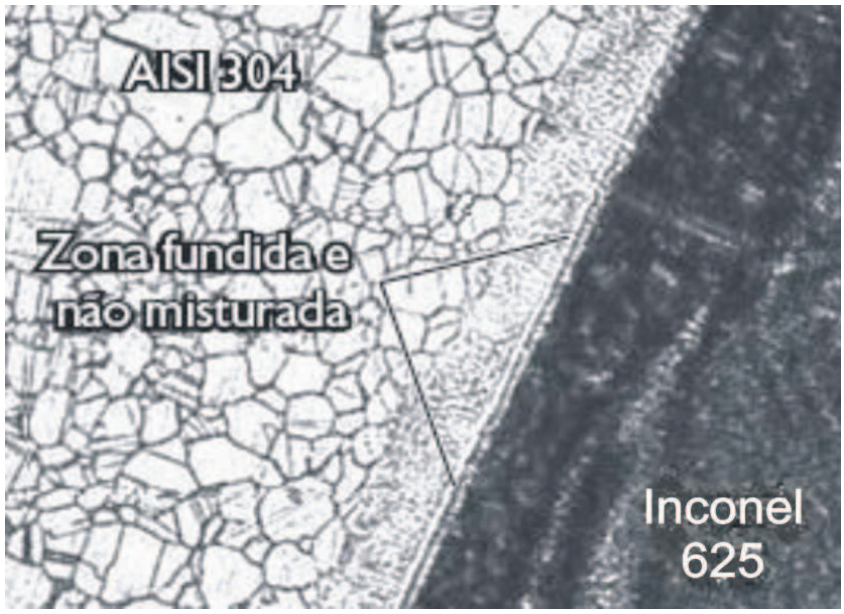
II.4 Soldagem dissimilar

A soldagem entre metais diferentes é chamada de solda dissimilar, do inglês Dissimilar Metal Weld (DMW), e segundo MITEVA et al. e ROWE et al, apud CAMPOS et al.[44], é amplamente usada em juntas envolvendo aço carbono, aços inoxidáveis e ligas de níquel em ambientes com temperaturas elevadas, e em plantas de geração de energia nuclear ou que queimam combustíveis fósseis, indústrias químicas e petroquímicas. Entretanto, a acentuada diferença na composição química dos metais envolvidos pode provocar alguns fenômenos peculiares, sendo crítica a região adjacente à linha de fusão. Dois problemas comumente encontrados nesse tipo de solda são as trincas de liquação e as zonas parcialmente diluídas.

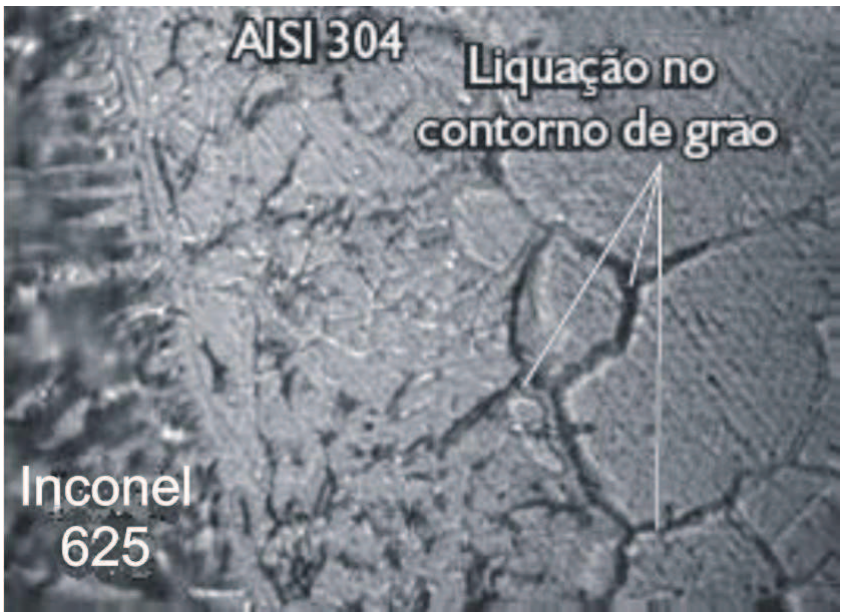
Durante a soldagem ocorre, próximo a linha de fusão, a diluição do metal de base com o metal de adição formando uma região com composição química, e, portanto propriedades mecânicas, intermediárias entre os dois metais envolvidos no processo. CAMPOS et al[44]explica que existe uma fina camada junto à linha de fusão onde o metal base funde e solidifica rapidamente não se misturando ao metal de adição (zona fundida mas não misturada); essa região, com composição química similar à do metal base, se expande a um ou dois grãos dentro da zona termicamente afetada, e é o que caracteriza a liquação do contorno do grão.

Em sua pesquisa com aço inoxidável austenítico AISI 304 com adição da liga de níquel Inconel 625, CAMPOS et al[44]observaram a existência da zona não misturada e o

engrossamento do contorno dos grãos causado provavelmente pela liquação dos contornos. A figura II.17 mostra a micrografia apresentada para ambos os fenômenos.



(a)



(b)

Figura II.17 - Micrografias de junta soldada. (a) Zona fundida e não misturada na ZTA; (b) liquação nos contornos de grão da ZTA próximo a LF.[44]

Para PAREDES e D'OLIVEIRA[45], as trincas de liquação são favorecidas não apenas pelo crescimento de grão dentro da zona termicamente afetada, mas também pelo teor de

molibdênio elevado, variando dentro de uma faixa de 4 a 4,8% na composição química do metal usado.

Outro problema metalúrgico encontrado em soldas com metais dissimilares é a formação, junto à linha de fusão, de regiões com dureza superior a 400HV, indicando fragilidade localizada. Essas regiões são chamadas zonas parcialmente diluídas, ZPD's. Segundo BAESLACKESAVAGE, apud KEJELINet al[46], as ZPD's se formam porque os movimentos convectivos na poça de fusão não são intensos o bastante para misturar uma estreita camada fundida estagnada de metal de base, mas são responsáveis por enriquecer esta região com elementos de liga, de modo que pode aumentar localmente a sua temperabilidade; e podem assumir morfologias diferentes que, segundo DOODY,apud KEJELIN et al[46], se classificam em: "praias" - faixas estreitas ao longo da interface da linha de fusão -, "baías" - áreas parcialmente circundadas pelo metal de base - ou "ilhas" - regiões inteiramente envolvidas pelo metal de solda, desprendidas, grandes e abauladas.

Em sua pesquisa,KEJELIN[46]estudou o comportamento da liga Inconel 625 quando depositado sob o aço X-60, e concluiu que a formação de ZPD ocorre com mais freqüência quando utilizados elevados aportes térmicos. Para correntes de soldagem baixas, existe uma redução na formação das ZPD's sobre a linha de fusão. Entretanto é sabido que valores baixos de corrente resultam no aumento da taxa de resfriamento do depósito e adjacências, elevando os níveis de dureza da ZTA e comprometendo a integridade da junta.

A figura II.18 mostra a micrografia da junta estudada por KEJELIN[46]; ela é formada por dois metais dissimilares onde pode ser vista a ZPD formada próximo à linha de fusão.

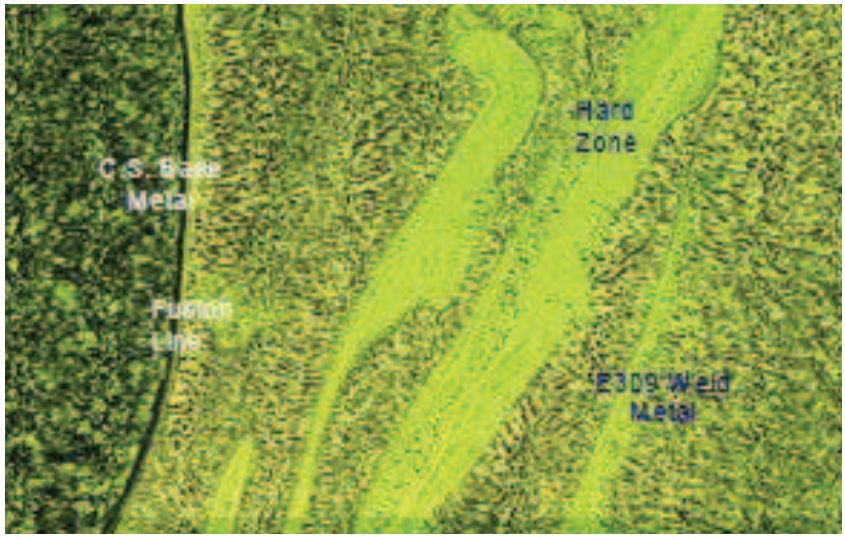


Figura II.18 - ZPD formada próximo à linha de fusão.[47]

Embora se possa pensar que o tratamento térmico pós-soldagem seja uma alternativa para evitar a formação dessas regiões, KEJELIN[46]não observou resultados favoráveis quanto a esta prática, adotando simplesmente correntes diferentes para passes subseqüentes: o emprego de uma baixa energia de soldagem no primeiro passe de soldagem suprimiu os efeitos da formação das ZPD`s formando uma interface da linha de fusão bem definida, enquanto que a deposição do segundo passe promoveu um refinamento na microestrutura da ZTA do metal de base, reduzindo a dureza desta região a valores semelhantes aos obtidos no metal de solda austenítico. Essa técnica é denominada *dupla camada*, e compreende uma energia de soldagem maior no segundo passe.

CAPÍTULO III - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

As atividades experimentais deste trabalho foram desenvolvidas na seguinte seqüência:

- Preparação dos materiais para o revestimento;
- Deposição dos revestimentos;
- Análise qualitativa do aspecto geral dos cordões (inspeção visual);
- Preparação das seções transversais dos corpos de prova;
- Levantamento dos perfis de microdureza nas seções transversais dos revestimentos;
- Preparação metalográfica e análise microestrutural dos revestimentos por microscopia ótica e de varredura eletrônica;
- Determinação da diluição;
- Ensaio da corrosão galvânica e do potencial de circuito aberto.

III.1 Material

Neste trabalho foi utilizada para o revestimento uma liga a base de cobalto denominada Ultimet, cuja composição química está na tabela III.1, e como metal de base um eixo de aço SAE 4140, cuja composição química encontra-se na tabela III.2.

Para confecção dos corpos de prova o eixo, de 55 mm de diâmetro, passou por jateamento para remoção de óxido, óleo e sujeira possivelmente incrustados em sua superfície. Após isso foi efetuado depósito da superliga pelo processo de soldagem TIG.

Tabela III.1 - Composição química da superliga Ultimet.[37]

Composição química, % peso									
Co	Cr	Ni	Mo	Fe	W	Mn	Si	N	C
Bal	26	9	5	3	2	0,8	0,3	0,08	0,06

Tabela III.2 - Composição química aproximada do aço SAE 4140.[25]

Composição química, % peso							
Cr	Mn	C	Si	Mo	P	S	Fe
0,95	0,87	0,4	0,27	0,20	(máx)0,04	(máx)0,040	bal

A figura III.1 ilustra esquematicamente o corpo de prova confeccionado para os ensaios de caracterização da superliga realizados neste trabalho, constituído do eixo cortado em aproximadamente 70 mm, revestido por cinco cordões de solda com largura que varia de acordo com a corrente aplicada.

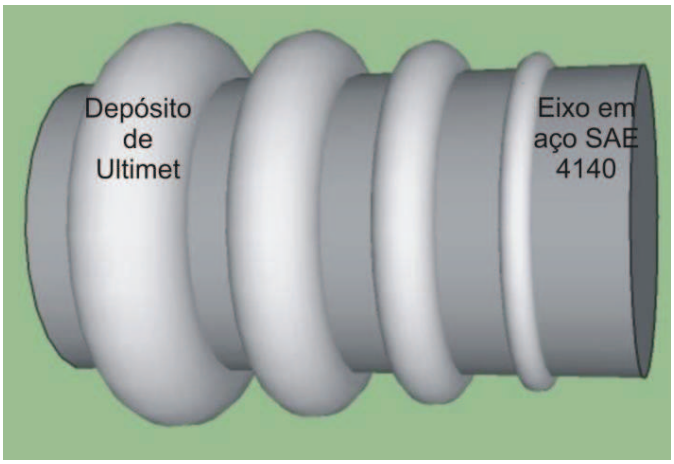


Figura III.1 - Representação esquemática do corpo de prova.

III.2 Procedimento de Soldagem

Para realização do depósito foi utilizado o equipamento da marca Jet line, modelo 9729, semi-automatizado (figura III.2). Todos os parâmetros foram mantidos constantes, conforme a tabela III.3, exceto a intensidade de corrente - e para um dos cordões, a velocidade de soldagem. Corrente contínua constante - variando de 50A a 110A -, com polaridade inversa, foi utilizada no processo de depósito da superliga.

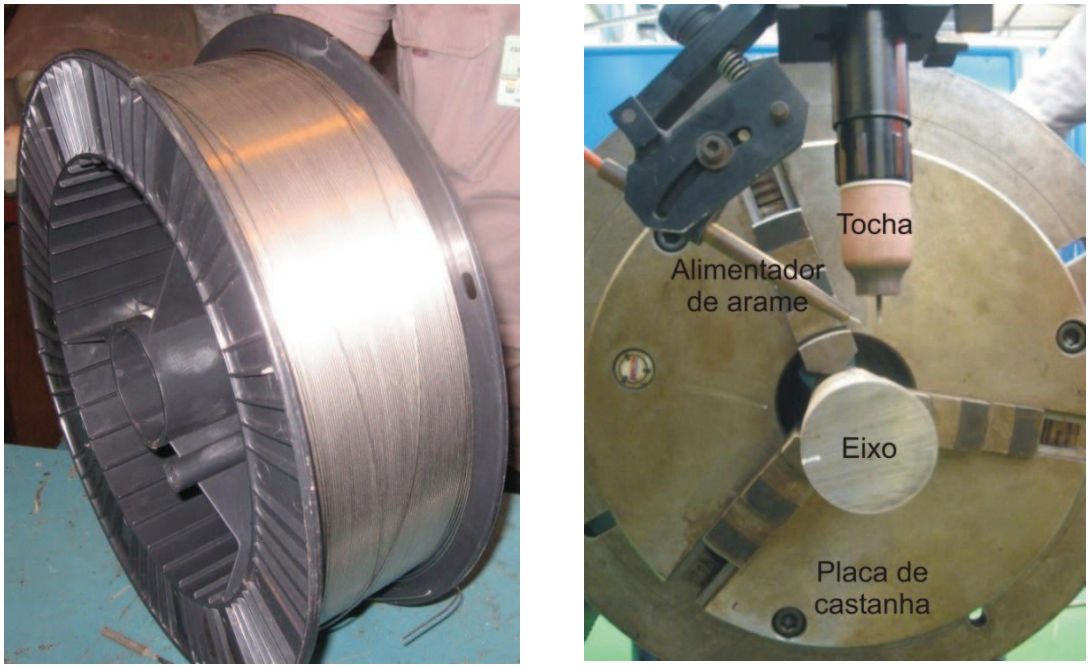


Figura III.2 - Equipamento TIG utilizado na soldagem. Marca Jet line, modelo 9729.

Tabela III.3 - Parâmetros utilizados no processo de soldagem.

Parâmetros de soldagem								
Corrente (A)	Tensão (V)	Velocidade de alimentação (cm/min)	Velocidade da peça (cm/min)	Gás	Consumível		Eletrodo de W	
					Tipo	Diâmetro (mm)	Tipo	Diâmetro (mm)
50	9,2	30	12	Argônio	Ultimet	1,14	EWTh2	1,6
70	9,3	30	12	Argônio	Ultimet	1,14	EWTh2	1,6
90	9,6	30	12	Argônio	Ultimet	1,14	EWTh2	1,6
110	9,6	30	12	Argônio	Ultimet	1,14	EWTh2	1,6
110	8,6	12	3,6	Argônio	Ultimet	1,14	EWTh2	1,6

O equipamento de soldagem utilizado possui os seguintes periféricos: trilho horizontal (onde corre o conjunto Dabber, tendo quatro metros de comprimento), ajuste dos trilhos verticais (ajuste do ponto máximo de subida do conjunto, tendo uma altura máxima de três metros), alimentador automático de arame, conjunto Dabber, painel de controle (figura III.4), mesa posicionadora rotativa (figura III.3) e pendant (controle manual).



(a) (b)

Figura III.3- Periféricos do equipamento TIG para soldas circunferenciais. (a) rolo de Ultimet na forma de arame para alimentação automática, (b) detalhe da mesa: placa de castanha onde é fixada a peça a ser soldada.



(a)



(b)

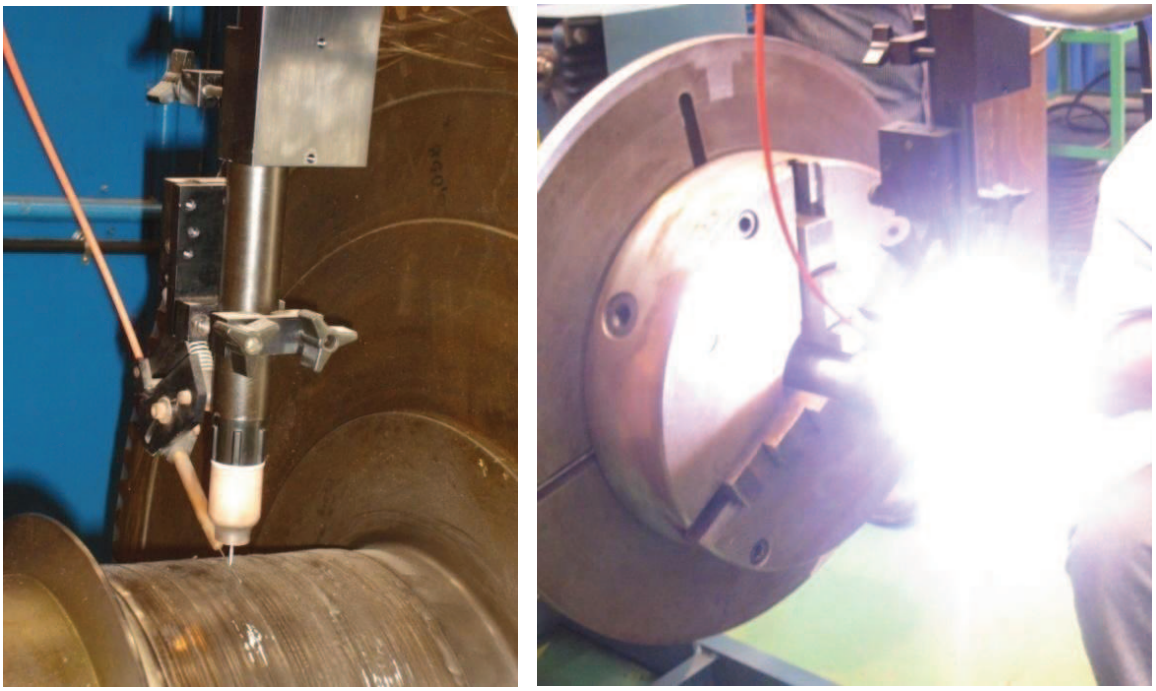
Figura III.4 - Módulos de controles computadorizados. (a) para avanço do arame e início do arco elétrico, (b) para definição dos parâmetros de soldagem.

Além disso, o equipamento conta com uma fonte digital e tocha refrigerada a água, posicionada sempre verticalmente em relação ao plano de trabalho.

A liga Ultimet estava na forma de arame, conforme se vê na figura III.3 (a) e foi utilizada nas condições como recebida, ou seja, sem preaquecimento. O metal de solda é fundido ao passar pelo arco elétrico e adere ao substrato, formando o revestimento. Na figura III.5 é possível ver o posicionamento da tocha bem como do arame e a aplicação do revestimento.

Para cada corrente foi efetuado um cordão de solda composto de dois passes sobrepostos e intermitentes em toda a circunferência do eixo (figura III.1). Após a deposição do Ultimet, o corpo de prova foi resfriado ao ar, naturalmente, sem ser submetido a tratamento térmico posterior.

As amostras foram identificadas com duas letras e um número, sendo a primeira letra referente ao metal de adição Ultimet (U), o número composto de até três dígitos referenciando a corrente, acompanhado da letra A (Ampère); dessa forma têm-se as seguintes identificações para as amostras estudadas: U50A, U70A, U90A, U110A e U110AV3. Esta última ganhou mais uma letra e um número designando a velocidade de soldagem empregada, diferente das demais aplicações.



(a) (b)

Figura III.5- (a) Tocha com eletrodo thoriado e alimentador de arame do equipamento Jet line, (b) aplicação do revestimento.

A taxa de alimentação do arame, a velocidade de giro do eixo, a vazão do gás e a distância entre o eletrodo permanente e a peça foram previamente estabelecidas segundo módulo de controle computadorizado.

Um importante fator no processo de soldagem é o aporte térmico (Ht), ou insumo de calor, que quantifica a energia gerada pelo processo; e pode ser medido pela equação III.1.

$$\mathrm{Ht} = \eta \cdot \frac{\mathrm{V.I}}{\vartheta} \cdot \frac{60}{1000} \quad \text{(Eq. III.1)}$$

Onde η é o rendimento térmico, V a tensão em volts, I a corrente em ampère e ϑ a velocidade de soldagem em mm/min.

O rendimento térmico depende do processo de soldagem utilizado. Os processos que utilizam eletrodo consumível como no caso dos processos MIG/MAG (Metal Inert Gas/Metal Active Gas) e Arco Submerso, apresentam maiores rendimentos térmicos do que os processos que utilizam eletrodo permanente[20], Figura III.6.

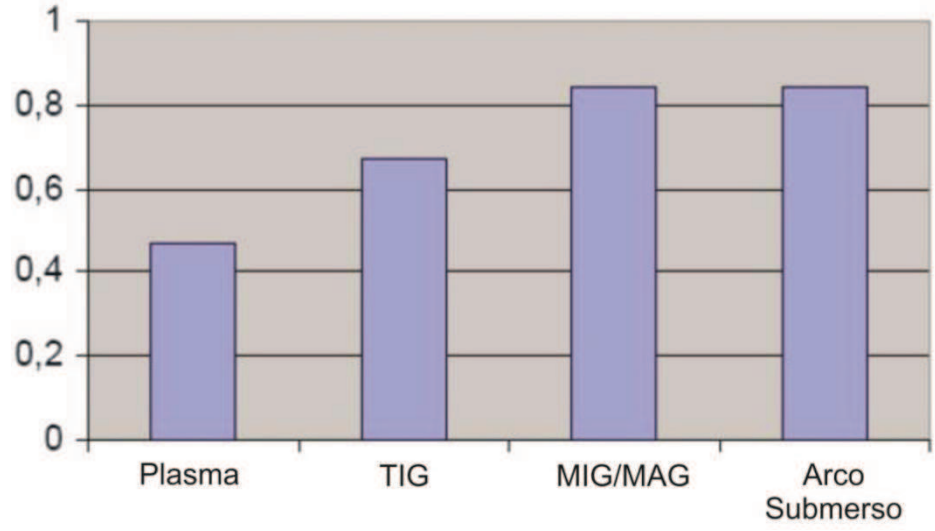


Figura III.6 - Rendimento térmico do arco para alguns processos de soldagem.[20]

Segundo FONSECA et al[48] para certa espessura de chapa e sua condutividade térmica, quanto maior o aporte de calor, menor será a taxa de resfriamento da junta soldada, afetando diretamente a microestrutura não apenas da zona fundida, mas também do metal de base, na região conhecida por ZTA (Zona Termicamente Afetada).

A tabela III.4 mostra um resumo dos valores utilizados para o cálculo do aporte térmico.

Tabela III.4 - Aporte térmico utilizado no processo de soldagem.

Parâmetros de soldagem	Processo de soldagem TIG				
	U50A	U70A	U90A	U110A	U110AV3
η	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
V (V)	9,2	9,3	9,6	9,6	8,6
ϑ (cm/min)	12	12	12	12	3,6
Ht (kJ/mm)	0,154	0,218	0,289	0,35	1,06

III.3 Preparação das Amostras

Com o depósito da liga Ultimet já realizado as amostras foram cortadas na máquina de corte com discos de dureza superior a 50HR_C. O corpo de prova foi seccionado em várias partes, sendo cada uma delas utilizada para ensaios e estudos diferentes, tendo por isso passado por diferentes etapas de preparação.

Inicialmente uma amostra de cada revestimento foi embutida com resina baquelite. Para tanto, foi utilizada uma prensa de embutimento da marca AROTEC (modelo PRE-30), que tem a função de comprimir, aquecer e, por último, resfriar a resina.

Após o embutimento com baquelite, as amostras foram lixadas com a seguinte seqüência granulométrica: 100, 220, 320, 400 e 600, e polidas com abrasivo de pasta de diamante de 6, 3 e 1μm.

A figura III.7 mostra os corpos de prova preparados conforme descrito acima, os quais foram usados no ensaio de microdureza.

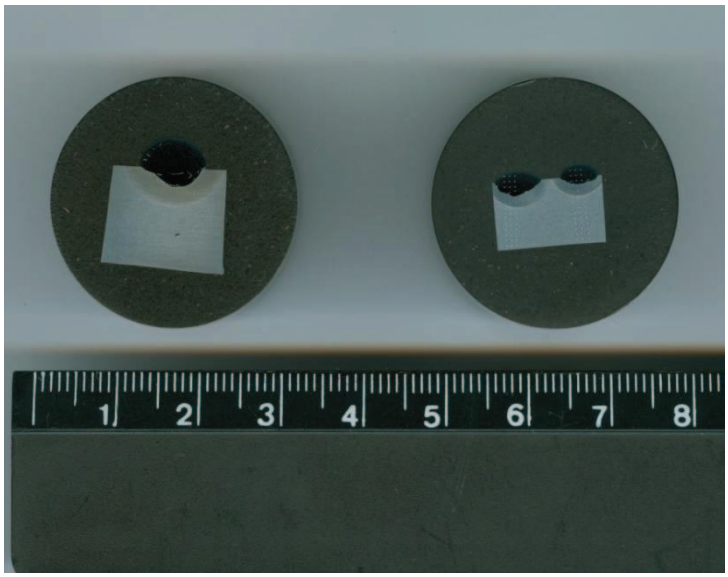


Figura III.7 - Amostras já preparadas para o ensaio de microdureza. Da esquerda para a direita: U110AV3, U110A e U90A.

Para análise microscópica as amostras foram apenas lixadas e polidas seguindo a mesma seqüência granulométrica já citada. A figura III.8 apresenta uma fotografia das amostras utilizadas nos ensaios de microscopia ótica e eletrônica de varredura.

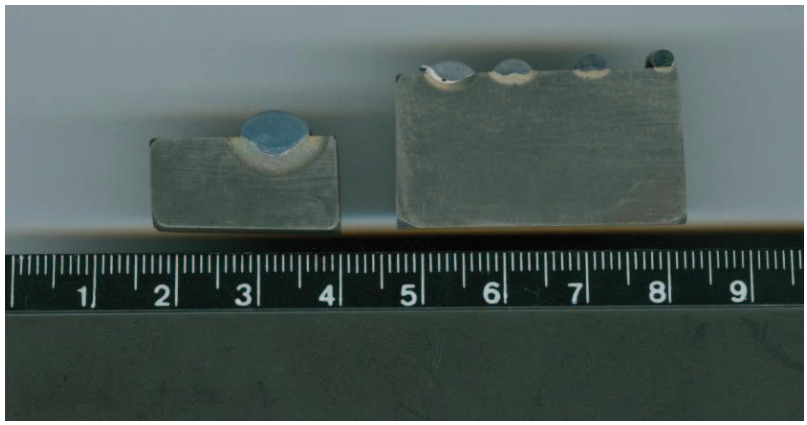


Figura III.8 - Amostras utilizadas nos ensaios de MO e MEV.

Todas as amostras foram atacadas por imersão na solução química designada água régia, composta de 40 ml de água destilada, 30 ml de ácido nítrico (HNO_3) e 30 ml de ácido clorídrico (HCl), com tempo em torno de dois minutos para posterior caracterização. Antes do ataque as amostras passaram por banho ultrassônico (figura III.9) durante quinze minutos para garantir a limpeza da superfície, marca Tecnal.



Figura III.9 - Banho ultrasônico para limpeza superficial.

Para os ensaios de corrosão as amostras foram novamente cortadas e passaram por embutimento a frio de maneira que apenas o revestimento ficasse exposto ao ensaio. A figura III.10 mostra um desses corpos de prova utilizado nos ensaios de corrosão galvânica e para a medição do potencial eletroquímico.

Para o embutimento a frio foi utilizada resina acrílica e catalisador em molde de silicone, e um fio de cobre - soldado à amostra - para fazer o contato elétrico. As amostras não passaram pela etapa de polimento.

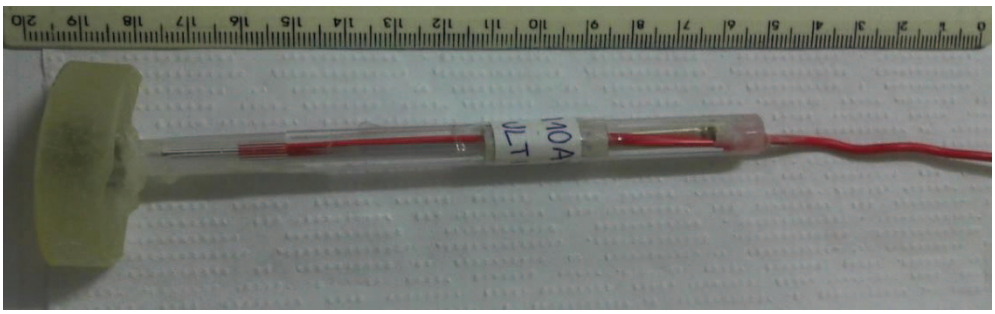


Figura III.10 - Corpos de prova embutidos a frio para ensaio de corrosão.

III.4Caracterização do Revestimento

III.4.1 Inspeção Visual

A análise das amostras iniciou-se com a observação dos cordões para avaliação qualitativa do estado geral de acabamento superficial dos cordões, procurando por descontinuidades superficiais tais como fissuras, trincas, poros e mordeduras.

A penetração, largura e reforço para cada condição testada, foram medidas na seção transversal dos depósitos com a utilização do software Image Pro Plus, em microscópio da marca Olympus BX60MF, conforme esquema representado na figura III.11. A figura III.12 mostra a tela do programa utilizado durante o dimensionamento dos depósitos.

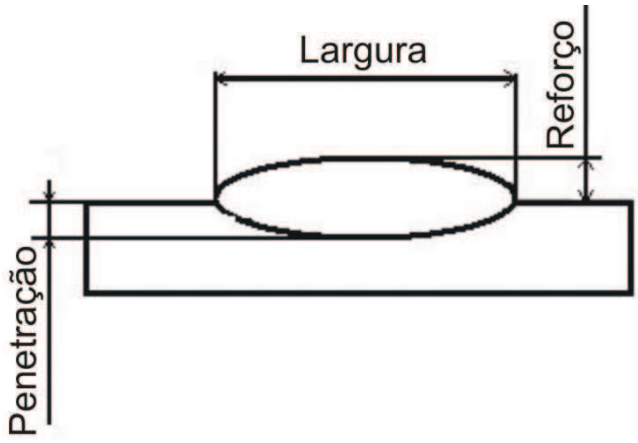


Figura III.11 - Dimensões da seção transversal do depósito.

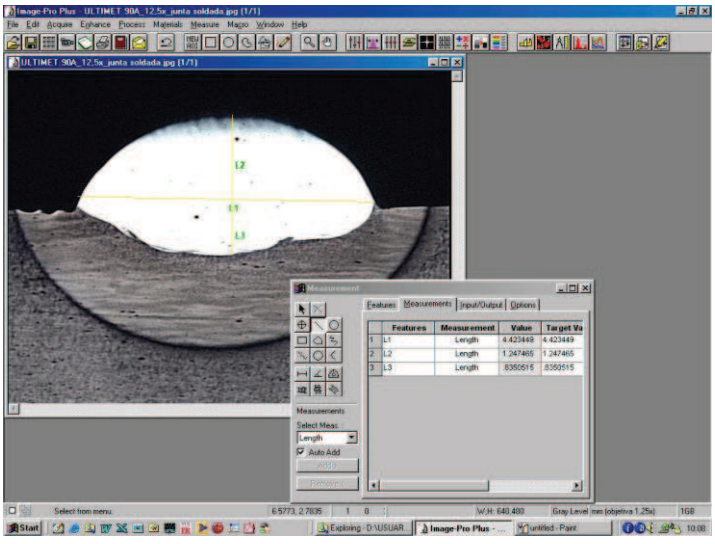


Figura III.12 - Tela do programa Image Pro Plus utilizada na medição das dimensões do cordão.

Os ângulos de molhabilidade (Θ) esquerdo e direito (figura III.13) foram obtidos pelo mesmo programa. Segundo KURZ e STEFANESCU apud BOND[20], se Θ<90º há molhabilidade entre o depósito e o substrato, se Θ > 90º não há molhabilidade. O conceito de molhabilidade refere-se ao ângulo de contato entre metal de adição e substrato.

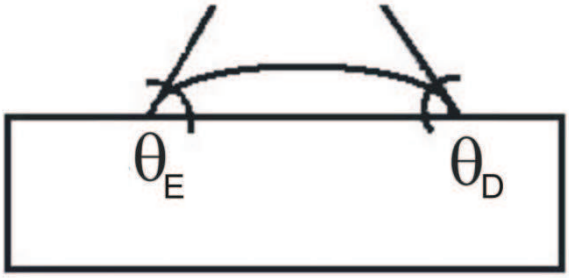


Figura III.13 - Ângulo de molhabilidade esquerdo e direito.

