CEFET/RJ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

COMPORTAMENTO MICROESTRUTURAL E DE CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE LIGA DE NÍQUEL 625 DEPOSITADOS PELO PROCESSO ELETROESCÓRIA

Camila Pereira Alvarães

Tese 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 Doutor em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Orientadores:
Jorge Carlos Ferreira Jorge, D.Sc.
Luís Felipe Guimarães de Souza, D.Sc.
.

Rio de Janeiro

Novembro de 2020

COMPORTAMENTO MICROESTRUTURAL E DE CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE LIGA DE NÍQUEL 625 DEPOSITADOS PELO PROCESSO ELETROESCÓRIA

Tese 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 Doutor em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

Camila Pereira Alvarães

Banca Examinadora:

_____

Presidente, Professor D. Sc. Jorge Carlos Ferreira Jorge (CEFET/RJ)

_____

Professor D. Sc. Luís Felipe Guimarães de Souza (CEFET/RJ)

_____

Professor D. Sc. Matheus Campolina Mendes (CEFET/RJ)

_____

Professor D. Sc. Humberto Nogueira Farneze (CEFET/RJ)

_____

Professor D. Sc. Leonardo Sales Araújo (COPPE/UFRJ)

_____

Professor D. Sc Valter Rocha dos Santos (PUC-RIO)

Rio de Janeiro

Novembro de 2020

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

A472 Alvarães, Camila Pereira
Comportamento microestrutural e de corrosão de revestimentos de liga de níquel 625 depositados pelo processo eletroescória / Camila Pereira Alvarães — 2020.
xv, 131f. : il. color. , enc.

Tese (Doutorado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca , 2020.
Bibliografia : f. 116-131
Orientador: Jorge Carlos Ferreira Jorge
Coorientador: Luís Felipe Guimarães de Souza

1. Revestimento em metal. 2. Ligas de níquel . 3. Soldagem. 4. Corrosão e anticorrosivos. 5. Engenharia Mecânica. I. Jorge, Jorge Carlos Ferreira (Orient.). II. Souza, Luís Felipe Guimarães de (Coorient.). III. Título.

CDD 672.73

Elaborada pela bibliotecária Tania Mello – CRB/7 nº 5507/04

“Que nada nos defina,

Que nada nos limite,

Que a liberdade seja a nossa própria substância.”

Simone de Beauvoir

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Marcio da Costa Alvarães e Lucia Maria Pereira Alvarães, amores da minha vida. Vocês são meu alicerce. Obrigada por me ensinar que não há bem maior do que a educação.

A minha irmã, Anna Luiza Pereira Alvarães, por todo o carinho. Você é o exemplo de determinação em que me inspiro.

Ao Guilherme Ângelo Leite, pela paciência sem fim. Obrigada por sempre me esperar acordado e por preparar um chá relaxante depois de horas de trabalho.

A minha dupla de orientadores, Jorge Carlos Ferreira Jorge e Luís Felipe Guimarães de Souza. Eu não poderia ter feito uma escolha melhor quando me inscrevi em “Metalurgia da Soldagem I” em 2013, ainda durante a graduação. Uma decisão que mudou a minha trajetória e eu não poderia ser mais grata a vocês. Muito obrigada por esses 7 anos que passamos juntos, obrigada por terem tanta paciência comigo. Sei que não foi fácil! Obrigada pela confiança e pela honra em ser sua aluna. Espero continuar aprendendo com vocês por muitos anos mais.

Ao professor Matheus Campolina Mendes por todo o apoio nas análises necessárias à execução desse trabalho. Sou muito feliz e agradecida pela oportunidade de ter aprendido com você durante todo esse tempo.

Ao professor Humberto Nogueira Farneze pelos ensaios de corrosão eletroquímicos. Muito obrigada por estar sempre disponível e por dividir comigo tanto conhecimento.

Ao professor Leonardo Sales Araújo, não apenas pelas simulações termodinâmicas do Thermo-Calc© nesse trabalho, mas por tudo que me ensinou ao longo da minha trajetória acadêmica.

Ao Laboratório de Metalografia e Microscopia do CEFET/RJ pela disponibilidade para a realização das análises necessárias para o desenvolvimento desse trabalho e aos técnicos Hiron Akira Yamada Magalhães e Marcelo Felipe Avelelas Teixeira pelo auxílio na preparação das amostras desse estudo.

Ao Laboratório de Pesquisa em Usinagem (LABUS) do CEFET/RJ, a professora Tatiane de Campos Chuvas e ao técnico Brenno Tavares Duarte pelo fresamento das amostras, fundamental para o estudo comparativo proposto.

Ao Alecir Zenaide de Oliveira do Laboratório de Corrosão (LabCorr) da UFRJ pelo preparo das amostras para os ensaios de corrosão com tanto esmero e de forma tão célere.

A Tecmetal pela realização das análises químicas desse trabalho, em especial a Annelise Zeemann pela generosidade e pela enriquecedora conversa e ao Carlos Henrique Menezes Fontes, por se colocar à disposição durante e após a realização das análises.

A toda minha família e amigos que me acompanharam ao longo desse processo.

RESUMO

COMPORTAMENTO MICROESTRUTURAL E DE CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DE LIGA DE NÍQUEL 625 DEPOSITADOS PELO PROCESSO ELETROESCÓRIA

Camila Pereira Alvarães

Orientadores:

Jorge Carlos Ferreira Jorge, D.Sc.
Luís Felipe Guimarães de Souza, D.Sc.

Resumo da Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais.

A liga de níquel 625 é uma liga resistente à corrosão amplamente utilizada no revestimento de equipamentos para operação no mercado brasileiro de óleo e gás. O presente trabalho se propôs a avaliar as características microestruturais e o desempenho em corrosão de revestimentos com a liga de níquel 625 sobre o aço ASTM A516 Gr.70, obtidos por meio do processo de soldagem eletroescória com fita de 0,5 x 60 mm, depositado em única camada com um aporte térmico de 11,7 kJ/mm. Essa avaliação tomou como base amostras obtidas a 1, 2 e 3 mm da linha de fusão. A diluição global do processo foi em torno de 4%. A análise da interface do revestimento indicou a ausência de zonas parcialmente diluídas e evidenciou uma pequena região de transição entre o metal de base e o metal de solda. Na análise microestrutural foi observada a ocorrência de matriz austenítica com pequena percentagem de fases secundárias, Laves e NbC. O desempenho em corrosão do material foi avaliado pelo ensaio de polarização cíclica descrito na norma ASTM G61 e comparativamente pelo ensaio de imersão, descrito na norma ASTM G48 Método A. Não foi verificada a formação de pites ao término dos ensaios e, para o ensaio de imersão, a perda de massa foi nula. Todas as amostras apresentaram microestrutura e resistência à corrosão similares, consistente com a baixa diluição do processo. Dessa forma, devido às características particulares da soldagem por ESW, esse processo se mostra como alternativa para a soldagem de revestimentos com espessura reduzida, podendo representar uma redução significativa de custo para a indústria.

Palavras-chave:
Revestimento; Liga de Níquel; INCONEL 625; Soldagem; Eletroescória; Corrosão

ABSTRACT

MICROSTRUCTURE AND CORROSION BEHAVIOUR OF ALLOY 625 WELD CLADDING OBTAINED BY ELECTROSLAG PROCESS

Camila Pereira Alvarães

Supervisors:

Jorge Carlos Ferreira Jorge, D.Sc.
Luís Felipe Guimarães de Souza, D.Sc.

Abstract of doctorate thesis submitted to the Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais of Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science in Mechanical Engineering and Materials Technology.

Alloy 625 is a corrosion resistant alloy widely used for the protection of mechanical components in the Brazilian oil and gas market. The present work aims to evaluate the microstructural characteristics and the corrosion behavior of the weld claddings between the alloy 625 and ASTM A516 Gr.70 steel, obtained through the electroslag process with a strip of 0,5 x 60 mm. The weld cladding was produced in a single layer with a heat input of 11,7 kJ/mm. All analysis were based on samples taken at 1, 2 and 3 mm away from the fusion line. The global dilution of the weldment was around 4%. A preliminary analysis of the interface showed no partially diluted zones and highlighted a minor transition zone between the weld and base metal. The microstructural analysis showed an austenitic matrix with a small amount of secondary phases, Laves and NbC. The weld cladding corrosion behavior was evaluated through a cyclic polarization test, as described in ASTM G61 and was also compared with the results from an immersion test, described in ASTM G48, Method A. Localized corrosion was not seen in any of the tested samples after the conclusion of tests. For the immersion test, the weight loss was of 0 g/cm^2. All samples showed similar microstructure and corrosion properties, consistent with the process low global dilution. Thus, due to the particular characteristics from the electroslag strip cladding, this process presents itself as an adequate alternative for the welding of low thickness weld overlays with alloy 625 and may offer a significant cost reduction for the industry.

Keywords:
Cladding; Nickel Alloy; INCONEL 625; Welding; Electroslag; Corrosion

SUMÁRIO

CAPÍTULO I INTRODUÇÃO **1**
CAPÍTULO II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **5**

II.1. Processos de Soldagem **5**
II.1.2. Soldagem por Eletroescória com Fita Metálica 6

II.2. Liga de Níquel 625 ..... **10**
II.2.1. Histórico 11
II.2.2. Metalurgia Física das Ligas à Base de Níquel 12
II.2.3. Soldabilidade da Liga de Níquel 625 23

II.3. Revestimento por Soldagem **27**
II.3.1. Comportamento de Revestimentos Depositados por Eletroescória 32
II.3.2. Revestimentos com a Liga de Níquel 625 33

II.4. Corrosão **39**
II.4.2. Corrosão de Ligas de Níquel 42
II.4.3 Ensaios de Corrosão 46

II.5. Estado da Arte **51**

CAPÍTULO III MATERIAIS E MÉTODOS **62**

III.1. Materiais **62**
III.1.1. Metal de Base 62
III.1.2. Consumível de Soldagem 62

III.2. Soldagem por Eletroescória **63**
III.3. Caracterização Microestrutural **64**
III.3.1. Preparação das Amostras 64
III.3.2. Análise Macrográfica 66
III.3.3. Análise Química 66
III.3.4. Simulação Termodinâmica 67
III.3.5. Análise Micrográfica 67

III.4. Ensaio de Microdureza Vickers ($HV_{0.5}$) **69**
III.5. Ensaios de Corrosão **69**
III.5.1. Preparação das Amostras para Ensaio Potênciodinâmico Cíclico 70
III.5.2. Execução do Ensaio Potenciodinâmico Cíclico 70
III.5.3. Preparação das Amostras para Ensaio de Imersão 72

III.5.4. Execução do Ensaio de Imersão 72

CAPÍTULO IV RESULTADOS 73

IV.1. Análise Macrográfica **73**

IV.2. Análise Química **74**

IV.3. Simulação Termodinâmica **76**

IV.4. Microdureza **77**

IV.5. Análises Micrográficas **79**

IV.6. Ensaios de Corrosão **88**

IV.6.1. Ensaio Potenciodinâmico Cíclico 88

IV.6.2. Ensaio de Imersão 92

CAPÍTULO V DISCUSSÃO 93

V.1. Evolução Microestrutural do Revestimento **93**

V.2. Comportamento em Corrosão **104**

V.3. Considerações Finais **110**

CAPÍTULO VI CONCLUSÕES 114

CAPÍTULO VII SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 115

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 116

Lista de Figuras

Figura II.1 – Relação entre aporte térmico e variação da densidade de potência, (Kou, 2013 - adaptado). 6
Figura II.2 - Processo de soldagem por eletroescória. (The Fabricator, 2020 - adaptado). 7
Figura II.3 - Ciclo térmico de uma soldagem por eletroescória comparada a soldagem por arco elétrico (Liu *et al.*, 1993). 9
Figura II.4 - Deformações na rede cristalina por átomos de soluto (a) Deformação trativa por átomo menor (b) possível localização de átomos de soluto menores (c) deformação promovida por átomo de soluto maior (d) possível localização de átomos de soluto maiores (Callister, 2008). 13
Figura II.5 - Projeção *liquidus* para ligas com base Ni-Cr-Mo (DuPont *et al.*, 2009). 15
Figura II.6 - Diagrama TTT de fases secundárias em alta temperatura da superliga de níquel 625 (Moore *et al.*, 2017). 16
Figura II.7 - Micrografia revelando a presença de precipitados γ" e precipitados δ no formato de agulha (Radavich, 1989). 17
Figura II.8 – Diagrama TTT para a liga de níquel 718 (DuPont *et al.*, 2009). 18
Figura II.9 - Fase δ no formato de agulha nos contornos de grão da liga de níquel 718 (A.P. Institute, 2010). 18
Figura II.10 - Fase δ no formato alongado nos contornos de grãos da liga de níquel 718 (Ram *et al.*, 2005). 19
Figura II.11 - Fase Laves em uma formação eutética com matriz austenítica γ (DuPont, 1998). 20
Figura II.12 - Precipitação da fase σ em forma de placas (Pessoa, 2014). 21
Figura II.13 – Morfologia dos carbetos MC, $M_{23}C_6$ e M_6C. (Verdi *et al.*, 2017). 22
Figura II.14 - a1) mostra um carbeto típico MC, a2) e a3) mostram, respectivamente, morfologia de bloco e agulhas. b1) partículas descontínuas em bloco, b2) placa e b3) carbetos celulares. C1) forma de bloco para M6C e c2) morfologia de Widmanstätten (Handa, 2014). 22
Figura II.15 - Esquemático dos contornos de grão observados em metais que solidificam como austenita (Lippold *et al.*, 1996 - adaptado). 24
Figura II.16 - Microestrutura de metal de adição de liga de níquel exemplificando os três tipos de contorno de grão na solidificação austenítica (DuPont *et al.*, 2009). 24
Figura II.17 - Principais morfologias das fases presentes no metal de solda da liga de níquel 625 (Silva *et al.,* 2013b). 26
Figura II.18 - Comparação da taxa de deposição (kg/h) entre diferentes processos de soldagem (Chattopadhyay *et al.*, 2019). 31

Figura II.19 - Linha de fusão e análise por EDS para os aportes térmicos a) 43,3 kJ/cm b) 49,4 kJ/cm e c) 53,7 kJ/cm (Kim *et al.,* 2015). 33
Figura II.20 - Esboço para cálculo da diluição (DuPont, 2009 - adaptado).....34
Figura II.21 – Regiões de transição entre metal de base e metal de solda (Górnikowska *et al.*, 2014 -adaptado). 35
Figura II.22 – Linha de fusão com ocorrência de zona parcialmente diluída (Alvarães *et al.*, 2019 – adaptado). 36
Figura II.23 – Representação esquemática da formação de contornos de grão Tipo II (DuPont *et al.*, 2009). 37
Figura II.24 - Transição entre revestimento de liga de níquel 625 e aço baixa liga. Formação de martensita (M) na região de grãos grosseiros da ZTA e contornos de grãos tipo II (T), vistos por ESBD (Alvarães *et al.*, 2019). 38
Figura II.25 -Faixa de martensita na interface entre o metal de solda e o metal de base (Souza, 2016). 38
Figura II.26 - Composição química da região de transição obtida por EDS, perpendicular à linha de fusão (Frei *et al.*, 2018). 39
Figura II.27 – Morfologia dos tipos de corrosão (Pedeferri, 2018 - adaptado).....41
Figura II.28 - Diagrama de Pourbaix para 0,67 atividade de Cl (Skilbred, 2016).....43
Figura II.29 - Representação gráfica para a estrutura do óxido de cromo (McCafferty, 2008 – adaptado). 45
Figura II.30 – Representação esquemática de uma rede contínua de óxido -Cr-O-Cr-, contendo íons Mo^{4+} e Ni^{2+} (McCafferty, 2008). 45
Figura II.31 - Curva de polarização típica de metais que passivam com filmes de alta resistividade elétrica (Kravetz, 2018). 47
Figura II.32 - Representação do potencial de quebra E_b (Kravetz, 2018).....48
Figura II.33 - Curvas de polarização clássicas (Costa *et al.*, 2014). 48
Figura II.34 - Curva de polarização indicando onde a corrosão por pites e por frestas pode ou não ocorrer (Kravetz, 2018). 49
Figura II.35 - Comparação entre o potencial de pite para diferentes ligas comerciais em água salina sintética desaerada a 98ºC e pH 7,2 (Pessall *et al.*, 1974). 49
Figura II.36 - Falta de fusão em uma solda de revestimento (Silva, 2013a).....55
Figura II.37 - Tipo de defeitos que podem ser encontrados em revestimentos (Weiß *et al.*, 2001 - adaptado). 55
Figura II.38 - Diagrama pseudo-ternário mostrando o caminho de solidificação de γ para $\gamma + A_2B$ Laves (Floreen e*t al.*, 1994). 56
Figura II.39 - Ensaio de corrosão para revestimentos depositados por laser com diferentes diluições (Abioye *et al.*, 2015 - adaptado). 58

Figura II.40 - Curvas de polarização para amostras com diluição de 15% (GD15), 8% (GD08) e 3% (GD03) (Lorenzoni *et al.*, 2018). 58
Figura II.41 - Curva de polarização potenciodinâmica completa para a liga de níquel 625 (Kravetz, 2018 - adaptado). 59
Figura III.1 - Geometria da junta soldada por eletroescória. 63
Figura III.2 – Posição de retirada de amostras. 64
Figura III.3 – Corte e desbaste das amostras. 65
Figura III.4 - Tela da fonte utilizada para o ataque em meio eletrolítico. 65
Figura III.5 - Definição da área do metal de base penetrada e área depositada do metal de solda (Silva, 2013 - adaptado). 66
Figura III.6 – Espectrômetro de emissão óptica para execução das análises químicas....67
Figura III.7 - Medição do espaçamento entre braços dendríticos (Antoszczyszn, 2014)....68
Figura III.8 - Mapa das medidas de dureza tomadas no metal de solda. 69
Figura III.9 – Amostras para ensaio de corrosão segundo ASTM G61. 70
Figura III.10 – Célula eletroquímica para teste de corrosão de acordo com ASTM G61 (ASTM G61, 2013). 71
Figura III.11 - Preparação de amostras para ensaio de imersão de acordo com ASTM G48. ...72
Figura IV.1 - Macrografia do revestimento da liga de níquel 625 depositado pelo processo eletroescória após ataque com ácido oxálico a 10%. a) Aspecto geral do revestimento; b) Detalhe da interface metal base / revestimento. 73
Figura IV.2 - Diluição local para os elementos Ni, Cr, Mo, Nb e Fe....75
Figura IV.3 - Diagrama de Scheil para as condições (a) 1 mm da linha de fusão; (b) 2 mm da linha de fusão; (c) 3 mm da linha de fusão. 77
Figura IV.4 - Médias de microdureza a diferentes distâncias da linha de fusão. 78
Figura IV.5 - Seção longitudinal do revestimento (Ataque químico: ácido oxálico 10%, Aumento: 20x). 79
Figura IV.6 – Imagens da linha de fusão com baixo aumento (200x) após ataque com ácido oxálico. a) Estreita faixa representando a zona parcialmente fundida; b) Mapa de fases obtido por EBSD indicando estrutura CFC do metal de solda em branco e em cinza a estrutura CCC do metal de base....80
Figura IV.7 – Análise de linha por EDS mostrando uma rápida estabilização da composição química ao longo do revestimento (Ataque químico: ácido oxálico 10%, Aumento: 500x).....80
Figura IV.8 - Microestrutura dendrítica do revestimento (Ataque químico: água régia, Aumento: 200 x). 81
Figura IV.9 - Seção longitudinal do revestimento indicando região de crescimento planar, dentrítico colunar e região de crescimento dendrítico celular (Ataque químico: água régia, Aumento: 50 x). 81

Figura IV.10 - Espaçamento entre braços dendríticos nas amostras estudadas.....81
Figura IV.11 – Refinamento da microestrutura ao longo do revestimento. a) 1 mm da linha de fusão; b) 3 mm da linha de fusão. (Ataque químico: ácido oxálico 10%. Aumento: 100 X).....82
Figura IV.12 - Microestrutura da região a 3 mm da linha de fusão após ataque com ácido oxálico 10%, aumento 1000X. (a) Região dendrítica (D); (b) Região interdendrítica (ID). 83
Figura IV.13 - Microestrutura da região a 2 mm da linha de fusão após ataque com ácido oxálico 10%, aumento 1000X. (a) Região dendrítica (D); (b) Região interdendrítica (ID). 84
Figura IV.14 - Microestrutura da região a 1 mm da linha de fusão após ataque com ácido oxálico 10%, aumento 1000X. (a) Região dendrítica (D); (b) Região interdendrítica (ID). 85
Figura IV.15 – Análise pontual de EDS nas fases secundárias a 3 mm da linha de fusão. (a) Fase Laves; (b) NbC (Ataque químico: ácido oxálico 10%. Aumento: 1000x). 86
Figura IV.16 - Análise pontual de EDS nas fases secundárias a 2 mm da linha de fusão. (a) Fase Laves; (b) NbC (Ataque químico: ácido oxálico 10%. Aumento: 1000x). 87
Figura IV.17 - Análise pontual de EDS nas fases secundárias a 1 mm da linha de fusão. (a) Fase Laves; (b) NbC (Ataque químico: ácido oxálico 10%. Aumento: 1000x). 88
Figura IV.18 - Resultado do ensaio de corrosão a 3 mm da linha de fusão. 89
Figura IV.19 - Resultado do ensaio de corrosão a 2 mm da linha de fusão. 89
Figura IV.20 - Resultado do ensaio de corrosão a 1 mm da linha de fusão. 89
Figura IV.21 – Micrografia indicando a ausência de pites para a amostra a 3 mm da linha de fusão (MEV). 91
Figura IV.22 - Micrografia indicando a ausência de pites para a amostra a 2 mm da linha de fusão (MEV). 91
Figura IV.23 - Micrografia indicando a ausência de pites para a amostra a 1 mm da linha de fusão (MEV). 91
Figura V.1 - Diagrama binário Fe-C (Silva et al., 2012c). 95
Figura V.2 - Diagrama de Schaeffler para ASTM A516 Gr.70 e liga de níquel 625 (Cui *et al.*, 2020 - adaptado). 98

Lista de Tabelas

Tabela I.1 - Resultados comparativos de corrosão e composição química entre o processo eletroescória e outros processos a arco elétrico (Sandes *et al.*, 2016; Alvarães *et al.*, 2015a; 2019) 3
Tabela II.1 - Composição química típica da liga 625 (ASM, 2000). 11
Tabela II.2 - Propriedades mecânicas típicas da liga 625 (ASM, 2000). 11
Tabela II.3 - Principais fases presentes nas superligas de níquel (Souza *et al.*, 2016). 12
Tabela II.4 – Diferença de raio atômico e solubilidade aproximada de elementos no níquel a temperatura de 1000°C (DuPont *et al.*, 2009). 14
Tabela II.5 - Comparação entre percentual de diluição para diferentes processos de soldagem (Chattopadhyay *et al.*, 2019). 31
Tabela II.6 - Valores nominais de corrente, voltagem e velocidade para diversas larguras de fita na soldagem eletroescória (Dave *et al.*, 2016). 31
Tabela II.7 – Comparativo entre aços inoxidáveis e ligas de níquel (NACE MR0175/ISO 15156-3, 2003; Lemos *et al.*, 2016; Ferreira *et al.*, 2019). 52
Tabela III.1 - Composição química do aço ASTM A516 Gr.70 (ASTM A516, 2015). 62
Tabela III.2 - Composição química do consumível de soldagem (ASME II Parte C 5.14, 2010). 63
Tabela III.3 - Parâmetros da soldagem por eletroescória. 63
Tabela III.4 - Parâmetros adotados para o ensaio de corrosão. 72
Tabela IV.1 - Extensão da zona termicamente afetada, diluição global e penetração do cordão. 74
Tabela IV.2 - Resultado da análise química e PREN para as amostras a 1, 2 e 3 mm da linha de fusão. 74
Tabela IV.3 - Teor de ferro (% em peso) a diferentes distâncias da linha de fusão. 75
Tabela IV.4 - Medições de microdureza para as amostras soldadas por eletroescória. 78
Tabela IV.5 – Concentração de elementos nas regiões dendrítica e interdendrítica a 1, 2 e 3 mm da linha de fusão. 82
Tabela IV.6 - Percentual de fases secundárias determinado por contagem de pontos. 86
Tabela V.1 - Coeficiente de distribuição para principais elementos presentes nas amostras estudadas. 101

Lista de Abreviações e Símbolos

AWS	*American Welding Society*
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CFC	Cúbico de Face Centrada
CPT	*Critical Pitting Temperature*
CRA	*Corrosion Resistance Alloy*
EBSD	*Electron Backscattering Diffraction*
EDS	*Energy Dispersive X-Ray*
ESSC	*Electroslag Strip Cladding*
ESW	*Electroslag Welding*
FCAW	*Flux Cored Arc Welding*
GMAW	*Gas Metal Arc Welding*
GTAW	*Gas Tungsten Arc Welding*
HRA	*Heat Resistant Alloy*
LCR	Liga Resistente à Corrosão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NACE	*National Association of Corrosion Engineers*
OCP	*Open Circuit Potencial*
PCA	Potencial de Circuito Aberto
PIB	Produto Interno Bruto
PREN	*Pitting Resistance Equivalent Number*
PTA	*Plasma Transferred Arc-Powder*
SCE	*Saturated Calomel Electrode*
SMAW	*Shielded Metal Arc Welding*
TCP	Fase Topologicamente Fechada
TTAT	Tratamento Térmico de Alívio de Tensões
UNS	*Unified Numbering System*
ZPD	Zona Parcialmente Diluída
ZTA	Zona Termicamente Afetada

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Um estudo publicado em 2016 pela NACE International, intitulado “International *Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*” (Koch *et al.*, 2016), reportou que o custo anual mundial da corrosão é estimado em US$ 2,5 trilhões, o que é equivalente a 3,4% do PIB global de 2013. Se utilizadas as práticas de controle de corrosão disponíveis, acredita-se que uma economia entre 15 e 35% do custo de corrosão pode ser atingida, o que significa que um valor entre US$ 375 e US$ 875 bilhões deixaria de ser gasto anualmente em escala global. Apesar do custo financeiro ser uma importante consequência da falta de controle da corrosão, um outro parâmetro de igual importância está no potencial impacto da corrosão na segurança das operações e no meio ambiente (Koch *et al.*, 2016).

Na indústria de óleo e gás, setor de grande relevância no cenário brasileiro, tem-se que mais de 25% das falhas ocorridas estão relacionadas à corrosão e que mais da metade dessas falhas estão diretamente associadas à produção de fluidos com CO_2 e H_2S (Kermani, 1996). Esse ambiente altamente agressivo representa um verdadeiro desafio à produtividade e segurança da operação (Nunes Silva *et al.*, 2020). Para garantir a operacionalidade e integridade das estruturas utilizadas na exploração, transporte e armazenamento de produtos petroquímicos, ligas resistentes à corrosão, também chamadas de LRCs, são comumente utilizadas. Um grupo importante de materiais resistentes à corrosão é composto pelas ligas a base de níquel, utilizadas com sucesso em diversas aplicações por exibir excelente resistência à corrosão e boa soldabilidade (Ban *et al.*, 2016).

Dentre as ligas de níquel disponíveis hoje no mercado, destaca-se a liga 625 (UNS N06625), uma liga de Ni-Cr endurecida por solução sólida pela adição de metais refratários como Mo e Nb (Shoemaker, 2005). De forma geral, o elemento cromo (Cr) é o principal responsável pela resistência à corrosão da liga, pois contribui fortemente para a formação de uma camada passiva que protege o metal, assim como ocorre nos aços inoxidáveis. Já o elemento molibdênio (Mo) atua como inibidor para a corrosão localizada, atuando nos locais de dissolução da camada passiva que são potenciais pontos de iniciação de pites (Kravetz, 2018). Devido às suas excelentes propriedades mecânicas e resistência a diferentes formas de corrosão em ambientes agressivos, essa liga é amplamente utilizada nas indústrias aeronáutica, aeroespacial, química, petroquímica e marítima (Gupta *et al.*, 2015; Dubiei *et al.*, 2019).

No âmbito da indústria de óleo e gás, a liga de níquel 625 é comumente destinada à proteção de equipamentos contra a erosão e corrosão, podendo ser utilizada tanto na forma de metal de base como na forma de consumível de soldagem (Sharma, 2018; Dai *et al.,* 2019). No entanto, devido ao alto custo desse material, a sua utilização como metal de base para a

fabricação de grandes componentes é pouco usual (Kim *et al.*, 2015a; Bann, 2016; Evangeline *et al.*, 2019). Dessa forma, com a finalidade de se produzir equipamentos que apresentem alta resistência à corrosão sem prejuízo à resistência mecânica, adota-se frequentemente o uso dessa liga como consumível de soldagem, para deposição de revestimentos sobre aço carbono ou baixa liga. Nesse conjunto, o aço carbono desempenha o papel de resistência mecânica enquanto a liga de níquel 625 faz a proteção necessária do equipamento contra a corrosão. Essa solução gera componentes menos onerosos se comparados à produção de equipamentos de forma maciça por ligas resistentes à corrosão. (Bi *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2015a; Bann, 2016; Bunaziv *et al.*, 2019; Evangeline *et al.*, 2019; Singhal *et al.*, 2020). Tubulações revestidas, por exemplo, podem gerar uma redução de custo de 50 a 75% em comparação a tubulações fabricadas inteiramente por ligas resistentes à corrosão (Xu *et al.*, 2019).

Embora vários métodos possam ser adotados para obtenção de revestimentos sobre aços estruturais, a deposição por soldagem é a mais amplamente utilizada devido à confiabilidade e versatilidade que propicia aos fabricantes (Saha *et al.*, 2016; Chattopadhyay *et al.*, 2019). Dentre os processos de soldagem conhecidos hoje, a grande maioria pode ser utilizada nessa fabricação: eletrodo revestido, MIG, TIG, arame tubular, arco submerso, eletroescória, laser ou plasma (Mahapatra *et al.*, 2016; Saha *et al.,* 2016, 2018; Farias *et al.*, 2018; Silva *et al.*, 2018; Xu *et al.,* 2018; Alvarães *et al.*, 2019; Chattopadhyay *et al.*, 2019; Frei, 2019; Lorenzoni *et al.*, 2019; Tuominen *et al.*, 2019), cada um com suas vantagens e limitações. Em casos particulares, um tratamento térmico pós-soldagem, TTPS, pode ser aplicado para aliviar tensões residuais, melhorar as propriedades mecânicas e/ou controlar a microestrutura (DuPont, 2009; Dai *et al.*, 2019; Frei, 2019; Marchese *et al.*, 2018).

A soldagem para revestimento de equipamentos industriais envolve a deposição de um grande volume de metal de solda e, por esse motivo, os fabricantes estão sempre em busca de processos que possam fornecer elevadas taxas de deposição com mínima diluição, para garantir uma alta produtividade. Nesse contexto está o processo de soldagem por eletroescória com fita metálica, que foi desenvolvido como uma alternativa à soldagem por arco submerso com fita, e tornou-se uma técnica comum para revestimento de grandes superfícies (Chattopadhyay *et al.*, 2019). Este processo é amplamente utilizado na indústria de óleo e gás (Paschold *et al.,* 2007; Nuraj, 2014; Saha *et al.*, 2016; Chattopadhyay *et al.*, 2019; Tuominen *et al.*, 2019), pois oferece uma solução de revestimento de camada única com baixos níveis de penetração, diluição limitada (7-12%) e altas taxas de deposição, variando de 10 a 40 kg/h (Niraj *et al.*, 2014; Kahar, 2016; Chattopadhyay *et al.*, 2019). Apesar destas características, a literatura sobre o comportamento de revestimentos depositados pelo processo eletroescória com fita metálica de 60 mm de largura para otimização da produtividade ainda é muito limitada.

Um trabalho anterior (Sandes *et al.*, 2016) mostrou que o processo eletroescória com fita foi capaz de produzir revestimentos com propriedades adequadas a 3,0 mm da linha de fusão, o

que corresponde à espessura necessária indicada em norma para a sobreposição de solda após os procedimentos de acabamento (ISO 10423, 2003; NORSOK M-001, 2004). Ensaios de dobramento indicaram um bom comportamento mecânico para o revestimento soldado por eletroescória, sem a presença de desplacamentos ou formação de trincas. Além disso, não foram notadas mudanças significativas na composição química para posições mais próximas à linha de fusão, como mostra a Tabela I.1.

Tabela I.1 - Resultados comparativos de corrosão e composição química entre o processo eletroescória e outros processos a arco elétrico (Sandes *et al.*, 2016; Alvarães *et al.*, 2015a; 2019)

Processo	Pite	Perda de massa (g/m^2)	PREN (*) (3mm/1mm)	Teor de Fe (%) (3mm/1mm)
Eletroescória	Não	0,00	49 / 49	4,3 / 4,4
Eletrodo Revestido	Não	2,09	49 / 46	3,2 / 8,4
Arame Tubular	Não	0,35	47 / 34	3,4 / 17,6
Requisito	Não	< 4,00	-	<5%

(*) *Onde: PREN = %Cr + 1,5(%Mo + %W + %Nb)*

Além do bom desempenho nos testes de corrosão realizados a 3,0 mm da linha de fusão, o processo eletroescória foi capaz de fornecer uma distribuição estável da composição química para diferentes distâncias da linha de fusão, enquanto que para os processos de soldagem a arco, variações significativas ao longo do revestimento foram vistas (Sandes *et al.*, 2016; Alvarães *et al.*, 2015a; 2019). Essa variação de composição química influi diretamente nos parâmetros geralmente utilizados para estimar as propriedades de corrosão de uma liga, tais como o número equivalente de resistência ao pite (PREN) e o teor de Fe (Gittos, 1996; Barbosa *et al.*, 2012; Longlong *et al.*, 2016). Para processos como eletrodo revestido e arame tubular, a 1,0 mm da linha de fusão, o teor de Fe é superior aos 5% aceitáveis por norma (Sandes *et al.*, 2016; Alvarães *et al.*, 2015a; 2019). Já para o revestimento obtido pelo processo eletroescória, estes mesmos parâmetros (PREN e teor de Fe) foram adequados para a posição a 1,0 mm da linha de fusão, segundo os critérios estabelecidos em normas (ISO 10423, 2003; NORSOK M-001, 2004). Esses argumentos permitem inferir o potencial deste processo em produzir um revestimento uniforme e incentivam uma investigação mais detalhada a respeito da possibilidade de se reduzir as espessuras para o revestimento protetivo.

Em se tratando de revestimentos obtidos através da soldagem por fusão, no entanto, alguns pontos de atenção devem ser observados. Como a solidificação, nesse caso, ocorre em

uma condição fora do equilíbrio, com rápido aquecimento seguido de rápido resfriamento, a segregação de elementos do sólido para o líquido pode se intensificar, levando a uma maior precipitação de fases secundárias, que podem prejudicar a resistência mecânica e resistência à corrosão do revestimento (DuPont *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2018). Além disso, estes revestimentos apresentam características complexas na zona de fusão, típicas da soldagem dissimilar. Altas diluições e altas taxas de resfriamento, por exemplo, podem induzir a formação de uma microestrutura martensítica dura e frágil na zona de transição entre o substrato e o revestimento (Frei *et al.*, 2016; Alvarães *et al.*, 2019). Para que seja possível então predizer o comportamento da junta e sua adequação ao serviço, é de fundamental importância avaliar a microestrutura final do metal de solda depositado e a distribuição das fases secundárias (Venkata *et al.*, 2017), além de ser necessária uma seleção adequada dos parâmetros de soldagem para que os melhores resultados sejam atingidos (Mahapatra *et al.*, 2016; Saha *et al.*, 2018).

O principal objetivo do presente trabalho é comparar as características microestruturais e de corrosão de revestimentos depositados pelo processo eletroescória em camada única com a liga de níquel 625 sobre o aço baixa liga ASTM A516 Gr.70. Esse estudo comparativo tem a finalidade de compreender como a microestrutura e a composição química podem afetar o comportamento em corrosão da liga. Amostras do revestimento retiradas a diferentes distâncias da linha de fusão foram também analisadas. A principal finalidade dessa avaliação está em verificar a possiblidade de redução da espessura de revestimento necessária para um comportamento seguro da estrutura. A escolha do processo de soldagem se deu não só por sua alta produtividade, mas principalmente por sua capacidade em produzir revestimentos com baixa diluição através da deposição de uma única camada.

Como principais contribuições deste trabalho, pode-se destacar:

a) Resultados inovadores de comportamento microestrutural e de corrosão de revestimento obtido pelo processo eletroescória com fita de 60 mm de largura em camada única;
b) Possibilidade de obtenção de revestimentos com espessura inferior à solicitada em norma e;
c) Diferente abordagem da literatura disponível sobre o desempenho de revestimentos obtidos por eletroescória.

Entende-se que estas contribuições tenham importância tanto para os engenheiros de soldagem, por trazer uma investigação a respeito da possiblidade de redução de espessura de necessária ao revestimento, quanto para pesquisadores, por permitir um melhor entendimento do comportamento do processo de soldagem eletroescória, com implicações industriais e acadêmicas.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. Processos de Soldagem

A soldagem é um processo onde duas ou mais peças, de materiais similares ou não, são unidas permanentemente. A evidência mais antiga de peças soldadas pode ser datada da idade média (idade do bronze), como caixas de ouro soldadas. Egípcios aprenderam essa arte; muitas de suas peças de ferro eram feitas através da soldagem. Esses métodos se mantiveram os mesmos até o início do século XIX. Após o fim da Primeira Guerra Mundial foi estabelecida a Sociedade Americana de Soldagem (AWS) com o objetivo de desenvolver e alavancar os processos de soldagem (Mohammed *et al.*, 2013).

Os processos de soldagem hoje conhecidos se dão através da aplicação de uma determinada pressão e/ou calor. O processo onde o princípio de união dos materiais é através da aplicação de calor, denomina-se processo de soldagem por fusão. Já o processo onde o princípio de união se dá pela aplicação de uma pressão ou uma combinação de pressão e calor no local da união dos materiais chama-se processo de soldagem por pressão ou soldagem no estado sólido (NPTEL, 2018).

Os processos de soldagem por fusão são comumente divididos em soldagem a gás, soldagem a arco e soldagem por feixe de alta energia. Frequentemente, nesses processos de soldagem, um metal de adição é adicionado para auxiliar a união dos componentes (Kou, 2003).

Na soldagem por fusão, um dos parâmetros mais importantes é a densidade de potência, que significa a quantidade de potência que é direcionada para uma determinada área. Nesses processos, a densidade de potência cresce da soldagem a gás, para a soldagem a arco até finalmente a soldagem por feixe de alta energia. Densidades de potência menores resultam em um maior aporte térmico. Isso acontece porque em densidades de potência baixas, uma grande quantidade de calor é dispersada por todo material base até que a fusão ocorra efetivamente. Esse calor excessivo pode causar danos à peça, como, por exemplo, fragilização da solda e distorção da peça. Por esse motivo, densidades de potência maiores são vantajosas, pois promovem maior penetração da solda, maior velocidade de soldagem e melhor qualidade da solda com menores danos a peça (Kou, 2003) A Figura II.1 mostra a relação entre o aporte térmico e a densidade de potência.

Além de juntas de melhor qualidade, os processos de soldagem por feixe com alta energia também apresentam maior produtividade. Apesar desses benefícios, o custo de equipamentos para esses processos é muito alto (Kou, 2013).

Já os processos de soldagem a arco apresentam custo inferior aos de feixe de alta energia e apresentam maior qualidade de solda que a soldagem por gás. A soldagem a arco é um tipo de soldagem que usa uma fonte de energia para criar um arco elétrico entre um eletrodo e o material base e, então, fundir o metal no local da solda. Ela pode utilizar corrente contínua (DC) ou alternada (AC) e eletrodos consumíveis ou não (Soy *et al.*, 2011). Dentre os processos de soldagem a arco, pode-se citar a soldagem por eletrodo revestido, arame tubular, arco submerso, plasma, GMAW e GTAW. Além desses processos, a soldagem pelo processo eletroescória frequentemente é categorizada como uma soldagem a arco para facilitar a discussão e estudo, apesar de não envolver um arco em sua execução (Kou, 2013).