III.4.2 Grau de Diluição

A quantidade de material de base que se mistura ao metal de adição durante o processo de soldagem é chamada de diluição, que representa um parâmetro fundamental nas características e no desempenho em serviço de um revestimento. Como o material do revestimento possui uma composição química e propriedades mecânicas bastante distintas do substrato, a diluição acarreta uma alteração dessas características.[32] Pensando que o objetivo nos processos de revestimento é produzir a mínima diluição possível, suficiente apenas para garantir uma perfeita ligação metalúrgica entre metal de adição e substrato, é necessário que haja um controle bastante rígido da diluição, procurando mantê-la no menor nível possível.

Para obtenção da diluição nos cordões foi utilizado o método das áreas, que representa a participação do substrato na formação do cordão (figura III.14).



$$\text{Diluição} = \frac{A_b}{A_{total}} \times 100$$

Figura III.14 - Medida de diluição pelo método das áreas.[20]

Obteve-se uma macrografia da seção transversal de cada cordão, utilizando o microscópio e a câmera a ele acoplada. As áreas foram medidas usando o programa Image Pro Plus, conforme a figura III.15; delineando o contorno das áreas de interesse sobre a imagem, o programa calcula as áreas requisitadas obtendo um resultado mais preciso.

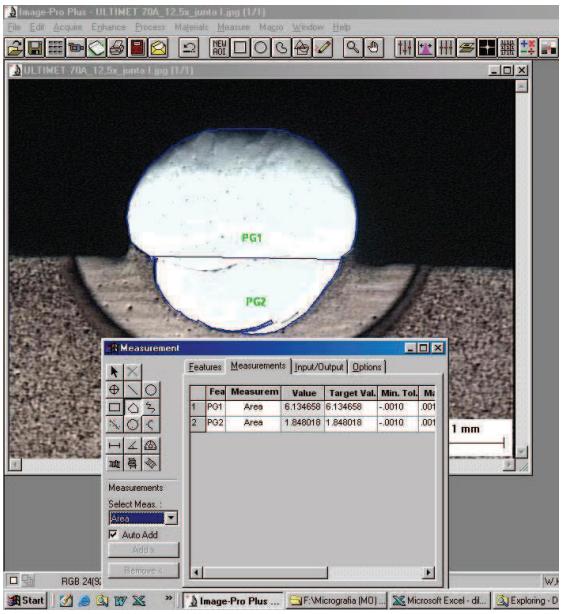


Figura III.15 - Tela do programa Image pro plus usada para medida da área dos depósitos.

III.4.3 Ensaio de Microdureza

Os perfis de microdureza foram levantados com um durômetro da marca Wilson Instruments, modelo 422MVD (figura III.16), utilizando-se de um penetrador Vickers (pirâmide de diamante de 136º) e uma carga de 500gf (HV0,5). Três perfis com catorze a vinte identações foram realizados ao longo da seção transversal da amostra, com espaçamento entre colunas de 0,6 mm, bem como entre as identações. Foi considerada a média das medidas obtidas na mesma distância da superfície. A figura III.17 mostra esquematicamente o levantamento dos perfis de microdureza. A diferença no número de identações realizadas entre as amostras é devido à morfologia de cada cordão.



Figura III.16 - Durômetro utilizado para medição da microdureza Vickers.

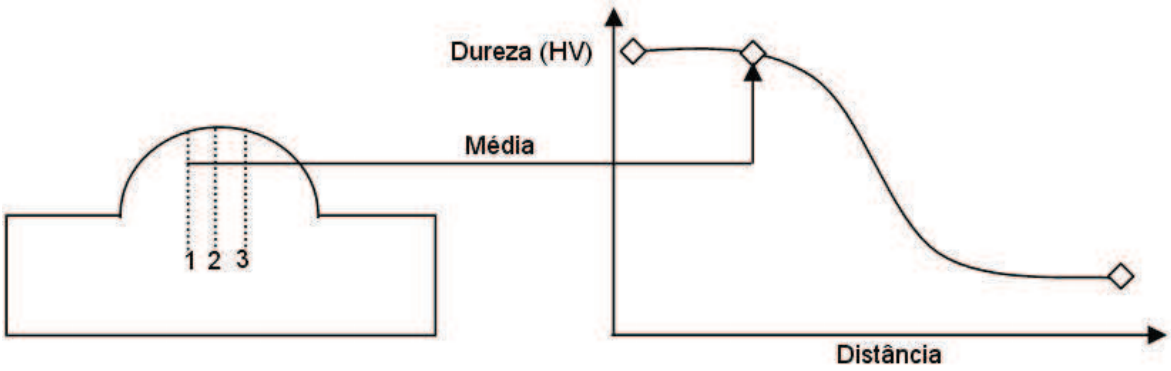


Figura III.17 - Representação esquemática do procedimento de determinação do perfil de dureza.

III.4.4 Análise Microestrutural

A análise da microestrutura foi realizada por meio do microscópio óptico OLYMPUS BX60MF, e do microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM6460LV. As imagens obtidas no microscópio óptico foram utilizadas para estudo da variação dos parâmetros na soldagem e efeito da temperatura no refino da microestrutura.

Com o microscópio eletrônico de varredura observaram-se detalhes da microestrutura, e realizou-se análise quantitativa de pequenas áreas empregando a técnica EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Neste trabalho foram analisadas regiões específicas dentro da zona fundida e da ZTA, ajudando a estimar os elementos de liga e as fases presentes bem como o efeito da diluição na composição química do revestimento.

A figura III.18 apresenta o microscópio óptico usado no estudo microestrutural.



Figura III.18 - Microscópio óptico utilizado na avaliação microestrutura.

III.4.5 Ensaio de Corrosão

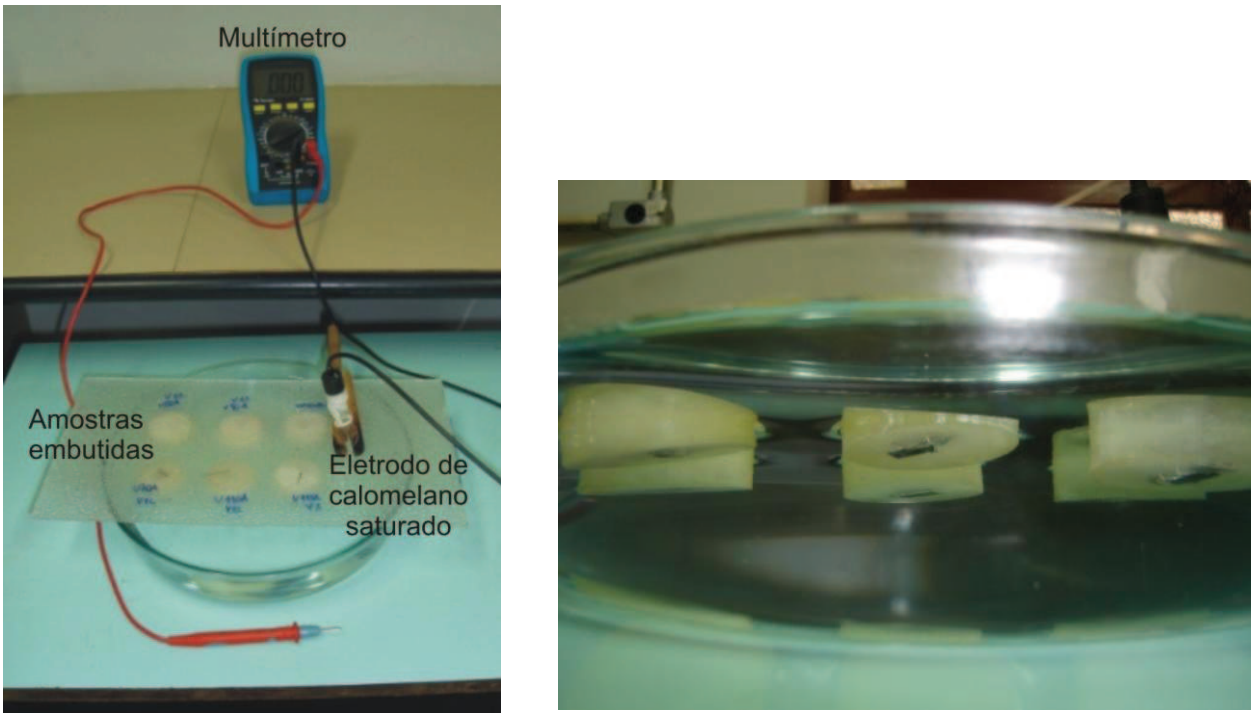
Quando dois metais dissimilares são ligados entre si e imersos em um eletrólito líquido estabelece-se uma diferença no potencial de corrosão resultando no fluxo de corrente elétrica entre eles. Há métodos de se medir esse potencial e prever possíveis falhas em serviço de equipamentos compostos por materiais metálicos diferentes. Neste trabalho foram realizados os ensaios de potencial de circuito aberto e corrosão galvânica, realizados na UERJ em Nova Friburgo (IPRJ) em corpos de prova referentes a cada um dos cordões soldados.

O ensaio de potencial de circuito aberto é um parâmetro usado para avaliar a resistência à corrosão de metais, incluindo os revestimentos aplicados por arco elétrico. A célula eletroquímica foi montada de maneira a imergir os corpos de prova no eletrólito (solução de NaCl3,5%), à temperatura ambiente, bem como uma amostra do material de base - o aço SAE 4140. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ecs), que foi conectado a um multímetro. A figura III.19 ilustra o sistema utilizado no ensaio. Nota-se que as amostras foram fixadas a uma placa acrílica não condutora, onde foram identificadas as amostras em suas respectivas posições.

Para realizar as medidas eletroquímicas, cada corpo de prova foi embutido somente depois de ser conectado a um fio de cobre com aproximadamente 100 mm, através dos quais se obteve contato com o multímetro para leitura do potencial.

O ensaio foi realizado em triplicata e as medições foram feitas a cada quinze minutos por aproximadamente nove horas.

Quando a célula galvânica espontânea - descrita no início desta seção - é formada, a corrente galvânica causa aceleração da corrosão no metal menos nobre.[49] O ensaio de corrosão galvânica mede esta corrente, e conseqüentemente a resistência à corrosão do par metálico: substrato-revestimento.O interesse nesta medida está no fato de que ela permite estimar o dano que pode ocorrer quando houver, por qualquer motivo, falha no revestimento.



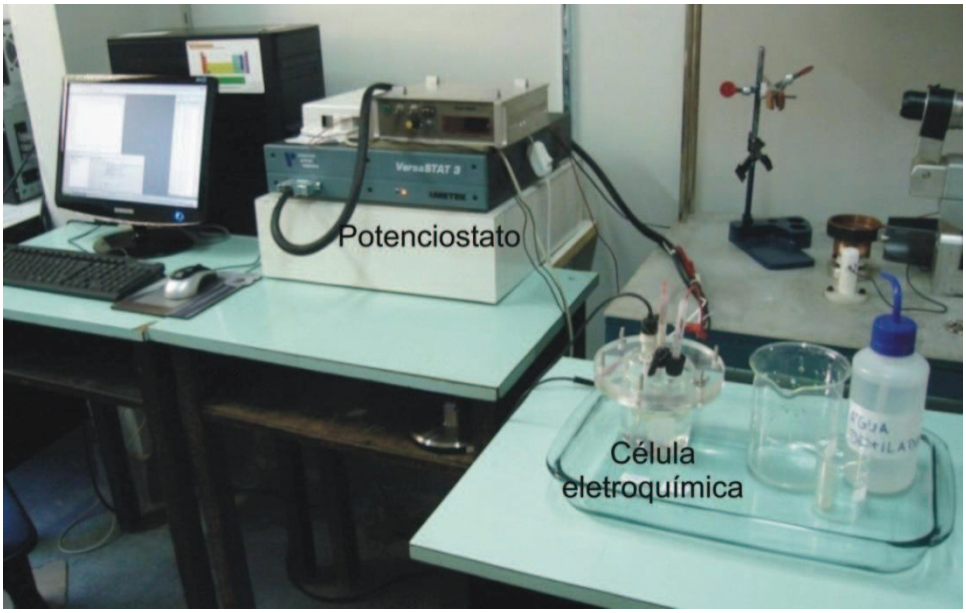
(a) (b)

Figura III.19 - (a) Célula eletroquímica utilizada para a medida do ensaio de corrosão; (b) detalhe dos corpos de prova imersos na solução salina.

Outro fator importante que afeta a corrosão galvânica é a área superficial do par catodo/anodo, que estará exposta ao ambiente corrosivo. Assim, para cada amostra de Ultimet foi usada uma amostra do aço SAE 4140, com áreas próximas. O eletrodo de referência usado foi novamente o eletrodo de calomelano saturado (ecs) e tanto ele quanto os corpos de prova foram imersos em solução de NaCl3,5% e ligados a um potenciostato do modelo VersaSTAT 3 (marca AMETEK) que, por sua vez, esteve acoplado a um computador para controle e armazenamento de dados. A figura III.20 ilustra o sistema empregado no experimento.

Os corpos de prova também foram conectados a fios de cobre isolados por tubo polimérico transparente, onde foi inserida a identificação das peças. O ensaio teve duração de duas horas para cada par, tendo sido repetido em triplicata.

Durante os primeiros 3600 segundos (1 hora) ocorreu o processo de estabilização do potencial de corrosão, sem a presença de corrente elétrica. Após esta estabilização foi feita a polarização em todas as condições.



(a)



(b)

Figura III.20 - Sistema empregado no ensaio de corrosão galvânica. (a) Sistema completo, (b) detalhe da célula com a solução, as amostras e o eletrodo de referência.

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo avalia os resultados experimentais obtidos através da deposição da superliga Ultimet, a base de cobalto, em eixo de aço SAE 4140 pelo processo TIG de soldagem.

Foi realizada análise dos depósitos do ponto de vista macro e microscópico, considerando a variação dos parâmetros de soldagem (intensidade de corrente e velocidade de avanço do arco) para cada ensaio realizado conforme descrito no capítulo anterior.

IV.1 Características gerais dos revestimentos

O aspecto geral dos revestimentos deve variar em função dos parâmetros de processamento. A figura IV.1 apresenta o aspecto superficial dos cordões, os quais possuem geometria uniforme e bom acabamento superficial, livre de trincas, porosidade, formação de escória, respingos e oxidação. A variação da intensidade da corrente de soldagem provoca o aparecimento de obtido com menor aporte térmico (50A), não ocorrendo total união metalúrgica com o substrato, e partículas na lateral do cordão depositado com corrente mais alta (110A) - figura IV.2. Os cordões de 70A e 90A apresentaram-se íntegros, sem descontinuidades e com a mesma qualidade de acabamento dos demais, decorrente das velocidades de alimentação do arame e de deslocamento do eletrodo de tungstênio constantes, tendo o revestimento obtido com 90A irregularidades na superfície lateral esquerda da ZTA (figura IV.3). Verificou-se também que com o aumento do aporte de calor, ocorre um incremento progressivo nas dimensões da zona termicamente afetada.

Para uma mesma taxa de deposição e velocidade de soldagem, os cordões com maior intensidade de corrente apresentam-se mais largos, porém com menor altura de reforço - o qual se distribui de maneira uniforme ao logo da seção transversal do cordão. A diminuição na velocidade de soldagem leva a um cordão mais largo, com maior altura de reforço e penetração e com acabamento superficial semelhante aos outros cordões - figura IV.8.

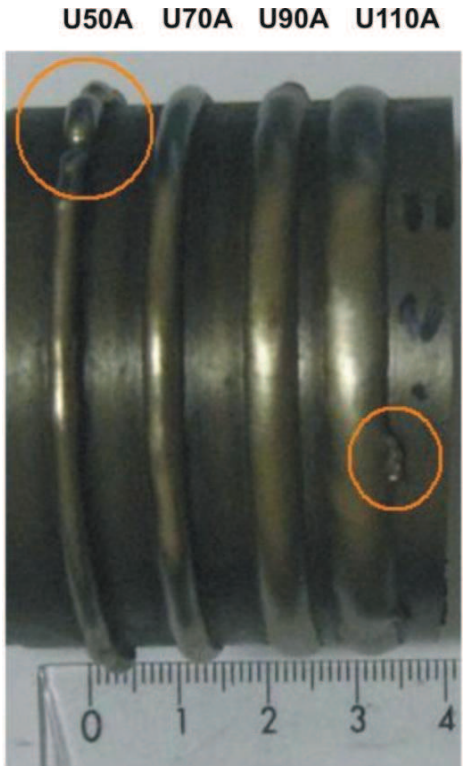
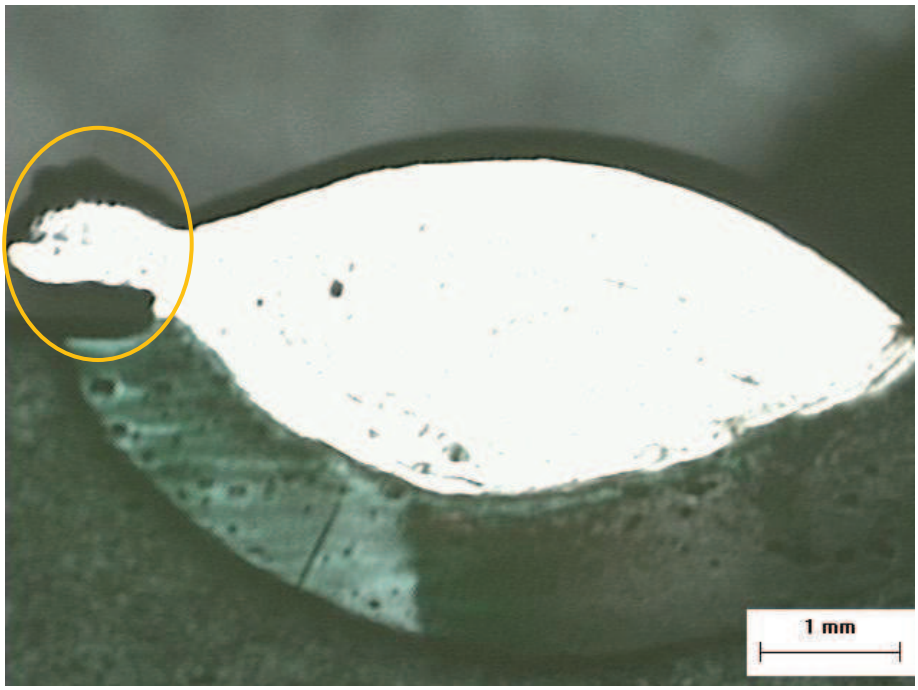
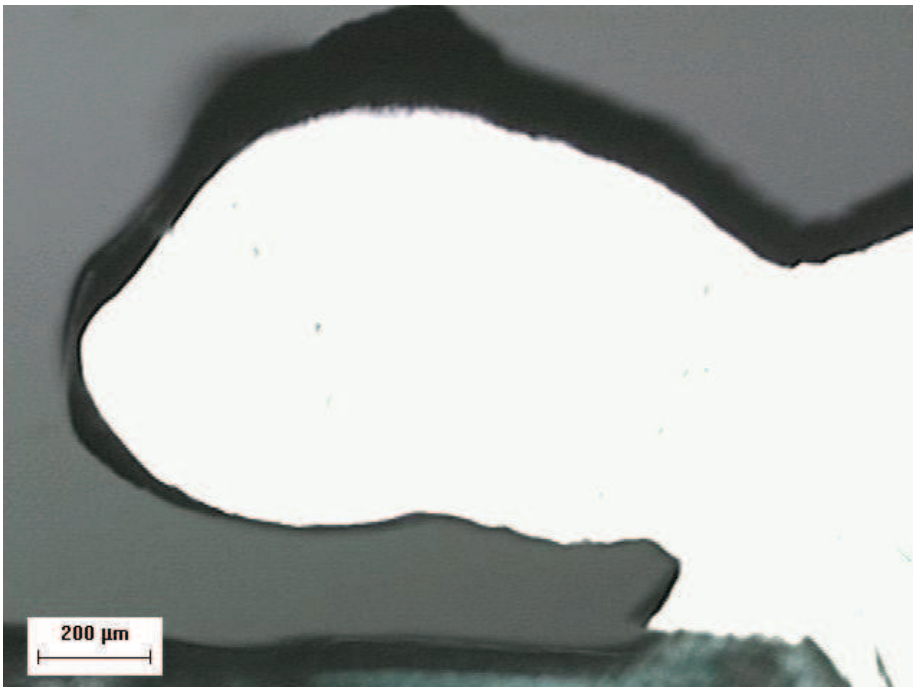


Figura IV.1 - Aspecto superficial dos depósitos.



(a)



(b)

Figura IV.2 - Partícula na lateral do cordão obtido com 110A e velocidade de soldagem de 12 cm/min. Aumento de 12,5x (a) e 50x (b). Ataque Nital 2%.

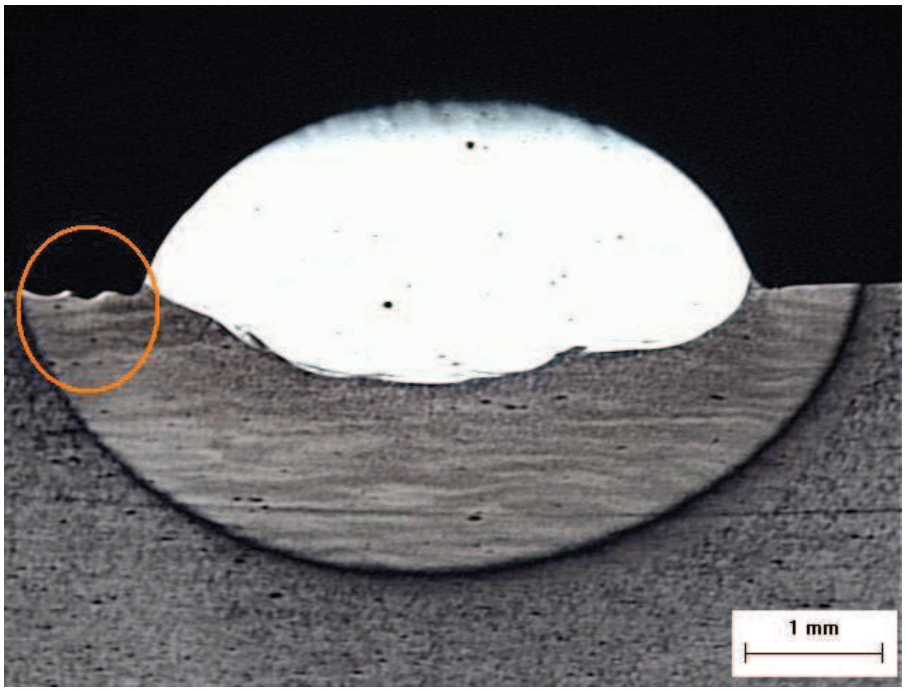


Figura IV.3 - Detalhe da irregularidade superficial no depósito U90A. Aumento de 12,5x. Ataque Nital 2%.

Comparando-se os perfis dos revestimentos com as correntes utilizadas, figuras IV.4 a IV.8, observa-se seu efeito sobre a molhabilidade dos cordões. Segundo KURZ e STEFANESCU, 1993, apud BOND[20], com o aumento da intensidade de corrente é esperado que haja uma elevação da temperatura da poça de fusão, diminuindo a tensão superficial o que favorece o aumento da molhabilidade do cordão no substrato. Esta molhabilidade pode ser correlacionada com a variação do ângulo de molhamento θ, sendo que, quanto mais este ângulo se aproxima de zero maior é a molhabilidade do depósito. Além dos ângulos de molhabilidade, estão indicados nestas figuras as dimensões do cordão depositado (largura e altura do reforço). Para o cordão obtido com corrente de 110A e velocidade de soldagem de 3,6cm/min foi necessário utilizar um aumento menor na micrografia tendo em vista suas dimensões maiores que as das demais amostras.

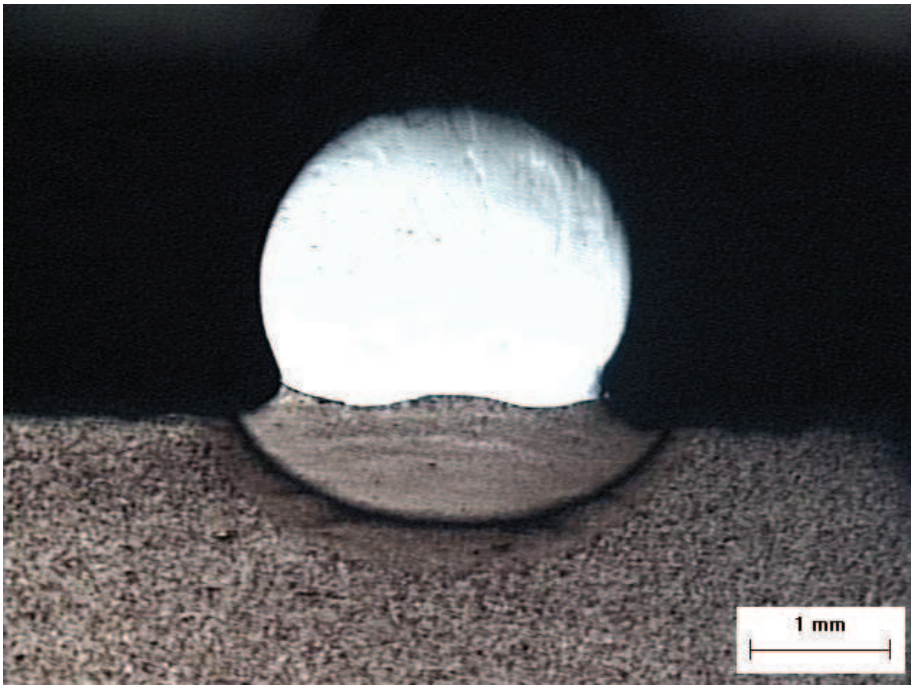


Figura IV.4 - Perfil do revestimento obtido com corrente de 50A. Aumento de 12,5x; ataque Nital 2%.

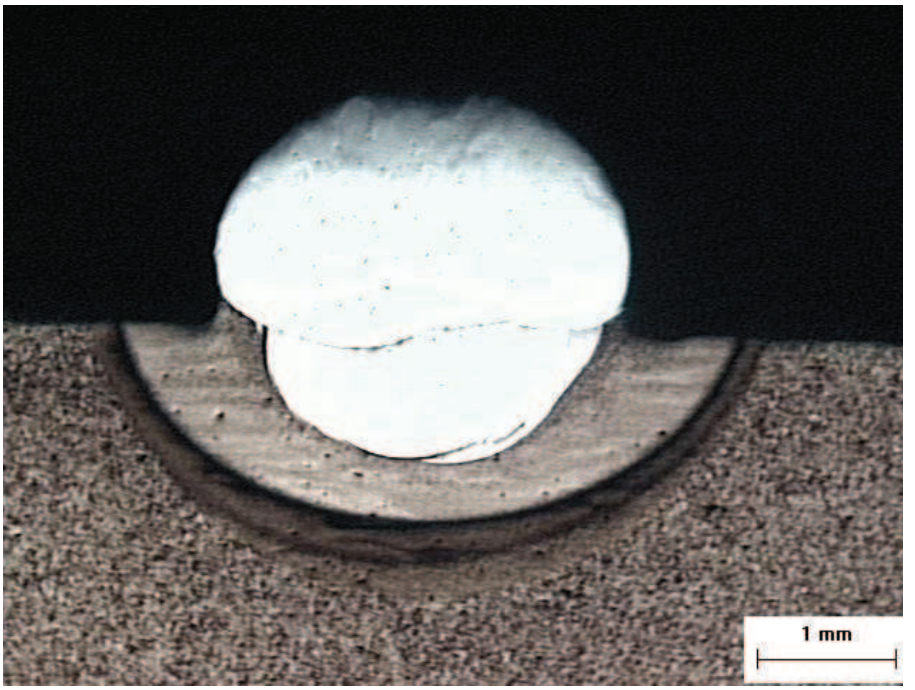
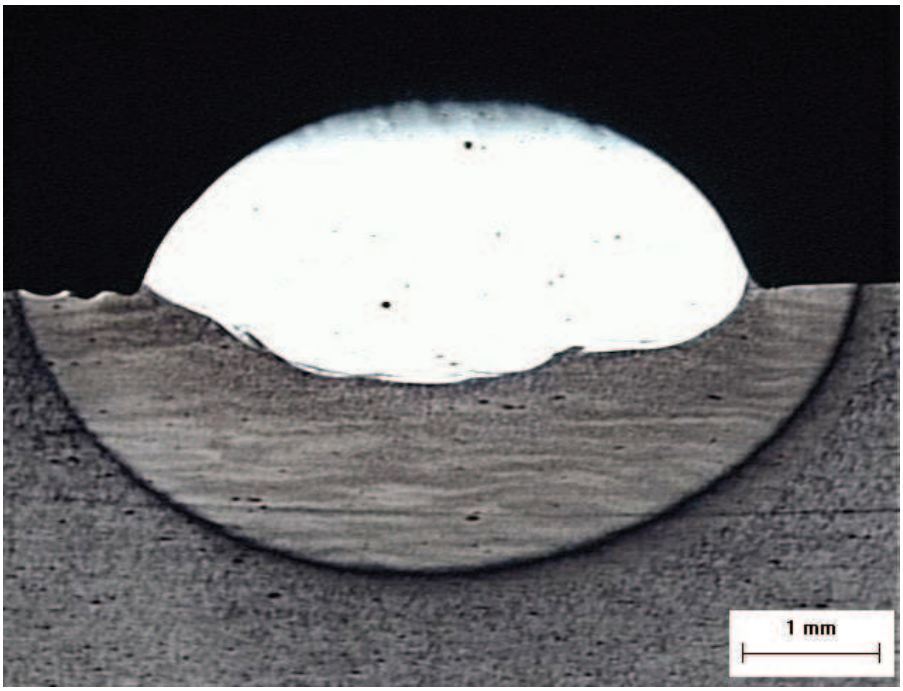
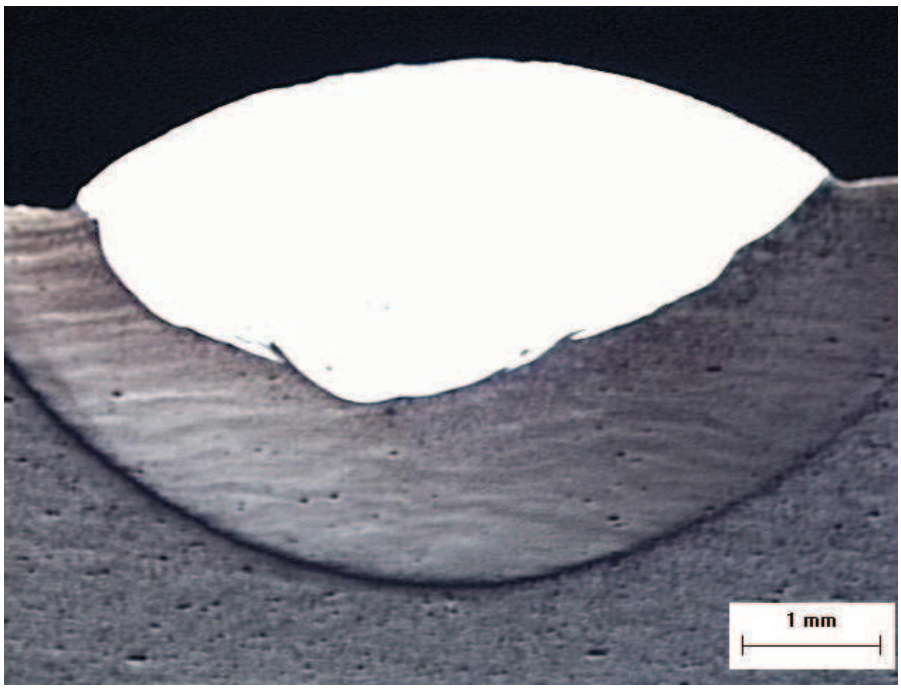


Figura IV.5 - Perfil do revestimento obtido com corrente de 70A. Aumento de 12,5x; ataque Nital 2%.



U90A
Largura: 4,42 mm
Reforço: 1,25 mm
Molhabilidade:
Θe: 54,27º
Θd: 58,63º

Figura IV.6 - Perfil do revestimento obtido com corrente de 90A. Aumento de 12,5x; ataque Nital 2%.



U110A
Largura: 5,48 mm
Reforço: 0,84 mm
Molhabilidade:
Θe: 35,73º
Θd: 31,12º

Figura IV.7 - Perfil do revestimento obtido com corrente de 110A. Aumento de 12,5x; ataque Nital 2%.