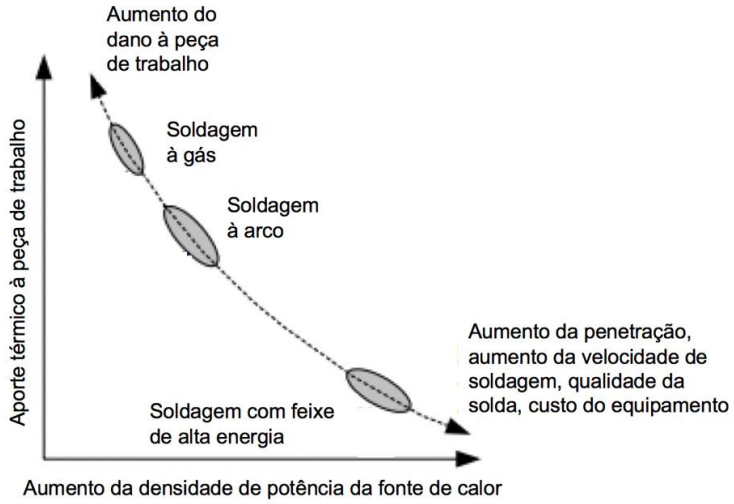


Figura II.1 – Relação entre aporte térmico e variação da densidade de potência, (Kou, 2013 - adaptado).

II.1.2. Soldagem por Eletroescória com Fita Metálica

O processo de soldagem por eletroescória com fita foi desenvolvido no início dos anos 70 como uma evolução da soldagem por arco submerso. O objetivo era de aumentar a produtividade, através do aumento da taxa de deposição e reduzir a diluição em comparação com a soldagem por arco submerso. A soldagem por eletroescória é uma combinação de soldagem a arco e soldagem por resistência (Farkade *et al.*, 2015).

Esse processo consiste na fusão e união dos metais aquecendo-os com uma poça de escória fundida e alimentando continuamente a fita/eletrodo. A poça de fusão é coberta com a escória fundida e se move para cima à medida que a soldagem avança. A escória protege o metal de solda e a junta soldada do ar, conforme mostrado esquematicamente na Figura II.2 (Kou, 2013; Niraj *et al,* 2014).

Não se trata de um processo de soldagem a arco, pois o arco existe apenas na iniciação do processo, ou seja, quando aquece o fluxo e o funde. Após esse aquecimento, o arco elétrico é extinto e o calor gerado pela corrente elétrica que atravessa a escória a mantém fundida. Para

que o aquecimento seja mais uniforme ao longo da soldagem, geralmente oscila-se o eletrodo, especialmente quando se deseja soldar seções muito espessas (Kou, 2013; Niraj *et al,* 2014).

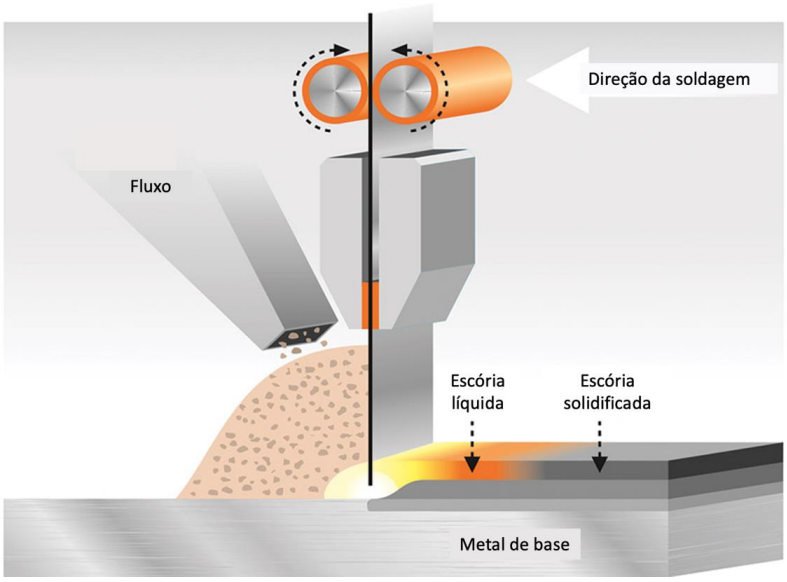


Figura II.2 - Processo de soldagem por eletroescória. (The Fabricator, 2020 - adaptado).

Em uma operação normal com uma fonte de energia de potencial constante, o eletrodo se funde quando mergulhado apenas parcialmente no banho de fluxo e se junta à poça de fusão. Na soldagem de aços baixo carbono, a temperatura do banho é em torno de 1925ºC, enquanto a temperatura da superfície é de aproximadamente 1650ºC. Os principais parâmetros do processo são a corrente e a tensão. A corrente é diretamente responsável pela taxa de fusão do eletrodo, enquanto a voltagem influencia a penetração no metal de base e a largura do cordão de solda. Ambos os parâmetros são sensíveis às propriedades físicas do fluxo de soldagem, como a resistência elétrica e fluidez. De forma geral, a voltagem deve ser reduzida conforme há o aumento da corrente de soldagem, para evitar que o processo se torne instável, com respingos excessivos de escória. O valor exato de voltagem e corrente depende das propriedades do fluxo e das dimensões da fita (Campbell, 1970; AWS, 1978; Niraj *et al,* 2014; Kahar, 2016).

Ao contrário dos demais processos convencionais de soldagem a arco, na soldagem por eletroescória, a corrente e velocidade de soldagem não são parâmetros independentes. Para uma fonte de energia de tensão constante, a corrente e a potência são ambas funções da poça de escória. Portanto, elas são função da taxa de alimentação do eletrodo, da mecânica da fusão e da natureza do transporte térmico e elétrico na interface do eletrodo (Frost *et al.*, 1981).

Uma velocidade excessiva de soldagem pode fazer com que o eletrodo/fita fique em contato com uma parte da escória insuficientemente aquecida, resultando na instabilidade do processo. Velocidades de soldagem excessivas afetam não apenas a espessura do cordão, mas também podem levar a uma região de não penetração do cordão. Por outro lado, uma velocidade de soldagem excessivamente baixa pode levar a um aumento significativo da espessura do

cordão, com um ângulo de molhamento tão abrupto que pode fazer com que a escória fundida fique presa entre os cordões sobrepostos (Kahar, 2016).

Na prática, a soldagem por eletroescória é limitada a poucas orientações e configurações de eletrodo/fita. O metal de solda é depositado por gravidade e, por esse motivo, a soldagem só pode ser feita na posição vertical ou quase vertical, estando a peça a ser revestida na posição horizontal. O eletrodo deve possuir uma seção transversal grande o suficiente para acomodar a corrente elétrica e prover metal de solda para a junta. Por esse motivo, a soldagem por eletroescória é comumente utilizada na união de materiais de grande seção transversal com apenas um passe (Mitchell, 1973). Algumas juntas soldadas inclinadas da posição vertical foram realizadas com sucesso. A estabilidade do processo e a qualidade da junta soldada são função do ângulo de inclinação. As características da junta soldada, incluindo a penetração, a zona termicamente afetada e a microestrutura da solda são sensíveis aos parâmetros de soldagem (Liu *et al.*, 1993).

Como a soldagem por eletroescória utiliza um alto aporte térmico quando comparada a outros processos, a junta soldada pode resultar em propriedades mecânicas inferiores e em zonas termicamente afetadas (ZTAs) com maiores extensões. No entanto, as altas taxas de deposição somadas ao relativo baixo custo do processo o tornam vantajoso para fabricação de estruturas mecânicas de grande porte (Liu *et al.*, 1993).

Esse processo de soldagem se assemelha muito a uma fundição local, com grandes volumes de metal fundido e calor. Quando comparado com processos de soldagem a arco, a soldagem por eletroescória possui um ciclo térmico com baixa taxa de resfriamento. Geralmente, esse processo de soldagem consome dezenas de kJ por milímetros, em comparação com 5 a 40 kJ/mm da maioria dos processos a arco. Um ciclo térmico típico do processo eletroescória comparado com a soldagem a arco pode ser visto na Figura II.3. Como consequência desse ciclo térmico, a estrutura de solidificação é muito grosseira. O calor absorvido pelo metal de base também cria uma zona termicamente afetada excessivamente larga (Liu *et al.*, 1993).

Além dos parâmetros de soldagem, outro ponto importante na soldagem por eletroescória é o fluxo. De forma similar a outros processos de soldagem, os fluxos são pensados para promover o refinamento do metal de solda, proteger a superfície das sapatas e proteger o metal fundido da oxidação. No entanto, diversas propriedades químicas e físicas distinguem os fluxos utilizados na soldagem por eletroescória de outros utilizados na soldagem a arco. Comparado com os fluxos desses processos, os utilizados na soldagem por eletroescória apresentam maior resistividade, pois o arco é extinto logo após o processo se estabilizar. Algumas vezes, fluxo aglomerado com alta condutividade é utilizado para iniciar o processo e formar a poça de fusão. A escória formada deve ser metalurgicamente compatível com a liga a ser soldada. Para a soldagem de aços, os fluxos são geralmente misturas de óxidos de silício, manganês, titânio,

cálcio, magnésio e alumínio. Fluoreto de cálcio (CaF_2) é adicionado aos óxidos ou silicatos para que resistividade e fluidez sejam atingidas (Campbell, 1970).

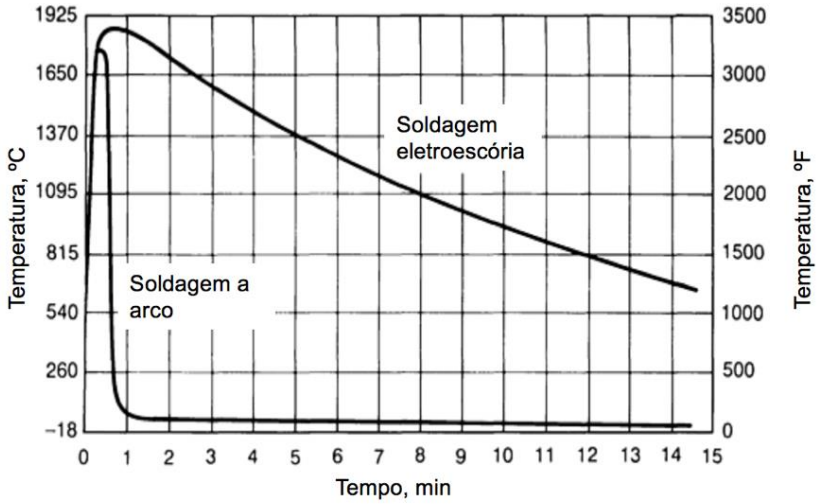


Figura II.3 - Ciclo térmico de uma soldagem por eletroescória comparada a soldagem por arco elétrico (Liu *et al.*, 1993).

Como as condições de operação são quase em equilíbrio quando comparado a outros processos de soldagem, a separação de inclusões é mais completa. Quanto maior o volume do metal fundido, menos turbulenta é a poça de fusão, mais lento é o resfriamento e mais lenta a taxa de solidificação, o que contribui com um metal de solda mais limpo, com relativamente poucas inclusões (Yu *et al.*, 1985).

A microestrutura do metal de solda obtido pelo processo eletroescória pode ser dividida em quatro grupos: grupo 1 engloba a transição de celular dendrítico para colunar, que ocorre a pequena distância da linha de fusão; grupo 2 inclui a transição de celular dendrítico para colunar mais afastada da linha de fusão; o grupo 3 é caracterizado por um pequeno ângulo (aproximadamente 10º) entre os grãos colunares e a linha de fusão; e, o grupo 4, onde a transição de dendrítico para colunar dendrítico ocorre perto da linha de centro da solda, com grãos equiaxiais no centro da solda (Yu *et al.*, 1985). Estas microestruturas resultam do modelo de solidificação, o qual é decorrente das variações do gradiente de temperatura imposto em combinação com a velocidade de solidificação.

A soldagem por eletroescória têm sido amplamente utilizada para a união de peças fundidas na produção de grandes artefatos. Turbinas hidroelétricas, carcaças de bombas são exemplos de produtos que são produzidos através da soldagem de partes menores. Geralmente, a soldagem por eletroescória é realizada em chapas com espessura superior a 50 mm, sendo a economia maior quando a soldagem é realizada em chapas de espessura maior que 100 mm (Mitchell, 1973).

Juntas de grande seção transversal podem ser construídas com uma técnica de passe único, resultando em uma grande economia de tempo e horas de soldagem. Os perfis térmicos característicos do processo reduzem a necessidade de preaquecimento. Essas vantagens, apesar da necessidade de um tratamento térmico pós soldagem algumas vezes, são a razão pela qual esse processo vem sido amplamente utilizado na indústria (Mitchell, 1973).

Atualmente, a soldagem por eletroescória é amplamente utilizada no revestimento e reparo de componentes de grandes áreas com geometrias simples, tais como superfícies internas de vasos de pressão para energia nuclear e óleo e gás (Tuominen *et al.*, 2019). Para a deposição de revestimentos em grande áreas, além da soldagem por eletroescória, a soldagem por MIG também é comumente utilizada. Farkade *et al.* (2015) comparou esses dois processos e concluiu que a soldagem por eletroescória produziu revestimentos de melhor qualidade com uma maior taxa de produção. No total, foram poupadas 486,45 horas para a soldagem de um determinado componente utilizando o processo eletroescória ao invés do MIG. Como a taxa de deposição do processo eletroescória é muito alta, foi possível ainda atingir a espessura necessária ao revestimento com apenas uma camada, enquanto para o processo MIG foi necessária a deposição de duas camadas.

Entre as principais vantagens desse processo na deposição de revestimentos estão: penetração uniforme para toda a largura da solda, baixa diluição, composição química uniforme do revestimento, cordões largos e planos, espessura uniforme em toda a área revestida, baixa susceptibilidade à trincas a quente, menor número de sobreposição de cordões, além de uma alta produtividade devido à alta taxa de deposição (Farkade *et al.*, 2015).

II.2. Liga de Níquel 625

A liga de níquel 625 é uma liga de Ni-Cr-Mo com adição de nióbio, utilizada por sua alta resistência mecânica, alta resistência à corrosão e excelente fabricabilidade. A resistência dessa liga vem do efeito endurecedor do molibdênio e do nióbio em sua matriz de níquel-cromo. Essa combinação de elementos também é responsável pela alta resistência a uma grande variedade de ambientes corrosivos, bem como à oxidação (Stevens *et al.*, 1986).

As propriedades dessa liga a tornam uma excelente escolha para ambientes onde há a presença de cloreto, uma vez que possui alta resistência a corrosão localizada, corrosão-fadiga e corrosão sob tensão. Devido a essa resistência à corrosão, a liga de níquel 625 tem sido utilizada em uma grande variedade de aplicações, tais como, *offshore*, processamento químico, plantas de energia e indústrias de controle de poluição, por mais de 20 anos (Stevens *et al.*, 1986).

A composição química especificada e as propriedades mecânicas características desta liga podem ser vistas na Tabela II.1 e Tabela II.2, respectivamente.

Tabela II.1 - Composição química típica da liga 625 (ASM, 2000).

Elemento	Ni	Cr	Fe	Co	Mo	Nb	Ti	Al	C	Mn	Si
% Peso	58,0 min	20,0 a 23,0	5,0	1,0	8,0 a 10,0	3,15 a 4,15	0,40	0,40	0,10	0,50	0,50

Tabela II.2 - Propriedades mecânicas típicas da liga 625 (ASM, 2000).

Forma e Condição	Resistência a Tração (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Resistência ao Impacto (J)	Densidade (g/cm³)	Temperatura *Liquidus* (°C)
Barra – Propriedades a 21°C	855	490	66	8,44	1350

II.2.1. Histórico

O desenvolvimento da liga de níquel 625 se iniciou na década de 1950, quando surgiu a alta demanda de materiais de alta resistência para aplicação em tubulações para vapores supercríticos (Eiselstein *et al.*, 1991). Nos anos 50, trabalhos já haviam sido feitos para que os efeitos da maioria dos elementos de liga em superligas de níquel fossem avaliados. Nessa época foi então decidido que a combinação de mais de um desses elementos com diferentes concentrações de níquel fosse avaliada. O primeiro teste foi a adição de percentuais de molibdênio e nióbio nas superligas. Os primeiros resultados desses testes levaram ao desenvolvimento da liga 718, com uma patente depositada em 1958, o que atrasou o desenvolvimento da liga 625 (Eiselstein *et al.*, 1991).

Após a criação da liga 718, a demanda por ligas a base de níquel para emprego em condições de vapor supercrítico diminuiu. No entanto, foi sugerido que a liga 718 poderia melhor competir com outras ligas já estabelecidas no mercado se tivesse melhores propriedades de tração a temperatura ambiente. Sendo assim, os elementos cromo e molibdênio foram utilizados para otimizar essa propriedade. Esses elementos também aumentaram demasiadamente a resistência a corrosão da liga, o que fez com que o trajeto do desenvolvimento da liga 718 se alterasse, expandindo as oportunidades de mercado. Foi então criada a liga 625, com altos teores de cromo e molibdênio (Eiselstein *et al.*, 1991).

Um dos principais objetivos do desenvolvimento da liga de níquel 625 foi atingir uma excelente soldabilidade. Experiência de campo ao longo da última metade de século reforça que a liga 625 é uma das que apresenta melhor soldabilidade entre as superligas. Adicionalmente, sua habilidade em tolerar a diluição de diversos elementos de liga a tornou um dos principais materiais para soldagens dissimilares. Por muitos anos, metais de solda de liga 625 têm sido

usados para soldar aços com 9% de níquel que são utilizados em aplicações criogênicas devido à alta resistência à tração, ductilidade e resistência ao impacto das soldas austeníticas e tolerância dos 9% de níquel da liga (Eiselstein *et al.*, 1991).

II.2.2. Metalurgia Física das Ligas à Base de Níquel

As superligas de níquel consistem em matrizes austeníticas (γ) com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). A base dessa liga é o níquel, como o próprio nome diz, e a principal razão para se utilizar esse elemento como base é por sua habilidade de reter altas concentrações de elementos de liga em solução sólida. As superligas apresentam diversos outros elementos químicos em sua composição com o objetivo de elevar a resistência mecânica e à corrosão (Andersson, 2011).

No entanto, a adição de elementos de liga em teores elevados geralmente resulta em microestruturas complexas. Muitas fases secundárias, benéficas e nocivas, podem se apresentar nas superligas como soldadas, solubilizadas e envelhecidas. Por esse motivo, a soldagem é complexa de ser realizada, devido aos mecanismos de solidificação e precipitação de fases secundárias (Oien, 2014). As principais fases observadas nas superligas de níquel podem ser vistas na Tabela II.3 (Andersson, 2011). Cada uma dessas fases influencia de maneira específica o comportamento da liga e, por isso, serão mais amplamente discutidas nos itens que seguem.

Tabela II.3 - Principais fases presentes nas superligas de níquel (Souza *et al.*, 2016).

Fase	Estrutura Cristalina	Fórmula Típica
γ	CFC	Ni(Cr, Fe, Mo)
γ'	CFC	Ni_3(Al, Ti)
η	Hexagonal	Ni_3Ti
γ''	Tetragonal	Ni_3(Al, Ti, Nb)
δ	Ortorômbica	Ni_3Nb
MC	CFC	TiC, NbC
$M_{23}C_6$	CFC	$(Cr,Fe,W, Mo)_{23}C_6$
M_6C	CFC	Fe_3Mo_3C
μ	Romboédrica	$(Fe, Co)_7$ $(Mo,W)_6$
Laves	Hexagonal	$(Ni, Cr, Fe)_2$(Nb, Mo, Ti, Si)
σ	Tetragonal	FeCr, FeCrMo, CrFeMoNi, CrCo, CrNiMo

As ligas de níquel podem ser divididas em quatro grupos principais, sendo eles: ligas comercialmente puras, que contém mais do que 99% de níquel; ligas especiais, que são endurecidas pela dispersão de óxidos; ligas endurecidas por precipitação, compostas pelas famílias de ligas Ni-Al-Ti, Ni-Cu-Al-Ti, Ni-Cr-Al-Ti, Ni-Cr-Nb e Ni-Fe-Cr-Nb-Al-Ti e, finalmente, ligas endurecidas por solução sólida, compostas pelas famílias de ligas Ni-Cu, Ni-Mo, Ni-Fe, Ni-Cr-Fe, Ni-Cr-Mo-W, Ni-Fe-Cr-Mo e Ni-Cr-Co-Mo (DuPont *et al.*, 2009).

III.2.2.1. Metalurgia Física da Liga de Níquel 625

A liga de níquel 625 faz parte das ligas endurecidas por solução sólida, cuja base é composta pelos elementos Ni-Cr-Mo. Isso significa que o aumento da resistência da matriz da liga ocorre pela adição de diferentes átomos de soluto na rede cristalina, que impõem uma barreira para a movimentação de discordâncias (Geddes *et al.*, 2010).