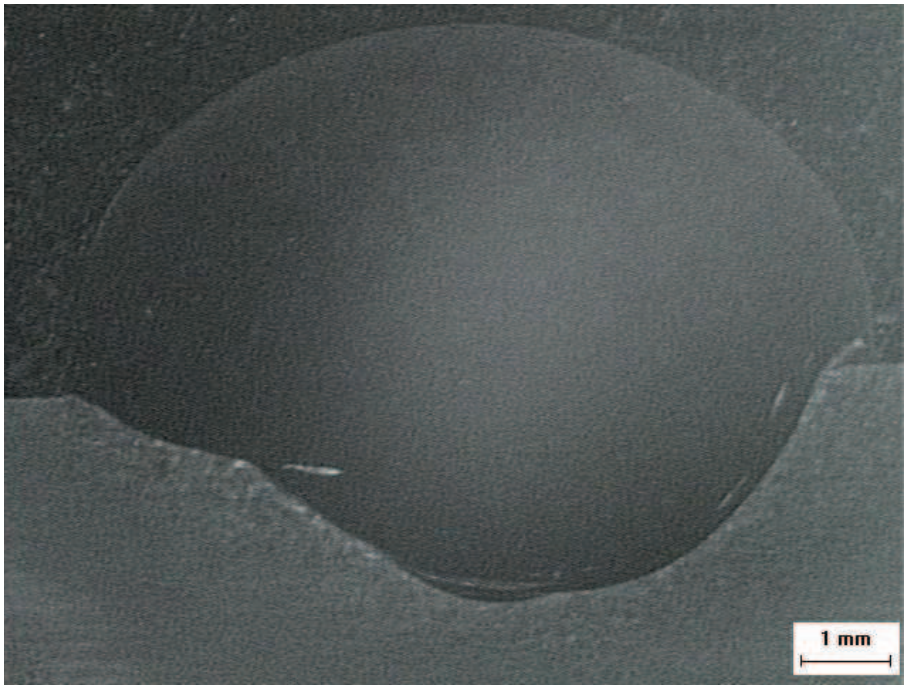


Figura IV.8 - Perfil do revestimento obtido com corrente de 110A e velocidade de soldagem de 3,6 cm/min. Lupa com Aumento de 0,63x; ataque Nital 2%.

Na tabela IV.1 estão reunidos os dados referentes às dimensões e ângulo de molhabilidade (Θ) das cinco amostras estudadas para melhor visualização dos resultados.

Tabela IV.1 - Dimensões e ângulo de molhabilidade das amostras analisadas.

		U50A	U70A	U90A	U110A	U110AV3
Largura (mm)		2,65	3,00	4,42	5,48	9,01
Reforço (mm)		2,08	1,76	1,25	0,84	3,75
Molhabilidade	**Θe**	103,69	96,54	54,27	35,73	74,60
	Θd	109,43	99,46	58,63	31,12	67,04

IV.2 Análise da zona fundida

IV.2.1 Diluição

Os resultados da diluição por penetração estão apresentados na tabela IV.2 e na figura IV.9. Para o revestimento obtido com baixa intensidade de corrente (50A) não houve

penetração suficiente, o que implica em baixa diluição e, portanto não há garantias de estabilidade para a união metalúrgica entre metal de solda e substrato se a junta fosse submetida a esforço, ainda que de pequena magnitude. O revestimento manteve-se aparentemente unido ao metal de base, porém, segundo análise metalográfica, observou-se a falta de fusão em diversas regiões ao longo da interface entre os dois materiais (figura IV.10).

Conforme esperado, verificou-se que à medida que a intensidade de corrente aumenta há um acréscimo no percentual de metal de base diluído na poça de fusão para os depósitos realizados com a mesma velocidade de soldagem. O elevado percentual de diluição encontrado pode ser explicado pelo fato dos materiais envolvidos no processo serem dissimilares, e talvez uma maneira de baixar este nível, visto que diluição elevada não é favorável ao desempenho do revestimento, seja diminuir a velocidade de soldagem; conforme se pode ver na figura IV.9, para uma mesma intensidade de corrente (110A), o decréscimo na velocidade de avanço do arco elétrico diminui quase à metade o percentual de diluição. Isso ocorre porque como o processo usa eletrodo positivo, a maior concentração de calor está no eletrodo disponibilizando mais energia para fundir o metal de adição. A diluição é menor mesmo com o aporte de calor maior. Segundo KEJELIN[46], baixas velocidades de soldagem tendem realmente a diminuir a diluição global.

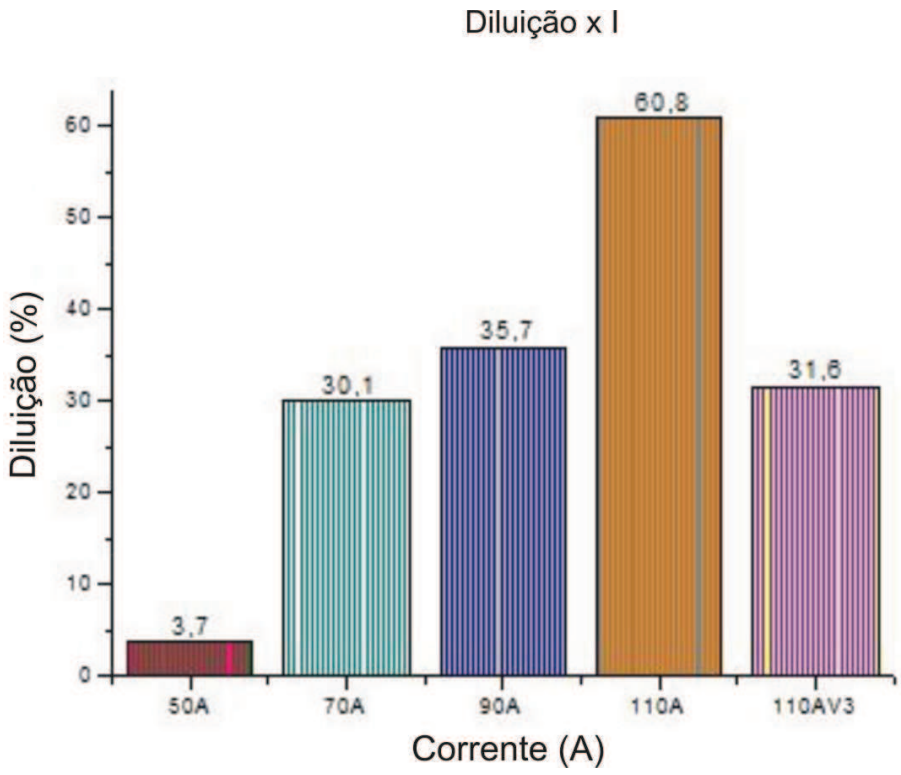
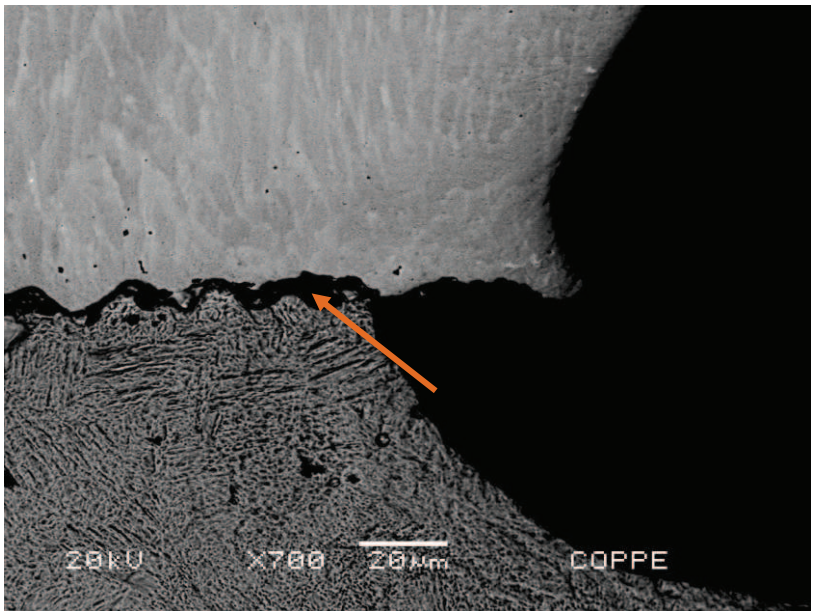


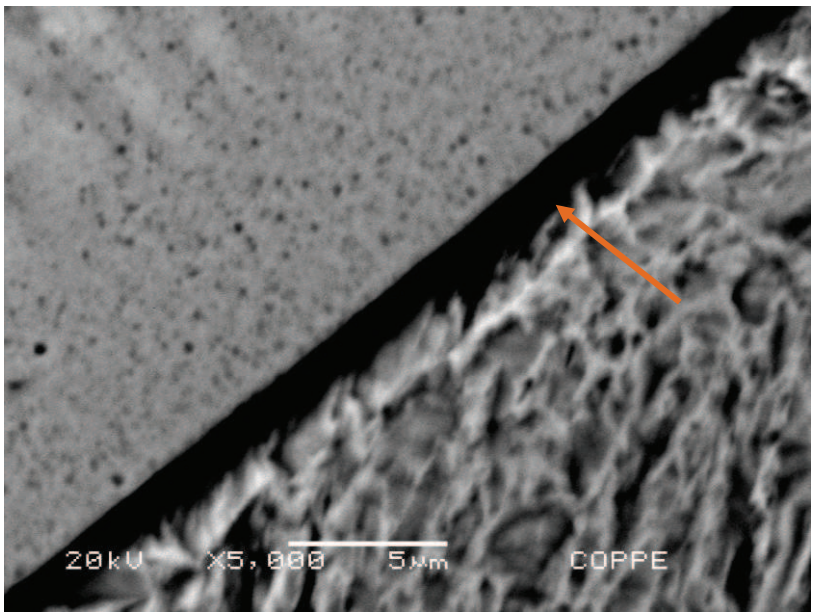
Figura IV.9 - Efeito da corrente (e velocidade de soldagem em 110AV3) sobre o nível de diluição.

Tabela IV.2 - Diluição ocorrida nas amostras em estudo.

	U50A	U70A	U90A	U110A	U110AV3
Diluição(%)	3,7	30,1	35,7	60,8	31,6



(a)



(b)

Figura IV.10 - Falta de fusão em revestimento processado com baixas correntes (50A). (a) Aumento de 700x, (b) aumento de 5000x. Ataque água régia para ambas as micrografias.

Para KEJELIN et al[46] valores de diluição como estes estão acima do comumente obtido nos processos de soldagem a arco convencionais. Entretanto, exames metalográficos e de microdureza indicaram a presença de uma zona parcialmente diluída (ZPD) situada na linha de fusão, onde durezas superiores a 500 HV foram encontradas, o que indica estarem compostas de microestrutura martensítica que pode prejudicar o comportamento estrutural da peça revestida, por se tratar de um microconstituinte frágil. Estas regiões, com largura de dezenas de micrômetros, possuem composições químicas intermediárias entre a do metal de solda e a do metal de base, as quais não podem ser previstas através de cálculos usuais de diluição.[46]

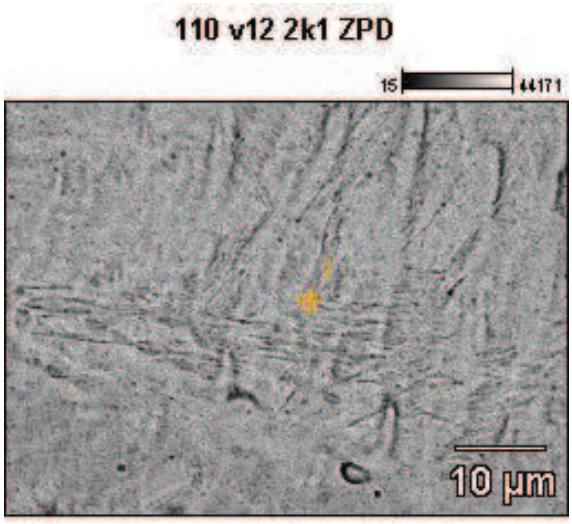
Devido à presença destas regiões pode-se dizer da diluição medida pelo método das áreas como sendo uma “diluição global”, que desconsidera a existência das ZPD’s; a diluição associada à ZPD será referenciada como “diluição local”, e sempre assumirá valores altos, visto que 80% da constituição destas zonas referem-se ao metal de base.[46] Sua magnitude pode ser calculada pela equação IV.1.

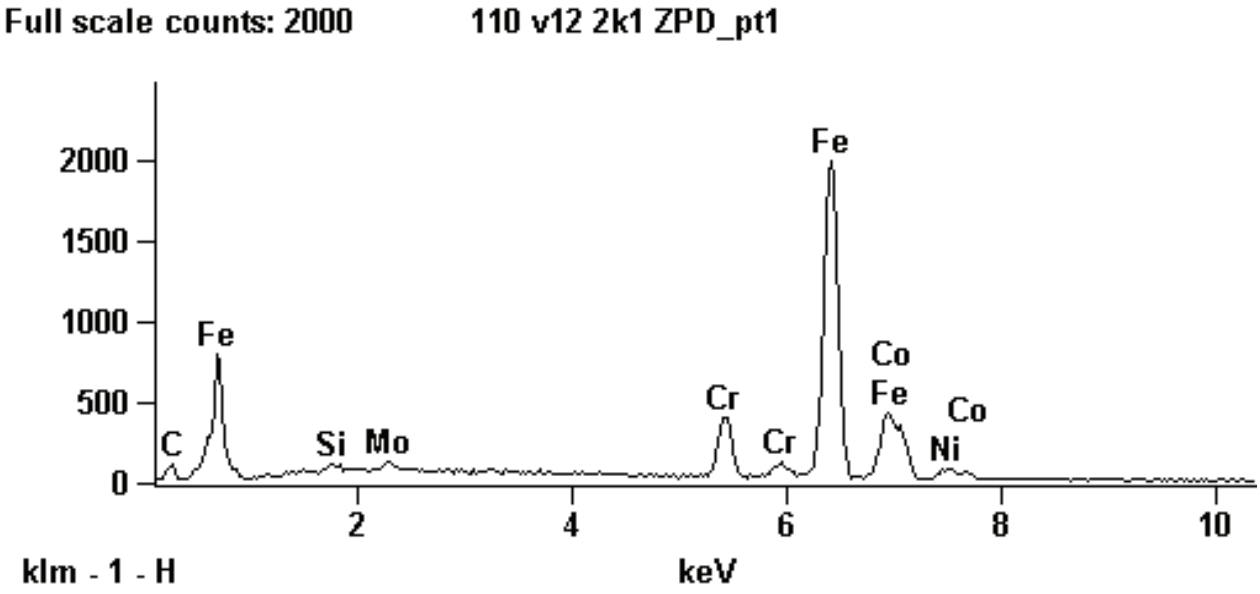
$$\%X_{MS} = X_{MB}\, D_L + X_{MA}\,(1-D_L) \qquad \text{Eq. IV.1}$$

Onde: “X”é o elemento, “D_L“ diluição local, “MS” metal de solda, ”MA” metal de adição, e MB metal de base.[46]

Através da composição química obtida por EDS foi possível o cálculo da diluição local para as amostras U110A, U90A e U110AV3. Com base no elemento cromo verificaram-se valores de diluição superiores a 74% para a amostra U110A, 96% para a amostra U110AV3 e 86% para a amostra U90A. As figuras IV.11, IV.12 e IV.13 mostram os espectros e tabelas de composição química obtidos por EDS para cada uma dessas três amostras.

Devido a espessura muito fina da ZPD das amostras U70A e U50A não foi possível o levantamento do espectro, porém a similaridade na composição química das amostras indica que a diluição local destes corpos de prova seria tão alta quanto foi constatada para os demais.

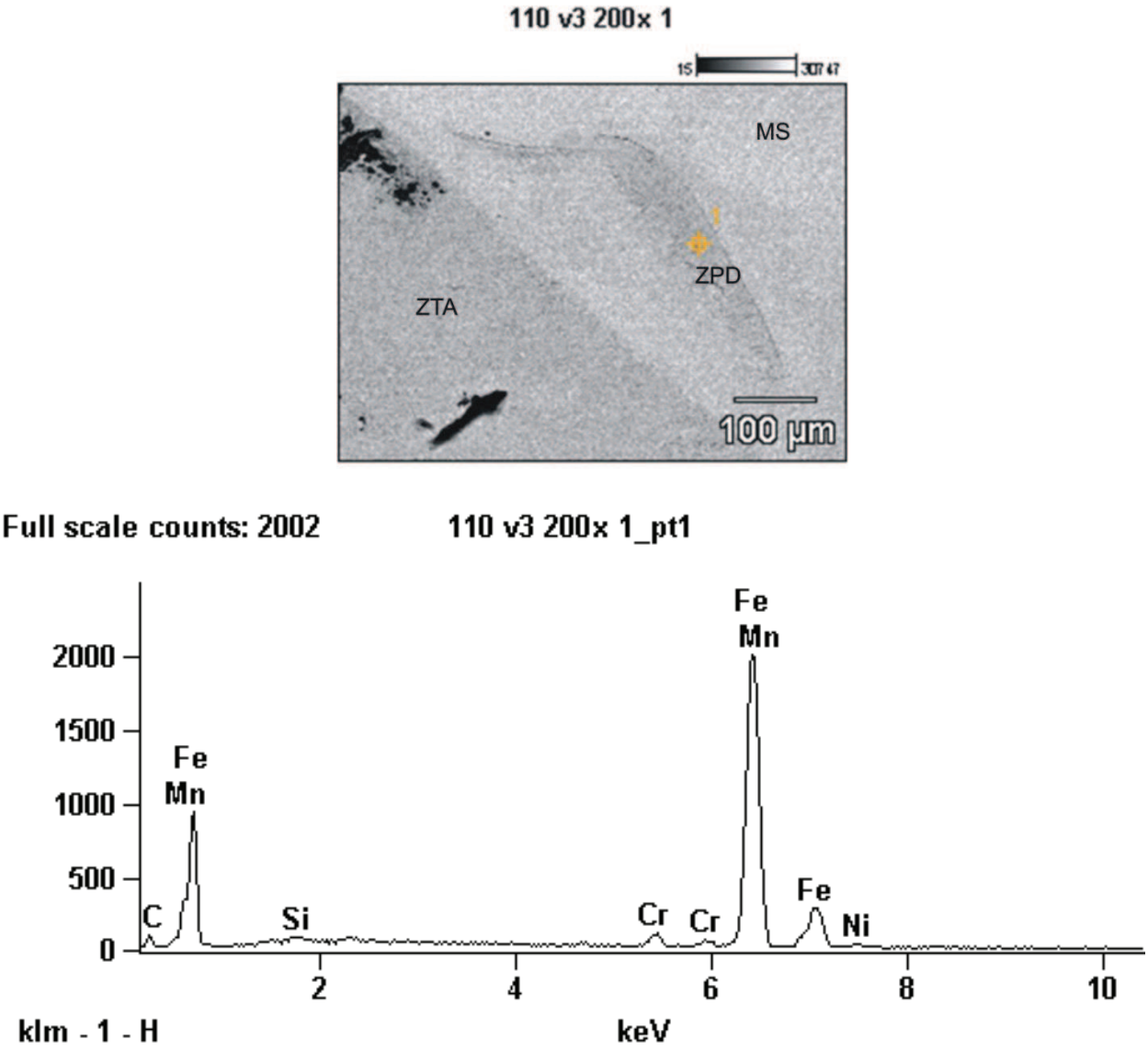




% peso	C	Si	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
ZPD U110V12 2000x pt1	15.09	0.44	7.22	60.05	12.89	3.10	1.23

% atômica	C	Si	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
ZPD U110V12 2000x pt1	45.35	0.56	5.01	38.82	7.89	1.91	0.46

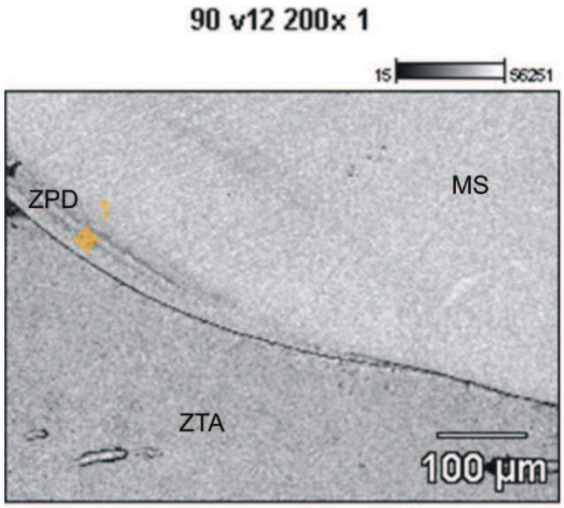
Figura IV.11 - Espectro e tabelas obtidas por EDS da ZPD da amostra U110A.

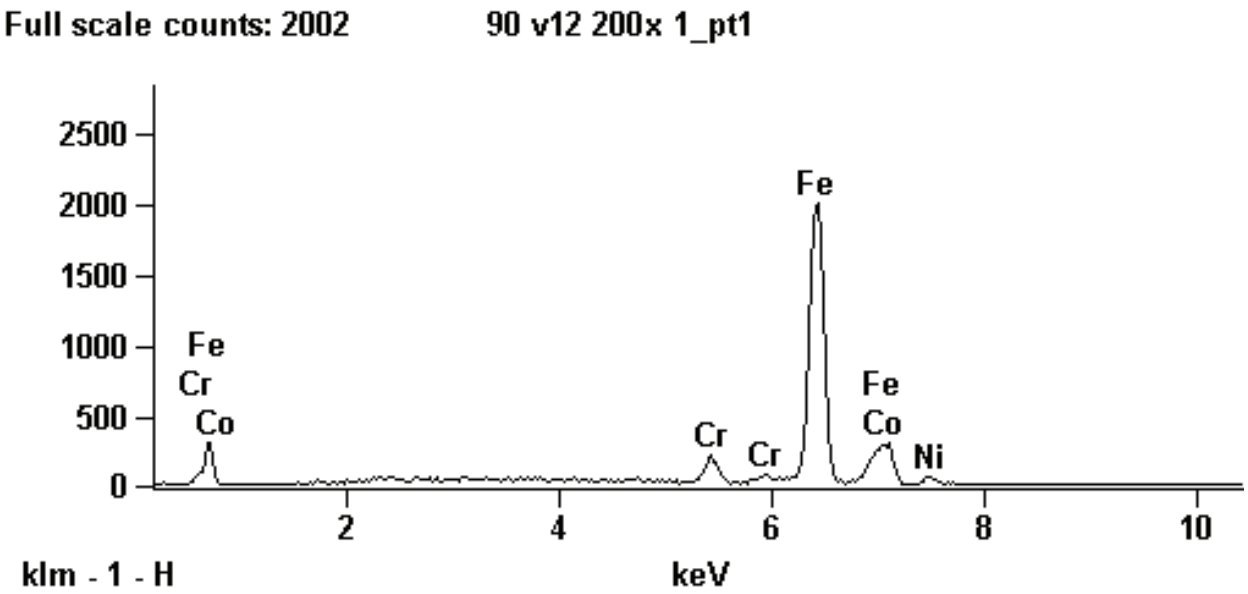


% peso	C	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
ZPD U110AV3 200x pt1	14.37	0.46	1.85	1.07	80.55	1.70

% atômica	C	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
ZPD U110AV3 200x pt1	43.69	0.60	1.30	0.71	52.65	1.06

Figura IV.12 - Espectro e tabelas obtidas por EDS da ZPD da amostra U110AV3.





% peso	Cr	Fe	Co	Ni
ZPD U90A 200x pt1	4.43	85.98	6.59	3.00

% atômica	Cr	Fe	Co	Ni
ZPD U90A 200x pt1	4.77	86.12	6.25	2.86

Figura IV.13 - Espectro e tabelas obtidas por EDS da ZPD da amostra U90A.

A figura IV.14 refere-se a uma análise de linha realizada com EDS para verificação do comportamento dos elementos químicos presentes na região revestimento-ZPD-ZTA da

amostra U110A. Nela pode-se notar claramente a interface revestimento-ZPD através do aumento no teor do elemento ferro, o qual se estabiliza ao atingir a ZTA. Vale notar que os teores de Co e de Cr são significativamente reduzido ao longo do gráfico, quando se percorre áreas que não pertencem ao revestimento; estes elementos são responsáveis pela alta capacidade de resistir à corrosão da superliga Ultimet.

Espectros semelhantes foram obtidos para as demais amostras, e estão ilustrados nas figuras IV. 15 e IV.16.

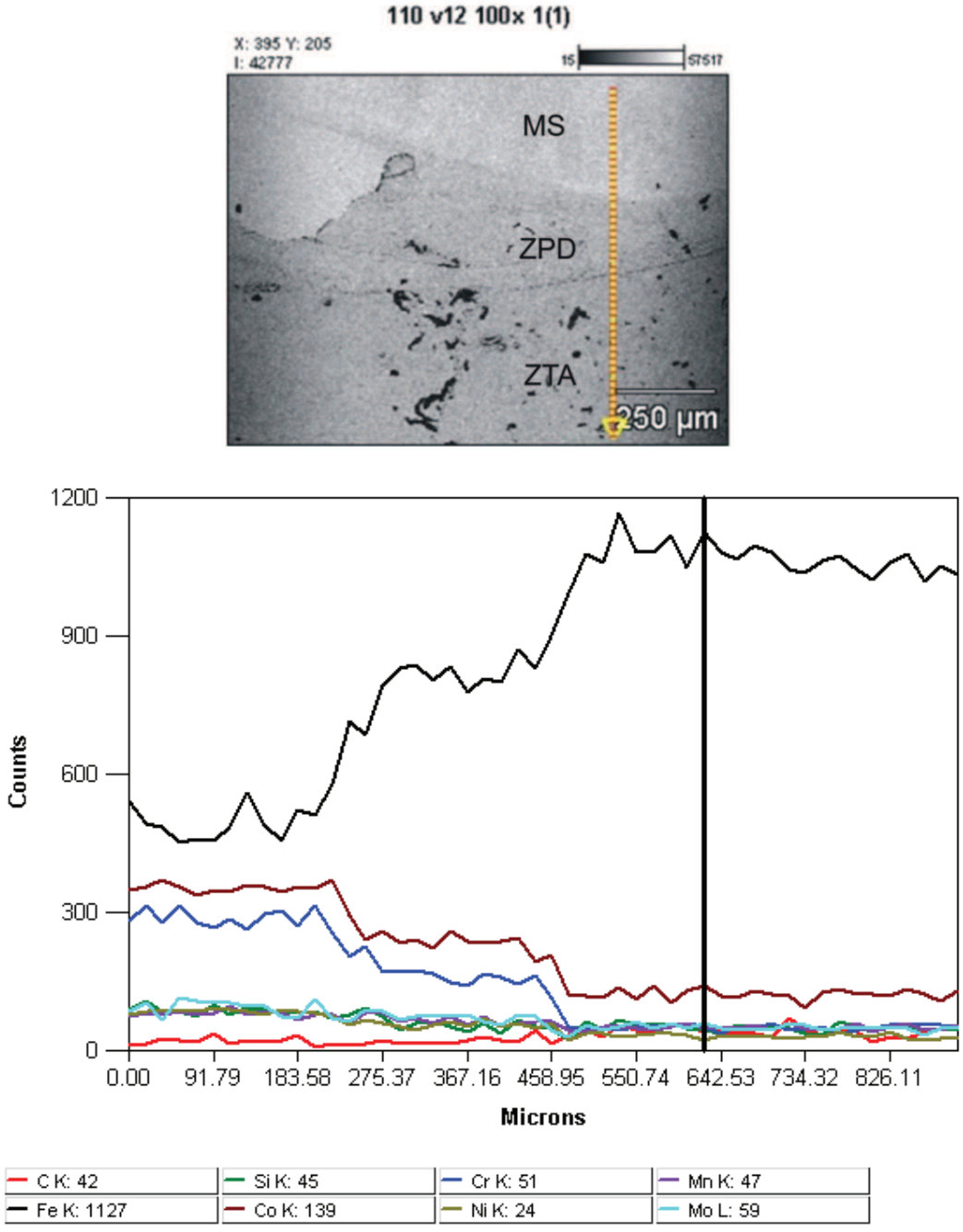


Figura IV.14 - Espectro EDS de linha para a amostra U110A na região MS-ZPD-ZTA.

A região de ZPD analisada nas amostras U110AV3 e U90A são posicionadas um pouco afastadas da linha de fusão, e por isso o gráfico apresenta um pico no nível de Fe quando entra na região de ZPD, baixa ao retornar ao MS e se eleva novamente ao entrar na ZTA. As três regiões são bem demarcadas também pela curva que apresenta o teor de Cr nos metais, que baixa ao atingir a ZPD, sobe ao retornar ao MS e diminui, tornando-se constante, quando atinge a Zona Termicamente Afetada.

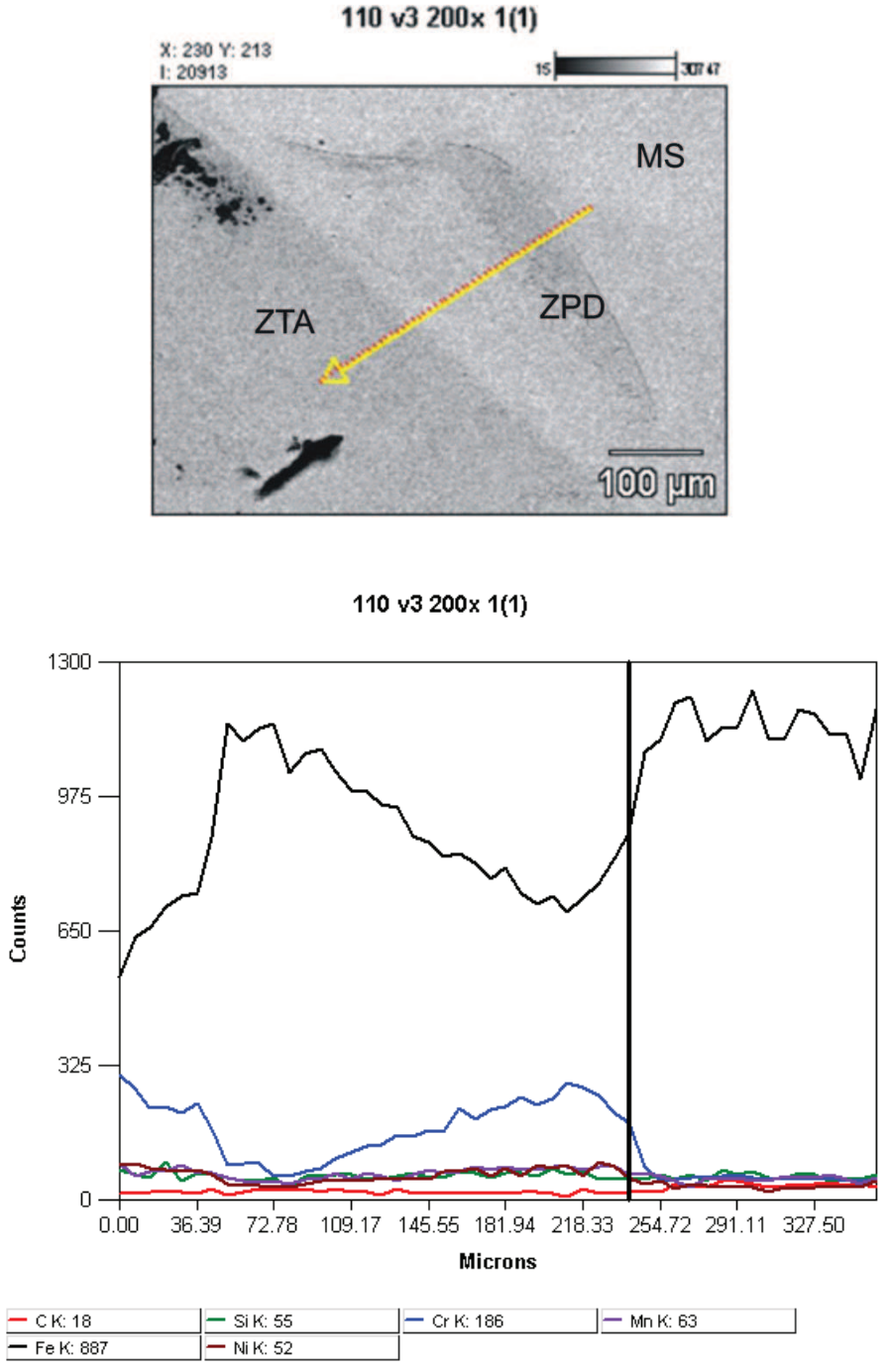


Figura IV.15 - Espectro EDS de linha para a amostra U110AV3 na região MS-ZPD-ZTA.

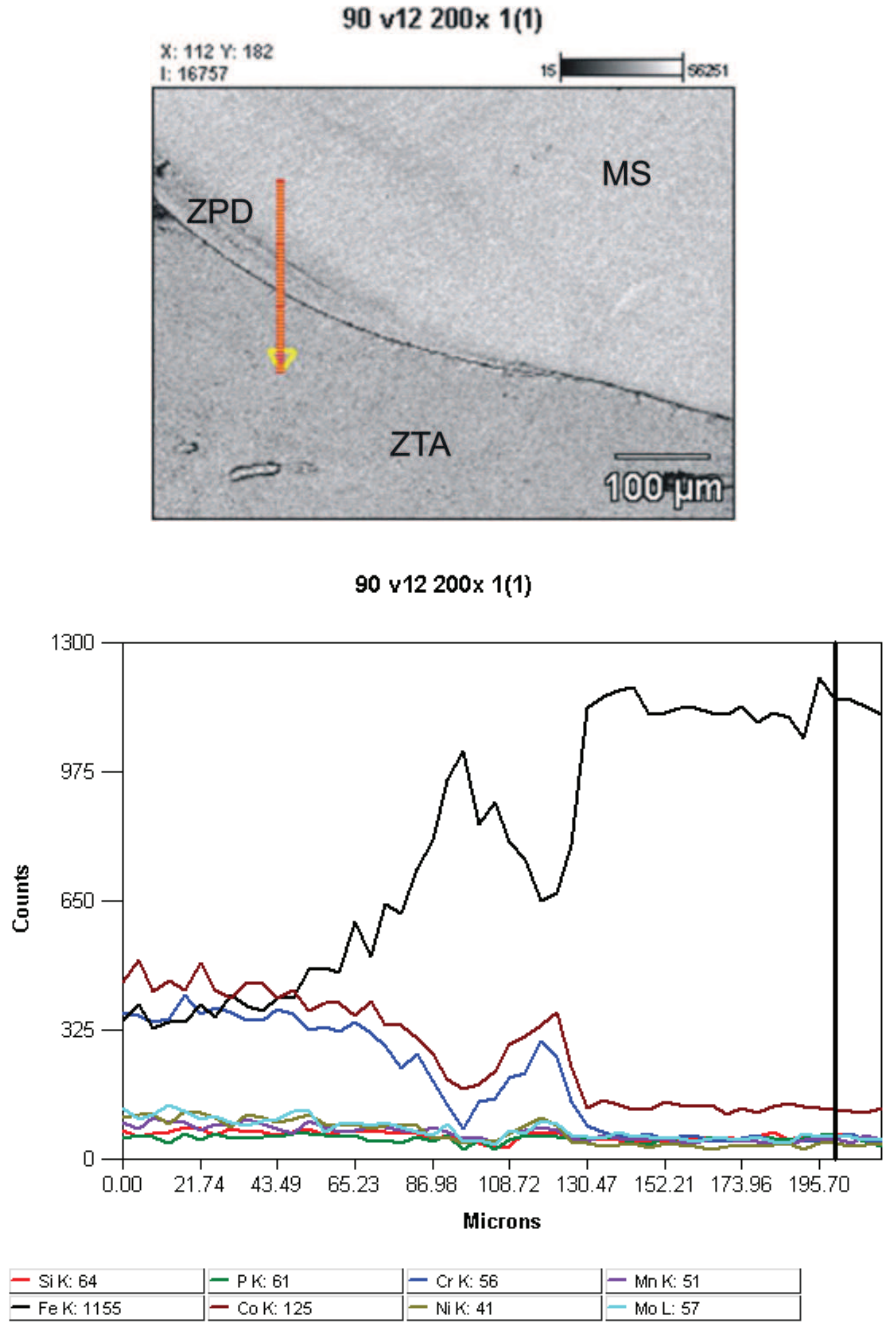


Figura IV.16 - Espectro EDS de linha para a amostra U90A na região MS-ZPD-ZTA.

Em consonância com a literatura, as ZPD's encontradas nos depósitos formaram-se próximo a linha de fusão (figuras IV.17 a IV.21), e percebe-se que o incremento na intensidade de corrente provoca o aumento desta região; a zona de alta dureza encontrada no depósito obtido com corrente de 110A tem maior extensão que nos demais depósitos. Para correntes menores, a ZPD encontrou-se um pouco mais afastada da linha de fusão, formando ilhas, conforme a descrição das possíveis morfologias de ZPD citada anteriormente. Foi verificado que para intensidades de corrente iguais um decréscimo na velocidade de soldagem pode

diminuir a extensão da ZPD no cordão de solda, conforme se pode notar nas figuras IV.20 e IV.21.

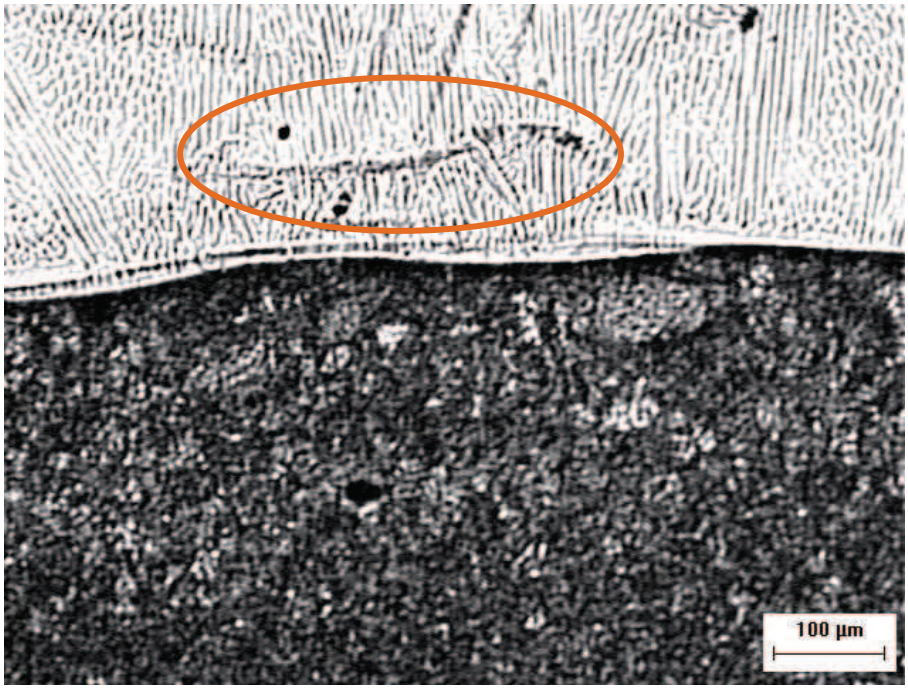


Figura IV.17 - ZPD formadas na amostra U50A. Aumento de 100x e ataque com água régia.

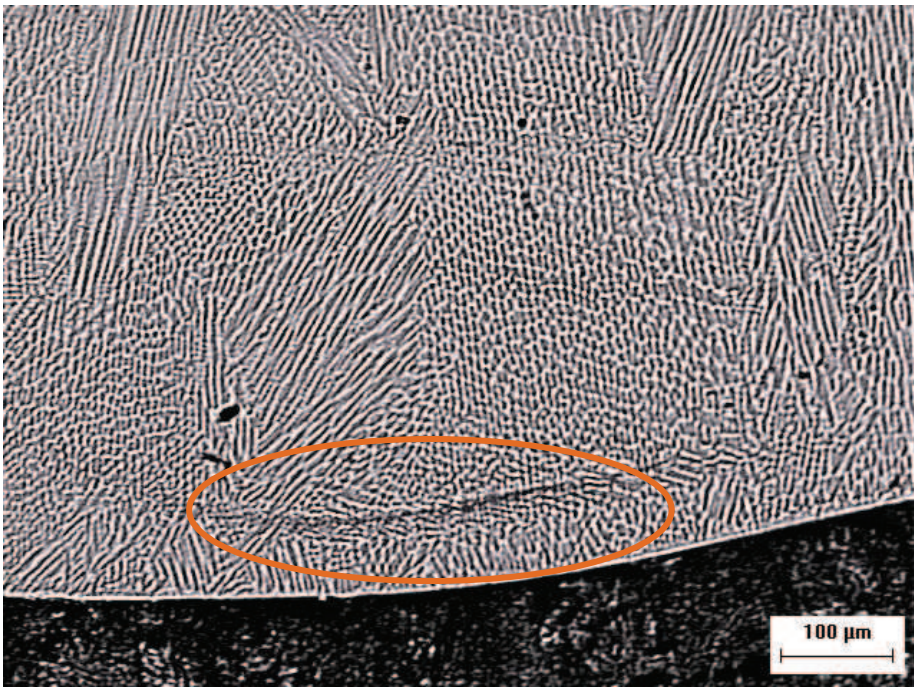


Figura IV.18 - ZPD formadas na amostra U70A. Aumento de 100x e ataque com água régia.

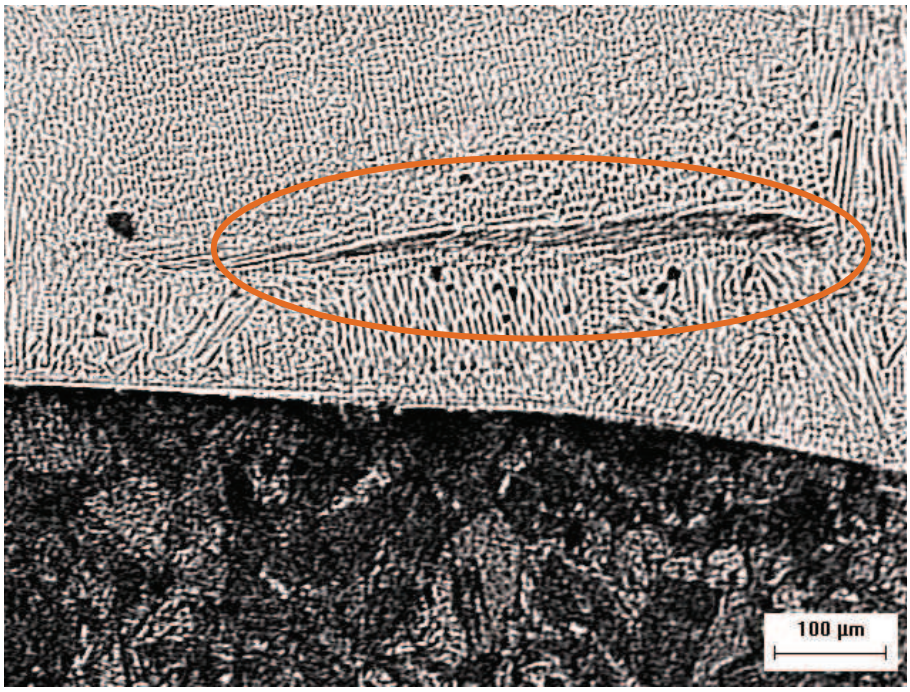


Figura IV.19 - ZPD formadas na amostra U90A. Aumento de 100x e ataque com água régia.

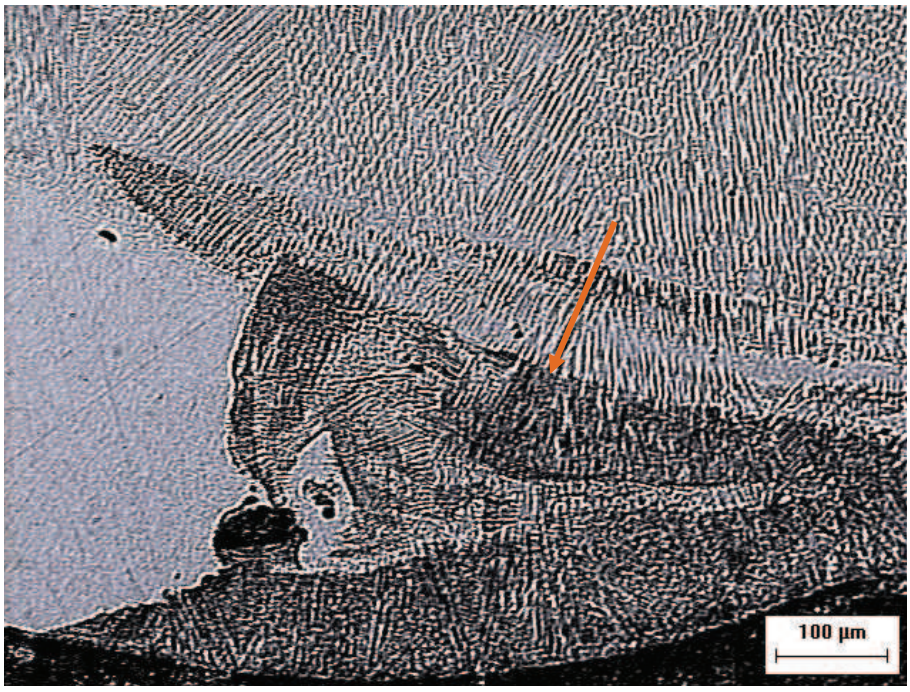


Figura IV.20 - ZPD formadas na amostra U110A. Aumento de 100x e ataque com água régia.

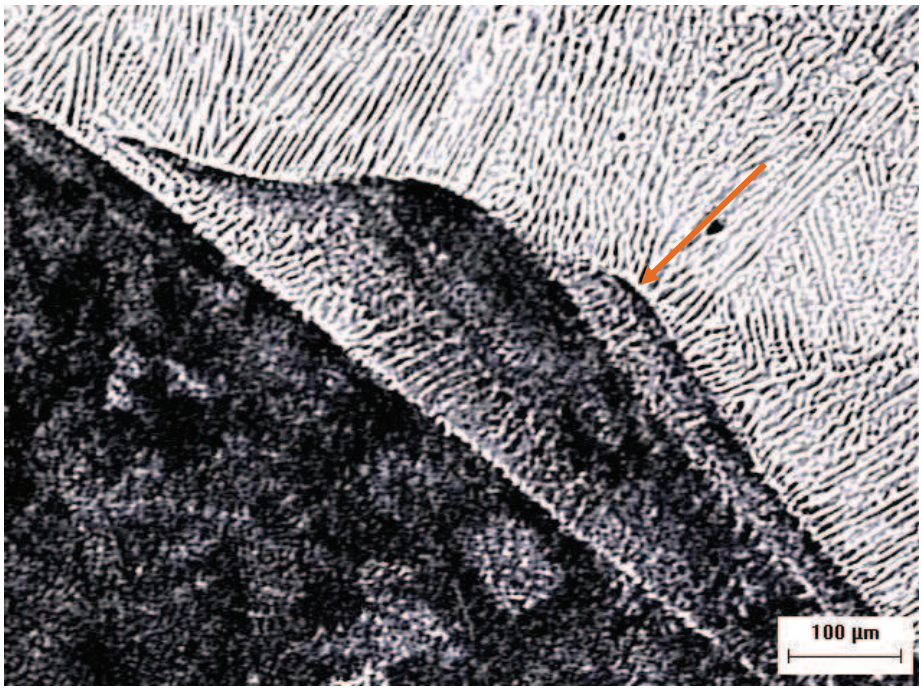


Figura IV.21 - ZPD formadas na amostra U110AV3. Aumento de 100x e ataque com água régia.

IV.2.2 Microdureza

A dureza de um revestimento é resultado de sua microestrutura e de sua composição química, sendo ambas dependentes dos parâmetros utilizados na soldagem uma vez que estes afetam a taxa de solidificação e o nível de diluição na poça de fusão. Sendo este ensaio uma importante ferramenta para a caracterização de revestimentos[50], a análise dos perfis de microdureza das seções transversais das amostras é apresentada nas tabelas IV.3 a IV.7 e nas figuras IV.23 a IV.28.

Devido a variação da geometria da seção transversal dos depósitos, o número de identações dentro do metal de solda varia de três a quatro para os cordões obtidos com a mesma velocidade de soldagem e oito impressões foram conseguidas para o cordão obtido com velocidade inferior a dos demais. A figura IV.22 mostra um dos corpos de prova estudados e as identações realizadas no ensaio de microdureza Vickers.

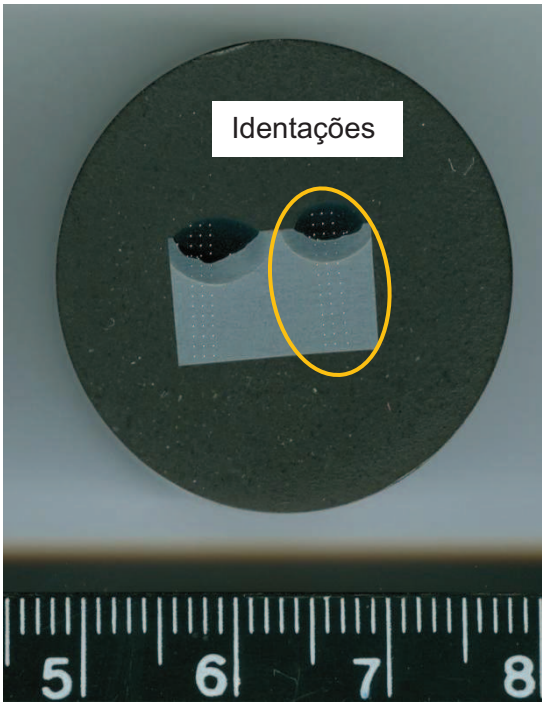


Figura IV.22 - Corpo de prova com as impressões referentes ao ensaio de microdureza Vickers (HV500gf).

Observa-se a semelhança no perfil de dureza obtido para os revestimentos processados com diferentes aportes térmicos. Os valores de dureza permanecem praticamente constantes na região do revestimento, sem grandes variações na faixa de sobreposição entre o primeiro e o segundo passe; porém pode-se perceber que quanto mais próximo da superfície maior o valor da microdureza medido. Isso ocorre devido ao refinamento dos grãos, que, segundo ALMEIDA e D'OLIVEIRA[51], para taxas de resfriamento maiores é esperado um maior refino de microestrutura, o que acontece nas proximidades da superfície do cordão. Verifica-se um aumento significativo nos valores medidos caracterizando medições feitas nas regiões da ZPD e ZTA; os valores estabilizam-se novamente atingindo proporções mais baixas no substrato.

Tabela IV.3 - Valores de microdureza Vickers da amostra U50A.

U50A														
	Metal de Solda				ZTA	Metal de Base								
Dureza HV(500gf)	301,3	306,6	293,2	303,8	611,8	401,9	321,8	315,2	323,1	329,0	320,5	326,4	320,4	326,0
Desvio Padrão	±3,8	±7,3	±2,5	±8,8	±7,0	±39,7	±2,5	±5,2	±2,9	±3,5	±5,7	±7,6	±2,1	±3,5

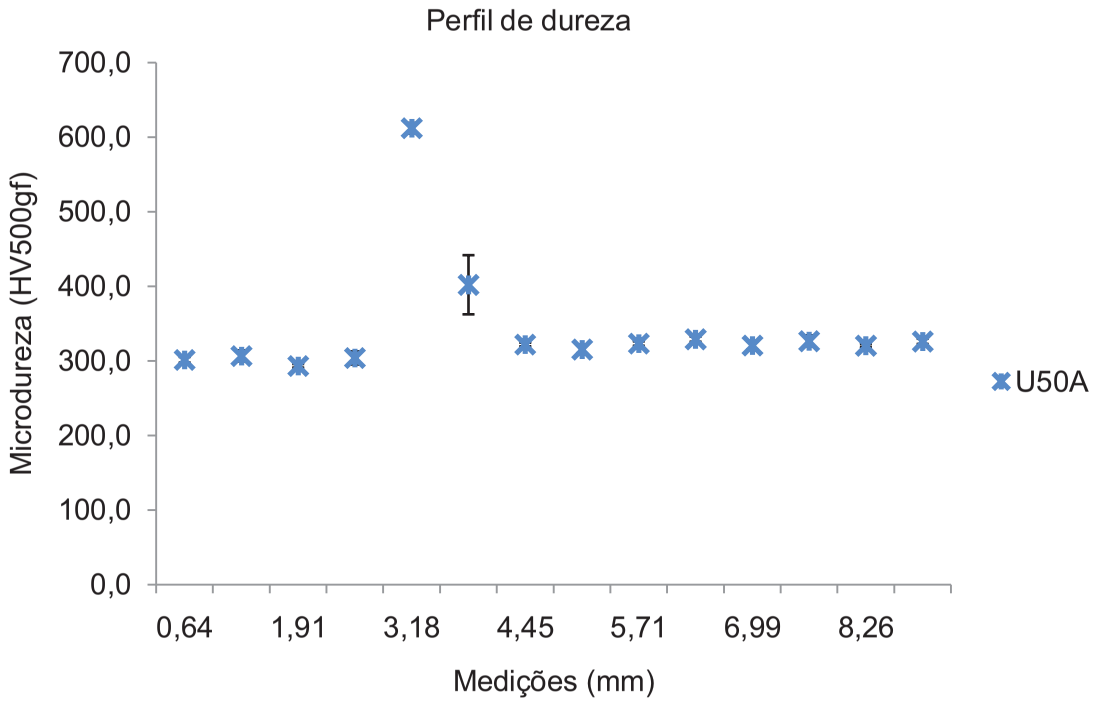


Figura IV.23- Perfil de dureza da amostra U50A.

Tabela IV.4 - Valores de microdureza Vickers da amostra U70A.

U70A														
	Metal de Solda					ZTA		Metal de Base						
Dureza HV(500gf)	302,8	285,8	289,6	250,5	514,9	665,3	378,6	305,3	318,7	317,9	335,8	328,5	323,1	328,1
Desvio Padrão	20,5	9,5	4,2	6,4	6,2	23,2	11,7	5,9	8,8	4,9	4,6	3,9	3,4	3,6

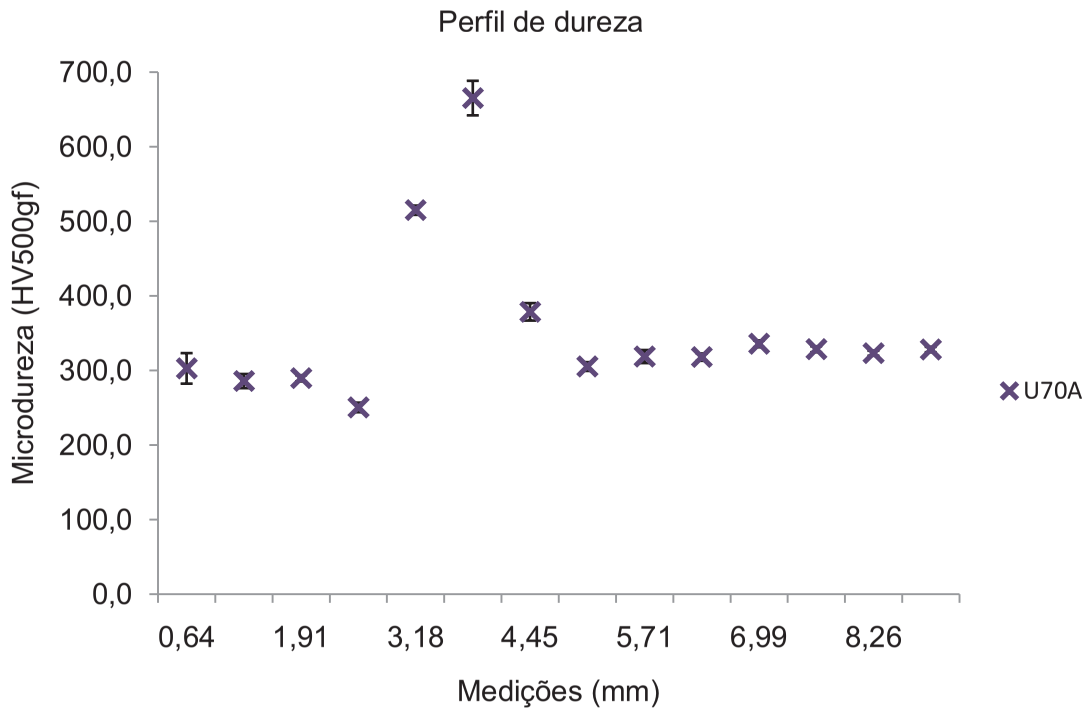


Figura IV.24 - Perfil de dureza da amostra U70A.

Tabela IV.5 - Valores de microdureza Vickers da amostra U90A.

U90A														
	Metal de Solda			**ZTA**		**Metal de Base**								
Dureza HV(500gf)	233,2	242,8	240,1	641,7	689,2	342,2	318,1	320,8	322,8	319,2	325,3	332,1	331,3	327,0
Desvio Padrão	1,0	8,4	7,9	16,5	28,9	12,5	4,3	6,1	8,9	7,4	4,2	3,2	10,2	4,3

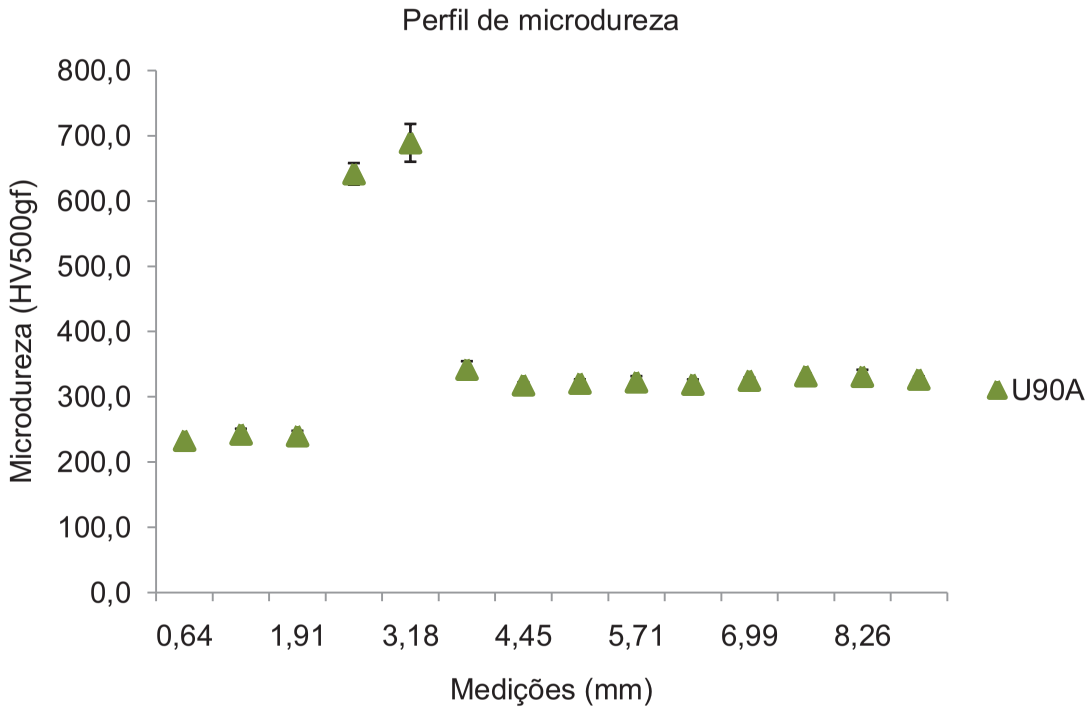


Figura IV.25 - Perfil de dureza da amostra U90A.

Tabela IV.6 - Valores de microdureza Vickers da amostra U110A.

U110A														
	Metal de Solda				ZTA		Metal de Base							
Dureza HV(500gf)	236,8	231,8	222,9	402,4	659,5	682,8	327,3	318,1	328,3	319,0	326,1	333,9	343,0	330,6
Desvio Padrão	23,9	14,9	2,5	119,8	7,9	12,9	9,4	5,8	11,9	4,9	5,5	1,4	8,9	3,7

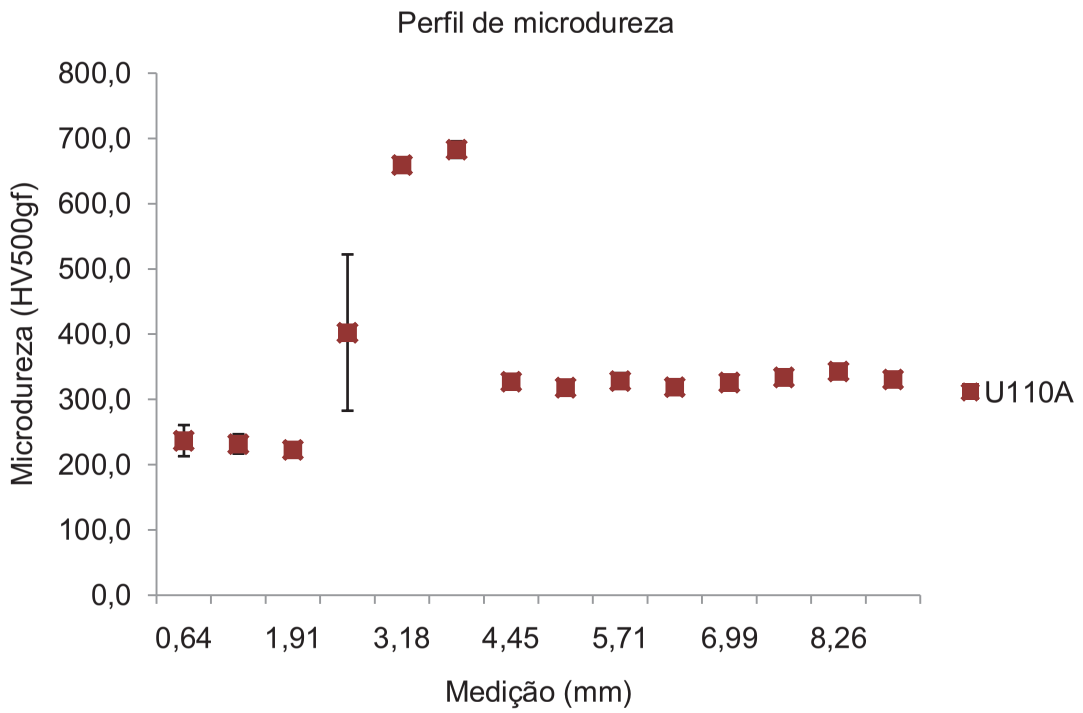


Figura IV.26 - Perfil de dureza da amostra U110.

Tabela IV.7 - Valores de microdureza Vickers da amostra U110AV3.

U110AV3																			
	Metal de Solda							ZTA					Metal de Base						
Dureza HV(500gf)	230,8	235,3	224,4	232,9	232,8	246,3	259,7	307,8	505,7	565,4	537,3	463,7	316,2	322,8	317,7	322,0	326,7	316,8	323,4	314,3
Desvio Padrão	6,9	19,1	14,2	11,6	14,0	8,0	23,3	176,0	41,5	14,0	11,6	13,1	8,6	5,3	4,5	8,0	5,2	18,3	6,4	7,2

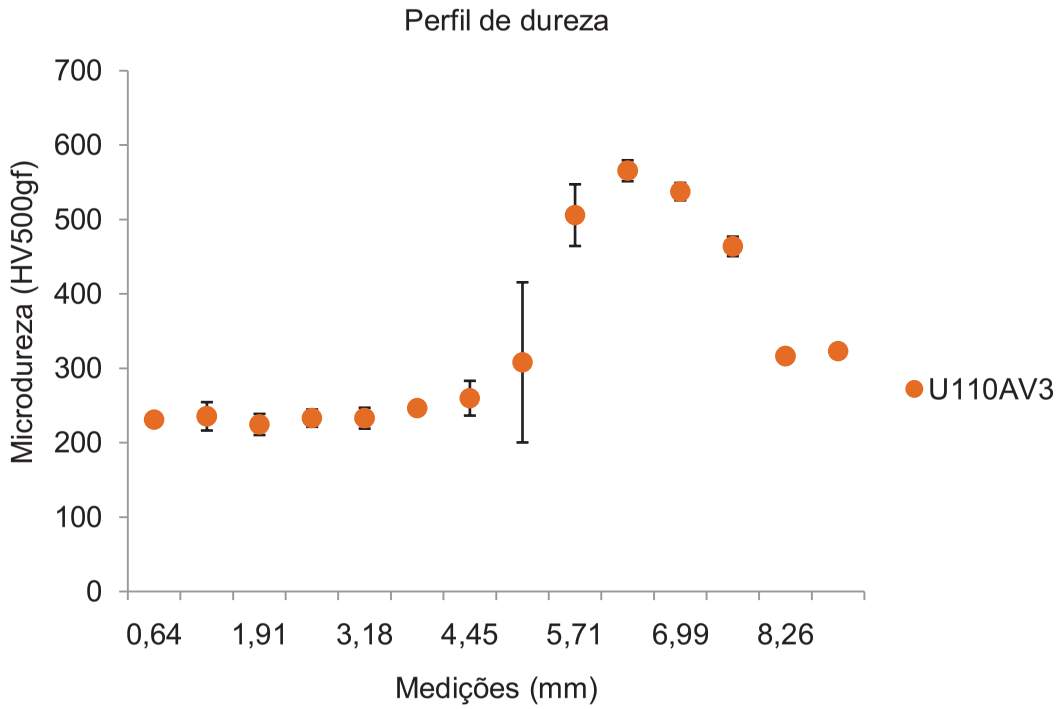


Figura IV.27 - Perfil de dureza da amostra U110AV3.

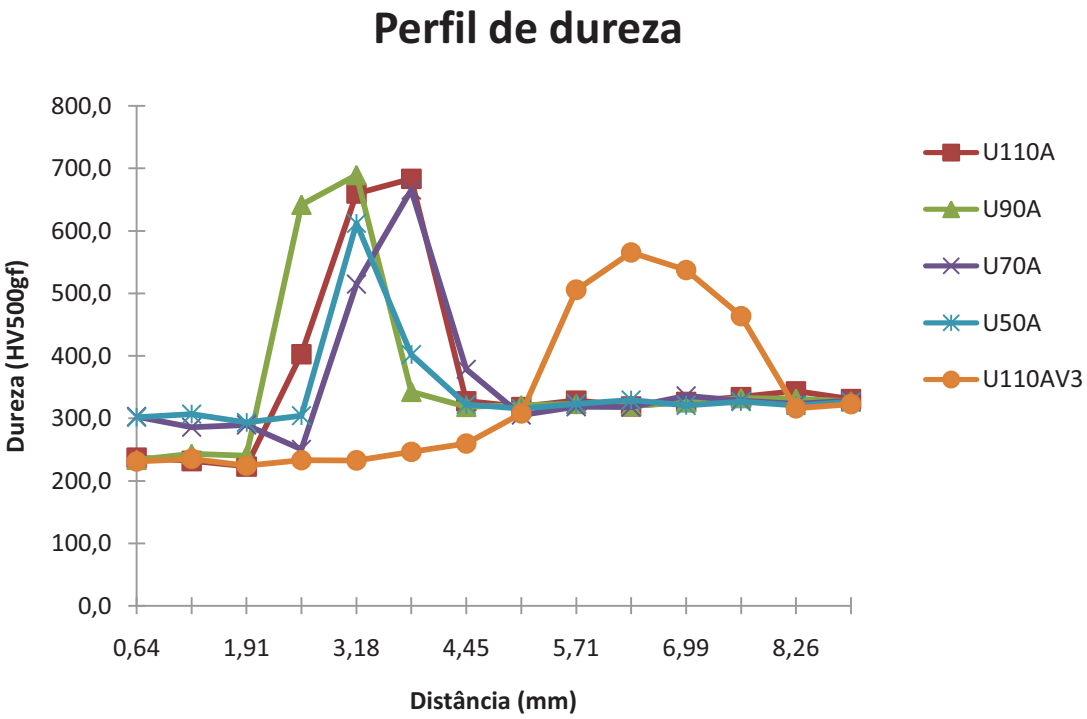


Figura IV.28 - Curvas sobrepostas do perfil de dureza das amostras estudadas.