A adição de tais átomos promove deformações locais na rede, uma vez que os raios atômicos do soluto e solvente são diferentes. Essa deformação, que pode ser vista na Figura II.4, incorre numa restrição do movimento das discordâncias (Pessoa, 2014). Os átomos de solutos tendem a se distribuir buscando minimizar a deformação da rede cristalina, minimizando a energia livre da rede. Com a rede cristalina mais equilibrada, as discordâncias necessitam de maior energia para se movimentar (Pessoa, 2014).

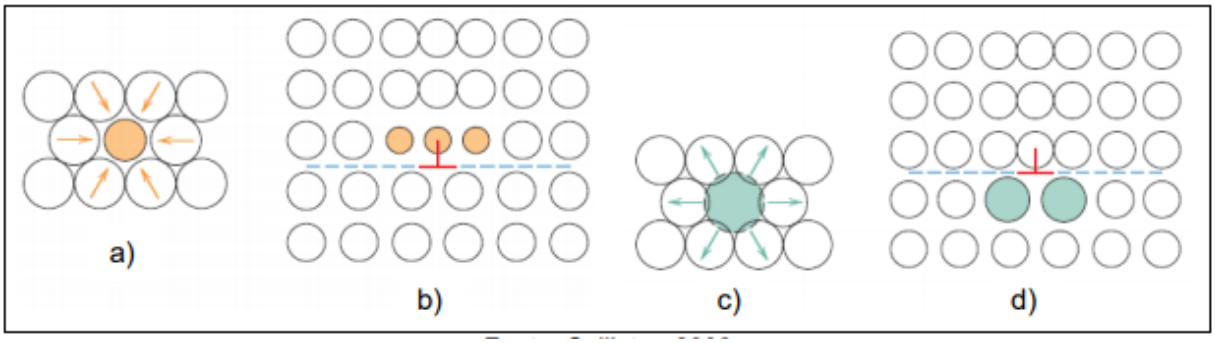


Figura II.4 - Deformações na rede cristalina por átomos de soluto (a) Deformação trativa por átomo menor (b) possível localização de átomos de soluto menores (c) deformação promovida por átomo de soluto maior (d) possível localização de átomos de soluto maiores (Callister, 2008).

Dessa forma, os elementos que possuem raio atômico e rede cristalina próximos à do níquel, possuem maior probabilidade de permanecerem em solução sólida. A capacidade de um elemento aumentar a resistência mecânica por solução sólida pode ser atribuída à diferença no raio atômico quando comparado ao níquel. Na liga 625, os elementos que desempenham esse papel são geralmente o Cr, Fe e Mo. A Tabela II.4 mostra a diferença de raio atômico entre os elementos presentes na liga e o níquel (Pessoa, 2014).

Tabela II.4 – Diferença de raio atômico e solubilidade aproximada de elementos no níquel a temperatura de 1000°C (DuPont *et al.*, 2009).

Soluto	Diferença aproximada do raio atômico do Ni em relação ao soluto, %	Solubilidade aproximada no Ni a 1000°C, % em peso
C	+43	0,2
Mo	-9	34
Cr	-0,3	40
Fe	+0,3	100
Nb	-15	6
Mn	+10	20
Si	+6	8

Além da melhoria da resistência mecânica, a adição de diferentes elementos de liga no material tem também a função de elevar a resistência à corrosão. De forma geral, para a liga de níquel 625, os principais elementos presentes têm os efeitos descritos a seguir.

- Cromo: forma uma camada passiva de óxido, Cr_2O_3, protegendo a superfície contra a corrosão, evitando a entrada de oxigênio e saída de elementos de liga. Em teores superiores a 20%, contribui efetivamente para o aumento da resistência à corrosão em altas temperaturas, bem como, aumenta a resistência à corrosão por vapores sulfurosos a altas temperaturas. Além disso, atua na melhoria das propriedades mecânicas da liga através do mecanismo de endurecimento por solução sólida (Tancret *et al.*, 2003; Silva, 2010; Pessoa, 2014).
- Molibdênio: aumenta a resistência em atmosferas redutoras, além de aumentar a resistência à corrosão por pites e frestas em meios com cloreto. Contribui também para o aumento da resistência por solução sólida, conforme já visto anteriormente. No entanto, o molibdênio possui forte tendência a se segregar para o líquido durante a solidificação, tendendo a localizar-se nas regiões interdendríticas, o que pode levar a uma queda na resistência à corrosão devido à diferença de concentração. É também um forte formador de fases topologicamente compactas (Silva, 2010; Pessoa, 2014).
- Nióbio: aumenta a resistência mecânica em altas temperaturas. Como possui alta afinidade com o carbono, contribui para a formação de carbetos, minimizando a susceptibilidade à corrosão intergranular pela precipitação de carbonetos de cromo. É agente formador da fase γ'' (Silva, 2010; Pessoa, 2014).

- Carbono: mantido em baixas quantidades tem a principal função de precipitação de carbetos. Esses carbetos podem ter efeitos benéficos quando precipitados nos contornos de grão, dificultando o deslizamento desses contornos, contribuindo dessa forma para a resistência mecânica do material (Tancret *et al.*, 2003; Silva, 2010; Pessoa, 2014).
- Ferro: melhora a resistência mecânica por solução sólida. No entanto, a presença de ferro nas ligas de níquel pode contribuir para a redução da quantidade de níquel da liga, diminuindo sua estabilidade. Além disso, ele reduz a resistência à corrosão intergranular na faixa de 760 a 980°C (Tancret *et al.*, 2003; Silva, 2010; Pessoa, 2014).

A projeção *liquidus* para o sistema Ni-Cr-Mo é apresentada na Figura II.5. O paralelogramo delimitado por linhas pontilhadas na imagem representa as concentrações típicas de Cr (10 – 30% em peso) e Mo (0 – 15% em peso) encontradas em ligas comerciais. Observa-se que a solidificação dessa liga sempre se inicia com a formação de austenita, matriz da liga. Durante a solidificação há uma grande segregação de molibdênio para o líquido, o que causa um grande enriquecimento desse elemento na fase líquida, Figura II.5, indicando a formação de componentes intermetálicos enriquecidos por Mo no fim da solidificação (DuPont *et al.*, 2009).

Essas fases intermetálicas também podem ser formadas no estado sólido devido a redução da solubilidade do molibdênio e do cromo na base de níquel, que ocorre com a redução de temperatura.

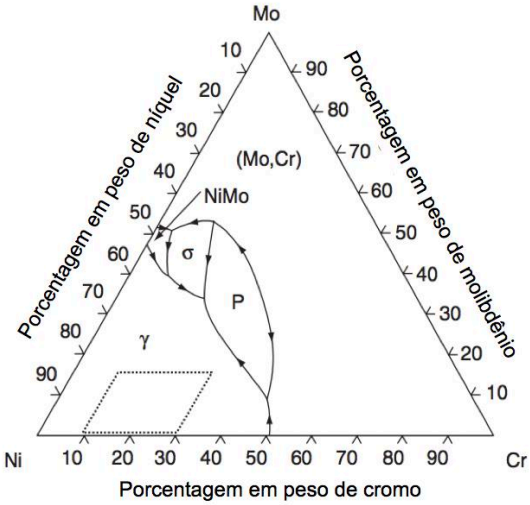


Figura II.5 - Projeção *liquidus* para ligas com base Ni-Cr-Mo (DuPont *et al.*, 2009).

Como os principais elementos presentes nessa liga são níquel, cromo, molibdênio, nióbio, carbono e ferro, conforme visto na Tabela II.1, as fases que estarão presentes nessa liga, de acordo com a Tabela II.3, serão a matriz γ e as fases γ'', δ, Laves, σ e carbetos. Como não há a presença de tungstênio e titânio em grande quantidade nessa liga, as fases secundárias γ', μ e

η não deverão estar presentes. A previsão das fases a serem precipitadas na liga de níquel 625 pode ser vista através do diagrama TTT da liga (Figura II.6). Esse diagrama pode ser significativamente alterado de acordo com o teor dos elementos de liga presentes (Pereira, 2017a).

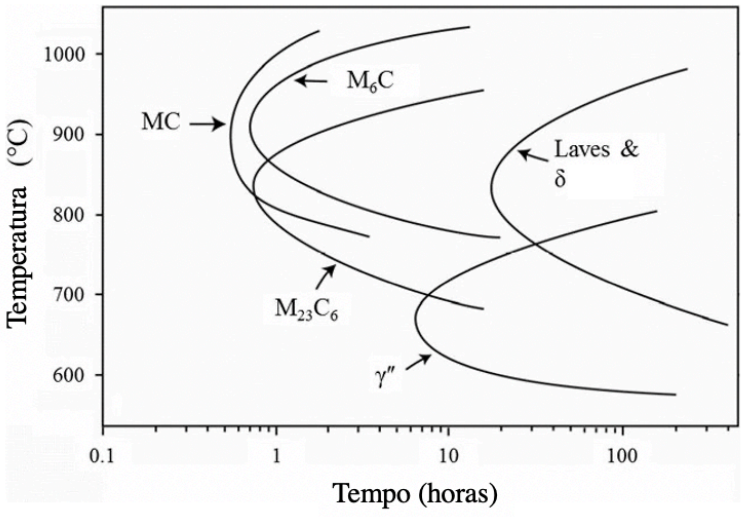


Figura II.6 - Diagrama TTT de fases secundárias em alta temperatura da superliga de níquel 625 (Moore *et al.*, 2017).

II.2.2.1.1. Matriz γ

A matriz da liga de níquel 625 é composta principalmente pelos elementos Ni, Cr e Mo, formando uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (Andersson, 2011). Além do Mo, a adição de Nb também é responsável pelo endurecimento dessa liga em solução sólida (Geddes *et al.*, 2010).

Essa matriz, chamada também de fase γ, é frequentemente utilizada por possuir excelentes propriedades mecânicas, devido aos seus diversos sistemas de escorregamento. Além disso, seu denso empacotamento a torna ideal para o uso em altas temperaturas, devido à baixa difusividade dos elementos de liga. Outra principal vantagem está na sua capacidade de solubilizar elementos de liga secundários, o que permite a precipitação de compostos intermetálicos, tais como γ'', para endurecimento (Geddes *et al.*, 2010).

II.2.2.1.2. Precipitados γ' e γ''

As fases γ' e γ'' são os precipitados mais importantes das superligas de níquel (Andersson, 2011). A fase γ' é uma fase do tipo A_3B que se forma pela adição de Al ou Ti. De modo simplificado, a estequiometria da fase γ' é definida como $(Ni,Co)_3(Al,Ti)$, o que indica que quanto menor a quantidade de Al e Ti, menor a quantidade de fase γ' (DuPont *et al.*, 2009; Vegard, 2014). Durante a solidificação, tanto Al como Ti tendem a segregar para o líquido, causando o

aumento progressivo na concentração de Al e Ti no líquido no decorrer da solidificação. Assim, em concentrações suficientemente altas de Al e/ou Ti, a solidificação terminará com uma reação eutética envolvendo a fase γ'–Ni_3Al ou η-Ni_3Ti, a depender da composição da liga (Santiago, 2018). A resistência à deformação dessa fase aumenta com a temperatura até 800º C e ela é a principal constituinte para aumento da resistência mecânica em uma grande gama de ligas de níquel até mesmo em temperaturas elevadas. Essa é uma fase metaestável e, quando presente em ligas com alto teor de titânio, se submetida a altas temperaturas por longos tempos de serviço, se transforma na fase η. Além da presença de Al ou Ti, a formação dessa fase requer a exposição da liga a temperaturas superiores a 650°C durante um tempo prolongado (Chu *et al.*, 2019). Como as amostras do presente trabalho são compostas pela liga de níquel 625, com baixas concentrações de titânio e alumínio, não haverá condições propícias à formação dessa fase.

Para a formação da fase γ'', que possui a composição química Ni_3Nb, nióbio é adicionado à liga. Essa fase secundária tem estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado, que é coerente com a matriz. Essa fase secundária pode também ser responsável pelo aumento da resistência da liga, devido às diferenças de deformação entre a matriz e o precipitado (DuPont *et al.*, 2009; Vegard, 2014). No entanto, devido à lenta cinética de precipitação, existe um certo atraso em relação ao envelhecimento, antes que ocorra qualquer melhora na resistência (DuPont *et al.*, 2009). No entanto, uma das principais desvantagens dessa fase com relação à γ' é sua baixa temperatura de dissolução. Esse pequeno precipitado em formato de disco apresenta um rápido decréscimo na resistência mecânica acima de 650ºC conforme se transforma de γ'' para δ (Figura II.7). Outro ponto importante com relação a fase γ” é que esse é um precipitado que influencia fortemente a dureza da liga, tornando a liga de níquel 625 não só endurecida por solução sólida, mas também por precipitação após o envelhecimento (Dai *et al.*, 2019). Da mesma forma que para a fase γ', a fase γ” necessita de exposição a altas temperaturas, em torno de 550 a 750°C para ser precipitada (Dai *et al.*, 2019). Dessa forma, não se espera encontrar indícios dessa fase nas amostras estudadas.

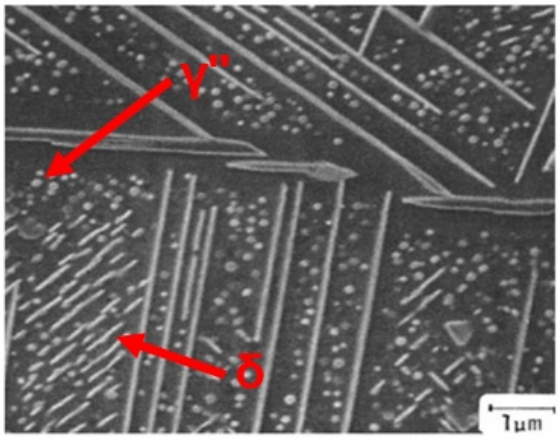


Figura II.7 - Micrografia revelando a presença de precipitados γ'' e precipitados δ no formato de agulha (Radavich, 1989).

II.2.2.1.3. Fase δ

Conforme dito anteriormente, a fase γ'' é metaestável e, quando submetida a altas temperaturas por longos períodos se transforma na fase estável, mas com efeitos deletérios, δ, como mostrado pelo diagrama TTT na Figura II.8. Ao contrário da fase γ'', a fase δ é incoerente com a matriz austenítica e é associada com a redução da resistência à fluência e ductilidade, o que faz com que a operação de ligas endurecidas pela fase γ” seja limitada a 650ºC. A formação da fase δ em serviço ou após tratamentos térmicos pode degradar significativamente a soldabilidade da liga (DuPont *et al.*, 2009).

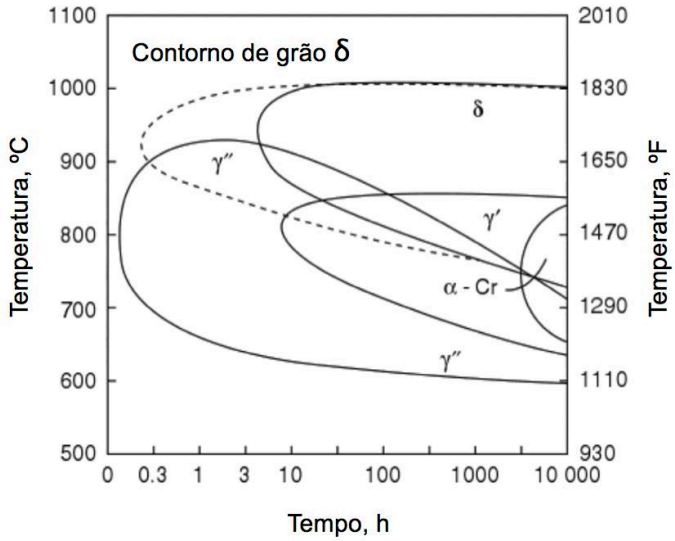


Figura II.8 – Diagrama TTT para a liga de níquel 718 (DuPont *et al.*, 2009).

A composição química da fase δ é a mesma da fase γ''. No entanto a fase δ se forma como precipitados aciculares, no formato de agulha, que normalmente são vistos nos contornos de grão, estendendo-se para dentro dos limites do grão em casos mais severos, como exemplificado na Figura II.9 (Azadian *et al.*, 2014).

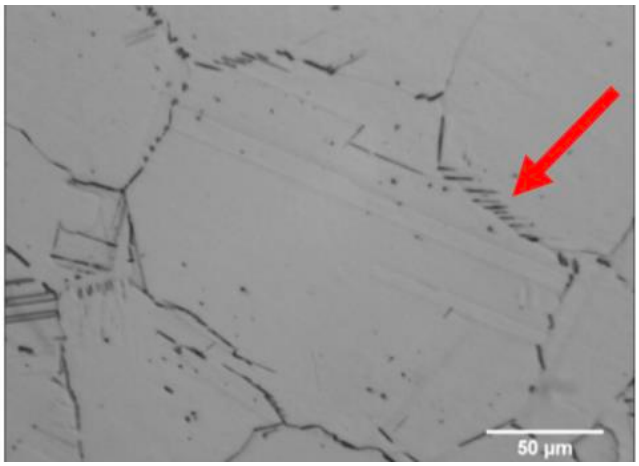


Figura II.9 - Fase δ no formato de agulha nos contornos de grão da liga de níquel 718 (A.P. Institute, 2010).

Outra morfologia possível para a fase δ é apresentada na Figura II.10. São partículas levemente alongadas que se originam da fragmentação do formato de agulha anteriormente visto.

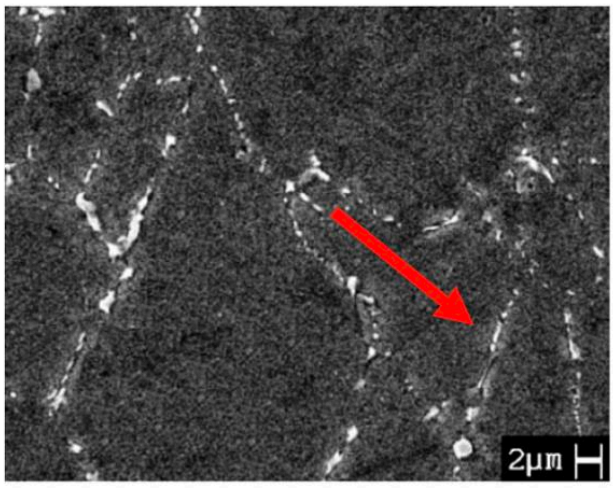


Figura II.10 - Fase δ no formato alongado nos contornos de grãos da liga de níquel 718 (Ram *et al.*, 2005).

Essa fase é conhecida por se formar e acumular após um reparo por soldagem de soldas que receberam algum tipo de tratamento térmico pós-soldagem para que o precipitado γ'' seja restaurado (Vegard, 2014). É também uma fase com efeito prejudicial, devido à sua fragilidade e tendência de formar e propagar trincas (Geddes *et al.*, 2010).

Apesar de estar mais presente em ligas endurecidas por precipitação, a ocorrência dessa fase também é possível em ligas endurecidas por solução sólida como a liga 625 devido à presença de nióbio. A exposição da superliga 625 a altas temperaturas por longos períodos pode promover a precipitação de δ e γ'' (Pessoa, 2014). Como as amostras do presente trabalho serão avaliadas no estado como soldadas, não se espera encontrar a fase δ na microestrutura formada.

II.2.2.1.4. Fase Laves

A fase Laves é uma fase intermetálica topologicamente fechada, comumente presente em ligas de níquel endurecidas por precipitação devido ao comportamento de segregação do elemento de liga Nb durante a solidificação. Possui estrutura cristalina complexa e, quando formada no estado sólido, seus planos compactos são paralelos aos planos {111} da matriz austenítica (Pessoa, 2014).

A composição típica da fase Laves é a A_2B, onde A representa elementos como Fe, Ni, Cr e B representa Nb, Mo e Si. Tanto Si quanto Fe são conhecidos por promover a formação da fase Laves durante a solidificação nas regiões interdendríticas.

A formação dessa fase é prejudicial às propriedades mecânicas do material, tais como ductilidade e tenacidade, uma vez que sua estrutura cristalina complexa limita os planos de deslizamento, tornando essas fases frágeis. Além disso, essa fase causa um empobrecimento

de elementos como Cr e Mo na matriz, levando à redução da resistência à corrosão. O recozimento da liga é comumente utilizado para dissolver a fase Laves nas superligas solidificadas (Vegard, 2014). A Figura II.11 mostra a formação da fase Laves na matriz austenítica γ.