Para melhor visualização dos resultados calculou-se a média das medidas de microdureza na zona fundida, que estão apresentados na figura IV.29.

Pode-se afirmar ainda que a diluição medida não apresentou influência direta na microdureza dos revestimentos, visto a similaridade das curvas e a pequena variação que ocorre entre elas, inclusive para o cordão obtido com corrente de 110A e velocidade de soldagem de 3,6 cm/min que, ainda que possua maior número de medições dentro do metal de solda, os valores de dureza mostraram-se uniformes e proporcionais aos dos demais cordões, onde a velocidade de soldagem foi maior. Nota-se que valores menores de corrente produziram cordões com maior dureza, resultado da elevada taxa de resfriamento. A figura IV.30 correlaciona a diluição e a microdureza Vickers.

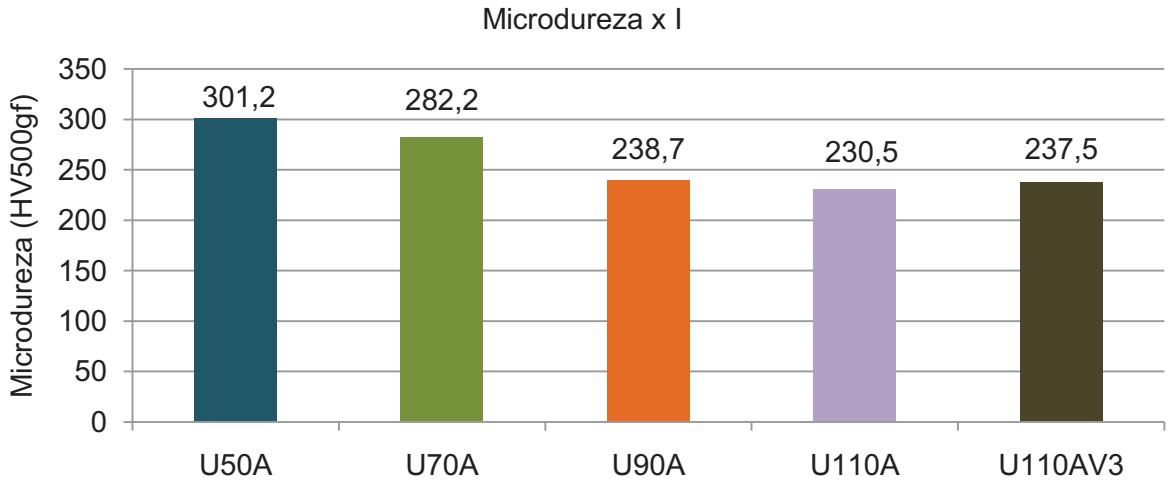


Figura IV.29 - Média da microdureza na zona fundida dos revestimentos.

Os baixos valores encontrados para a microdureza do Ultimet revelam sua soldabilidade superior a do substrato - que apresentou valores maiores, ainda que com pequena diferença - e estão de acordo com a indicação do fabricante, que indica um valor de 30HRc a temperatura ambiente para chapas laminadas. Quanto mais macio for o material, maior a sua capacidade de resistir à propagação de trincas durante, e após, o processo de soldagem.

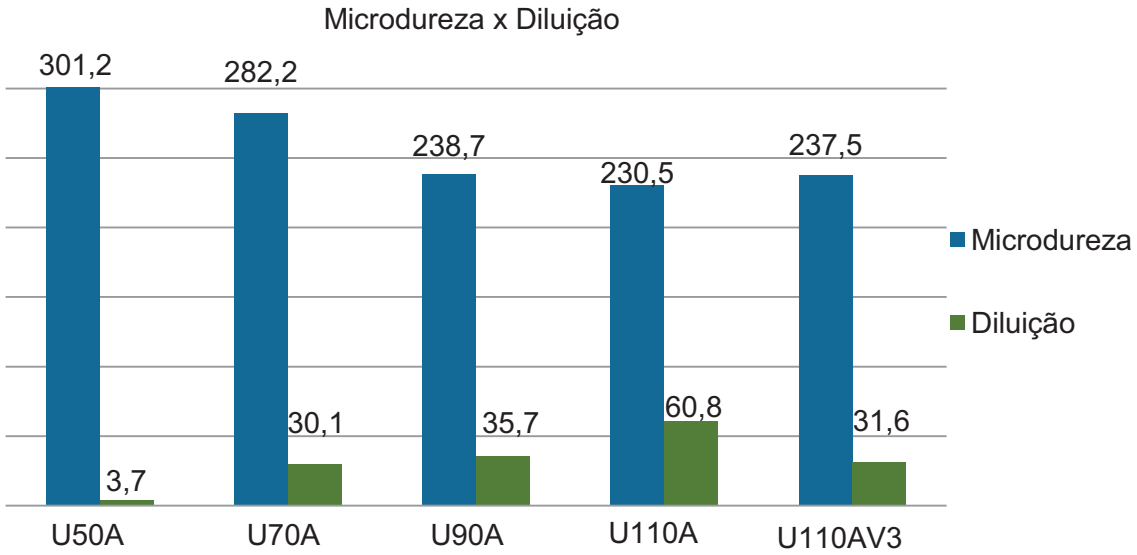


Figura IV.30 - Correlação entre a microdureza do material e a diluição ocorrida.

O elevado valor da microdureza medido na ZPD e na ZTA indica a provável existência de uma estrutura martensítica. A figura IV.31 mostra os valores médios obtidos para a dureza na ZPD dos depósitos; não foi realizada medição no cordão processado com 50A devido a ZPD não comportar as dimensões do identador.

A média, mostrada acima das colunas, se deu entre quatro pontos aleatórios dentro da zona parcialmente diluída localizada nos cordões de solda, e pode-se verificar a pequena diferença entre os valores encontrados para as quatro correntes de processamento. A tabela IV.8 mostra a média dos valores de microdureza medidos na região dura do revestimento bem como o desvio padrão existente em torno desse valor médio.

Tabela IV.8 - Valores de microdureza Vickers na ZPD das amostras.

	U70A	**U90A**	**U110A**	**U110AV3**
Média	605,7	487,5	534,0	427,0
Desvio Padrão	±13,8	±51,9	±26,1	±63,48

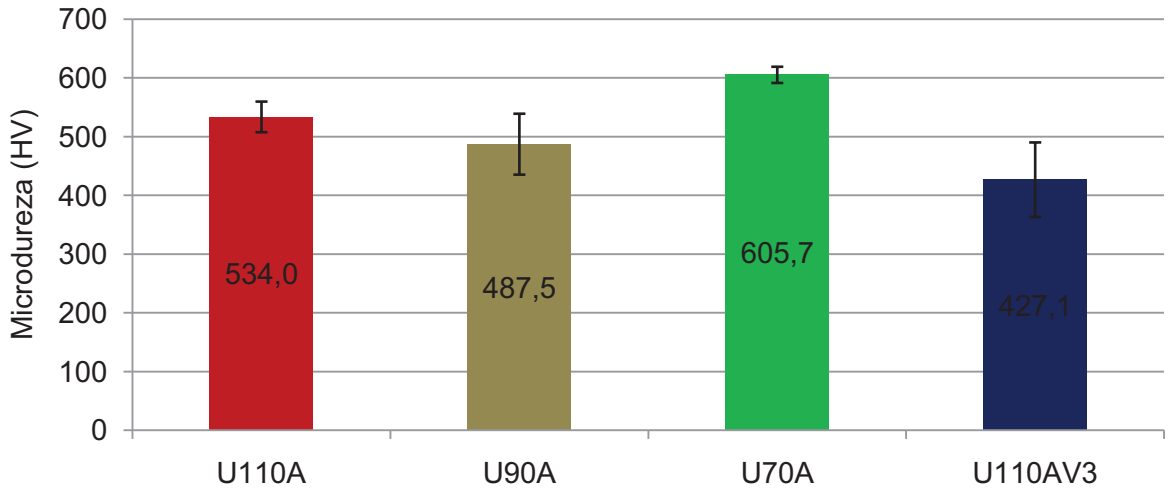


Figura IV.31 - Microdureza Vickers medida na ZPD dos diferentes depósitos estudados.

IV.2.3 Análise microestrutural

Diferentes morfologias macroestruturais e tamanhos de grãos desenvolvem-se devido a uma ampla gama de condições operacionais que podem existir durante a solidificação. Sabe-se que as propriedades mecânicas e resistência à corrosão têm-se mostrado fortemente dependentes da morfologia estrutura.[52] Através da análise da microestrutura dos revestimentos é possível um melhor entendimento do comportamento deferido pelas diferentes condições de processamento. Em um primeiro momento foi realizada análise dos depósitos via microscopia óptica, onde se verificou para o metal de solda uma estrutura totalmente austenítica nas proximidades da superfície (figura IV.32 a IV.35), atendendo ao requisito de resistência à corrosão desejado para os revestimentos estudados. Pode ser observada a

existência de uma segunda fase (indicada por setas) composta por partículas esféricas no contorno dos grãos, possivelmente carbonetos.

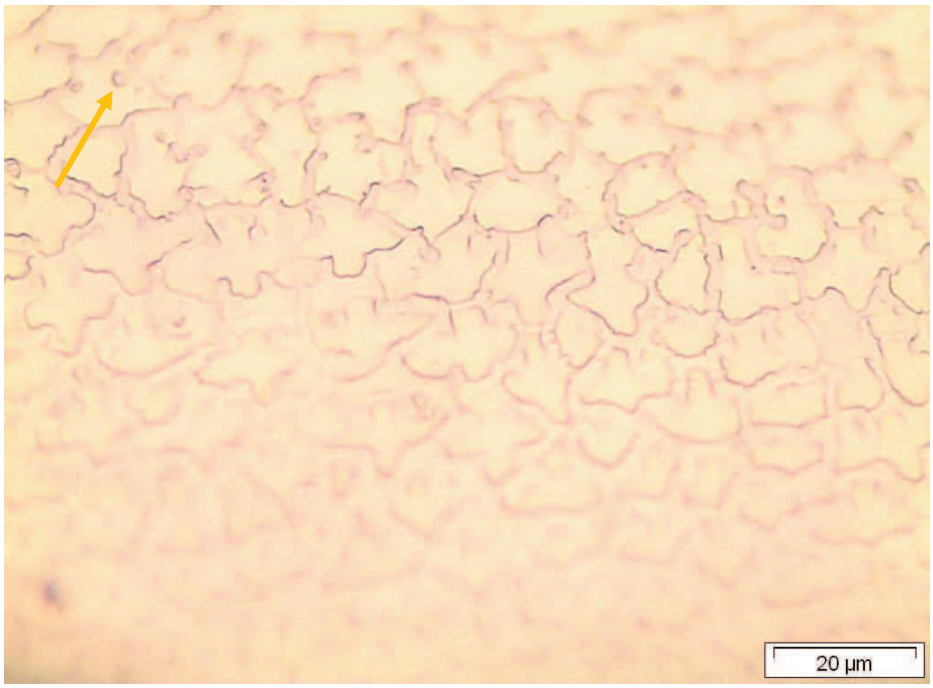


Figura IV.32 - Microestrutura próxima à superfície da amostra U70A. Aumento de 500x e ataque com água régia.

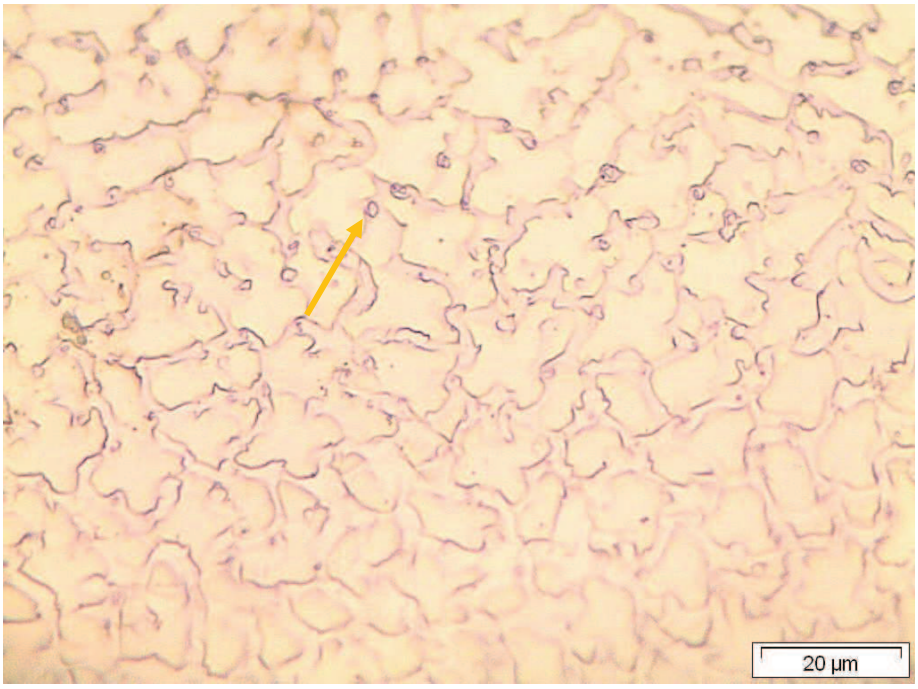


Figura IV.33 - Microestrutura próxima à superfície da amostra U90A. Aumento de 500x e ataque com água régia.



Figura IV.34 - Microestrutura próxima à superfície da amostra U110A. Aumento de 500x e ataque com água régia.

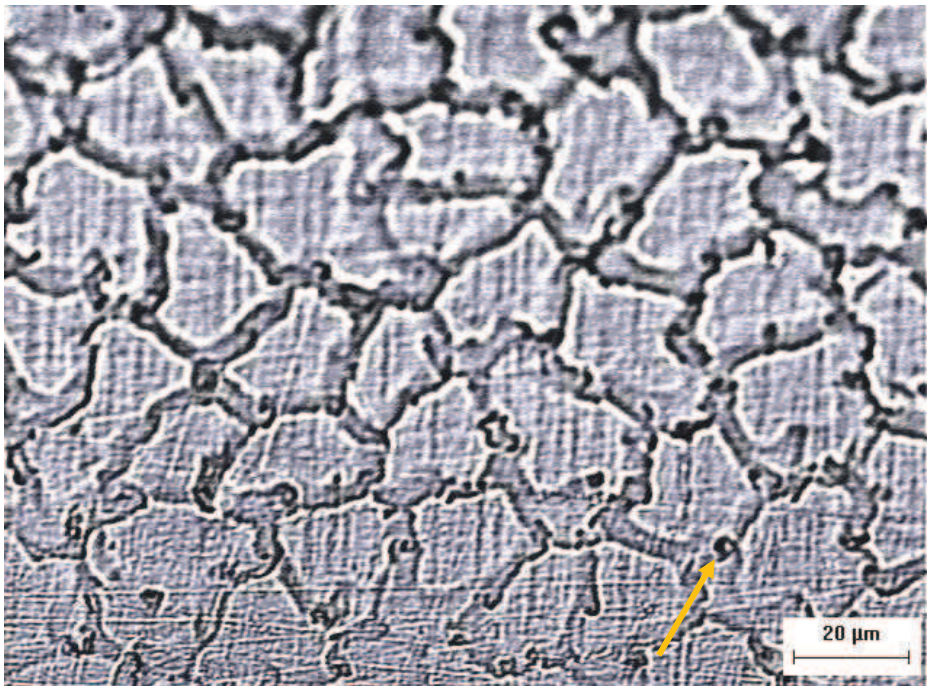


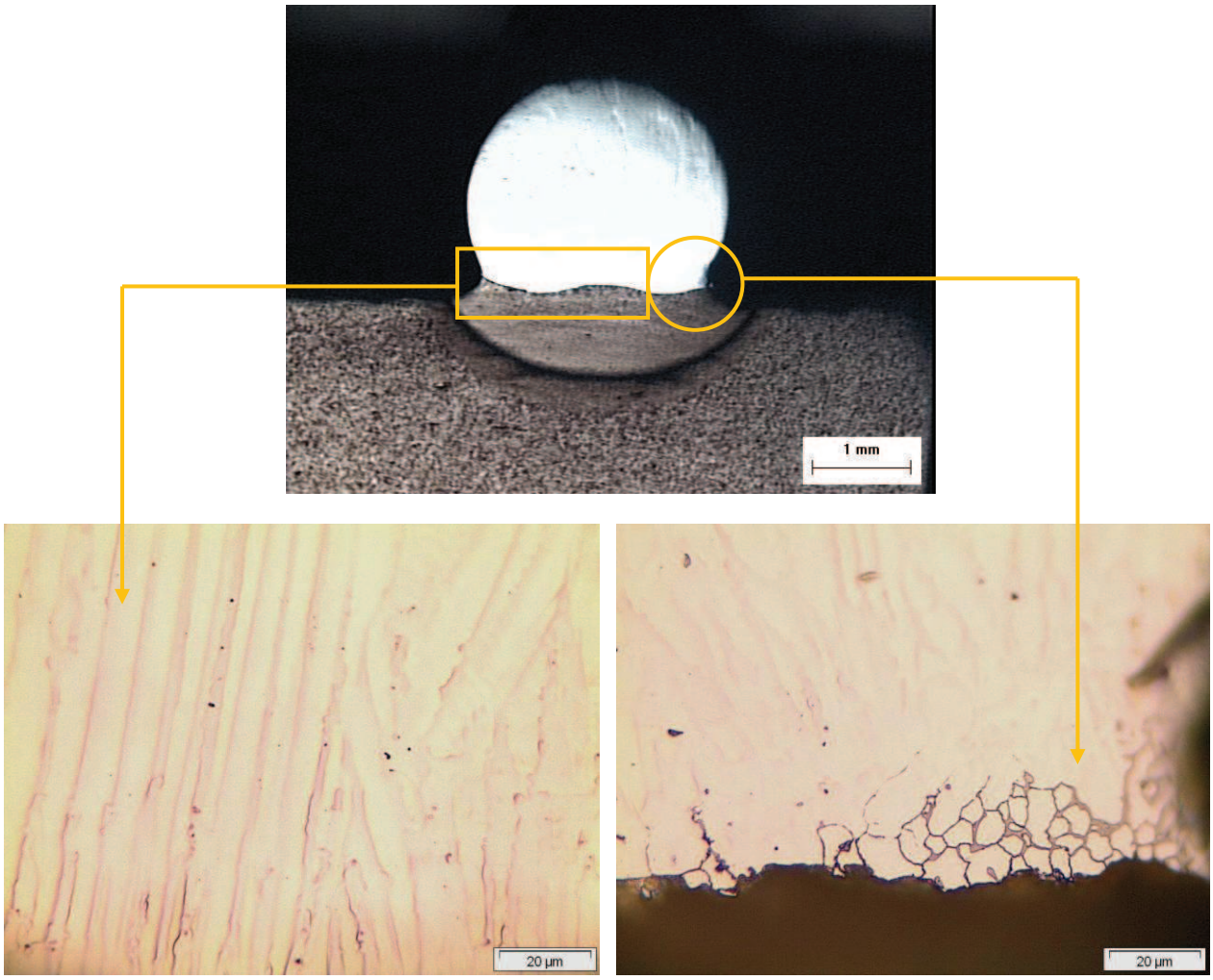
Figura IV.35 - Microestrutura próxima à superfície da amostra U110AV3. Aumento de 500x e ataque com água régia.

Para a amostra U50A foi verificado o crescimento de grãos equiaxiais a direita do cordão, próximo a linha de fusão conforme mostrado na figura IV.36. Tal fato pode ser explicado pela inexistência de molhabilidade nesta região, uma vez que é ela a responsável

pela transferência de calor entre a poça de fusão e o metal base, elevando a temperatura deste último até as proximidades do seu ponto de fusão, o que torna o processo de solidificação mais lento.

Segundo GARCIA e FLEMING, apud OSÓRIO[52], a estrutura equiaxial é caracterizada pelo crescimento de grãos em diferentes direções e os grãos vizinhos não são necessariamente paralelos uns aos outros, como é caso dos grãos colunares. Este tipo de grão forma-se devido à rápida solidificação que ocorre na região, onde um grão restringe o crescimento dos grãos adjacentes a ele, os quais foram nucleados ao mesmo tempo, tomando assim, aproximadamente o mesmo tamanho e a mesma forma.

À exceção desta região, todo comprimento da interface entre metal de solda e a ZTA seguiu estrutura colunar típica do processo de soldagem.



(a) (b)

Figura IV.36 - Microestrutura presente no depósito obtido com corrente de 50A. (a) Grãos colunares ao longo da linha de fusão, (b) grãos equiaxiais - Θ>90º. Aumento de 500x.

Nos demais depósitos estudados a microestrutura próxima à linha de fusão teve crescimento epitaxial, ou seja, os grãos da zona de fusão cresceram com a mesma orientação cristalina dos grãos da ZTA, o que é considerado benéfico por propiciar, na zona fundida, uma continuidade dos grãos da ZTA, evitando que essa interface se torne uma região com concentração de tensões. Sua morfologia não é homogênea, prevalecendo, nesta região, a estrutura colunar conforme é mostrado nas figuras IV.37 a IV.41.

Para GARCIA e FLEMING, apud OSÓRIO[52], a direção de crescimento dos grãos colunares é controlada pela condição do fluxo de calor durante a solidificação e direção preferencial de crescimento cristalográfica. Caracteriza-se pelo crescimento de grãos alongados, basicamente de mesma direção e paralelos entre si.

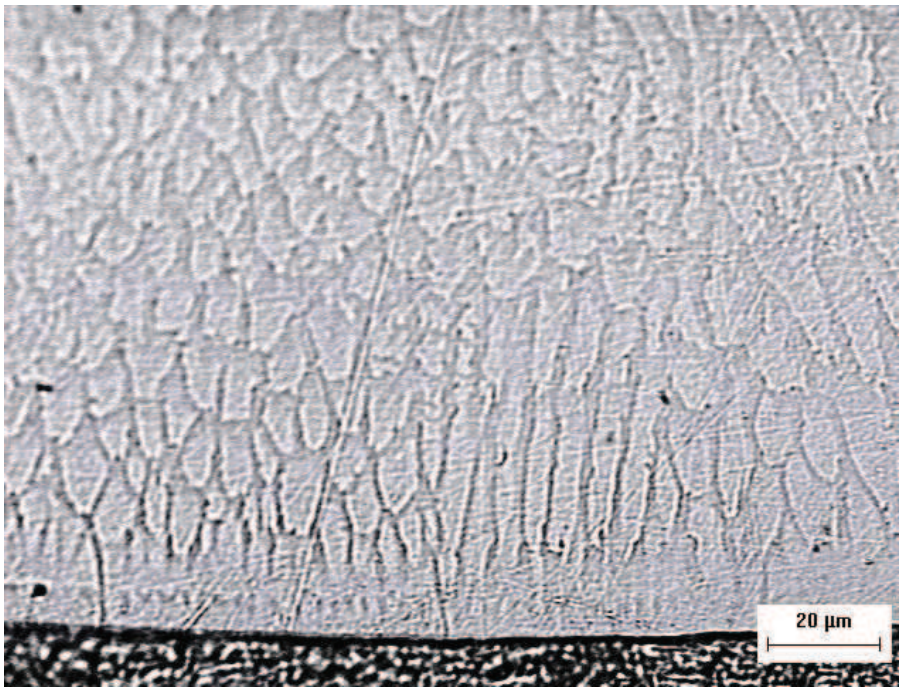


Figura IV.37 - Microestrutura colunar próxima a linha de fusão da amostra U50A. Aumento de 500x e ataque com água régia.

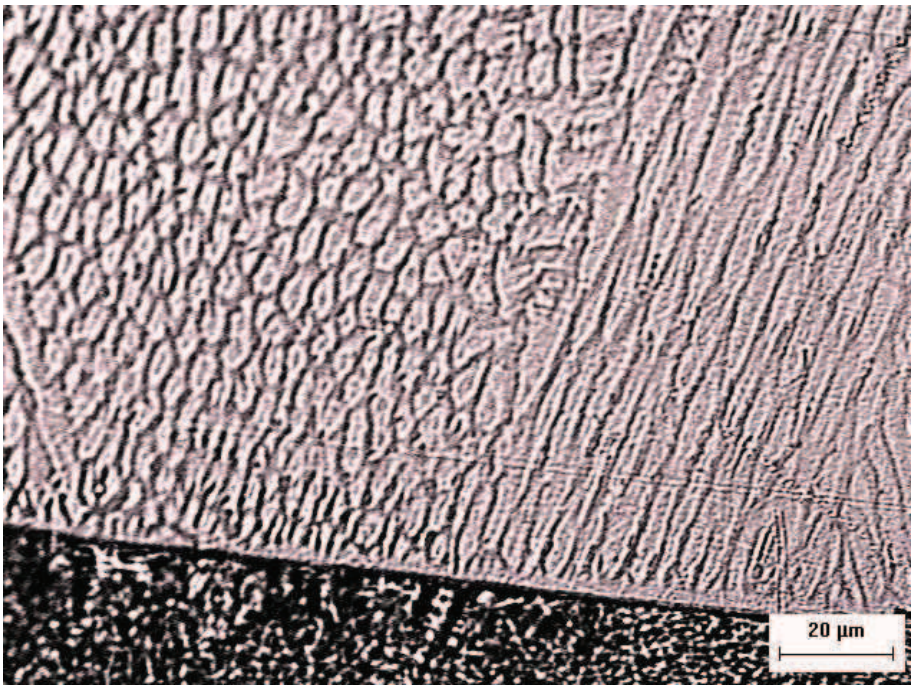


Figura IV.38 - Microestrutura colunar próxima a linha de fusão da amostra U70A. Aumento de 500x e ataque com água régia.

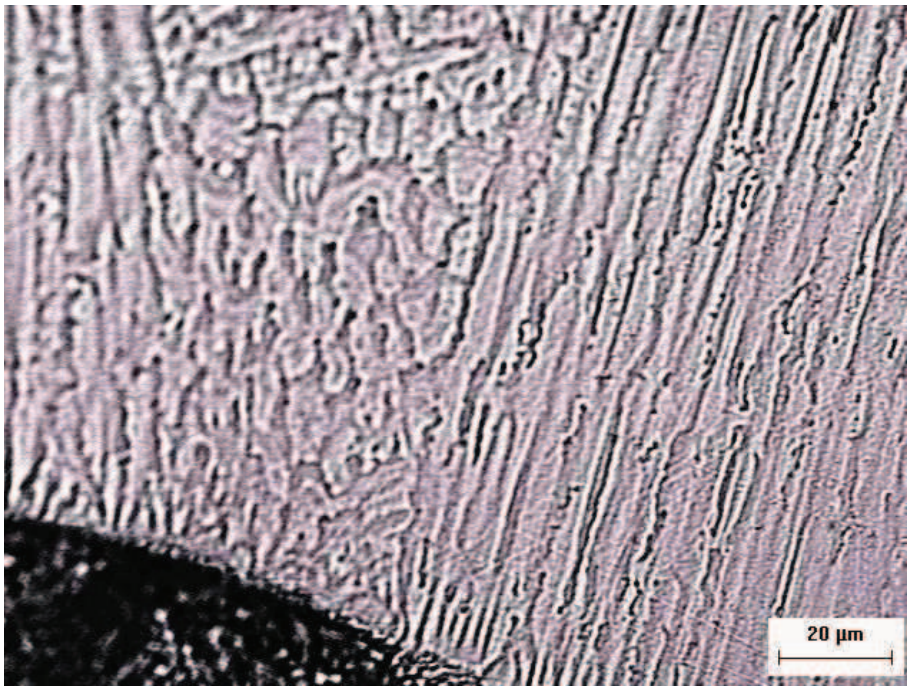


Figura IV.39 - Microestrutura colunar próxima a linha de fusão da amostra U90A. Aumento de 500x e ataque com água régia.

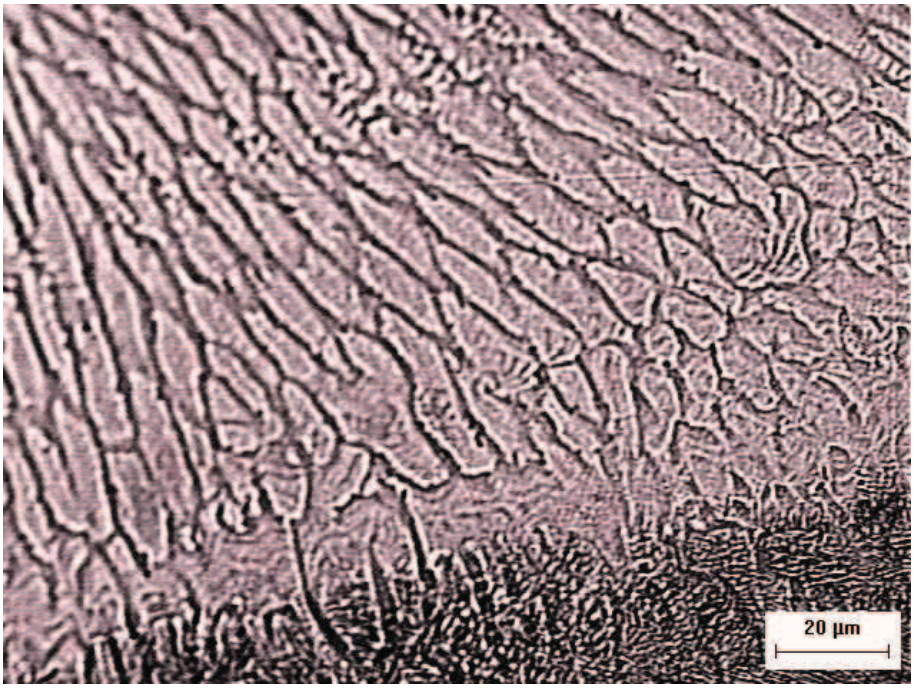


Figura IV.40 - Microestrutura colunar próxima a linha de fusão da amostra U110A. Aumento de 500x e ataque com água régia.

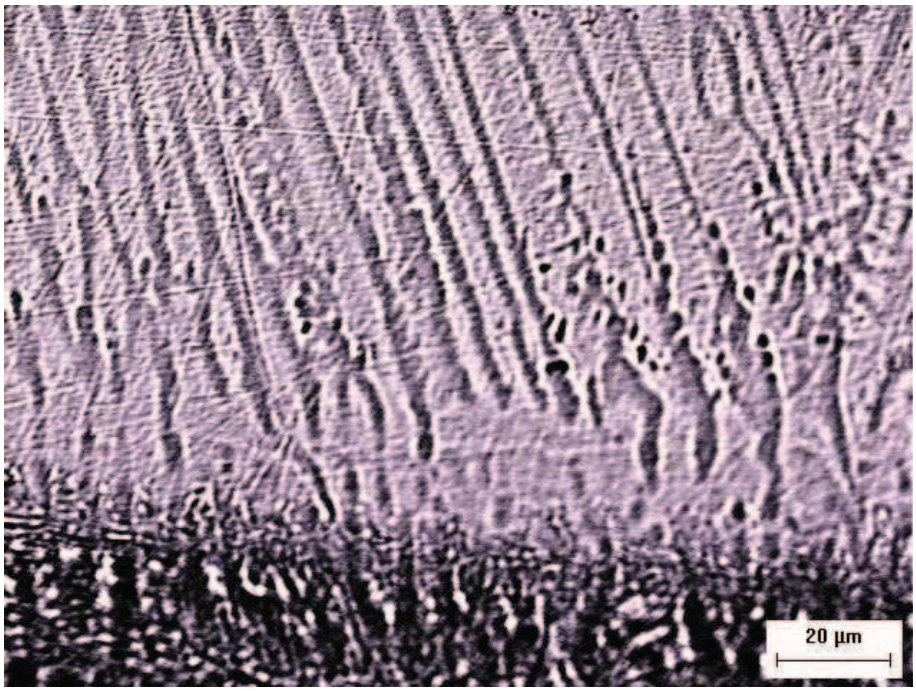
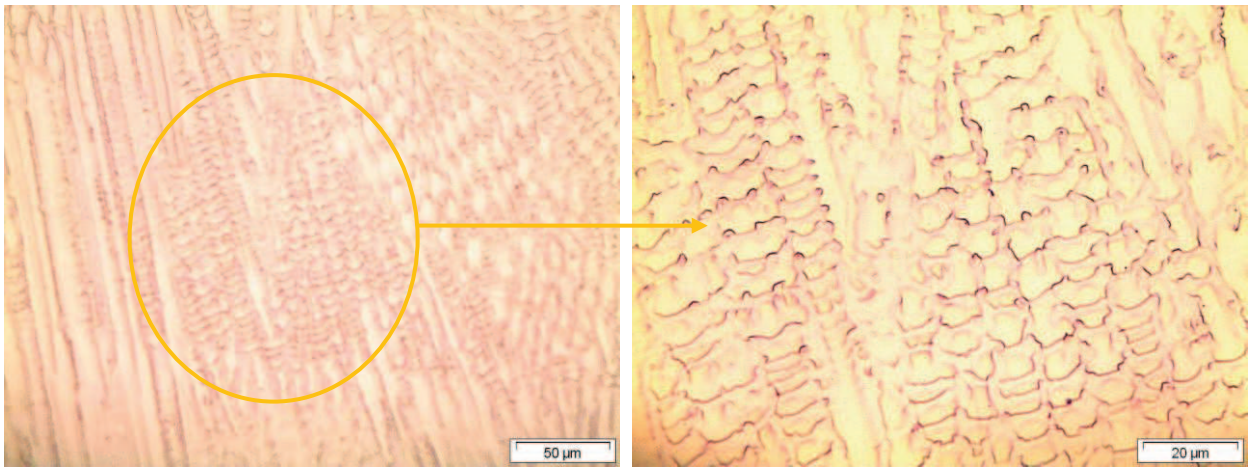


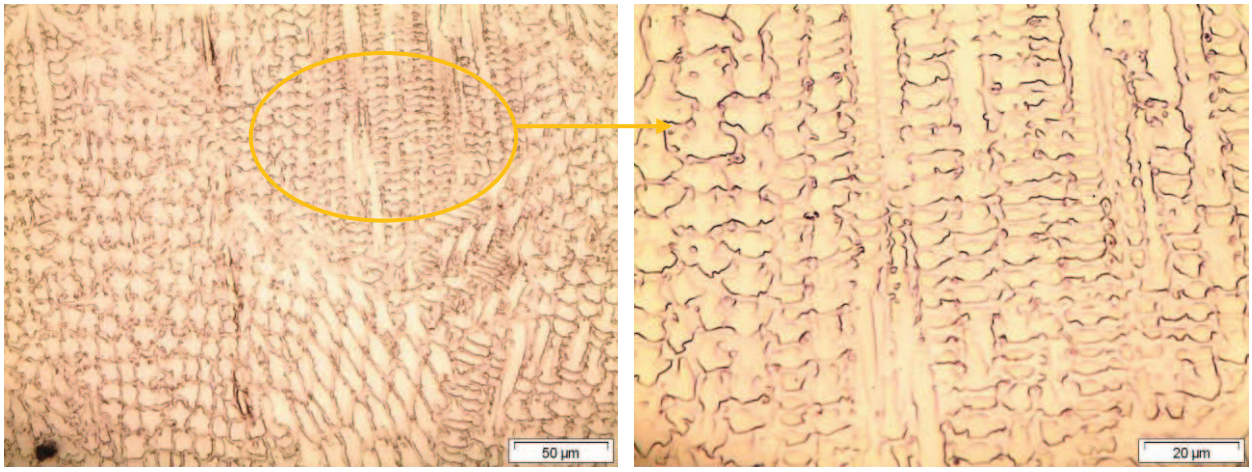
Figura IV.41 - Microestrutura colunar próxima a linha de fusão da amostra U110AV3. Aumento de 500x e ataque com água régia.

Em todas as amostras foi constatada a existência de dendritas até, aproximadamente, a linha média do cordão, co-existindo com a estrutura colunar. As figuras IV.42 a IV.45 mostram algumas das estruturas formadas e a diferença na coloração deve-se a intensidade da luz e ao foco de cada lente. Interessante notar que a estrutura dendrítica não foi dominante, aparecendo apenas em regiões isoladas do cordão. A partir da linha média do cordão até a superfície, a microestrutura apresentou-se preponderantemente equiaxial. O aspecto dominante na estrutura solidificada depende do gradiente térmico imposto, do super resfriamento constitucional e da diluição a frente da interface sólido/líquido.



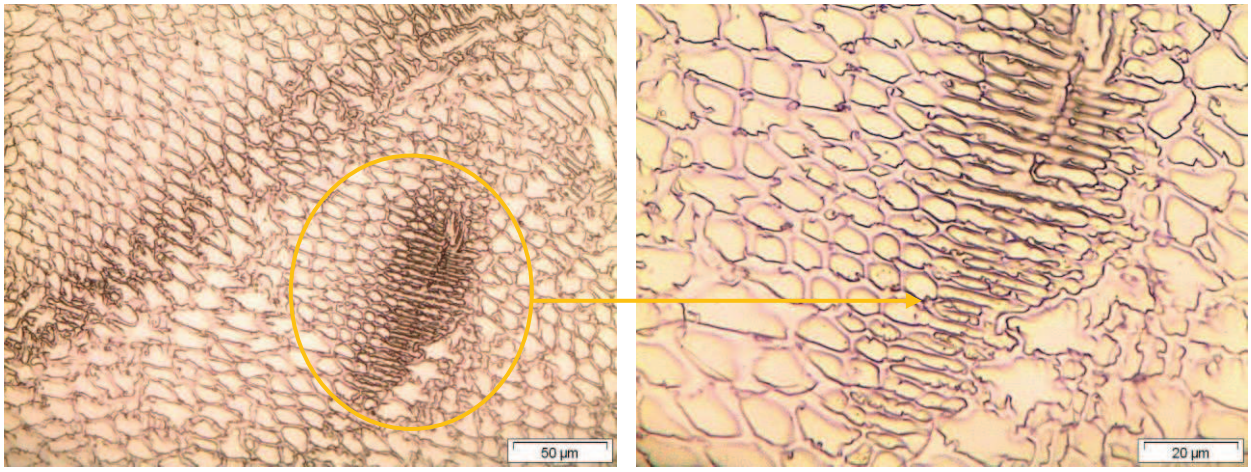
(a) (b)

Figura IV.42 - Estrutura dendrítica na amostra U70A. (a) Aumento de 400x, (b) aumento de 500x e ataque com água régia.



(a) (b)

Figura IV.43 - Estrutura dendrítica na amostra U90A. (a) Aumento de 400x, (b) aumento de 500x e ataque com água régia.



(a) (b)

Figura IV.44 - Estrutura dendrítica na amostra U110A. (a) Aumento de 400x, (b) aumento de 500x e ataque com água régia.

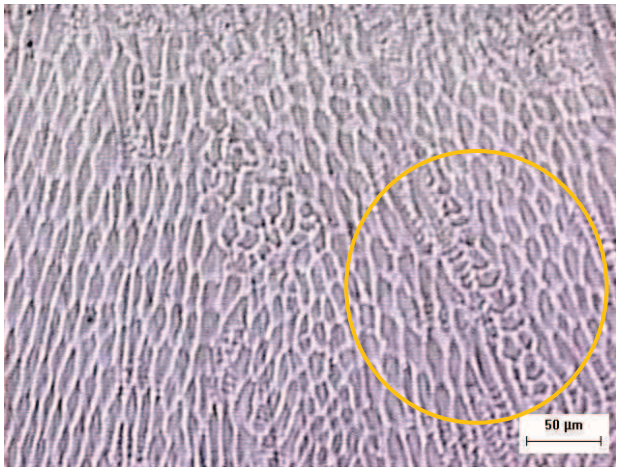


Figura IV.45- Estrutura dendrítica na amostra U110AV3. Aumento de 200x e ataque com água régia.

É possível perceber que para os depósitos obtidos com menor intensidade de corrente a microestrutura mostra-se mais refinada, devido ao menor aporte térmico imposto à poça de fusão que, nas mesmas condições, impõe um resfriamento mais rápido, limitando a difusão atômica. Notou-se um maior refino nas proximidades da superfície que na região próxima a linha de fusão.

Foi ainda encontrada a microestrutura mostrada na figura IV.46, com formato de F no depósito obtido com 90A, e com formato de estrela na amostra U110 ilustrada na figura IV.47,

porém não foi realizado EDS ou difração de raios X para saber sobre a composição química, nem medida a dureza das microestruturas.



Figura IV.46 - Microestrutura F apresentada na amostra U90A. Aumento de 500x e ataque com água régia.

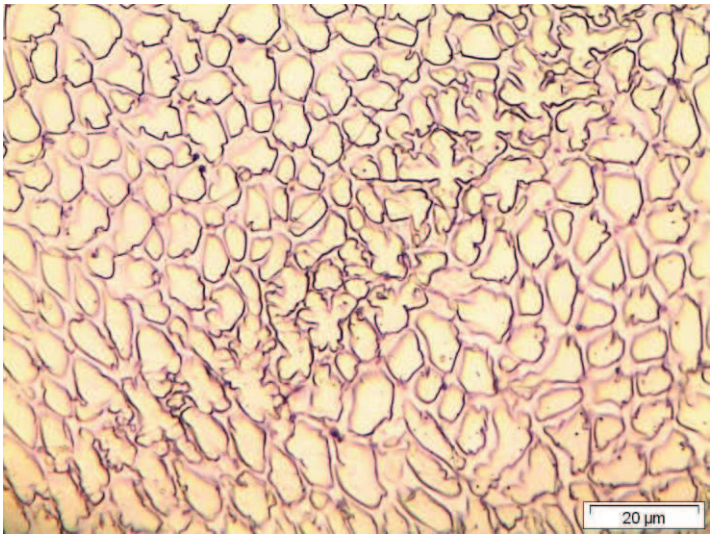


Figura IV.47 - Microestrutura estrela apresentada na amostra U110A. Aumento de 500x e ataque com água régia.

Embora o Ultimet seja um material altamente dúctil, limitando o aparecimento de trincas durante a soldagem, foi constatada a presença de trincas de liquação nos revestimentos. Conforme está ilustrado nas figuras IV.48 a IV.51, observam-se microtrincas que se alongam intergranularmente entre a zona de ligação e a ZTA de grãos grosseiros. Segundo PAREDES[45],a formação de trincas de liquação é atribuída ao crescimento de grãos na ZTA e

ao elevado teor de molibdênio, que favorece a segregação ao longo da área reduzida dos contornos de grãos, levando a formação de filmes líquidos locais.

Entre as recomendações encontradas na literatura para evitar a incidência deste tipo de problema na junta soldada estão: a redução do aporte térmico, visando minimizar o crescimento de grãos na ZTA e o pré-aquecimento do substrato (200ºC). Tal recomendação não foi posta em prática, mas pelas micrografias apresentadas é possível perceber que os revestimentos obtidos com menor corrente, conseqüentemente menor aporte, apresentaram o problema em menores proporções. A amostra U50A, que possui menor aporte de calor dentre todas as amostras estudadas, não apresentou o problema.

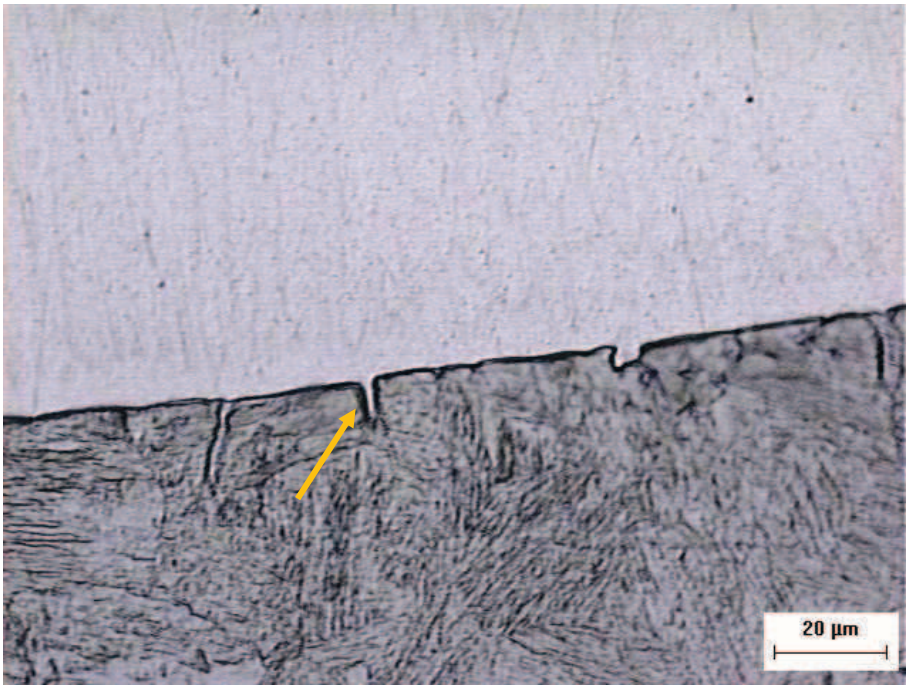


Figura IV.48 - Microtrincas de liquação na amostra U70A. Aumento de 500x.

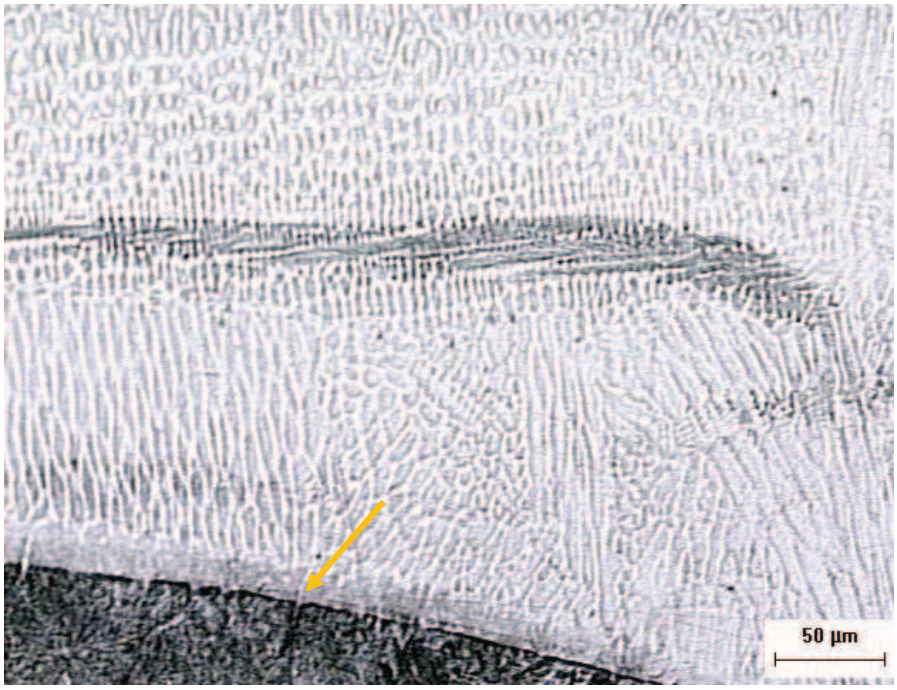


Figura IV.49 - Microtrincas de liquação na amostra U90A. Aumento de 500x.

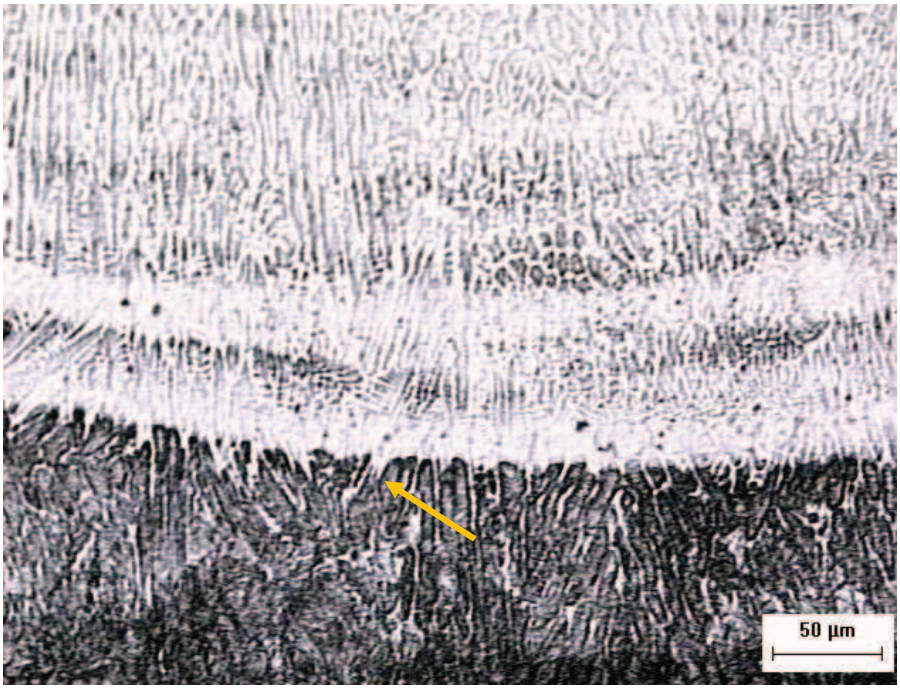


Figura IV.50 - Microtrincas de liquação na amostra U110A. Aumento de 200x.

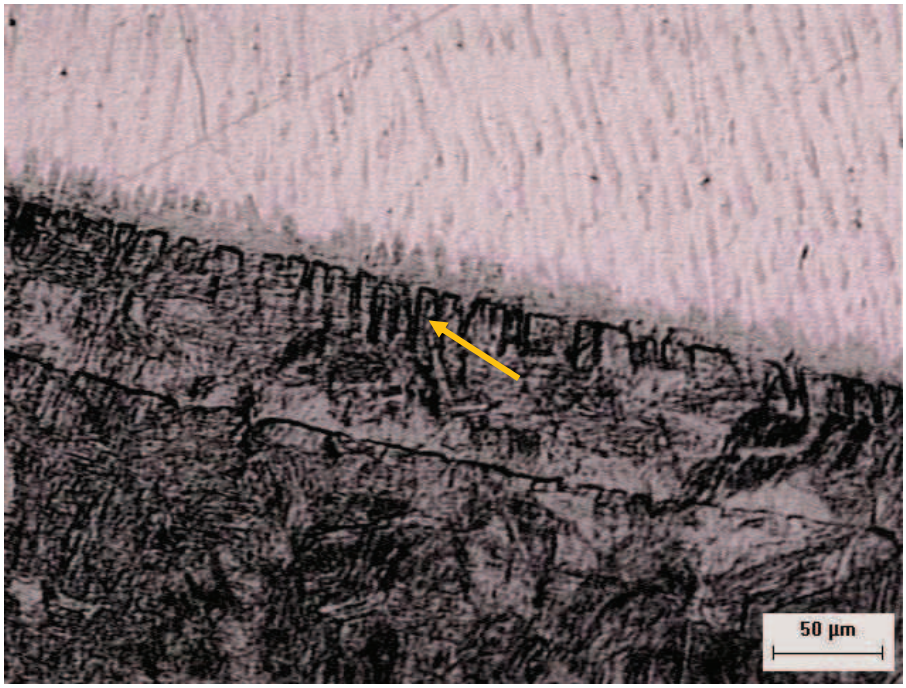


Figura IV.51 - Microtrincas de liquação na amostra U110AV3. Aumento de 200x.

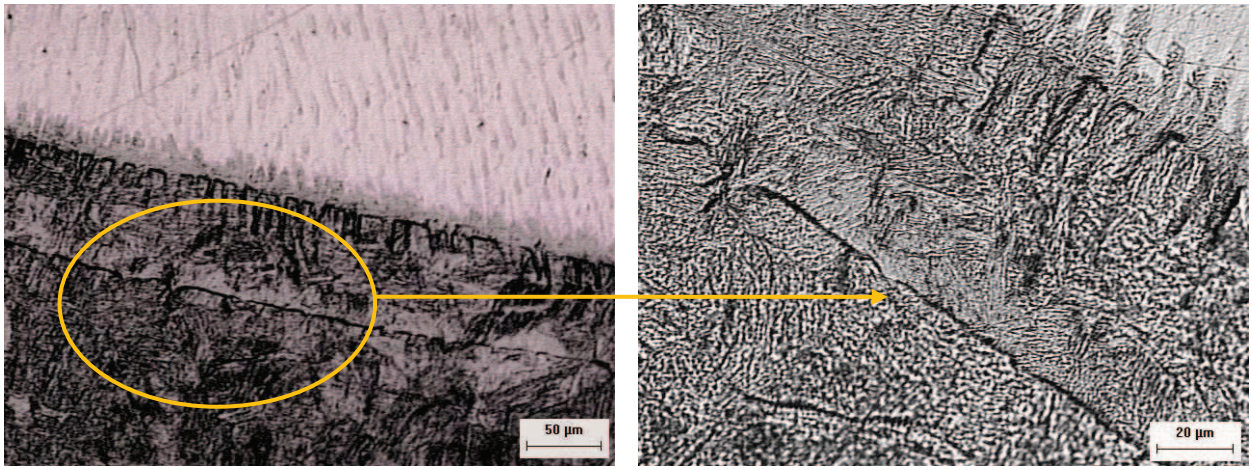
Outro ponto a ser considerado é a existência de uma trinca na ZTA da amostra U110AV3 mostrada na figura IV.52. Esta trinca pode estar associada ao hidrogênio proveniente da umidade dissociado no arco elétrico e absorvido pela poça de fusão, ficando em solução sólida após a solidificação. Este tipo de trinca inicia-se quando material está com temperatura próxima à ambiente, ou seja, após a soldagem ter sido concluída, e afeta principalmente a ZTA, que no caso das amostras estudadas é constituída de material martensítico de elevada dureza.

Segundo MODENESI, MARQUES e SANTOS[53], pode-se calcular a susceptibilidade do material à trinca a frio através da equação IV.2. Um critério simples, baseado nesta fórmula, considera que, se CE < 0,4, o aço é insensível à fissuração e, se CE > 0,6, o material é fortemente sensível, exigindo técnicas especiais de soldagem, por exemplo, o uso de processos de baixo nível de hidrogênio e de pré-aquecimento.[53] Tomando a composição química do aço SAE 4140 e a fórmula IV.2 verifica-se a forte sensibilidade do material à este tipo de defeito.

$$\mathrm{CE} = \%\mathrm{C} + \frac{\%\mathrm{Mn}}{6} + \frac{\%\mathrm{Mo}}{4} + \frac{\%\mathrm{Cr}}{5} + \frac{\%\mathrm{Ni}}{15} + \frac{\%\mathrm{Cu}}{15} + \frac{\%\mathrm{P}}{3} \qquad \text{Eq. IV.2}$$

Além de uma microestrutura susceptível, para que ocorra este tipo de defeito é necessário tensões residuais elevadas e hidrogênio. A soldagem com TIG é de baixo

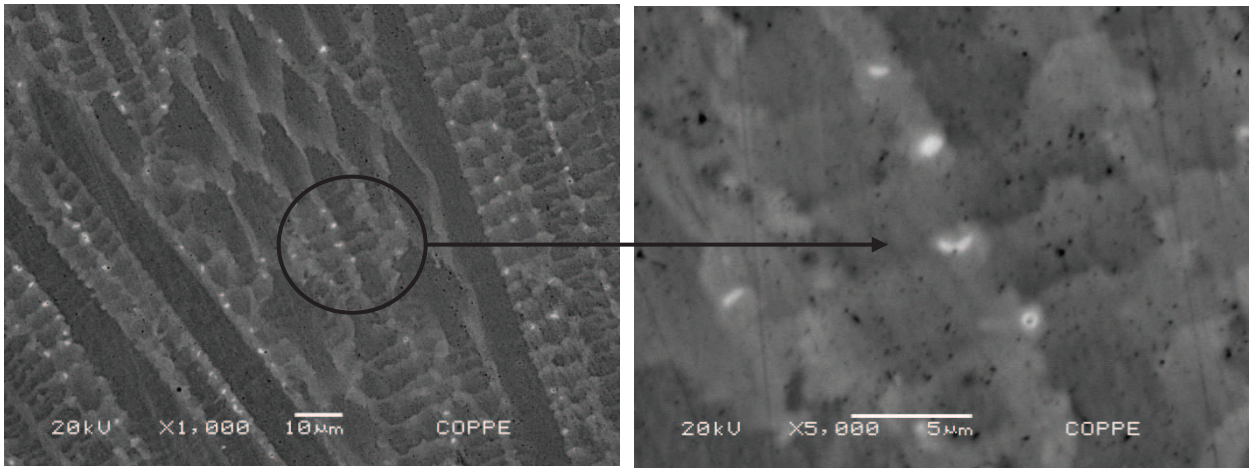
hidrogênio, ou seja, não deveria existir esse tipo de defeito, a não ser que o metal de base estivesse contaminado com hidrocarbonetos. É interessante notar que em nenhuma outra amostra avaliada ocorreu este tipo de trinca, principalmente em se considerando que o aporte de calor utilizado nas demais peças foi menor, acelerando a taxa de resfriamento - o que confirma que pode ter ocorrido contaminação deste eixo na soldagem.



(a) (b)

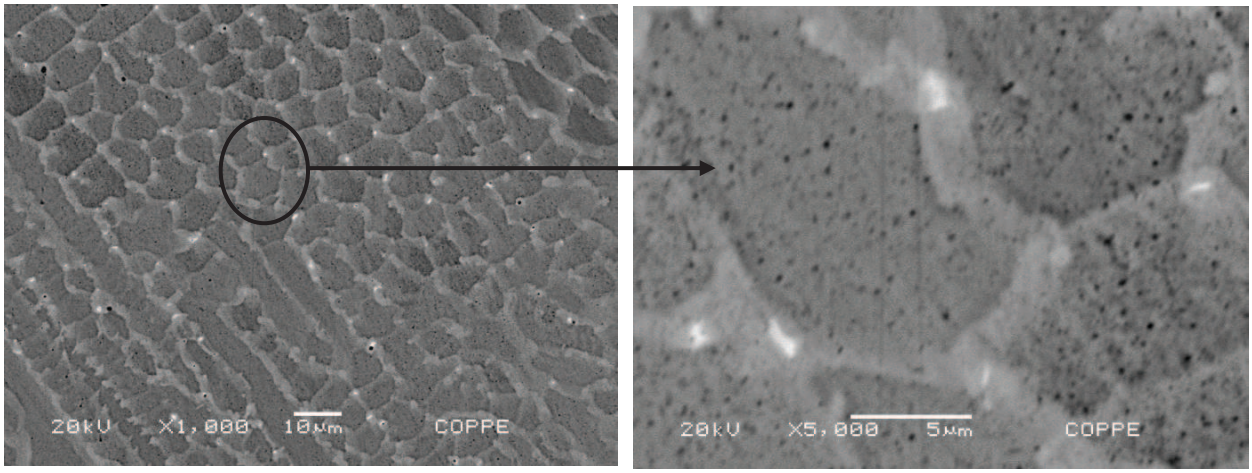
Figura IV.52 - Trinca na ZTA da amostra U110AV3. (a) aumento de 200x, (b) aumento de 500x.

Através da microscopia eletrônica de varredura, muitas das informações adquiridas pela microscopia óptica puderam ser confirmadas, como é o caso da microestrutura austenítica equiaxial predominante, das dendritas e da segunda fase dispersa em toda a matriz do revestimento composta de carbonetos, que aparece em todos os revestimentos, (figuras IV.53 a IV.57). Foi possível também, identificar uma trinca intergranular no depósito obtido com corrente de 110A e velocidade de soldagem de 3,6 cm/min. A trinca se propagou por boa parte do cordão e por se tratar de uma propagação de tipo intergranular pode estar associada a segregação.Após ser identificado o defeito por MEV, a amostra foi novamente levada ao microscópio óptico para verificação da extensão da trinca através de lente de menor aumento e verificou-se que ela percorre toda a extensão do reforço. Não foi verificado ponto comum entre as trincas da ZTA e do MS.



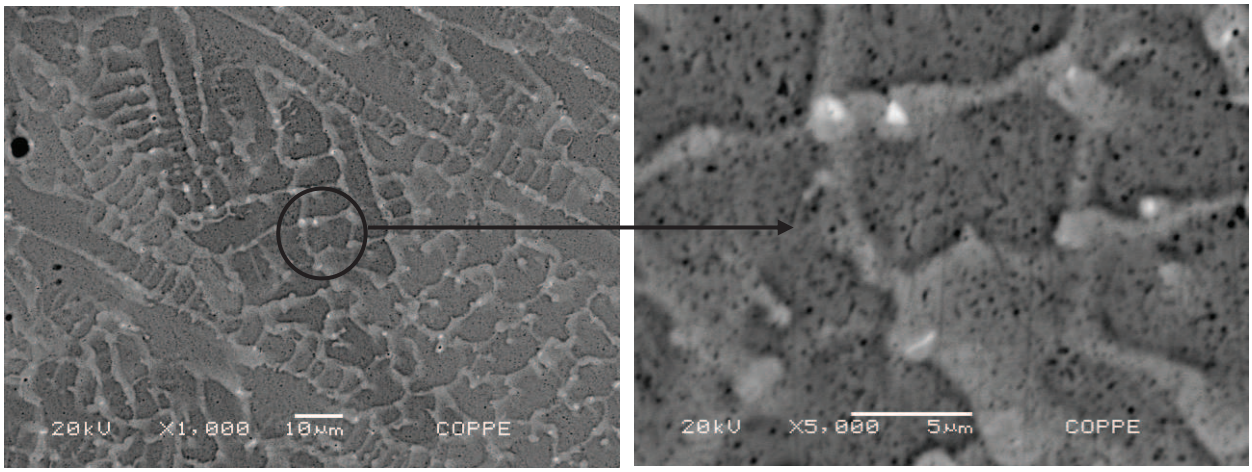
(a) (b)

Figura IV.53 - Amostra U50A. (a) Segunda fase formada sobre os grãos de dendrita. Aumento de 1000x, (b) Detalhe da segunda fase. Aumento de 5000X. Ataque com água régia.



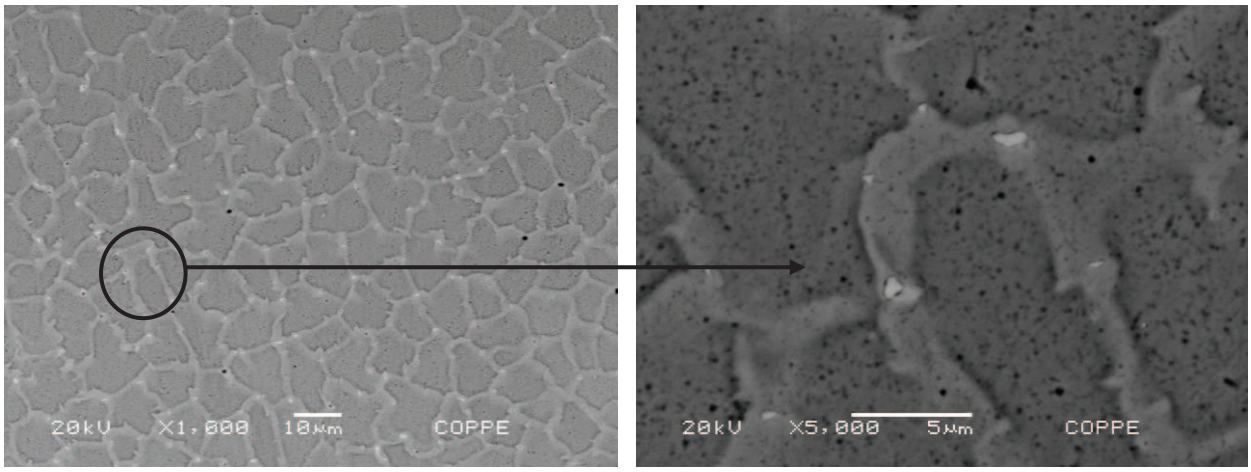
(a) (b)

Figura IV.54 - Amostra U70A. (a) Segunda fase formada no contorno dos grãos equiaxiais. Aumento de 1000x, (b) Detalhe da segunda fase. Aumento de 5000X. Ataque com água régia.



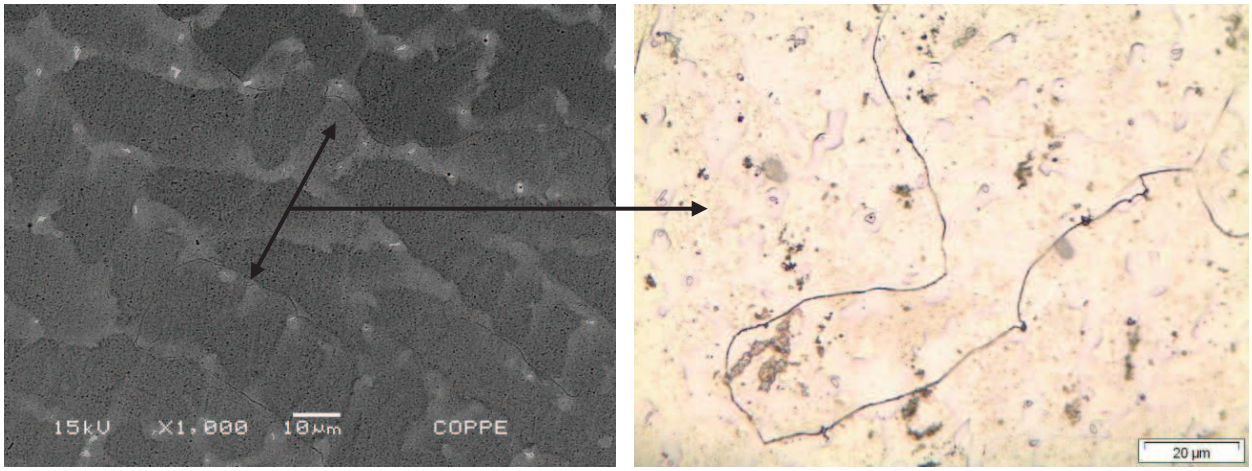
(a) (b)

Figura IV.55 - Amostra U90A. (a) Segunda fase formada no contorno dos grãos. Aumento de 1000x, (b) Detalhe da segunda fase. Aumento de 5000X. Ataque com água régia.