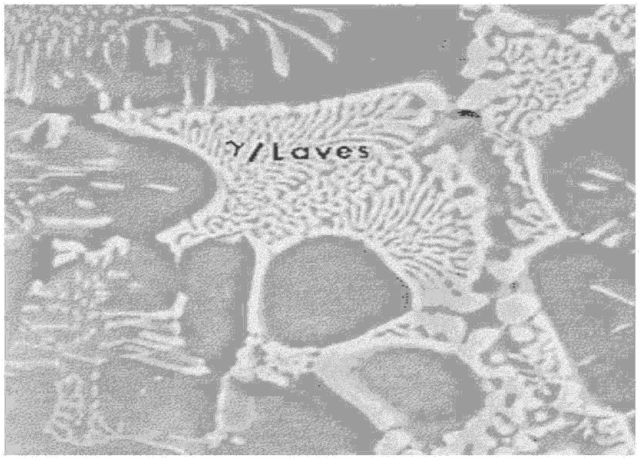


Figura II.11 - Fase Laves em uma formação eutética com matriz austenítica γ (DuPont, 1998).

Para a formação de fases topologicamente compactas, tais como a Laves, σ e μ, grandes quantidades de cromo, molibdênio e tungstênio são necessárias. Por esse motivo, a quantidade desses elementos deve ser controlada. Algumas técnicas foram desenvolvidas para determinar a susceptibilidade das ligas em formarem fases topologicamente compactas. Em particular, o método do elétron livre vem sido usado para predizer a formação de tais fases em superligas. O método se baseia na correlação entre as fases topologicamente fechadas e o número de elétrons livres na matriz (Geddes *et al.*, 2010).

As superligas de níquel-ferro possuem maior tendência à formação dessas fases, pois a estrutura eletrônica do ferro possui quatro vacâncias na camada d, sendo assim mais propícia a formar fases de arranjo topologicamente fechados com distâncias interatômicas muito pequenas (Geddes *et al.*, 2010).

II.2.2.1.5. Fase σ

A fase σ frequentemente se forma a partir dos carbetos $M_{23}C_6$, devido à perda de átomos desse composto e às semelhanças de suas topologias. Em geral, ela cresce a partir da matriz γ (Souza, 2016) e apresenta estrutura cristalina tetragonal, sendo caracterizada por ser uma fase intermetálica, dura e que se forma com uma variedade de composições químicas. A fórmula mais comum para a fase sigma é a (Fe, Mo)x (Ni, Co)y, podendo x e y variar de 1 a 7 (Pereira, 2017a).

Entre as morfologias nas quais a fase σ pode se apresentar, está a de placas planas (Figura II.12), que são prejudiciais ao desempenho da liga, podendo levar à formação de trincas e a de partículas globulares, que é benéfica, induzindo um aumento na resistência à fluência (Pereira *et al.*, 2017b). Não é esperada a presença dessa fase nas amostras estudadas.

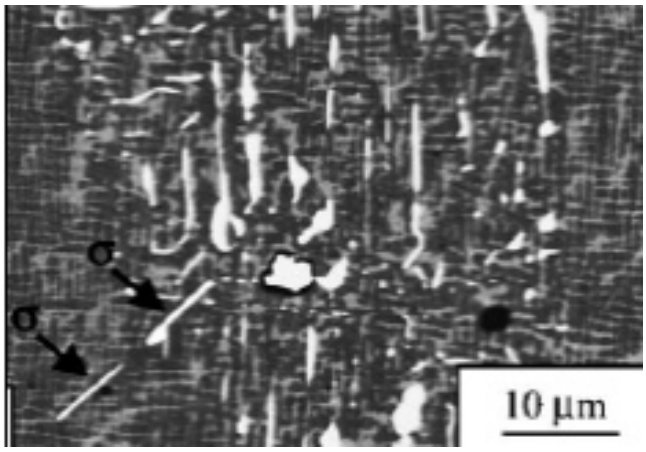


Figura II.12 - Precipitação da fase σ em forma de placas (Pessoa, 2014).

II.2.2.1.6. Carbetos

A função dos carbetos nas superligas é complexa: eles podem melhorar ou reduzir as propriedades mecânicas e de corrosão das ligas, dependendo da localização, composição e formato. Eles estão presentes em todas as superligas de níquel e tendem a se localizar nos contornos de grão (Figura II.13) (Zhang *et al.*, 2004).

O efeito benéfico dos carbetos é devido ao endurecimento promovido nos contornos de grão. Foi mostrado por Andersson, 2011, que carbetos minimizam o deslizamento e, portanto, melhoram a resistência à fluência e a resistência à ruptura. Também já foi mostrado que efeitos prejudiciais ocorrem para a ductilidade e resistência à ruptura quando os carbetos se apresentam como redes contínuas ao longo dos contornos de grão (Andersson, 2011).

Os carbetos primários, MC, onde M pode ser nióbio, tântalo, titânio, zircônio ou tungstênio, são formados como partículas discretas ou como fases eutéticas durante a solidificação e, geralmente, possuem uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, sendo distribuídas heterogeneamente na liga, tanto inter quanto intragranularmente, muitas vezes entre dendritas. O tamanho desses carbetos variam de 0,01 a 10 µm e aparecem como precipitados redondos com uma aparência escura, Figura II.13. Quase nenhuma relação foi vista entre os carbetos e a matriz da liga (Geddes *et al.*, 2010; Vegard, 2014).

Os carbetos secundários $M_{23}C_6$ se formam principalmente nos contornos de grão e geralmente ocorrem de maneira irregular e descontínua. Os carbetos M_6C também se precipitam em blocos ou nos contornos de grão e podem formar estruturas do tipo Widmanstätten (Geddes *et al.*, 2010). Esses carbetos possuem uma estrutura cúbica complexa, onde, caso os átomos de carbono fossem removidos, a estrutura se aproximaria de uma estrutura topologicamente compacta σ. Consequentemente, a similaridade entre essas fases é muito alta e frequentemente placas da fase σ podem ser vistas nucleando a partir de partículas $M_{23}C_6$ (DuPont *et al.*, 2009). Esses carbetos são geralmente ricos em cromo e formam-se tanto da degeneração dos carbetos MC como do carbono residual presente na matriz da liga. Eles tendem a se formar nos contornos

de grão e, quando presentes como partículas discretas, podem melhorar a resistência a fluência através da restrição de deslizamento do contorno de grão (Pessoa, 2014).

Os carbetos M_6C também possuem uma estrutura cúbica complexa, mas se formam em temperaturas mais elevadas que os $M_{23}C_6$, entre 815 e 980ºC. Eles tendem a serem ricos em molibdênio e tungstênio (Geddes *et al.*, 2010).

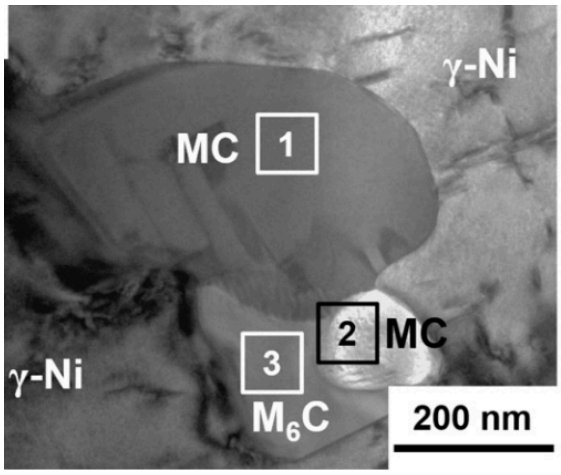


Figura II.13 – Morfologia dos carbetos MC, $M_{23}C_6$ e M_6C. (Verdi *et al.*, 2017).

Na maioria das superligas são os carbetos secundários, formados durante tratamento térmico, que apresentam efeitos benéficos, com a dispersão dos carbetos primários e endurecimento da liga. Esses carbetos estabilizam os contornos de grão, aumentando a resistência à ruptura. No entanto, a quantidade de carbetos nos contornos de grão deve ser precisamente controlada, pois se eles se alinharem continuamente nos contornos de grão, fornecerão caminhos para propagação de trincas, enquanto a falta total de carbetos significa que os grãos estão livres para deslizar um contra o outro, reduzindo a resistência à ruptura (Zhang *et al.*, 2004). As morfologias predominantes dos carbetos presentes nas superligas de níquel estão representadas na Figura II.14.

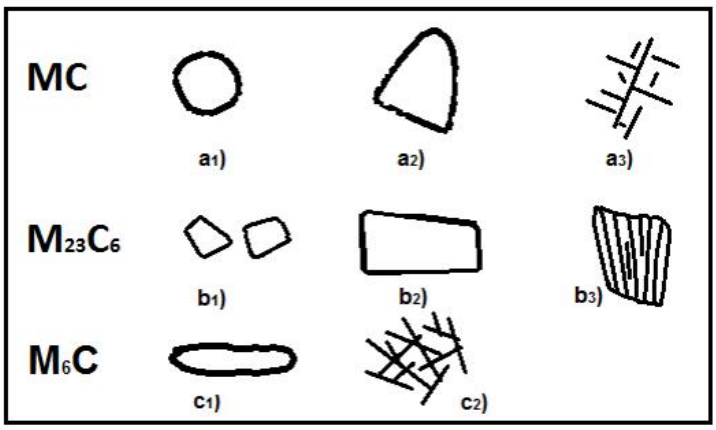


Figura II.14 - a1) mostra um carbeto típico MC, a2) e a3) mostram, respectivamente, morfologia de bloco e agulhas. b1) partículas descontínuas em bloco, b2) placa e b3) carbetos celulares. C1) forma de bloco para M6C e c2) morfologia de Widmanstätten (Handa, 2014).

II.2.3. Soldabilidade da Liga de Níquel 625

As superligas de níquel endurecidas por solução sólida solidificam como austenita e são essencialmente austeníticas no fim da solidificação, que é estável durante o resfriamento. A segregação durante a solidificação dessas ligas leva a variações locais da composição química. Em diversas ligas, a segregação de elementos e impurezas pode levar à formação de diversas fases secundárias ao fim da solidificação (DuPont *et al.*, 2009).

A microestrutura da zona fundida possui forte influência na soldabilidade, propriedades mecânicas e resistência à corrosão das ligas. Para entender alguns defeitos relacionados com a zona de fusão tanto durante a fabricação quanto durante a operação, é importante entender a natureza das diversas interfaces que estão presentes nas ligas de níquel. Três diferentes tipos de interface podem ser observadas metalograficamente. São elas: contornos de subgrãos de solidificação (SSGBs), contornos de grão de solidificação (SGB) e contornos de grão migrados (MGB), conforme observado na Figura II.15 e também na Figura II.16.

Os contornos de sub-grão (SSGBs) são as menores estruturas que podem ser vistas pelo microscópio óptico. Esses contornos são evidentes, pois sua composição é diferente daquela da microestrutura dominante. Não há desorientação cristalográfica ao logo desses subgrãos e, esses contornos são caracterizados como sendo de baixo ângulo (menores que 5 graus), resultado do crescimento de grão ao longo das direções cristalográficas preferenciais (DuPont *et al.*, 2009).

Os contornos de grão de solidificação (SGB) são o resultado direto da solidificação ao longo da trilha da soldagem. Como cada um desses grãos possui uma direção e orientação diferente de crescimento, a interseção entre eles resulta em um contorno de alto ângulo. Essa desorientação resulta numa rede de discordâncias ao longo desses contornos de grão. Quando trincas de solidificação ocorrem em metais de solda de ligas de níquel, quase sempre elas ocorrem ao longo dos contornos de grão de solidificação, devido à presença de um filme líquido nos contornos (DuPont *et al.*, 2009), apesar de, algumas vezes, também serem vistas nos contornos de sub-grãos (SSGBs) no final da solidificação (Orr, 2016). Os fatores que induzem a formação de trincas de solidificação no metal de solda podem ser considerados de origem metalúrgica ou mecânica. Os fatores metalúrgicos se relacionam às condições de solidificação do metal, ao tamanho e morfologia do grão, à presença de filmes eutéticos de baixo ponto de fusão e constituintes que afetem a extensão da faixa de solidificação crítica. Os fatores mecânicos referem-se às condições de acúmulo de tensão e deformação no metal de solda durante a solidificação, resultante do aquecimento e resfriamento não uniforme e transitório em várias posições da solda (Gao, 1996).

Os contornos de grãos migrados são derivados dos contornos de grãos de solidificação e assim como esses, possuem alto ângulo, maior que 30 graus. Esse tipo de contorno é mais prevalente em metais de solda completamente austeníticos (DuPont *et al.*, 2009).

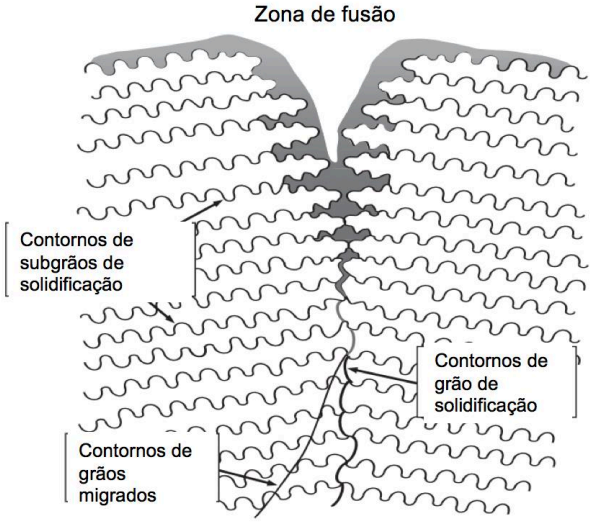


Figura II.15 - Esquemático dos contornos de grão observados em metais que solidificam como austenita (Lippold *et al.*, 1996 - adaptado).

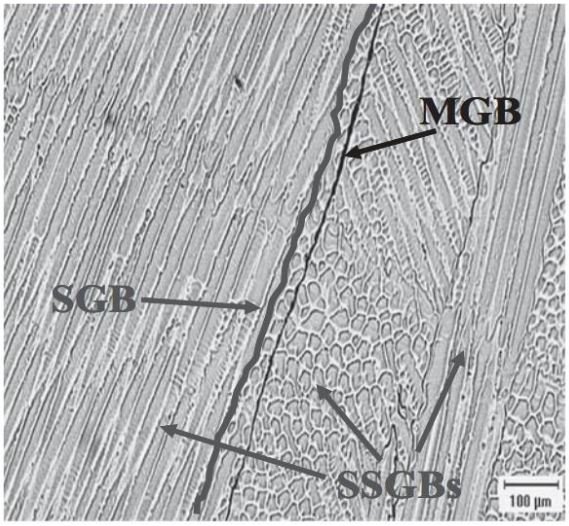


Figura II.16 - Microestrutura de metal de adição de liga de níquel exemplificando os três tipos de contorno de grão na solidificação austenítica (DuPont *et al.*, 2009).

II.2.3.1. Transformação de Fases Durante a Soldagem

A evolução da microestrutura em soldas de superligas do tipo Ni-Cr-Mo é complexa devido à potencial formação de estruturas intermetálicas topologicamente compactas, como Laves, que são estabilizadas com a presença de molibdênio. Essas estruturas são indesejadas tanto do ponto de vista de soldagem, pois podem elevar a temperatura de solidificação e susceptibilidade de trincas a quente (Cieslak, 1987), quanto de propriedades mecânicas, como ductilidade e tenacidade, uma vez que a estrutura cristalina complexa limita os planos de deslizamento, tornando essas fases frágeis (Vegard, 2014).

Quando metais puros solidificam, a composição do líquido é exatamente igual à do sólido. Já para as ligas, a solidificação se dá de maneira mais complexa, já que os primeiros sólidos a se formarem podem possuir menor quantidade de soluto que o líquido, uma vez que excedente do soluto pode ser rejeitado para o líquido durante a solidificação, causando uma mudança local na composição (Pessoa, 2014). Esse comportamento dos elementos químicos pode ser determinado pelo coeficiente de distribuição (k), uma grandeza adimensional que dita a tendência de um determinado elemento segregar para o líquido ou compor o sólido durante a solidificação (Silva *et al.*, 2012a), sendo:

$$k = \frac{Concentração\ do\ elemento\ no\ centro\ da\ dendrita}{Concentração\ do\ elemento\ na\ área\ medida} \qquad \text{[Equação II.1]}$$

Elementos com k > 1 tendem a compor o sólido enquanto elementos com k < 1 tendem a segregar para o líquido (Silva *et al.*, 2012a).

Para a liga de níquel 625 com 0,46% de Si e 0,035% de C, o processo de solidificação se inicia com a nucleação e posterior crescimento, geralmente por solidificação dendrítica, na direção do gradiente térmico e composicional (DuPont *et al.*, 2009). Nessa liga, em geral os elementos Nb e Mo possuem k <1, tendendo a segregar para o líquido durante a solidificação enquanto Ni e Cr possuem k > 1, tendendo a formar o sólido. Esse comportamento segregatório, principalmente em se tratando do Nb, induz a formação de fases secundárias, de modo que a sequência de transformação de fases durante a solidificação é a seguinte: Líquido → Líquido + γ → Líquido + γ + NbC → Líquido + γ + NbC + Laves → γ + NbC + Laves (DuPont *et al.*, 2009).

Além dessas duas principais fases secundárias, Silva *et al.* (2013b) e Solecka *et al.* (2018) apresentaram em seus trabalhos a identificação de mais uma partícula complexa derivada da solidificação da liga de níquel 625, o nitreto de titânio (TiN). Segundo Silva *et al.* (2013b), essa partícula estaria envolta por uma casca rica em Nb e, dessa forma, os precipitados cúbicos presentes no revestimento não seriam apenas carbetos ou carbonitretos, mas sim seriam compostos por um núcleo de nitreto de titânio (TiN) envolto por uma casca de carbeto de nióbio (NbC). Essa descoberta indica que mecanismos complexos de precipitação ocorrem durante a soldagem dessas ligas, de acordo com sua composição química. Como a temperatura de fusão do TiN é muito superior à temperatura *liquidus* da liga de níquel 625, em torno de 2927ºC, essa partícula permanece sólida durante a fusão do material. Isso os torna excelente agentes para a formação de carbetos de nióbio, com afinidade cristalográfica e de composição química. Além dos precipitados cuboides, outra morfologia pode também ser vista para os precipitados, onde um núcleo de TiN leva a uma estrutura com braços de NbC (Figura II.17).

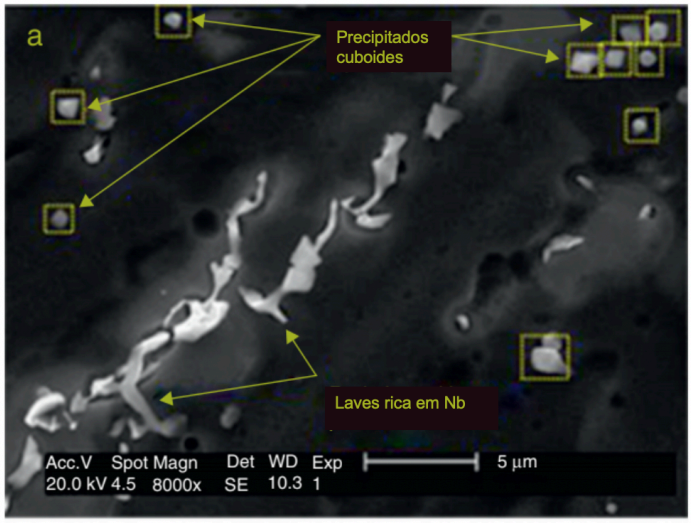


Figura II.17 - Principais morfologias das fases presentes no metal de solda da liga de níquel 625 (Silva *et al.,* 2013b).

Outras fases que podem estar presentes na liga de níquel 625 são a γ”e a δ. No entanto, a fase γ” geralmente se forma apenas após um tratamento térmico (Alvarães *et al.*, 2020; Ban *et al.*, 2016) e a fase δ se apresenta como uma evolução da γ”, surgindo na microestrutura após tratamento térmico a 850ºC e sendo dissolvida na matriz após um tratamento térmico a 950ºC (Ban *et al.*, 2016). Sendo assim, não há a presença de tais fases no revestimento como soldado.

A presença de ferro em ligas a base de níquel, como é o caso da liga 625, diminui ainda mais a solubilidade do Nb e do Mo na fase austenítica. Isso significa que a presença de Fe na solução sólida de Ni-Cr, faz com que a capacidade de elementos como o Nb e Mo de permanecerem nessa solução seja limitada. A segregação desses elementos para a região interdendrítica supersatura o líquido, levando à formação de fases secundárias ricas em Nb, como o NbC, e ricas em Nb e Mo, como a fase Laves (Bunaziv *et al.*, 2019). Diversos experimentos foram realizados por Cieslak (1987) com pequenas alterações nos teores dos principais elementos químicos e, concluiu-se que a evolução da solidificação da microestrutura na liga 625 é dominada pela segregação do nióbio. Os constituintes interdendríticos observados foram também influenciados pela concentração dos elementos C e Si. Esses constituintes não foram notados quando Nb não estava presente. Apesar da forte segregação de Nb ser a principal responsável pela formação das fases secundárias observadas nos revestimentos com ligas de níquel 625, os efeitos da segregação de Mo sobre a resistência à corrosão da liga são notórios. Isso ocorre pois o Mo atua diretamente na formação da camada passiva, auxiliando o Cr na manutenção dessa camada, especialmente contra o ataque por cloretos, responsáveis pelo processo de corrosão localizada (Silva *et al.*, 2012a).

A correlação geral entre a soldabilidade e o comportamento de solidificação também foi investigada e foi concluído que ligas com maiores intervalos de temperatura de solidificação seriam mais susceptíveis à trincas de solidificação. Para a liga 625, um baixo percentual de Nb leva a uma menor susceptibilidade de trincas a quente do que ligas com altos percentuais, pois

a adição desse elemento leva a uma maior diferença entre a temperatura de fusão e a temperatura de solidificação (Cieslak, 1987).

II.3. Revestimento por Soldagem

O revestimento consiste na deposição de uma camada de material que desempenha funções diferentes das do material base. Uma peça revestida pode ser considerada como um material compósito, sendo o material de base selecionado pela resistência e economia financeira, enquanto o material do revestimento, que pode não ser economicamente viável para fabricação do componente maciço, é selecionado para condições específicas de serviço, às quais as seções críticas do componente serão submetidas (Rafiq, 2011).

As técnicas de revestimento são utilizadas em quase todas as áreas da tecnologia, incluindo a automotiva, aeroespacial, energia, eletrônica, biomédica, têxtil, petróleo, petroquímica, químicas, ferramentas de fabricação e construção. Quase todos os tipos de material, incluindo metais, cerâmicos, polímeros e compósitos podem ser depositados em materiais similares e dissimilares (Rafiq, 2011).

O revestimento pode desenvolver uma variedade de propriedades funcionais, físicas, químicas, elétricas e mecânicas nas superfícies do substrato, tais como aumento na resistência à corrosão, aumento na resistência ao desgaste, melhoria nas propriedades mecânicas, como fadiga e dureza, melhoria no isolamento térmico, nas propriedades eletrônicas ou elétricas, redução da energia de fricção e melhoria da aparência do componente (Rafiq, 2011).

Em se tratando de revestimentos metálicos protetivos, sua deposição pode ser realizada por diferentes processos, dentre os quais podem-se citar a aspersão térmica, manufatura aditiva e soldagem por fusão (Saha *et al.*, 2016; Yangfan *et al.*, 2019; Yung *et al.*, 2019). Na aspersão térmica, uma fonte de energia aquece o material a ser usado como revestimento, na forma de pó ou de arame. As partículas aquecidas são então aceleradas em direção ao substrato. A ligação entre o revestimento e o substrato não é metalúrgica, pois não há fusão dos materiais: ela é primariamente mecânica, proveniente do impacto das partículas aquecidas com o substrato. As principais vantagens desse processo são a diversidade de materiais que podem ser utilizados no revestimento, as altas taxas de deposição e o baixo aporte térmico, o que permite a aplicação do revestimento sem que haja mudanças microestruturais ou distorções térmicas no substrato. No entanto, devido a fraca ligação entre o revestimento e o substrato, algumas desvantagens podem ser atribuídas ao processo, tais como a baixa força de adesão e baixa capacidade de suportar carga. Além disso, uma outra desvantagem do processo está na porosidade do revestimento, que permite a passagem de gases e líquidos até a interface com o substrato (Davis, 2004). Já a manufatura aditiva é utilizada na produção de componentes geometricamente complexos, fabricados camada a camada. Uma das principais vantagens está na rapidez em se fabricar componentes complexos e também na possibilidade se utilizar esse

processo para o reparo de componentes, minimizando altos investimentos para sua substituição. Apesar dos processos de fabricação da manufatura aditiva serem no geral processos de baixo aporte térmico, o constante aquecimento e solidificação durante o processo geram grandes gradientes térmicos no componente, levando a tensões residuais indesejadas e deformação do componente, alterando sua funcionalidade e geometria (Ning *et al.*, 2020). Com relação a um dos mais importantes parâmetros em se tratando de revestimentos, a diluição, pode-se dizer que a manufatura aditiva usualmente gera revestimentos com baixas diluições, entre 1 e 5% para processos a laser, uma vez que o substrato é apenas superficialmente fundido. No entanto, esse valor de diluição pode aumentar, chegando a 20%, devido a variações no processo. Para diluições entre 15 e 20% e, principalmente quando há a presença de impurezas no pó utilizado, há o risco de formação de trincas de solidificação, extremamente prejudiciais a resistência à fadiga (Näkki *et al.*, 2017).

O revestimento obtido através da soldagem por fusão consiste na união permanente de materiais dissimilares. A ligação dos materiais nesse processo é muito forte, uma vez que ambos são fundidos e novamente solidificados, formando uma ligação metalúrgica. Dentre os processos citados, a soldagem por fusão é um dos mais populares, devido a sua alta versatilidade (Saha *et al.*, 2016). Os processos de soldagem foram desenvolvidos inicialmente como processos de união de metais para a indústria da fabricação, mas foram adaptados para a deposição de revestimentos pela empresa *Strachan & Henshaw*, em Bristol, para aplicação em componentes de defesa da Marinha Inglesa, sujeitos a pressões extremas e impacto (Saha *et al.*, 2016).

Uma das principais vantagens em se utilizar revestimentos por soldagem está na redução de custo. Um componente fabricado de forma maciça por um material nobre pode se tornar economicamente inviável, porém, a utilização de um revestimento composto por esse mesmo material nobre depositado sobre um metal de base menos nobre pode trazer uma economia de até 80% no custo final do componente (Farkade *et al.*, 2015). O revestimento de aços carbono e de aços baixa liga por materiais resistentes à corrosão, como aços inoxidáveis, por exemplo, é um dos métodos econômicos mais amplamente aceitos para evitar a corrosão (Raja, 1998). Essa combinação de materiais é muito interessante, pois enquanto o substrato fornece resistência mecânica, o revestimento proporciona resistência à corrosão e ao desgaste. Além da vantagem econômica, a utilização de processos de soldagem para a deposição de revestimentos oferece alta confiabilidade e alto grau de flexibilidade aos fabricantes (Chattopadhyay *et al.*, 2019). Como resultado, tem-se uma flexibilidade única aliada à redução de custos.

Em se tratando de revestimentos obtidos através da soldagem ao arco elétrico, a maior parte dos processos conhecidos atualmente podem ser utilizados, dentre eles a soldagem por eletrodo revestido (Singh *et al.*, 2020; Guo, 2020), arame tubular (Gualco *et al.*, 2016; Saha *et al.*, 2018; Alvarães *et al.*, 2019), GMAW (Saha *et al.*, 2018; Santiago, 2018; Dai *et al.*, 2019; Sharma, 2020), GTAW (Mota *et al.*, 2018; Xu *et al.*, 2018; Evangeline *et al.*, 2019; Nunes Silva

et al., 2020), arco submerso e eletroescória (Sandes *et al.*, 2016; Saha *et al.*, 2016; 2018). Nesses processos, alguns parâmetros são especialmente importantes para se determinar a adequabilidade do revestimento. A taxa de deposição e a versatilidade, por exemplo, são importantes critérios para a seleção do processo mais adequado em se tratando de geometria e dimensões do componente (Chattopadhyay *et al.*, 2019). Outro fator fundamental a ser analisado em revestimentos obtidos por soldagem é a diluição inerente ao processo. Em termos gerais, a diluição significa a quantidade de metal de base que se fundiu durante a soldagem e se misturou ao metal de solda (Silva *et al.*, 2013). A importância em se ter uma diluição baixa e controlada está em se conhecer a composição e microestrutura final do metal de solda. Em outras palavras, a diluição afeta diretamente o comportamento mecânico e em corrosão do revestimento, pois altas diluições podem modificar o caminho de solidificação da liga, através da segregação de elementos do núcleo da dendrita para a região interdendrítica, promovendo a formação de fases secundárias que podem ser prejudiciais ao desempenho do conjunto dissimilar. A diluição de um revestimento é diretamente relacionada à penetração do processo, que, por sua vez, é influenciada pela escolha dos parâmetros de soldagem (Farkade *et al.,* 2015).

Na soldagem por eletrodo revestido, por exemplo, a penetração do cordão aumenta com o aumento da corrente. Dessa forma, é desejável o uso de menores correntes de soldagem para que menores valores de diluição sejam alcançados, minimizando a alteração nas características do revestimento (Sandhu *et al.*, 2016). Esse é um processo manual, com baixa velocidade de soldagem, em torno de 24 cm/min, e baixa taxa de deposição, em torno de 1,5 kg/h e, por esse motivo, é geralmente associado à execução de reparos, não sendo adequado para utilização na produção de revestimentos. Além disso, mesmo com o controle dos parâmetros de soldagem, Posch *et al.* (2014) e Chattopadhyay *et al.* (2019) afirmam que os valores de diluição permanecem elevados para esse processo, geralmente em torno de 30%. Um outro trabalho (Alvarães, 2015b), no entanto, encontrou valores de diluição em torno de 10% para a soldagem por eletrodo revestido, o que pode permitir a discussão sobre a aplicabilidade desse processo na execução de reparos.

Um trabalho feito por Alvarães *et al*. (2019) buscou avaliar as propriedades mecânicas e de corrosão de revestimentos depositados pelo processo arame tubular. Esse processo é altamente versátil, possui alta taxa de deposição, em torno de 3,5 kg/h, boa estabilidade do arco e pode ser facilmente automatizado. A diluição desse processo pode ser mantida em níveis mais baixos dos que os esperados para a soldagem por eletrodo revestido, em torno de 9% (Alvarães, 2015b). O trabalho de Alvarães *et al*. (2019), mostrou a formação de zonas parcialmente diluídas na região de interface entre o metal de solda e o metal de base e a formação de fases secundárias ao longo do revestimento. No entanto, apesar da presença desses elementos indesejáveis, as alterações causadas por eles nas características do revestimento não foram suficientes para a reprovação do revestimento. Dessa forma, a soldagem por arame tubular se

mostra como uma alternativa interessante para a produção de revestimentos. Uma desvantagem do processo está na necessidade da aplicação de ao menos duas camadas de revestimento para que a composição química do revestimento se estabilize.

Os processos TIG e MIG são amplamente utilizados pela indústria. O processo TIG possui a capacidade de produzir revestimentos com alta qualidade microestrutural, associado a um baixo custo dos equipamentos envolvidos, relativa facilidade de automação e capacidade de trabalhar com diferentes tipos de materiais (Nunes Silva *et al.*, 2020). No entanto, em aplicações onde a produtividade do processo é um fator chave para a eficiência (Frei, 2019), este processo não é o mais adequado devido à baixa taxa de deposição e a alta diluição, que pode contribuir para a formação de microestrutura martensítica na zona de transição.

Da mesma forma que o TIG, o processo MIG é conhecido por suas juntas de alta qualidade, possibilidade de automação e capacidade de trabalhar com diferentes tipos de materiais. No entanto, diferentemente do TIG, o MIG possui uma taxa de deposição mais elevada, o que permite uma alta produtividade, sendo considerado um dos métodos mais aceitos na aplicação de revestimentos (Saha *et al.*, 2015; Mahapatra *et al.*, 2016). Como o arame da soldagem por MIG não é auto protegido, é recomendado o uso de uma mistura de argônio e hélio como gás de proteção, para evitar a oxidação e ocorrência de defeitos (Elango, 2015).

No entanto, em se tratando do revestimento de grandes componentes, os processos mais produtivos são o arco submerso (SAW) e o eletroescória (ESW) (Mandina *et al.*, 2013; Kahar *et al.*, 2016, Chattopadhyay *et al.*, 2019). Ambos são caracterizados por uma elevada taxa de deposição, baixa diluição e alta qualidade da junta final (Bedi, 2015). Embora a soldagem por arco submerso (SAW) seja frequentemente utilizada, a soldagem por eletroescória é recomendada quando se faz necessária a associação de alta produtividade com uma diluição restrita (Kahar *et al*., 2016, Chattopadhyay *et al.*, 2019). O revestimento por eletroescória com fita (ESSC, do inglês *electroslag strip cladding*) é uma evolução da soldagem por arco submerso com fita (SASC, do inglês *submerged arc strip cladding*). A principal diferença entre esses processos está na ausência de um arco elétrico durante a soldagem para o processo eletroescória. A ausência do arco permite atingir menores penetrações e, consequentemente controlar a diluição do revestimento. Além disso, o processo ESSC permite a deposição do revestimento em camada única, em contraposição a duas camadas associadas ao processo SASC (revestimentos de camada dupla) (Mandina *et al.*, 2013). As vantagens do uso de fita, ao invés de arames múltiplos ou com maior diâmetro, incluem penetração uniforme, diluição moderada (7 - 12%) e bom acabamento superficial (Tuominen *et al.*, 2019).

A Tabela II.5 mostra a diluição típica para diferentes processos de soldagem indicada por Chattopadhyay *et al.* (2019). Já a Figura II.18 mostra a comparação das taxas de deposição para os processos de soldagem para revestimento mais comumente utilizados pela indústria. É possível observar com clareza que o processo ESSC é não apenas o mais produtivo para

aplicações de revestimento, mas também o que apresenta menores níveis de diluição, sendo, portanto, a opção preferida para fabricantes de grandes componentes em todo o mundo. A Tabela II.6 mostra os parâmetros de soldagem adotados pelo processo ESSC, onde se observa uma ampla faixa em função da largura da fita utilizada (Dave *et al.*, 2016).

Tabela II.5 - Comparação entre percentual de diluição para diferentes processos de soldagem (Chattopadhyay *et al.*, 2019).

Processo de Soldagem	Diluição Típica (%)
Eletrodo Revestido	25 - 30
Arame Tubular	20 - 25
Arco Submerso, eletrodo	25 - 35
Arco Submerso, fita: 60 x 0,5 mm	18 - 20
Eletroescória, fita: 60 x 0,5 mm	7 - 12

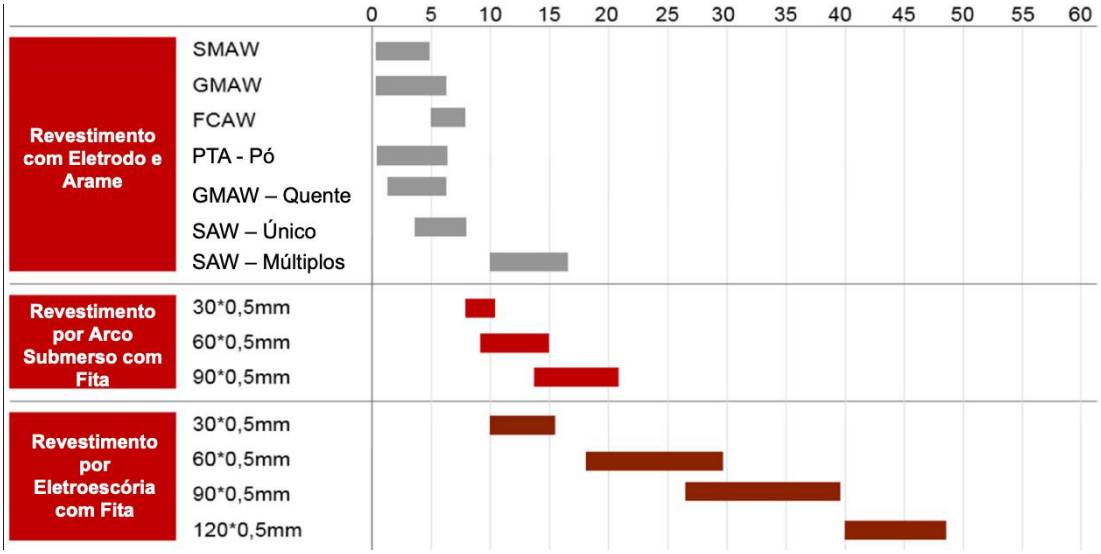


Figura II.18 - Comparação da taxa de deposição (kg/h) entre diferentes processos de soldagem (Chattopadhyay *et al.*, 2019).

Tabela II.6 - Valores nominais de corrente, voltagem e velocidade para diversas larguras de fita na soldagem eletroescória (Dave *et al.*, 2016).

Fita (Largura x Espessura) (mm)	30 x 0,5	60 x 0,5	90 x 0,5	120 x 0,5
Corrente (A)	600 - 650	1200 - 1250	1800 - 1850	2400 – 2500
Voltagem (V)	22 - 24	23 - 25	24 - 25	24 – 25
Velocidade de soldagem (mm/min)	160 - 180	160 - 180	160 - 180	160 - 180

II.3.1. Revestimentos Depositados por Eletroescória

A deterioração da resistência à corrosão é a principal preocupação em se tratando de revestimentos por soldagem com ligas resistentes à corrosão. Como a solidificação na soldagem ocorre fora das condições de equilíbrio, pode haver a alteração da composição química ao longo do revestimento, precipitação de fases secundárias e o acúmulo de tensões residuais no material. Esses são apenas alguns dos fatores prejudiciais à resistência a corrosão de revestimentos soldados. O nível dessa deterioração, no entanto, varia de acordo com o processo e parâmetros de soldagem utilizados e a resistência à corrosão deve ser cuidadosamente avaliada para cada caso específico por meio de testes (Kim *et al.*, 2015).

A variação de composição química e a concentração de Fe ao longo do revestimento são os principais responsáveis pela precipitação de fases secundárias que podem levar a uma degradação de propriedades mecânicas e químicas do material revestido. Essa variação de composição ocorre devido à diluição, que é uma medida que avalia o quanto do metal de base fundiu e se misturou ao metal de solda durante a solidificação. Em ligas de níquel 625, por exemplo, a diluição do Fe é apontada com um problema crítico para o desempenho do componente final (Bunaziv *et al.*, 2019). Em decorrência da preocupação com esse critério específico, diversas especificações internacionais (API 6A, 2004; NORSOK M-001, 2004; DNV-OS-F101, 2012) especificam uma espessura mínima para o revestimento, normalmente 3 mm, e restringem o teor de Fe nessa posição em 5 ou 10%, dependendo da aplicação. Para minimizar a diluição do processo e, consequentemente o teor de ferro no revestimento, o processo e os parâmetros de soldagem para cada aplicação devem ser otimizados.

A diluição, parâmetro fundamental no estudo de revestimentos dissimilares, é fortemente influenciada pela penetração do cordão. Quanto maior a penetração, maior a diluição. A penetração, por sua vez, é fortemente influenciada pelo aporte térmico. Em processos de soldagem à arco, quanto maior o aporte térmico, maior a penetração e, consequentemente a diluição (Kahar *et al.*, 2016). Kim *et al.* (2015) avaliaram em seu estudo o efeito de três aportes térmicos sobre a microestrutura e desempenho do revestimento durante a soldagem por eletroescória, quais sejam: 43,3, 49,4 e 53,7 kJ/cm. Independente do aporte térmico utilizado, a microestrutura encontrada foi dendrítica, com grãos equiaxiais formados próximos à interface com o metal de base. Esse tipo de solidificação é efeito da diluição; se a composição química é alterada pela diluição, a solidificação ocorre durante um super resfriamento, que leva a um crescimento e supressão do cristal. Acredita-se que esses grãos equiaxiais são gerados como resultado de um super resfriamento na linha de fusão, onde a diluição é relativamente alta. Análises por EDS feitas nessa região de transição mostraram a mudança na composição do núcleo das dendritas para a matriz. O percentual de Fe encontrado na matriz foi relativamente alto, devido à diluição do Fe presente no metal de base. A principal diferença entre as amostras soldadas com diferentes aportes térmicos foi vista na interface entre os dois materiais. A

extensão da região parcialmente fundida cresce com o aumento do aporte térmico, como mostrado na Figura II.19. Nessa região parcialmente fundida, a concentração de Fe pode ser até mesmo maior que a de Ni e Cr, devido à diluição do metal de base na zona de fusão, conforme há um aumento no aporte térmico.