(a) (b)

Figura IV.56 - Amostra U110A. (a) Segunda fase formada no contorno dos grãos. Aumento de 1000x, (b) Detalhe da segunda fase. Aumento de 5000X. Ataque com água régia.

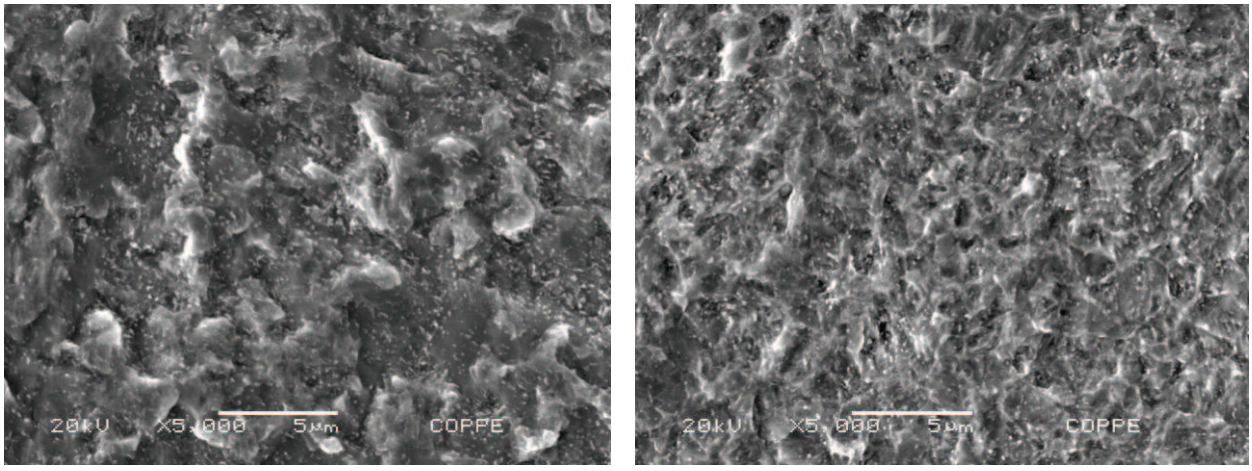


(a) (b)

Figura IV.57 - Amostra U110AV3. (a) Segunda fase formada no contorno dos grãos e trinca intergranular. MEV com aumento de 1000x, (b) Detalhe da trinca formada no contorno dos grãos. MO com aumento de 500X. Ataque com água régia.

A ZTA dos corpos de prova foi analisada e não foi constatado nenhum tipo de defeito nesta região para as amostras processadas com velocidade de 12 cm/min. Pode-se observar nas figuras IV.4 a IV.8 que as dimensões da ZTA variam quando a energia de soldagem muda. Na figura IV.58 podem ser vistas as regiões de grãos finos e grosseiros da ZTA do corpo de prova U110A, decorrente da diferença de temperatura em cada porção da peça. A microestrutura tem natureza martensítica, o que pode ser confirmado no EDS da figura IV.59, e pelo elevado valor de dureza encontrado nesta região, em torno de 500HV. A tarja preta sobre o gráfico marca a intercessão entre o revestimento e a ZPD, onde o teor de ferro apresenta-se muito maior que o de carbono, indicando a supersaturação deste elemento, ajudando a compor a martensita; o alto teor de cobalto na ZTA mostra a influência do Ultimet nesta região (diluição), visto que o substrato não possui tal elemento em sua composição química.

Na figura IV.60 está o resultado do EDS feito para levantamento da composição química do metal de base utilizado no estudo e comparação com a composição da ZTA. Aqui são apresentados os elementos ferro, silício, cromo e níquel; outros elementos são apontados como possíveis de estarem presentes, porém devido seus picos se sobreporem aos apontados no gráfico, estes são automaticamente suprimidos da plotagem.



(a) (b)

Figura IV. 58 - ZTA da amostra U110A. (a) região de grãos grosseiros, (b) região de grãos finos. Aumento de 5000x. Ataque com água régia.

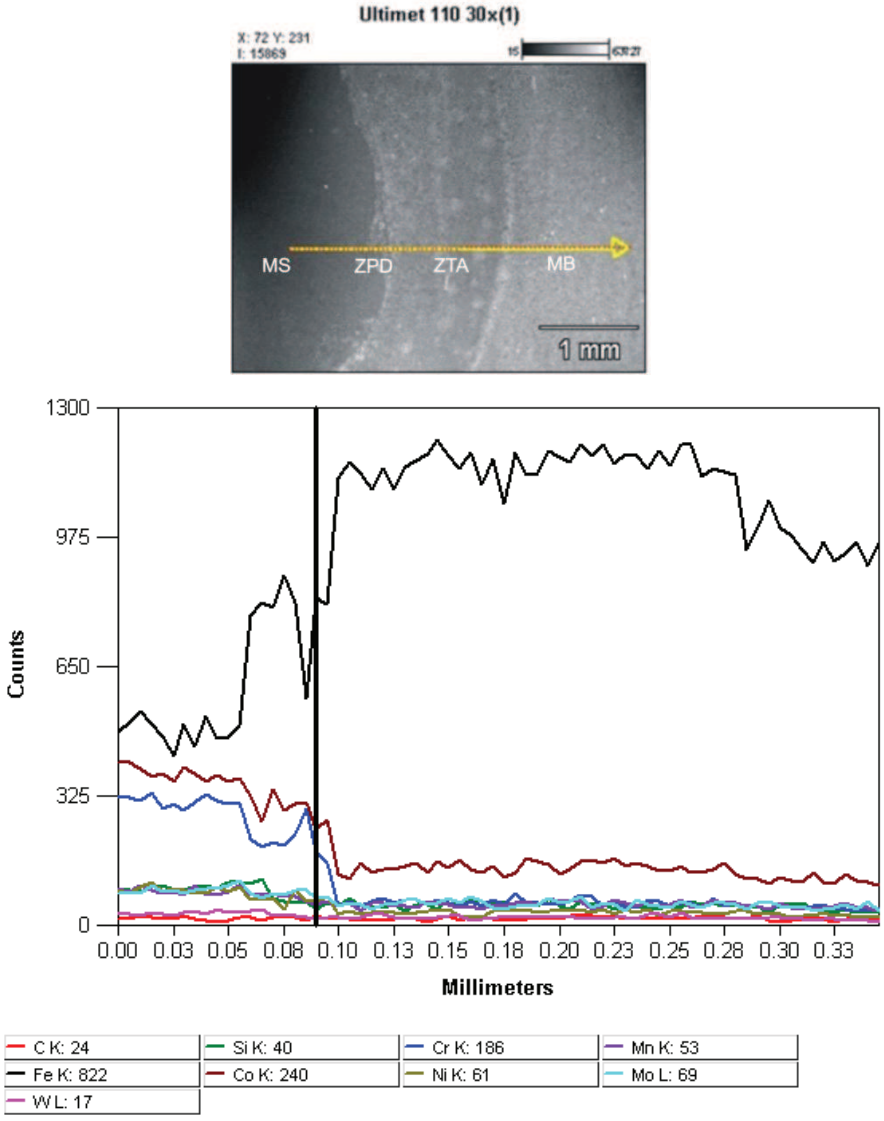
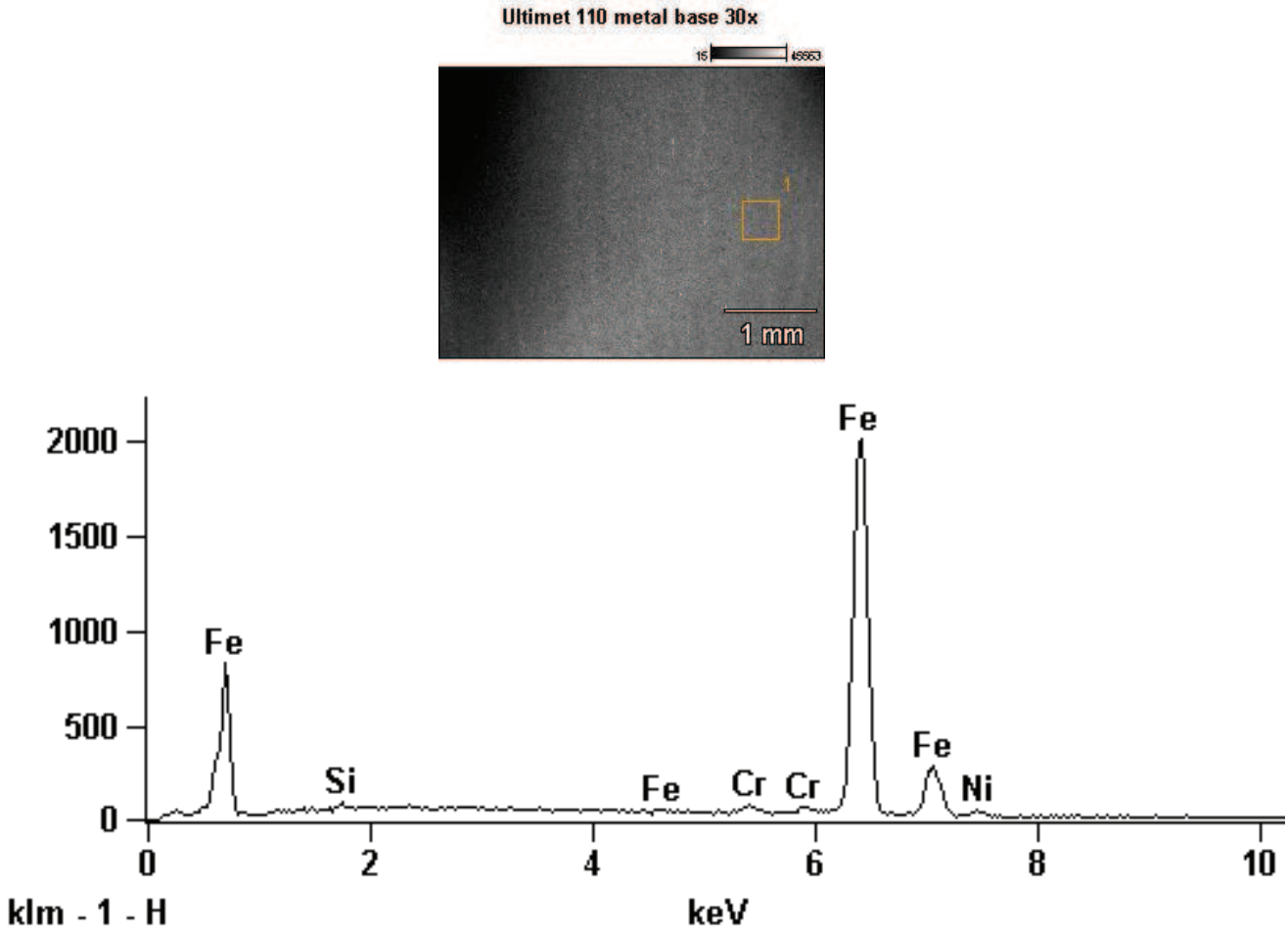


Figura IV.59 - EDS da ZTA da amostra U110A.



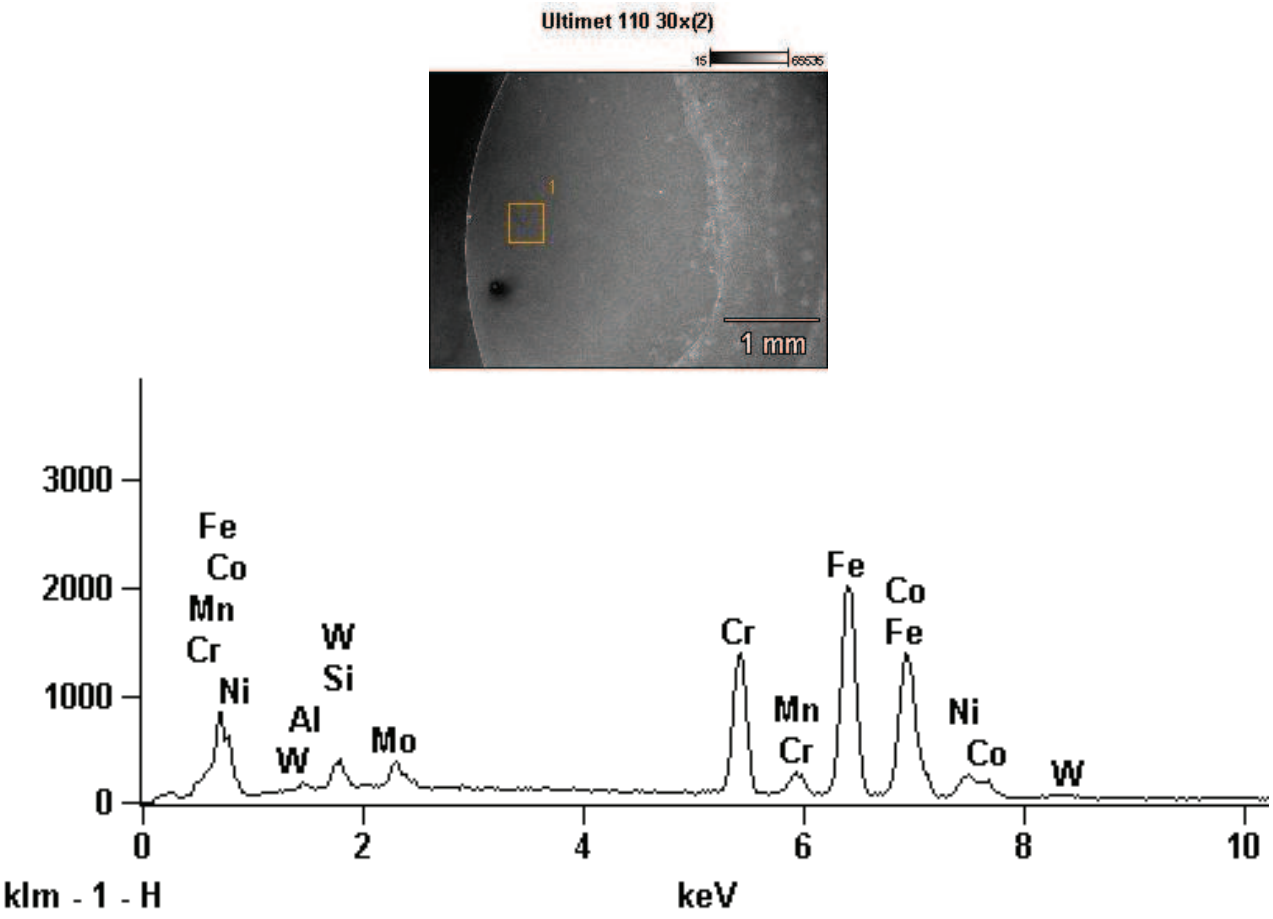
%peso	Si	Cr	Fe	Ni
Ultimet 110 30x pt1	0,54	1,24	96,23	1,99

%atômica	Si	Cr	Fe	Ni
Ultimet 110 30x pt1	1,07	1,33	95,72	1,88

Figura IV.60 - EDS do substrato da amostra U110A.

Foi realizado ainda um EDS para o revestimento da mesma amostra (U110A) - figura IV.61 - na região próxima a superfície do depósito, conforme ilustrado na imagem anexa a figura. A alteração nos teores dos elementos que compõe a liga pode ser justificada pela diluição conseqüente do processo de soldagem, notável pelo pico de ferro. A presença de Al pode ser decorrente de uma possível contaminação do meio ou do próprio substrato. Os altos níveis de cobalto e cromo indicam que a resistência a corrosão do Ultimet foi mantida após o processo de soldagem. A figura IV.62 refere-se ao EDS pontual realizado em três regiões

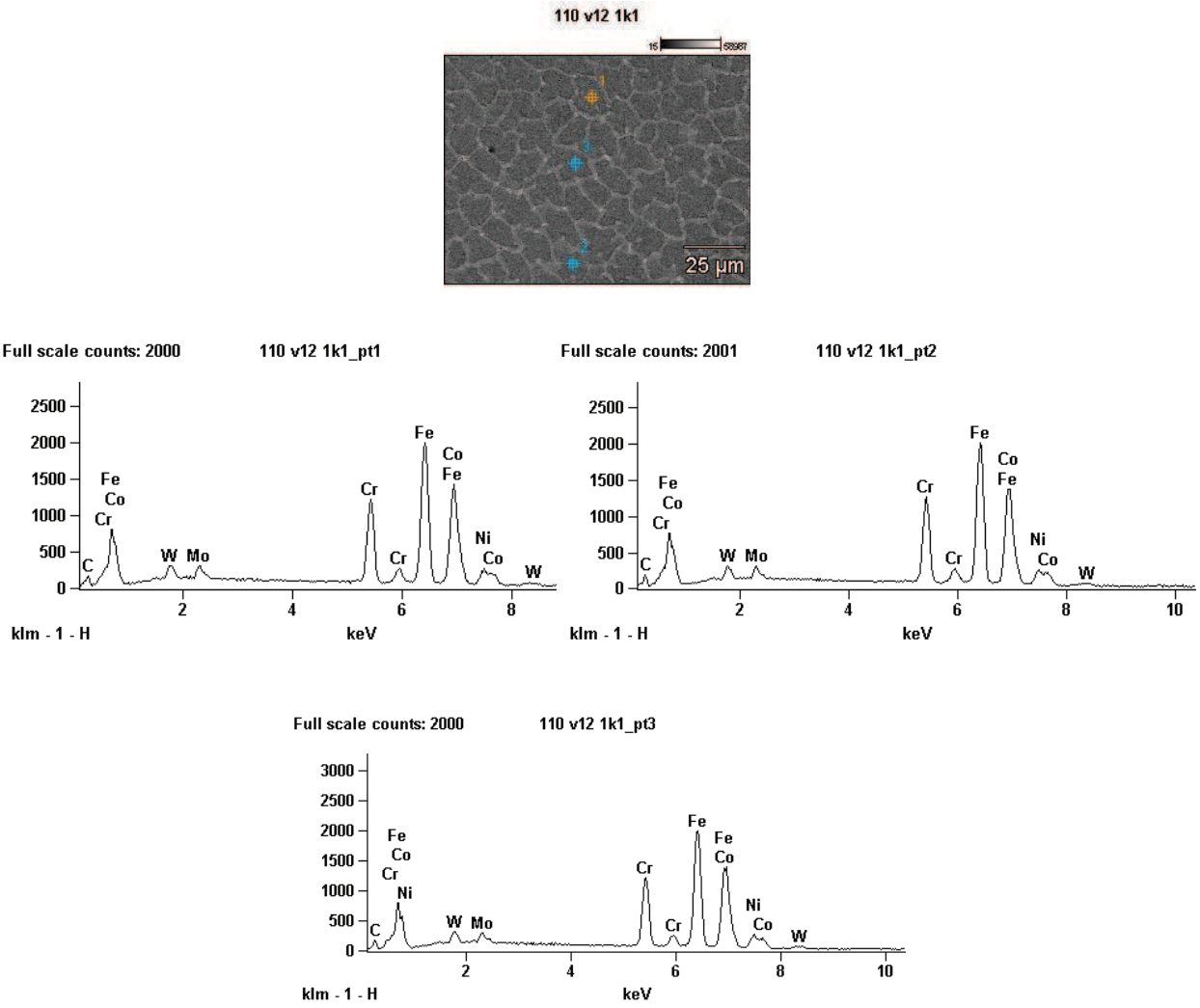
distintas do revestimento da mesma amostra. Aqui o alumínio não é encontrado, confirmando a hipótese de contaminação residual; é possível perceber a semelhança entre os gráficos gerados para cada um dos pontos analisados e que a diferença no teor dos elementos é irrelevante.



% peso	Al	S	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo	W
U110V12 30x pt1	0,33	0,52	15,84	0,97	38,00	30,69	6,21	3,17	4,29

% atômica	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo	W
U110V12 30x pt1	0,70	1,07	17,75	1,02	39,66	30,35	6,16	1,92	1,36

Figura IV.61 - EDS revestimento da amostra U110A.



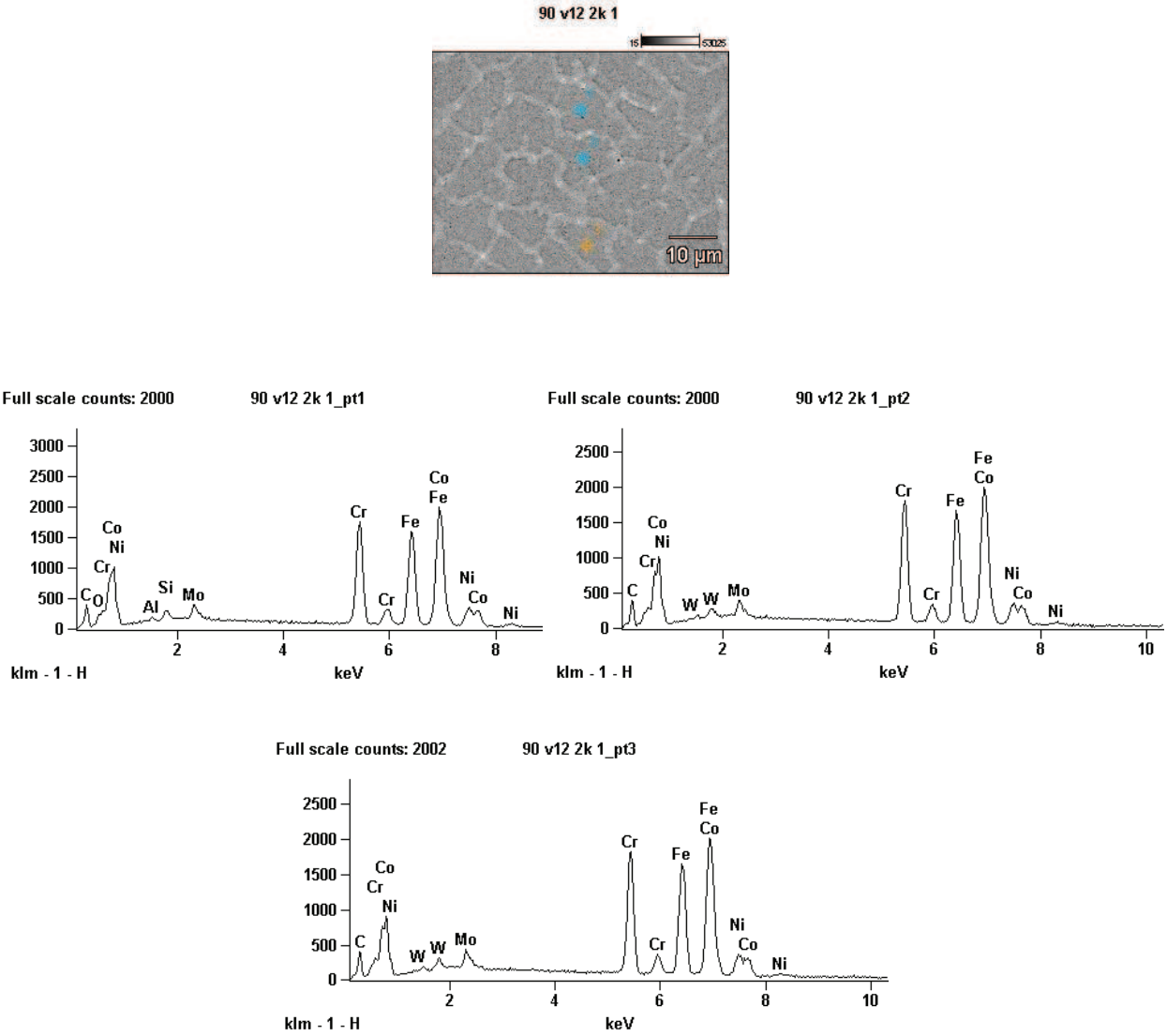
% peso	C	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	W
U110V12 1000x pt1	12,75	13,41	35,73	27,84	5,25	1,99	3,03
U110V12 1000x pt2	13,61	13,31	34,60	27,59	5,62	1,63	3,64
U110V12 1000x pt3	12,98	13,17	34,62	28,28	5,09	1,85	4,00

% atômica	C	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	W
U110V12 1000x pt1	41,49	10,08	25,01	18,47	3,50	0,81	0,64
U110V12 1000x pt2	43,42	9,81	23,74	17,94	3,67	0,65	0,76
U110V12 1000x pt3	42,19	9,89	24,20	18,73	3,39	0,75	0,85

Figura IV.62 - EDS pontual do revestimento da amostra U110A.

Além da amostra U110A, as amostras U90A e U110AV3 também tiveram a composição química do revestimento verificada (figuras IV.63 e IV.64). Devido ter sido observada a similaridade na composição química destas amostras, os revestimentos obtidos com corrente de 70A e 50A não foram submetidos à análise por EDS.

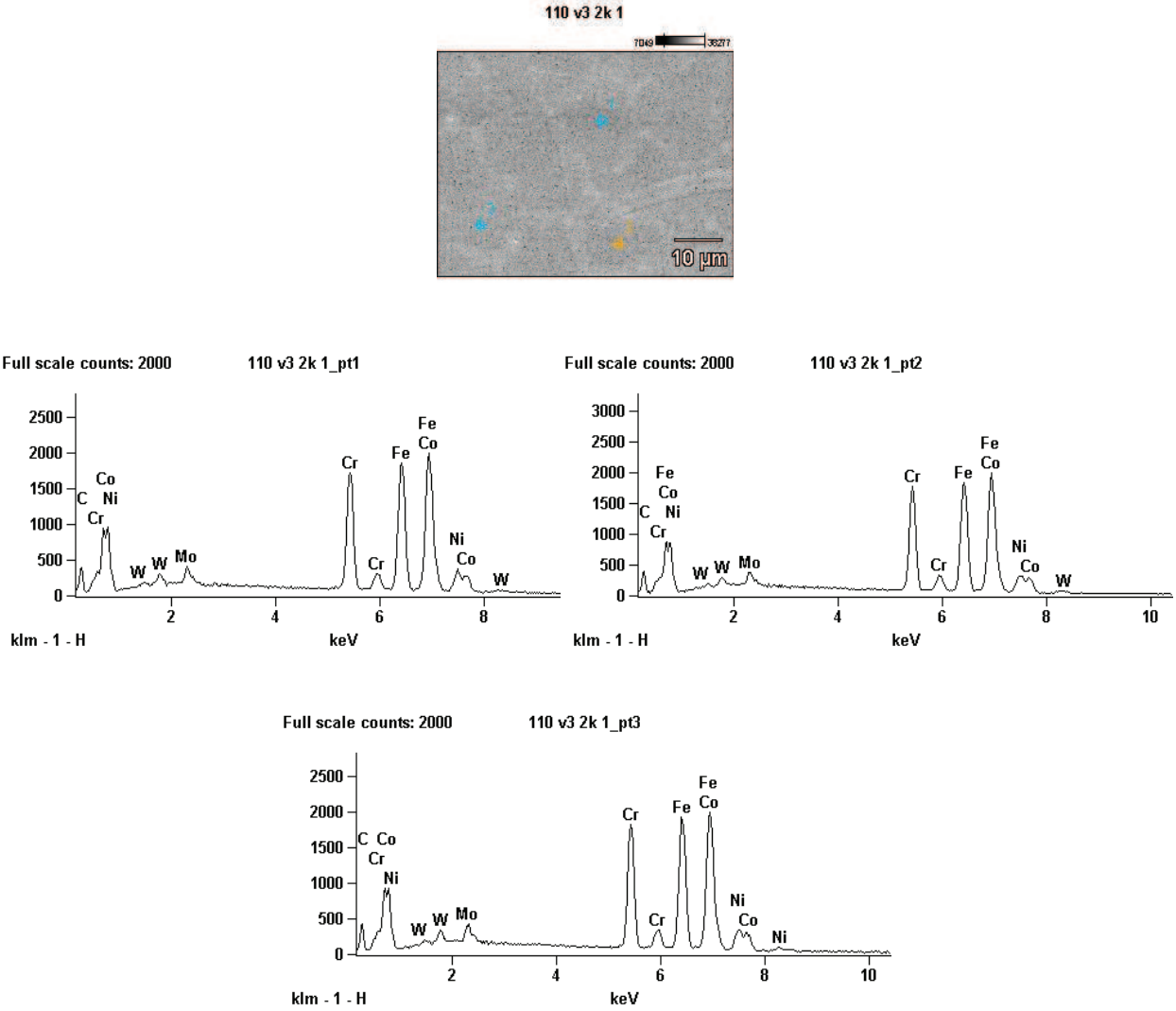
Conforme esperado, as três figuras têm os teores de elementos químicos muito parecidos, demonstrando a homogeneidade do depósito nas proximidades da superfície. Em todos eles, conforme se pode notar nas figuras IV. 62, IV.63 e IV.64, possuem teores de Cr e Co bastante elevados, beneficiando sua capacidade de resistir à corrosão.



% peso	C	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	W
U90A 2000x pt2	21,12	15,23	22,26	32,81	5,53	1,79	1,26
U90A 2000x pt3	21,11	15,01	22,09	32,80	5,48	2,09	1,41

% atômica	C	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	W
U90A 2000x pt2	56,24	9,37	12,75	17,81	3,01	0,60	0,22
U90A 2000x pt3	56,31	9,25	12,67	17,83	2,99	0,70	0,25

Figura IV.63 - EDS do revestimento da amostra U90A.



% peso	C	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	W
U110AV3 2000x pt1	21,15	14,21	24,98	30,96	5,38	1,80	1,52
U110AV3 2000x pt2	20,10	14,48	24,98	30,91	5,66	2,09	1,78
U110AV3 2000x pt3	21,27	14,93	25,13	30,16	6,00	2,01	0,50

% atômica	C	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	W
U110AV3 2000x pt1	56,34	8,74	14,31	16,81	2,93	0,60	0,27
U110AV3 2000x pt2	54,84	9,12	14,66	17,19	3,16	0,71	0,32
U110AV3 2000x pt3	56,29	9,13	14,31	16,27	3,25	0,67	0,09

Figura IV.64 - EDS do revestimento da amostra U110AV3.

IV.3 Corrosão galvânica

Quando dois metais de natureza química diferentes são postos em contato elétrico e expostos a uma mesma solução, a diferença no potencial elétrico implica na possibilidade de fluxo de corrente sendo acelerada a taxa de corrosão do metal menos nobre pela passagem de tal corrente. Conforme explicado no Capítulo II, a corrosão galvânica é um tipo de corrosão eletroquímica que envolve a formação de um par anodo x catodo que surge da movimentação dos elétrons dentro do eletrólito. Com o ensaio de potencial em circuito aberto (potencial de abandono) pôde-se medir o potencial eletroquímico.

O objetivo do ensaio E_{corr} x t é conhecer o comportamento geral à corrosão dos revestimentos, quando imersos no eletrólito. Uma informação importante obtida é a diferença relativa entre os potenciais de corrosão isolados (E_{corr}) dos revestimentos e do substrato, situação em que possíveis interações galvânicas podem ser detectadas.[54]

Após o ensaio não foi observada corrosão dos corpos de prova de Ultimet, porém, conforme esperado, foi verificada corrosão na amostra de aço SAE 4140. Neste tipo de ensaio ocorre apenas corrosão superficial, sem que haja perda de espessura de forma mais agressiva, pois o tempo de imersão foi curto. Os resultados obtidos no ensaio de potencial de circuito aberto em função do tempo estão apresentados na figura IV.66.

Todas as amostras apresentaram uma variação no potencial a circuito aberto durante o período de imersão, porém mantendo-se dentro de uma mesma faixa de valores. Nota-se uma diferença considerável entre o potencial das amostras processadas com maior intensidade de corrente (110A) e o das demais, embora não seja possível afirmar que o incremento na corrente de soldagem acarrete uma diminuição na magnitude do potencial elétrico, visto a posição relativa das curvas. Ainda assim, as amostras U70A e U90A apresentaram os potenciais mais nobres.

Dentre todas as amostras, aquela cujo processo de deposição se deu com corrente de 90A atingiu os maiores valores de potencial de corrosão, chegando a -108mVecs; enquanto a amostra obtida com corrente de soldagem de 110A e velocidade de deslocamento do arco elétrico de 12 cm/min atingiu os menores valores de potencial de corrosão, chegando ao valor de -433mVecs. A mais importante informação obtida neste ensaio é que, como esperado, o potencial de corrosão do aço SAE 4140 é consideravelmente menor que o das demais amostras, confirmando a sua menor capacidade de resistir à corrosão quando comparado ao

Ultimet. A diferença supera 200 mV e é suficiente para promover a corrosão galvânica. Assim, em geral, quanto maior a diferença de potencial entre o revestimento e o substrato, maior a possibilidade de corrosão galvânica.

De acordo com a teoria da corrosão, os pares com maior diferença de potencial devem apresentar processo de corrosão mais intenso, e analisando a figura IV.66 podemos verificar que o par SAE 4140 x U90A é o que mais rapidamente se degradaria pois tem maior diferença de potencial de abandono.