Como visto na Tabela II.5, apesar do processo de soldagem eletroescória possuir um aporte térmico mais elevado que os demais processos apresentados, do ponto de vista de diluição, este processo é o mais atrativo e, por esse motivo, é amplamente utilizado na fabricação de grandes componentes (Chattopadhyay *et al.*, 2019). A baixa diluição para o processo, apesar do alto aporte térmico está atrelada à ausência de um arco elétrico durante a execução do revestimento. A presença do arco elétrico causa um efeito de jato catódico ou jato de plasma, que pressiona a poça de fusão contra o metal base, favorecendo a penetração (Niraj *et al*., 2014).

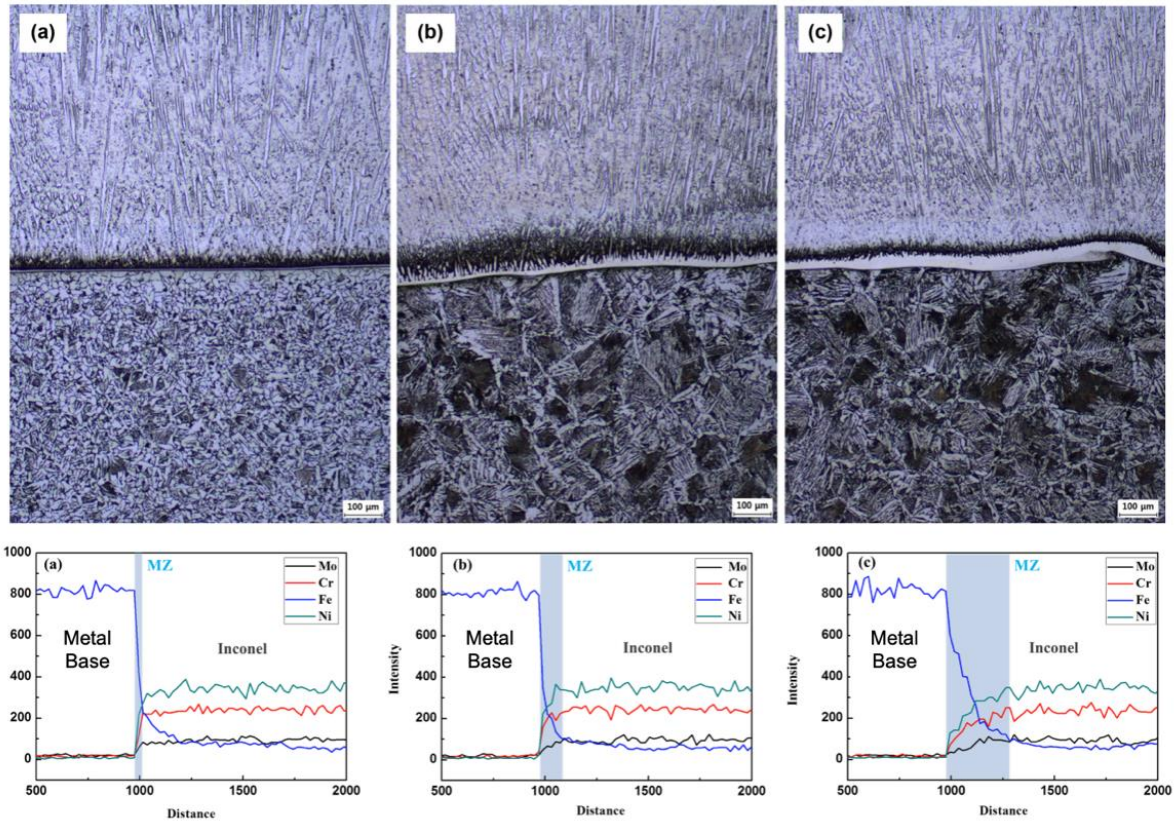


Figura II.19 - Linha de fusão e análise por EDS para os aportes térmicos a) 43,3 kJ/cm b) 49,4 kJ/cm e c) 53,7 kJ/cm (Kim *et al.,* 2015).

II.3.2. Revestimentos com a Liga de Níquel 625

Materiais de adição com base de níquel são frequentemente utilizados para a soldagem de ligas dissimilares, aços especiais, aços inoxidáveis e ligas a base de níquel. Geralmente, essas ligas fornecem uma boa resistência à corrosão, resistência mecânica e à fratura, quando comparadas a metais de adição de aços e até com aços inoxidáveis austeníticos (Shakerifard, 2014).

Existem diversas vantagens que as ligas à base de níquel fornecem para soldagens dissimilares. No geral, essas aplicações utilizam de diversas propriedades inerentes das ligas, que as tornam ideais para tipos específicos de aplicação, provendo propriedades iguais ou melhores que as do metal de base. As ligas de níquel endurecidas por solução sólida, como a liga de níquel 625, são amplamente utilizadas, pois possuem resistência mecânica semelhante ao metal de base, sendo capazes de unir componentes estruturais. Além disso, ligas a base de níquel são utilizadas para unir aços baixa liga a aços inoxidáveis austeníticos em aplicações que exigem altas temperaturas de fluência e resistência à fadiga térmica. As ligas a base de níquel também possuem boa resistência a ambientes corrosivos, por isso, quando utilizadas para a soldagem de materiais de menor resistência mecânica, resiste a pites e corrosão em frestas (Shakerifard, 2014).

A interface entre as ligas à base de níquel e aços carbono constitui uma região de grande interesse, por ser uma região com ampla alteração microestrutural, considerável gradiente químico e presença de regiões críticas em termos de propriedades mecânicas (Silva *et al.*, 2012a). É nessa região que se inicia o processo de solidificação do metal líquido. Esta região de transição é resultante da mistura incompleta entre materiais com significativa diferença de composição química e precisa ser amplamente estudada e analisada para garantir um revestimento de boa qualidade (Silva *et al.*, 2012a).

A composição final da zona de fusão dependerá das composições individuais do metal de base, do metal de solda e da diluição de um no outro. A diluição é definida como a mudança da composição do metal de solda com relação a sua mistura com o metal de base. Por exemplo, uma solda com 20% de diluição contém 80% do metal de solda e 20% do metal de base (Figura II.20). A diluição pode ser calculada dividindo-se a área transversal do metal de base pela soma da área transversal do metal de base mais a área transversal do metal de solda depositado (DuPont, 2009).

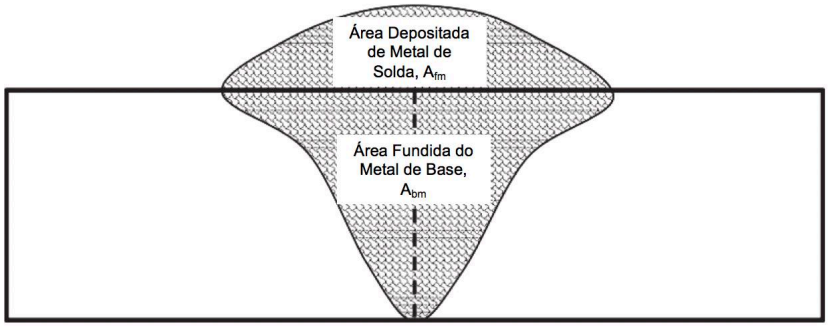


Figura II.20 - Esboço para cálculo da diluição (DuPont, 2009 - adaptado).

A concentração de qualquer elemento (i) na zona de fusão C_{fz}^{i} pode ser determinada conhecendo-se a concentração desse elemento no metal de base C_{bm}^{i} e no metal de solda C_{fm}^{i} conforme abaixo, sendo D a diluição (DuPont, 2009):

$$C_{fz}^{i}=D\ C_{fz}^{i}+(1-D)\ C_{fm}^{i} \qquad \text{[Equação II.2]}$$

Um dos fatores que afeta a diluição indiretamente é a velocidade de movimentação da fonte de calor. A eficiência da fusão aumenta com o aumento da velocidade de soldagem. Esse aumento da velocidade provoca, então, um aumento na diluição. Além disso, outros fatores também influenciam na diluição, principalmente em se tratando de soldagens multipasses. Um aumento no grau de sobreposição entre passes adjacentes reduz a diluição, pois reduz a concentração do metal de base. Um aumento na temperatura de preaquecimento ou de interpasses aumentará a diluição, pois reduz a quantidade de energia necessária para fundir o metal de base (DuPont, 2009).

A grande diferença de composição entre as ligas de níquel (metal de solda) e os aços carbono (metal de base) leva à formação de variadas microestruturas e propriedades. Na grande maioria dos casos, a diluição deve ser precisamente controlada para prevenir a formação de fases intermediárias que podem levar à fragilização ou comprometimento da solda. Os metais de solda dissimilares tendem a ser austeníticos devido ao forte efeito de estabilização do Ni. No entanto, as soldas dissimilares entre ligas a base de níquel e aços possuem uma região de transição que pode conter grande quantidade de martensita, pois os aços possuem quantidades muito superiores de carbono que podem se difundir ou migrar da zona termicamente afetada para a zona de fusão durante a soldagem ou pelo tratamento térmico pós-soldagem (DuPont, 2009).

A região de transição entre ambos materiais é comumente dividida em quatro diferentes zonas: zona termicamente afetada (ZTA), zona parcialmente fundida, zona parcialmente diluída (ZPD) e zona fundida, conforme mostrado esquematicamente na Figura II.21.



Figura II.21 – Regiões de transição entre metal de base e metal de solda (Górnikowska *et al.*, 2014 -adaptado).

A zona termicamente afetada (ZTA) é uma região que não sofreu fusão, mas onde a temperatura foi alta o suficiente para transformações no estado sólido ocorrerem, tais como precipitação ou dissolução de carbetos e crescimento de grãos. É afetada pelos ciclos de aquecimento e resfriamento da soldagem (Mouginot *et al.*, 2013). O conhecimento dessa região e de suas subáreas é muito importante do ponto de vista prático, pois como a microestrutura difere do metal de base, essa área pode se tornar mais frágil que o metal que a originou. Nela pode haver também o acúmulo de tensões residuais, formação de trincas de soldagem, redução das propriedades mecânicas e de corrosão. Em se tratando de juntas soldadas, a zona termicamente afetada é a região onde com frequência ocorrem falhas (Sloderbach *et al.*, 2015).

A zona parcialmente fundida é formada dentro da zona termicamente afetada (ZTA) e surge quando o material é aquecido entre as temperaturas *solidus* e *liquidus* e, por isso, é parcialmente fundida (Figura II.21) (Knapp, 2014). A zona parcialmente diluída (ZPD), mostrada na Figura II.22, consiste em uma região laminar onde uma parte do metal de base fundiu e solidificou sem ter sofrido diluição pelo metal de adição (Knapp, 2014). Geralmente, é possível ocorrer um gradiente de composição entre a zona de fusão e o metal de base. É possível reduzir a formação das zonas parcialmente diluídas através da convecção da poça de fusão, por exemplo, utilizando forças eletromagnéticas (Mouginot *et al.*, 2013). Essa região pode apresentar microestrutura martensítica, dura e frágil (Alvarães *et al.*, 2019) e é foco de inúmeros estudos relacionados à fragilização por hidrogênio em juntas dissimilares (Dodge, 2014).

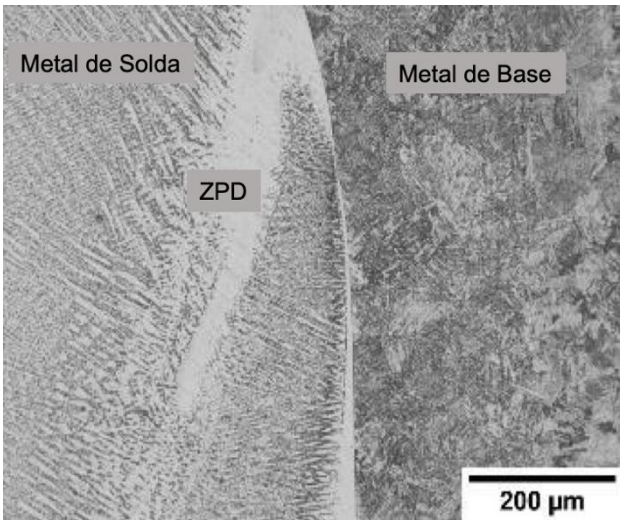


Figura II.22 – Linha de fusão com ocorrência de zona parcialmente diluída (Alvarães *et al.*, 2019 – adaptado).

Já a zona de fusão é a região onde houve completa fusão e solidificação, havendo uma completa mistura entre o metal de base e o metal de solda. Os materiais são diluídos uniformemente devido ao fluxo do metal de solda no estado líquido. Macroscopicamente, a composição da zona de fusão é uniforme (Mouginot *et al.*, 2013).

A grande maioria dos defeitos de operação ocorrem nas zonas termicamente afetadas ou nas parcialmente diluídas, devido à tendência de formação de trincas de liquação, principalmente

após tratamentos térmicos pós-soldagem (Mouginot *et al.*, 2013). Além das trincas de liquação, outro defeito de grande criticidade relacionado à zona termicamente afetada é a trinca a frio induzida por hidrogênio. Nesse cenário, o hidrogênio atômico se combinaria formando um gás em microtrincas ou microcavidades dentro do material. Outra hipótese é que o hidrogênio diminui a energia de coesão entre os átomos do reticulado nos contornos ou interfaces. Além da presença de hidrogênio, outras condições tornam o material mais ou menos susceptível à formação desse tipo de trinca, tais como a tensão residual, baixa temperatura e microestrutura suscetível (Wainer *et al.*, 2004).

Prever a microestrutura da região de transição pode ser muito difícil, pois ela pode variar drasticamente em uma pequena distância (1 mm). Em soldagens entre a liga de níquel 625 e aços, microestruturas ainda mais complexas podem surgir. Nessa zona de transição entre os metais pode-se observar regiões ferríticas (estrutura cristalina CCC) do metal de base, regiões austeníticas (estrutura cristalina CFC) do metal de solda, ZPDs descontínuas com estrutura martensítica que se estendem para o metal de solda, além de uma pequena faixa martensítica, algumas vezes em nanoescala, entre o metal de base e o metal de solda (Alvarães 2014; 2015). Além disso, em situações onde o metal de base é ferrítico em temperaturas próximas ao ponto de fusão e o metal de adição é austenítico, o crescimento epitaxial pode ser suprimido, resultando na formação de contornos de grãos Tipo II, que se localizam ao longo da linha de fusão. A linha de fusão, previamente uma interface CCC – CFC se torna uma interface CFC – CFC. Isso faz com que a linha de fusão se torne uma região de alta energia, que é móvel. Já os contornos de grãos Tipo I resultam do crescimento colunar do metal de base para o metal de solda e são orientados perpendicularmente à linha de fusão (Figura II.23). Os contornos de grão Tipo II não existem em condições normais de soldagem, onde o metal de base e de adição são de composição similar (DuPont *et al*, 2009).

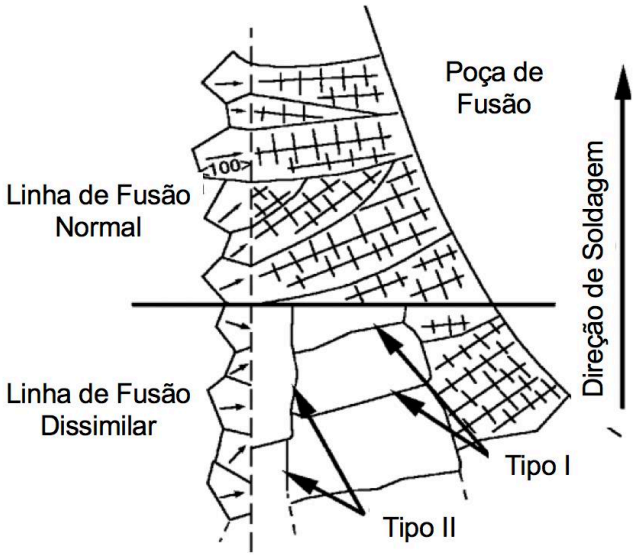


Figura II.23 – Representação esquemática da formação de contornos de grão Tipo II (DuPont *et al.*, 2009).

Contornos de grão Tipo II (Figura II.24) são de grande interesse para o estudo de revestimentos, pois diversas falhas de operação, como o desplacamento, foram associadas a eles, uma vez que os ciclos térmicos de soldagem acumulam tensões nessa região, a tornando um local preferencial de formação de trincas (DuPont *et al.*, 2009).

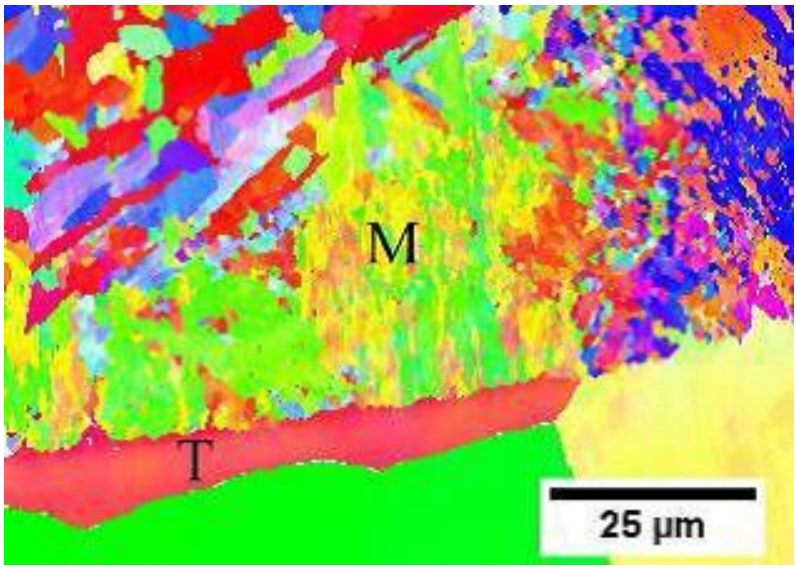


Figura II.24 - Transição entre revestimento de liga de níquel 625 e aço baixa liga. Formação de martensita (M) na região de grãos grosseiros da ZTA e contornos de grãos tipo II (T), vistos por ESBD (Alvarães *et al.*, 2019).

Após a formação dos contornos de grão Tipo II, o substrato de aço carbono se transforma em ferrita ou outro produto de decomposição e a zona de transição, ou uma parte dela se transforma em martensita (Figura II.24). A martensita é uma estrutura potencial para formação de trincas induzidas por hidrogênio, caso a operação envolva carregamento de hidrogênio. De maneira geral, é sabido que a utilização de metais de adição à base de níquel resultará na formação de uma pequena faixa de martensita na linha de fusão (Figura II.25) (DuPont *et al.*, 2009).

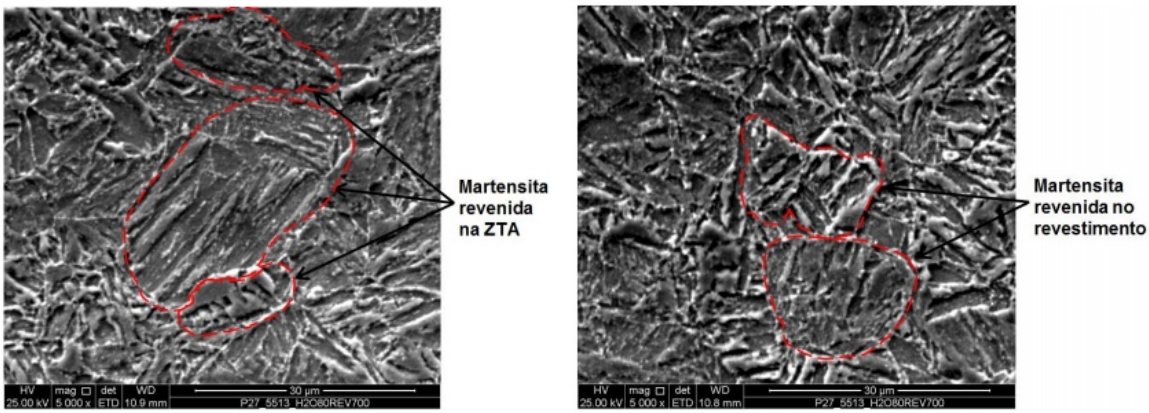


Figura II.25 -Faixa de martensita na interface entre o metal de solda e o metal de base (Souza, 2016).