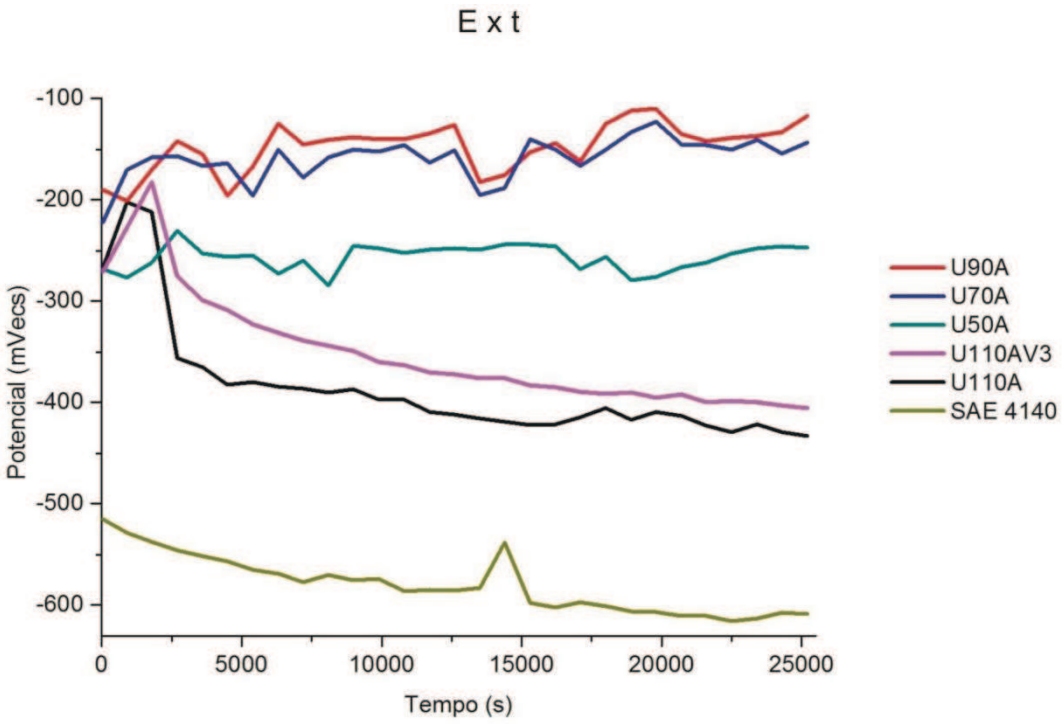


Figura IV.66 - Potencial de corrosão das amostras de Ultimet e SAE 4140.

Pode haver formação de uma pilha de corrosão quando houver rompimento localizado do revestimento, acelerando assim o processo de desgaste. Por isso é de grande importância que todos os principais ensaios de controle de qualidade da solda sejam executados com rigor, garantindo dessa forma que o objetivo do revestimento em relação à corrosão seja alcançado, observando a inexistência de trincas, poros ou outros defeitos mesmo que em escala microscópica. Conforme se pode notar na figura IV.66, a capacidade de resistir à corrosão do aço SAE 4140 é menor que do Ultimet; assim, se existir algum defeito no depósito do metal de adição e uma pilha galvânica se formar, o processo de corrosão ocorrerá no substrato, possivelmente sem corroer o revestimento, tornando o processo de desgaste imperceptível aos responsáveis pelo equipamento, o que pode causar grandes danos, dependendo da instalação em questão.

Enquanto a diferença de potencial indica uma possibilidade de corrosão galvânica, o ensaio de medida da densidade de corrente galvânica mede de fato a intensidade do processo corrosivo. A figura IV.67 mostra as densidades de corrente anódica dos pares metálicos, relacionando a corrente galvânica com o tempo de exposição ao eletrólito. A corrente I_g que flui entre os metais reflete a intensidade do efeito galvânico e corresponde àquela corrente que ocorreria naturalmente caso a área do catodo e do anodo fossem idênticas e não houvesse outras limitações.

A amostra processada com corrente elétrica de 70A atingiu os mais baixos valores de densidade de corrente, ao passo que a amostra U90A os mais altos, ainda que nenhuma amostra de Ultimet tenha sofrido corrosão durante o ensaio - o que já era esperado devido sua alta nobreza quando comparada ao seu par (SAE 4140). Tais resultados indicam a corrente galvânica que se estabelece entre o par durante o processo de corrosão; sendo assim, para o par SAE 4140 (substrato) x Ultimet (depositado com 90A), o desgaste corrosivo se estabelece com valores de densidade de corrente superiores a 18 $\mu A/cm^2$, enquanto que para revestimentos depositados com corrente de 70A a densidade de corrente é $12\mu A/cm^2$ entre os dois materiais para uma relação de área catódica/anódica idêntica, sendo o ataque menos agressivo. Segundo os resultados obtidos no ensaio, também não é possível dizer que o aumento da corrente de soldagem influencie no decréscimo da resistência à corrosão, conforme era esperado (devido o aumento na diluição).

A taxa de corrosão nas amostras de aço SAE 4140 na ausência do par galvânico não foi medida, mas pelos valores de potencial de corrosão bem inferior aos dos revestimentos e pela densidade de corrente galvânica, será sempre considerado um risco para a estrutura construída de aço revestido com material nobre. Isso deixa claro a importância da necessidade de o depósito ter boas características, conforme explicado anteriormente.

Segundo JIA e ATRENS[55], a densidade de corrente varia de acordo com a geometria da peça; em seus estudos com a liga AZ91D, a medida que a área anódica diminuía, a densidade de corrente aumentava significativamente, o que não foi possível observar nos testes realizados com as amostras de Ultimet, pois manteve-se a relação de área fixa e igual a um.

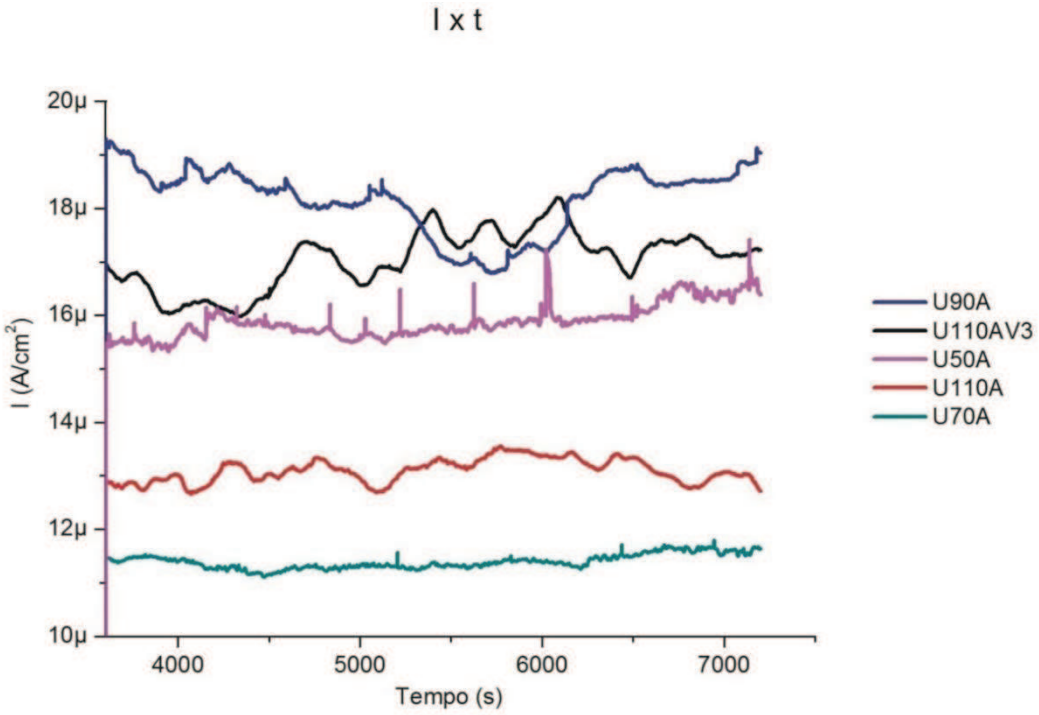


Figura IV.67 - Densidade de corrente de corrosão galvânica correspondentes ao par revestimento x substrato.

Existem alguns metais e ligas ativos que, sob condições ambientais adequadas, perdem a sua reatividade e se tornam extremamente inertes. Este fenômeno, denominado passividade, é exibido, pelo cromo e pelo níquel, dentre outros metais[48], e é a explicação para a inexistência de corrosão nas amostras de Ultimet em ambos os ensaios, haja vista o alto teor destes elementos na composição química do revestimento. O comportamento passivo resulta de uma película de óxido muito fina e altamente aderente sobre a superfície do metal, a qual serve como barreira protetora contra a corrosão adicional.[48]

Estudos encontrados na literatura mostram que a presença do cobalto aumenta a resistência à corrosão em diversas ligas, principalmente em ligas de Co-Cr-Mo[6], como é o caso da superliga Ultimet.

É importante ressaltar que foram encontrados diferentes comportamentos das amostras submetidas ao ensaio de potencial a circuito aberto e nas amostras ensaiadas por corrosão galvânica, os quais não parecem estar diretamente relacionados com os parâmetros de deposição da superliga. Dentre os revestimentos estudados por potencial de circuito aberto, a amostra U110A indicou uma possibilidade de resistência à corrosão bem superior as outras condições, seguido da amostra U110AV3. Entretanto, no ensaio de corrosão galvânica, que é bem mais significativo, a amostra U70A apresentou a menor corrente de corrosão, o que indica

um ataque menos agressivo que às demais amostras quando há pilha galvânica. Em resumo, pode-se classificar em ordem crescente de possibilidade de corrosão galvânica (potencial de corrosão)os revestimentos U90A<U70A<U50A<U110AV3<U110A em relação ao aço SAE4140 em meio de 3,5% NaCl e razão de área catódica e anódica unitária. Já em relação a intensidade do ataque pode-se escrever em ordem crescente: U70A<U110A<U50A<U110AV3<U90A.

Segundo VARELA et al[9], a taxa de corrosão galvânica e a distribuição do potencial no par galvânico é, em geral, dependente das condições ambientais como a temperatura, salinidade, conteúdo de oxigênio e etc. LI et al.[56] Também discorrem a esse respeito; em seu trabalho com ligas de Mg-Li demonstram que em temperaturas de serviço mais elevadas as reações anódicas são aceleradas e a resistência a corrosão diminui. Assim, é importante que se leve em consideração a temperatura a que o equipamento será submetido para comparação com os resultados aqui obtidos e análise da garantia do serviço, bem como, conforme explicado em parágrafo anterior, garantir a continuidade do depósito.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

As características dos revestimentos de Ultimet foram estudadas com o objetivo de contribuir para a otimização da técnica de revestimento. Os depósitos foram obtidos pela técnica TIG- Tungsten Inert Gas - com diferentes aportes térmicos sobre o substrato de SAE4140.

Baseado nos resultados obtidos através das técnicas de diluição, microdureza e microestrutura, além de ensaios de corrosão galvânica, foi possível chegar a algumas conclusões.

Foi observado que a utilização do processo TIG, no caso da soldagem dissimilar , quando utilizada baixa intensidade de corrente de soldagem (50A) não possibilita união metalúrgica favorável, ao passo que para correntes superiores a 50A pôde-se verificar a formação de revestimentos uniformes, com bom acabamento superficial e com baixo percentual de defeitos (trincas, porosidade e oxidação).

Conforme a intensidade de corrente foi aumentada ocorreu um acréscimo na diluição para os depósitos realizados com a mesma velocidade de soldagem, e embora tenha atingidos valores relativamente altos, as características microestruturais do revestimento não foram modificadas de maneira deletéria. Em se mantendo a corrente de 110A, porém ao diminuir a velocidade de soldagem, a diluição foi reduzida á metade, talvez pelo fato do incremento no aporte térmico aumentar a largura da poça de fusão, mas não necessariamente sua profundidade. Dessa forma, pôde-se concluir que uma diminuição na velocidade de soldagem pode reduzir a diluição, visto que a baixa diluição é parâmetro fundamental na técnica de revestimento.

Foram encontradas regiões de alta dureza nas proximidades da linha de fusão de todos os cordões. Essa região é conhecida pelo nome de Zona Parcialmente Diluída (ZPD), e foi encontrada em maiores proporções nos cordões obtidos com corrente de 110A, embora tenha aparecido em todas as amostras.

As amostras soldadas com menores valores de corrente apresentaram valores de dureza maiores, confirmando o fato da diluição não apresentar impacto direto sobre as medidas de dureza do material.

Para o cordão obtido com corrente de 50A foi verificado crescimento de grãos equiaxiais na região próxima à linha de fusão, muito provavelmente devido à falta de molhabilidade deste depósito. Para os demais cordões, nesta mesma região, o crescimento dos grãos deu-se de forma epitaxial com morfologia predominantemente colunar.Em todas as amostras foi observada a presença de dendritas, em regiões isoladas, até aproximadamente a linha média do cordão, co-existindo com a estrutura colunar.

No tocante à avaliação de corrosão galvânica foi realizado o ensaio de potencial a circuito aberto para medida do potencial eletroquímico. Com este teste foi possível confirmar a superioridade da liga escolhida para o revestimento quando comparada ao material de base, visto que o valor do potencial de corrosão do aço SAE 4140 em meio com 3,5% NaCl manteve-se bastante inferior ao do revestimento, independente da corrente de soldagem utilizada. A diferença de potencial eletroquímico mínima encontrada foi de 200mV_{ecs} para o revestimento U110A e o par SAE 4140 x U90A é o que mais rapidamente iniciaria o processo de deterioração por corrosão, pois tem maior diferença de potencial de abandono, da ordem de 450 mV_{ecs}.

Com o ensaio de imersão para medição da densidade de corrente foi possível confirmar a importância de um revestimento sem defeitos caso seja escolhida a corrente de 90A para realização do depósito, pois tal amostra atingiu valores de densidade de corrente superiores a todas as demais amostras, o que implica em um ataque corrosivo. Pela intensidade de corrosão as amostras seriam classificadas na ordem crescente U70A- U110A - U50A - U110AV3 - U90A. Esta ordenação na intensidade do processo corrosivo não permite concluir que o aumento da corrente de soldagem influenciou no decréscimo da resistência à corrosão, conforme era esperado devido o aumento na diluição, possivelmente porque a corrosão é avaliada apenas na superfície das amostras.

Assim, pode-se concluir que, no tocante à corrosão, o depósito obtido com corrente de 90A pode ser prejudicial para a estrutura caso exista algum defeito que possibilite o contato entre o substrato e um eletrólito, que também esteja em contato com o revestimento, tal como para uma relação de área anódica/catódica pequena. Porém, se o revestimento for devidamente depositado, sem a formação de poros que atinjam o revestimento, a corrente de 90A seria ideal para a execução do processo de soldagem, visto ter microestrutura adequada, excelente molhabilidadee a dureza da ZPD inferior a dos demais depósitos implicando em menor fragilidade, embora seja a mais propensa à corrosão galvânica quando em contato com o aço SAE 4140.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] CROOK, P.; Cobalt and Cobalt alloys. In: *Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose material*, v. 2, ASM handbook, ASM International, 1990. pp.1404-1424.

[2] LANDOLT, D.; *Corrosion and surface chemistry of metals*, Itália, EPFL Press , 2007.

[3] MENEZES, D. D. de; **Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos de alumínio aplicados pelas técnicas de arco elétrico e chama convencional, em meio cloreto**; Dissertação de D.Sc.; PEMM/UFRJ; Rio de Janeiro, RJ, Brasil; 2007.

[4]MAREK, M. I.; Introduction. In: *Corrosion*, v. 13, *ASM Handbook*, ASM International, 1992. pp. 16.

[5]MARCUS, P.; Introduction to the Fundamentals of Corrosion. In: *Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, v.13A, ASM Handbook, ASM International, pp. 18, 2003.

[6]SÁ BRITO, V. R. dos S.; **Caracterização de revestimentos metálicos aspergidos termicamente por arco elétrico,** Dissertação de M.Sc., PPEMTM/CEFET, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.

[7]PONTE, H. de A.; **Fundamentos da corrosão**, UFPR, Curitiba, Brasil, 2003. Disponível em: http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Apostila%20Corrosao.pdf, Acesso em: 20 de jul. 2010.

[8]CARDOSO, S. P.; REIS, F. A. dos; MASSAPUST, F. C.; COSTA, J. de F.; TEBALDI, L. S.; ARAÚJO, L. F. L. de; SILVA, M. V. A. da; OLIVEIRA, T. S. de; GOMES, J. A. da C. P.; HOLLAUER, E.; "Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão"; *Química Nova*, v. 28, nº 5, pp. 756-760, jun. 2005.

[9] VARELA, F.E; KURATA, Y.; SANADA, N.; "The influence or temperature on the galvanic corrosion of a cast iron-stainless steel couple (prediction by boundary element method)". *Corrosion Science*, v. 39, nº 4, pp. 775-788, 1997.

[10]BABOIAN, R.; Galvanic Corrosion. In: *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, v. 13A, ASM Handbook, ASM International, pp. 210-213, 2003.

[11]CHANG, J.H.; CHOU, J.M.; HSIEH, R.I.; LEE, J.L.; "Corrosion behaviour of a alloy formed by inductive melting of a cobalt-based alloy and AISI 4140 steel"; *Corrosion Science*, nº 51, pp. 987-996, Fev. 2009.

[12]PROTOPOPOFF, E.; MARCUS, P.; Potential Measurements with Reference Electrodes. In: *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection,* v. 13A*, ASM Handbook*, ASM International, pp. 13-16, 2003.

[13] HACK, H. P.; Evaluation of galvanic corrosion. In: *Corrosion*, v. 13, ASM handbook, ASM International, pp.521-534, 1992.

[14] KRUGER, J.; Passivity. In: *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, v. 13A, ASM Handbook, ASM International, pp. 61-67, 2003.

[15] IOPE. Disponível em: <http://www.iope.com.br/3i_corrosao_2.htm>; Acesso em: 09/08/2010.

[16] SRIDHAR, N.; Behavior of cobalt-base alloys in corrosive environments. In: *Corrosion*, v. 13, *ASM Handbook*, ASM International, pp. 1667-1673, 1992.

[17] ANDERSEN, P. J.; CROOK, P.; Applications. In: *Corrosion*, v. 13, ASM handbook, ASM International, pp. 1678-1686, 1992.

[18] NATISHAN, P.; Introduction to Methods of Corrosion Protection. In: *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, v. 13A*, ASM Handbook*, ASM International, pp. 685-68, 2003.

[19] LEVIN, B. F.; DUPONT, J. N.; MARDER, A. R.; "Weld overlay coatings for erosion control". *Wear,* pp. 810-820; 1995.

[20] BOND, D.; **Avaliação de revestimentos soldados processados com materiais atomizados**; Dissertação de Dr.Sc., PIPE/ UFPR, Curitiba, Paraná, Brasil, 2008.

[21]BAPTISTA, A. L. de B.; NASCIMENTO, I. de A. do; Revestimentos duros resistentes ao desgaste depositados por soldagem utilizados na recuperação de elementos de máquinas. Spectru Instrumental Científico Ltda, Rio de Janeiro, Brasil. Disponível em: <http://www.spectru.com.br/Metalurgia/diversos/soldadesgaste.pdf>; Acesso em: 7 de jun. 2010.

[22] DUDEK, A.; IWASZKO, J.; "Structural and phase investigations of oxide coatings of $TiO_2$and Al_2O_3+13wt.%TiO_2after remelting". *International Scientific Journal*, v. 33, pp. 39-44, Set. 2008.

[23] CIRINO, L. M.; **Estudo dos defeitos da polaridade na soldagem com corrente contínua e alternada pelos processos TIG e MIG/MAG**; Dissertação de M.Sc., PPEM/UFSC; Florianópolis, SC, Brasil, pp. 1-11; 2009.

[24] TAKEYAMA, R. R.; **Caracterização de revestimentos de ligas à base de Co modificadas pela adição de tungstênio**, Dissertação de M.Sc., PPEM/UFP, Curitiba, Paraná, Brasil, 2005.

[25]AÇO corte: Ferro e aço LTDA. Disponível em: <http://www.acocorteacos.com.br/download/composicao_quimica.pdf> Acesso em: 01 out. 2010.

[26] LIMA, C. R. C.; CAMARGO, F.; MARQUES, P. V.; "Estudo comparativo das propriedades de revestimento a base de cobalto (stellite) aplicado por soldagem e por aspersão térmica". In: **XXII encontro nacional de tecnologia da soldagem, XI congresso latino-americano e V ibero-americano de soldagem**, pp. 1-9, Fortaleza - CE, 1998.

[27] Global Power Plant Services. Disponível em: <http://www.globalpowerplant.com/service-stellite.html>Acesso em: 30 jun. 2010.

[28] JAMES Ippolito & Co, Inc. Disponível em:<http://www.jamesippolito.com/bearingballs.htm>, Acesso em: 30 jun. 2010.

[29] SANTOS, I. A. dos; **Caracterização de uma superliga de níquel sob temperaturas elevadas**, Dissertação de M.Sc., IPEN, São Paulo, SP, Brasil, 1993.

[30] RIBEIRO, H. O.; **Desenvolvimento de ligas para revestimentos por PTA resistentes à cavitação**, Dissertação de Dr.Sc., PPCEM/UFSC, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil, 2007.

[31] PROCOPIAK, L. A. J; SOUZA, N. C.; D'OLIIEIRA, A. S. C.; XIAOJUN, Z.; "Efeito dos processos de modificação superficial na resistência à erosão de Cavitação"; *Programa P & D COPEL/ANEEL*, pp. 1-4, 1999/2000.

[32] YAEDU, A. E.;**Influência do substrato na deposição de stellite 1 com plasma de arco transferido**, Dissertação de M.Sc., PPEM/UFPR, Curitiba, Paraná, Brasil, 2003.

[33] KIM, S.; HAN, S.-H.; PARK, J.-K.; KIM, H.-E.;"Variation of WC grain shape with carbon content in the WC-Co alloys during liquid-phase sintering"; *Scripta Materialia*, v. 48, pp. 635-639, set. 2003.

[34] YAO, M.X; WU, J.B.C.; YICK, S.; XIE, Y.; LIU, R.; "High temperature wear and corrosion resistance of a laves phase strengthened Co-Mo-Cr-Si alloy", *Materials Science and Engineering A*, nº435, pp. 78-83, Jul. 2006.

[35] KLAUSTROM, D; CROOK, P.; WU, J.; Metallography and Microstructures of Cobalt and Cobalt Alloys. In: *Metallography and Microstructures*, v. 9, ASM Handbook, ASM International, pp. 1814-1840, 2004.

[36] JEGEDE, A.; VASANTASREE, V.; HOCKING, M. G.; "Corrosion of Ultimet and 310SS in a simulated waste incineration environment 750ºC"; *Journal of Materials Science Letters*, v. 14, pp. 1089-1091, 1995.

[37]*ULTIMET alloy: Corrosion - Resistant alloys*. (Catálogo H-2082B.) Estados Unidos da América: Haynes International, Inc., pp. 1-20, 1994.

[38] NICKERSON, J. L.; HAULER, L. E.; "Evaluation of Hastelloy G-30 alloy and Ultimet alloy for wet process phosphoric acid services". (Catálogo H-2088B) Estados Unidos da América: Haynes International, Inc.; pp. 1-11, 2002.

[39] MENON, R.; MOSIER,W.C. "Stainless steel with improved weldability and cavitation resistence". In: **Brazilian Welding Congress** ,1996.

[40] ASPHAHANI, A.I.; Corrosion of Nickel-Base Alloys. In: ASM Handbook, v.13: Corrosion. ASM Metals Park, p. 641-657, 1993, apud GRAF, K.; ***Estabilidade a alta temperatura de revestimentos de hastelloy C depositados por PTA****,* Dissertação de M.Sc., PIPE/UFPR, Curitiba, Paraná, Brasil, 2004.

[41] MANKINS, W. L.; LAMB, S.; Nickel and Nickel Alloys. In: *Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, v. 2; ASM Handbook, ASM International, 1992**.** pp. 1362-1404.

[42] JIANG, L.; BROOKS, C.R.; LIAW, P.K.; DUNLAP, J.; RAWN, C.J.; PEASCOE, R.A.; KLARSTROM, D.L.; "Low-Cycle Fatigue Behavior of ULTIMET Alloy"; *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 35A, pp. 785 - 796, mar. 2004.

[43] ISHIDA, K.; NISHIZAWA, T.; Co (Cobalt) binary Alloy Phase Diagrams. In: *Alloy Phase Diagrams*, v. 3, ASM Handbook, ASM International, pp. 634-681, 1992.

[44] CAMPOS, W. R. da C.; GOMES, F. J. de O.; GONÇALVES, T. N.; SOARES, B. A.; "Caracterização microestrutural de solda dissimilar - aço inoxidável austenítico AISI304 com adição de liga de níquel inconel 625". *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, v.6, n. 1, pp. 19-23, São Paulo, jul. set. 2009.

[45] PAREDES, R. S. C; D'OLIVEIRA, A. S. C. M.; "Trincas de solidificação e liquação de aços inoxidáveis superausteníticos AISI 904L soldados por arco elétrico". In: **Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação - COBEF**, pp. 1-9. Curitiba, Paraná, Brasil, abr. 2001.

[46] KEJELIN, N. Z.; BUSCHINELLI, A. J.de A.; BOHÓRQUEZ, C. E. N.; "Dissimilar Metal Welding of X-60 Steel with Inconel 625". In: **XXXII Congresso Nacional de Solda - CONSOLDA** , pp. 1-10, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2006.

[47] FALLATAH, G. M.; SHEIKH, A. K.; KHAN, A.; BOAH, J. K.; "Reliability of dissimilar metal welds subjected to sulfide stress cracking". In: **The 6th Saudi Engineering Conference**, v. 5, pp. 297-312, Dhahran, Dez. 2002.

[48] CALLISTER, W.D.; **Materials science and engineering**, Nova York: John Wiley & Sons Inc, 1991.

[49] AFSHAR, A.; SHIRAZI, M.; RAHMAN, M.; FAKHERI, E.; "Effect of localized corrosion on the galvanic corrosion of nitinol and dental alloys". *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 56, nº 6, pp. 323-329, 2009.

[50]BLAU, P.J.; Microindentation hardness testing. In: *Friction, Lubrification, and Wear Technology*, v. 18, ASM handbook, ASM International, pp.787-796, 1992.

[51] ALMEIDA, V.A.B.; D'OLIVEIRA, A.S.C.M.; "Formação in-situ de intermetálicos do tipo β-nital". In: **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMat)**, pp. 6237-6247, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, Nov. 2006.

[52] OSÓRIO, W. R.; SPINELLI, J. E.; FREIRE, C.M.A.; GARCIA, A.; "Efeito da macro e micromorfologia estruturais na resistência à corrosão de amostras de Zn puro e da liga Zn-4% Al"; *Revista Matéria*, v. 10; nº 3, pp. 428-436, 2005.

[53] MODENESI, MARQUES, SANTOS; Metalurgia da Soldagem: Fissuração em Juntas Soldadas, pp. 1-10. Disponível em: <http://www.demet.ufmg.br/labs/soldagem/textos/metsol03.pdf> Acesso em: 26 out. 2010.

[54]FO, M. F. O. S.; BUSCHINELLI, A. J. A.; GARTNER, F.; VOYER, J.; KREYE, H.; "Estudo eletroquímico e microestrutural de revestimentos aspergidos termicamente para a proteção do aço contra a corrosão marinha"; In: **6º Conferência sobre Tecnologia de Materiais (COTEQ)** e **22º Congresso Brasileiro de corrosão (CONBRASCORR)**; pp. 1-18; Salvador, Bahia, Ago. de 2002.

[55] JIA, J. X.; SONG, G.; ATRENS, A.; "Influence of geometry on galvanic corrosion of AZ91D coupled to steel". C*orrosion Science*, v. 48, pp. 2133-2153, 2006.

[56] LI, J. F.; ZHENG, Z. Q.; LI, S. C.; REN, W. D.; ZHANG, Z.; "Preparation and galvanic anodizing of a Mg-Li alloy"; Materials Science and Engineering A, nº 433, pp. 233-240, 2006.

[57] ASSELLI, A. A. C.; ARAÚJO, M. R. V. de; TOKIMATSU,R. C.; YAMAKAMI, W. J.; VENTRELLA, V. A.; GALLEGO, J.; "Morfologia dos grãos de austenita formados no cordão de solda feito pelo processo de arco submerso"; In: **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMat)**, pp.5306-5317, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, Nov. 2006.

[58] BERNS, H.; "Microstructural properties of wear-resistant alloys". *Wear*, pp. 271-279, 1995.

[59] BONACORSO, N. G.; **Automatização dos processos de medição de superfícies e de deposição por soldagem visando a recuperação de rotores de turbinas hidráulicas de grande porte**; Dissertação de Dr. Sc.; PPEM/UFSC; Florianópolis, SC, Brasil, pp. 1-114; 2004.

[60] BRACARENSE, A. Q.; Processo de soldagem TIG-GTAW. pp. 1-22, Belo Horizonte, MG, Brasil, maio 2000. Disponível em: <http://infosolda.com.br/download/61dpb.pdf>. Acesso em: 03 fev. 2009.

[61] FERNANDES, A. P.; SANTOS, D. J. dos; MOTA, C. A. M. da; BRAGA, E. de M.; MARINHO, F. L. C.; "Correlação entre parâmetros de soldagem e propriedades mecânicas de soldas de revestimento", pp. 1-9.

[62] GRAF, K.; ***Estabilidade a alta temperatura de revestimentos de hastelloy C depositados por PTA***; Dissertação de M.Sc. PIPE/UFPR, Curitiba, Paraná, Brasil, 2004.

[63] *HIGH performance alloys - Technical Information.*(Catálogo H-2099B) Estados Unidos da América: Haynes International, Inc., pp. 1-4, 2002.

[64] JIANG, L; BROOKS, C. R.; LIAW, P.K.; WANG, H.; RAWN, C. J.; KLARSTROM, D. L.; "High-frequency metal fatigue: the high-cycle fatigue behavior of Ultimet alloy". *Materials Science & Engineering A,* nº314, pp. 162-175, 2001.

[65] JIANG, L; WANG, H.; LIAW, P.K.; BROOKS, C. R.; KLARSTROM, D. L.; “Characterization of the temperature evolution during high-cycle fatigue of the Ultimet Superalloy: experiment and theoretical modeling”. *Metalurgical and Materials Transactions A*, *v. 32A*, pp. 2279-2296, set. 2001.

[66] JIANG, L; WANG, H.; LIAW, P.K.; BROOKS, C. R.; KLARSTROM, D. L.; “Temperature evolution during low-cycle fatigue of ULTIMET alloy: experiment and modeling”. *Mechanics of Materials*, nº 36, pp. 73-84, 2004.

[67] LIU, Y.; WANG, H. M.; “Elevated temperature wear behaviors of a Co-Mo-Si ternary metal silicide alloy”. *Scripta Materialia*, nº 52, pp. 1235-1240, 2005.

[68] MANSFELD, F.; Electrochemical Methods of Corrosion Testing. In: *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, v. 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003. pp. 446-462.

[69] Marine Electric & Eletronics. Disponível em: <http://www.electraservice.com.br/noticias.asp>; Acesso em: 09/08/2010.

[70] MARINHO, F. L. C; QUINTANA, F. L. P.; FERNANDES, A. P.; MOTA, C. A. da; BRAGA, E. de M.; “Influência da utilização da polaridade negativa sobre as características geométricas de soldas de revestimento”. In: **XII Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Mecânica;** pp. 1-2, Ilha Solteira, SP, Brasil, Ago. 2005.

[71] MODENESI, P. J.; Soldabilidade de algumas ligas metálicas, pp. 1-28. Minas Gerais: UFMG, 2008. Disponível em: <http://www.demet.ufmg.br/grad/disciplinas/emt019/metais_soldab.pdf>. Acesso em: Maio 2009.

[72] MSPC - Informações Técnicas. Disponível em: <http://www.mspc.eng.br/tecdiv/corr_110.shtml>; Acesso em: 09/08/2010.

[73] ROYSE, F. de S.; COSTA, H. R. M.; SOUZA, L. F. G. de; NOVAES, C. A. L.; IBANEZ, M. V.; BASTOS, I. N.; “Aplicação da liga Ultimet em estruturas soldadas por processo de soldagem”. In: **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMat)**, pp. 1-8, Campos do Jordão, São Paulo, Brasil; Nov. 2010.

[74] SPONAUGLE, C.; “History of Haynes International, Inc”. *Pittsburgh Engineer* , v. 1, pp. 7-9, 2005. Disponível em: <http://www.eswp.com/PDF/PEwinter05_7-9.pdf>. Acesso em: 04 Ago. 2010.

[75] *ULTIMET welding guidelines*. (Catálogo H-2089A) Estados Unidos da América: Haynes International, Inc., pp. 1-20, 1994.

[76] *WIRE and welding products: Ultimet welding guidelines.* (Catálogo H-2089B) Estados Unidos da América: Haynes International, Inc., pp. 1-2. Disponível em: <http://www.haynesintl.com/literature.htm>. Acesso em: 06 mar.2010.

[77] ZEEMANN, A; Diluição. pp.1-4, 2003. Disponível em: <HTTP://www.infosolda.com.br/artigos/metsol06.pdf>. Acesso em: 03 fev. 2009.

[78] ZEEMANN, A; ALMEIDA, D. M. de; DOMINGUES, G.; COSTA, U. P. da; A soldagem GTAW (ou TIG). Ano I, nº 6, pp. 1-7. Disponível em: <http://www.abs-soldagem.org.br/centraladm/docs/revistas/A%20soldagem%20GTAW%20(ou%20TIG).pdf>. Acesso em: 03 fev. 2009.

[79] Disponível em: <http://www.uefs.br/disciplinas/exa524/1_aula_SR.pdf > Acesso em: 20 nov. 2010.