De forma a demonstrar a variação de composição entre o metal de base e o metal de solda e evidenciar a formação de uma zona de transição, varreduras transversais à linha de fusão de um revestimento composto pela liga de níquel 625 e aço baixa liga Gr. 22 foram obtidas através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Essas varreduras mostraram uma zona de transição de aproximadamente 40 μm, onde a composição química varia entre o aço Gr. 22 até a liga de níquel 625 (Figura II.26). A zona de crescimento planar é em torno de 10 μm e, após 30 μm de crescimento celular / colunar dendrítico, a composição química estabiliza na direção do metal de solda (Frei *et al.*, 2018).

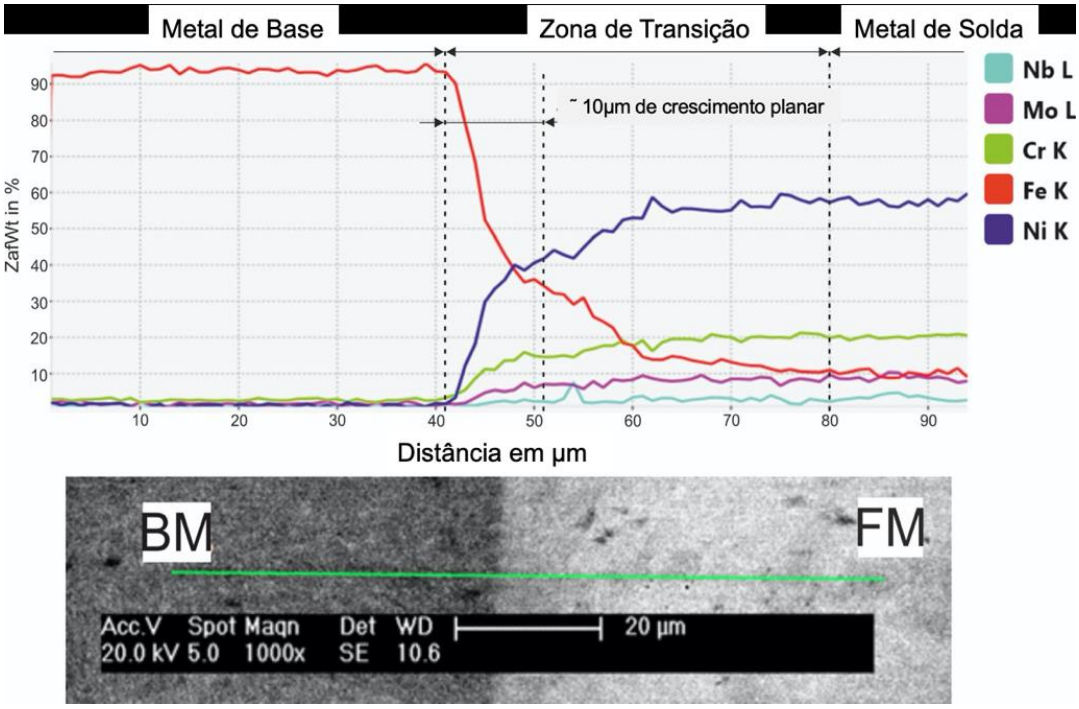


Figura II.26 - Composição química da região de transição obtida por EDS, perpendicular à linha de fusão (Frei *et al.*, 2018).

Além da região de interface entre os dois metais, em se tratando de revestimentos obtidos por processos multicamadas, mudanças na microestrutura da solda também podem ser vistas nas regiões onde sucessivos cordões foram sobrepostos. Acredita-se que a solidificação nessas regiões se inicia pelo cordão anterior parcialmente solidificado. As orientações cristalinas dos cordões anteriores são herdadas pelos passes posteriores, no caso da liga de níquel 625, a estrutura cristalina CFC.

II.4. Corrosão

A corrosão nada mais é que a deterioração das propriedades de um material devido a interações com o ambiente onde se encontra. A causa fundamental para a corrosão é a necessidade fundamental de diminuição da energia de Gibbs de um sistema. Isso se dá porque a produção de praticamente todos os metais envolve a adição de energia ao sistema. Como

resultado desse aumento de energia termodinâmica, os metais possuem uma força motriz para retornar ao seu estado original de óxido de baixa energia (Shaw *et al.*, 2006). Durante a corrosão, os metais tendem a se converter a compostos termodinamicamente estáveis, como óxidos, hidróxidos, sais ou carbonatos, emitindo-se a energia fornecida durante a fabricação das ligas e metais. Com isso, se recuperam os compostos originais dos metais, como resultado da diminuição de energia livre (Popov, 2015).

Os processos de corrosão são classificados como químicos, bioquímicos e eletroquímicos. A corrosão química ocorre quando as partículas reagentes entram em contato para transferir os elétrons. Exemplos de corrosão química são as interações destrutivas de metais com compostos orgânicos não condutores e a corrosão em altas temperaturas na presença de gases (Popov, 2015). Já a corrosão bioquímica é principalmente causada pela oxidação de metais através de atividades microbióticas que produzem sulfetos e ácidos orgânicos e inorgânicos (Popov, 2015). A corrosão eletroquímica é governada pela cinética eletroquímica e pode afetar a superfície completa do metal (corrosão generalizada) ou localmente (corrosão por pites), dependendo das propriedades do metal ou da liga. Esse tipo de corrosão ocorre em metais expostos em eletrólitos e em gases misturados com umidade. Segundo Popov (2015), a corrosão eletroquímica consiste em duas reações eletroquímicas parciais, uma reação parcial anódica (oxidação) e uma reação parcial catódica (redução).

De forma geral, os processos de corrosão trazem todos os constituintes do material para a solução, mesmo que em alguns casos apenas um constituinte seja dissolvido (corrosão seletiva) ou mesmo que apenas a região de fronteira de grãos seja atacada, produzindo a corrosão intergranular. A Figura II.27 mostra a morfologia dos diferentes tipos de corrosão (Pedeferri, 2018).

Os danos causados pela corrosão apresentam dois principais tipos de morfologia: em toda a superfície, chamada de corrosão generalizada, ou apenas em uma pequena porção da superfície, a corrosão localizada (Pedeferri, 2018).

A corrosão uniforme ou generalizada afeta toda a superfície em contato com o ambiente corrosivo, resultando em uma perda de espessura uniforme do material (Pedeferri, 2018). Para que esse tipo de corrosão ocorra, é necessário que o metal a ser corroído seja uniforme metalurgicamente e também em composição. Como não há local preferencial para a corrosão, ou seja, ambos os catodos e anodos não estão em um local fixo, resulta-se numa corrosão uniforme. Esse tipo de corrosão pode ser controlado através de inibidores de corrosão, proteção catódica, entre outros. Um exemplo de corrosão uniforme é a corrosão atmosférica (Popov, 2015).

A corrosão localizada ocorre em seções específicas de uma superfície, devido a duas condições principais, um material ou ambiente não homogêneo e um ataque localizado devido a presença de espécies agressivas (Pedeferri, 2018).

Na corrosão galvânica, a diferença de potencial entre dois metais é conectada eletricamente em um meio condutor, produzindo um fluxo de elétrons, fazendo com que o metal com potencial mais eletronegativo seja corroído preferencialmente. Um exemplo de corrosão galvânica é a gerada no contato de fixadores de aço com uma placa de alumínio. Ela também ocorre quando o mesmo metal está em contato com um eletrólito com duas concentrações diferentes ou com níveis de aeração diferentes (Popov, 2015).

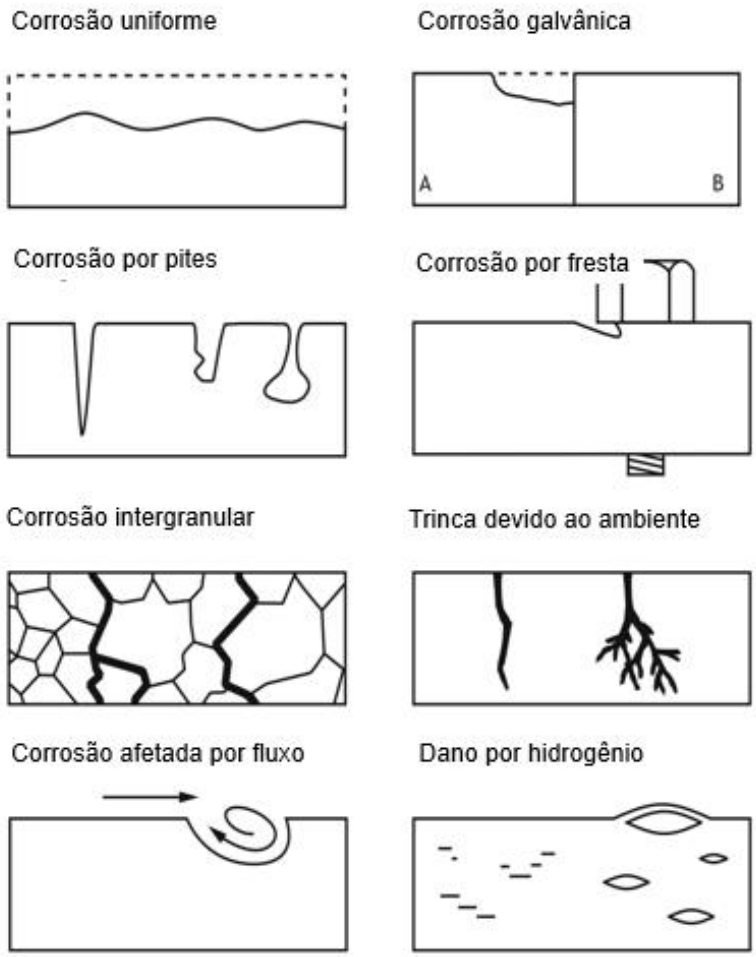


Figura II.27 – Morfologia dos tipos de corrosão (Pedeferri, 2018 - adaptado).

Já os pites representam um ataque extremamente localizado que produz orifícios no metal. Essa é uma das formas mais destrutivas da corrosão localizada. Os pites são pequenas cavidades que possuem profundidade maior que o diâmetro na superfície. Para iniciar a corrosão por pites, o eletrólito deve agir como um forte oxidante para favorecer o estado passivo. De forma geral, a migração do cloreto do eletrólito para a interface do metal inicia esse tipo de corrosão. Os íons de cloreto adsorvem na superfície externa do filme passivo, permeiam a camada passiva do óxido e interagem com o metal (Popov, 2015).

A corrosão por frestas é iniciada pelo acúmulo de pequenos volumes da solução agressiva em frestas suficientemente pequenas para manter produtos da corrosão em seu interior. A iniciação da corrosão por frestas é baseada na redução do pH no fundo da fresta. Os

íons positivos de metal formados na fresta na ausência da redução de oxigênio atraem íons de cloreto e inicia a acidificação através da hidrólise (Popov, 2015).

Quando a corrosão localizada ocorre devido ao fluxo de uma solução, ela é chamada de corrosão por erosão, devido a turbulência da solução agressiva ou corrosão por impacto, quando um líquido atinge o material (Pedeferri, 2018).

Já na corrosão sob tensão há o crescimento da trinca devido à combinação de esforços trativos e ambientes corrosivos em metais ou ligas. Para que a corrosão sob tensão ocorra, o metal deve ser susceptível e estar em um ambiente corrosivo, com íons de cloreto, água, oxigênio, pH, entre outros. As trincas penetram na microestrutura do material de modo ransgranular ou intergranular e podem atingir até dezenas de milímetros (Popov, 2015).

Independentemente da morfologia do ataque, a corrosão leva a uma perda de massa. Nesse evento, as taxas de corrosão podem ser expressas em perda de massa por tempo por unidade de área, como usualmente feito em laboratórios (Pedeferri, 2018).

II.4.2. Corrosão de Ligas de Níquel

Existem dois principais grupos de ligas de níquel. O primeiro é constituído por ligas capazes de resistir altas temperaturas e corrosão em ambientes gasosos ou secos, comumente conhecidos como LRTs (ligas resistentes à temperatura). O segundo grupo é majoritariamente dedicado a aplicações em baixa temperaturas e corrosão em meio aquoso, comumente conhecido como LRCs (ligas resistentes à corrosão) (Everhart, 1971).

Dentre as ligas de níquel projetadas para resistir à corrosão em meio aquoso, estão as ligas de níquel-cobre, níquel-molibdênio, níquel-cromo, níquel-cromo-molibdênio, níquel-cromo-ferro e níquel-ferro-cromo. Cada um dos elementos adicionados nas ligas possui um papel determinante com relação à resistência à corrosão. O níquel, que é o elemento predominante nesse tipo de liga, por exemplo, é um excelente elemento de base, pois não só possui moderada resistência a corrosão, como também, pode ser ligado a quantidades significativas de cobre, molibdênio, cromo, ferro e tungstênio. Algumas características do níquel que são divididas com suas ligas são a resistência a componentes cáusticos (Schütze *et al.*, 2016), além de ser resistente a corrosão sob tensão em meios com cloreto (Cabrini *et al.*, 2019).

A formação da camada passiva é um dos fenômenos mais importantes na ciência e engenharia de materiais, pois ela funciona como uma barreira entre o metal e o meio corrosivo, controlando a resistência à corrosão do material, tornando viável sua utilização nas mais diversas aplicações. Essa camada funciona como uma película que recobre todo o material, protegendo-o contra corrosão. As características e propriedades dessa camada dependem principalmente de sua composição e, por esse motivo, conhecer a estrutura atômica dos óxidos formados é de suma importância para entender seu comportamento. O níquel metálico, por exemplo, é altamente reativo com o ambiente externo, e forma camadas passivas compostas principalmente

por NiO e $Ni(OH)_2$ (Kravetz, 2018). Superfícies passivas expostas a condições catódicas experimentam uma gradual dissolução de $Ni(OH)_2$ para Ni^+ ou níquel metálico. Em potenciais anódicos altos, antes da evolução do oxigênio, a camada passiva consiste basicamente de óxidos de níquel como o Ni_2O_3 (Skilbred, 2016). O diagrama de Pourbaix, um diagrama potencial *versus* pH, é um mapa do espaço termodinâmico multidimensional que prediz as áreas de imunidade (termodinamicamente estável, nenhuma corrosão), passividade (formando camadas passivas, inibindo a corrosão) e corrosão (estado ativo). Para o níquel, o diagrama de Pourbaix (Figura II.28), mostra que a imunidade à corrosão ocorre para potenciais menores que -300 mV para pH <10 em água a 25°C com 0,67 de atividade de Cl. Acima de -300 mV a passividade é alcançada pra pHs maiores que 8,5 devido a formação de óxidos de níquel (Skilbred, 2016). Em condições de equilíbrio aquoso, os compostos mais estáveis são o NiO e $Ni(OH)_2$. Dessa forma, pode-se constatar que a passividade do Ni é decorrente da formação de uma camada dupla de óxidos, sendo a interna composta por NiO, mais protetora, e a externa composta por $Ni(OH)_2$, menos protetora (Kravetz, 2018).

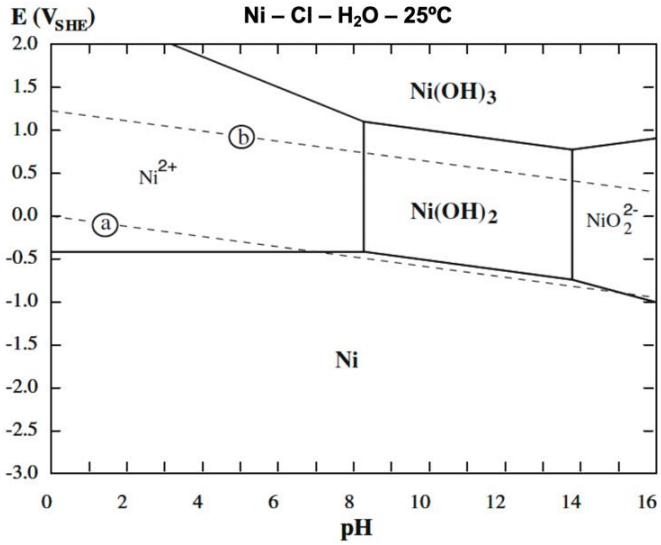


Figura II.28 - Diagrama de Pourbaix para 0,67 atividade de Cl (Skilbred, 2016).

II.4.2.1 Corrosão da Liga de Níquel 625

As ligas de níquel-cromo-molibdênio estão entre as mais versáteis ligas de níquel, pois possuem molibdênio, capaz de proteger contra corrosão em ambientes redutores, e cromo, que protege contra corrosão em ambientes oxidantes. O alto teor de cromo faz ainda com que a liga permaneça passiva na maioria das aplicações industriais, tendo uma taxa de corrosão generalizada muito baixa, em torno de 0,5 mm/ano em ambientes orgânicos não oxidantes e ácidos inorgânicos (Cabrini *et al.*, 2019). Assim como o níquel, a adição de cromo aumenta significativamente a resistência à corrosão da liga, na mesma proporção da concentração adicionada. O estudo da formação de filmes passivos para o cromo em soluções com diferentes valores de pH mostrou que a composição química e as estruturas eletrônicas são altamente

dependentes do pH e são no geral uma mistura de Cr_2O_3 e $FeCr_2O_4$. Para que essa camada passiva seja formada e permaneça estável, o teor de cromo deve ser em torno de 11% em peso, acima do qual a passivação ocorre e abaixo do qual ela é impossível (Ismail, 2016). Para ligas de níquel com teor de cromo acima de 15%, como é o caso da liga 625, a camada passiva formada em solução aquosa apresenta uma estrutura dupla, composta por uma camada externa de $Cr(OH)_3$ e uma camada interna, densa e compacta de Cr_2O_3. Para soluções neutras e ácidas, as composições mais próximas a CrOOH e $Cr(OH)_3$ são as formas mais estáveis encontradas (Kravetz, 2018).

Já o alto teor de molibdênio provê o material de uma excelente resistência a pites, frestas e corrosão sob tensão (Schütze *et al.*, 2016). O mecanismo exato de proteção provido pela adição do molibdênio não é bem definido na literatura, no entanto, estudos mostraram que para o Mo puro, a camada passiva formada é constituída principalmente de MoO_2, podendo sofrer alterações em soluções ácidas e alcalinas, tendo a adição de componentes como o MoO_3 e $Mo(OH)_3$, sendo a camada formada em soluções ácidas mais estável. Uma das hipóteses para o mecanismo de proteção provido pelo Mo é que ele atue no retardamento da corrosão localizada, atuando nos locais de dissolução da camada passiva que são potenciais pontos de iniciação de pites. Além disso, a camada passiva contendo a ligação Mo-Mo é menos susceptível à dissolução que a camada formada por Cr-Cr, uma vez que a ligação metal-metal Mo-Mo é mais forte que a ligação Cr-Cr. Uma outra hipótese é que o molibdato (MoO_4^{2-}), formado na região externa da camada passiva, torne a região seletiva, evitando a incorporação de ânions como Cl^- ou OH^-, fazendo com que a camada interna, rica em Cr, cresça e se torne uma camada bipolar estável (Kravetz, 2018).

Na liga de níquel 625, a interação entre os óxidos e hidróxidos formados durante o crescimento da camada passiva é o que confere a alta resistência à corrosão em diferentes meios. Estudos mostraram que foram encontrados os óxidos NiO, Cr_2O_3 e MoO_2 na camada passiva da liga de níquel 625. Para camadas passivas compostas unicamente por óxido de cromo (Cr_2O_3), uma representação gráfica de sua estrutura pode ser vista na Figura II.29. Os íons Cr^{3+} estão localizados nos vértices e os íons O^{2-} estão localizados nas arestas (McCafferty, 2008).

A fim de inserir os íons Ni^{2+} e Mo^{4+} na estrutura, algumas ligações -Cr-O-Cr- são rompidas, o que é equivalente a remover alguns vértices de íons Cr^{3+}. A concentração crítica de Cr^{3+} é calculada onde a rede -Cr-O-Cr- perde sua conectividade devido à excessiva substituição iônica. A Figura II.30 mostra uma representação do óxido misto Cr_2O_3 contendo íons Ni^{2+} e Mo^{4+}, porém com cadeias contínuas -Cr-O-Cr- (McCafferty, 2008).

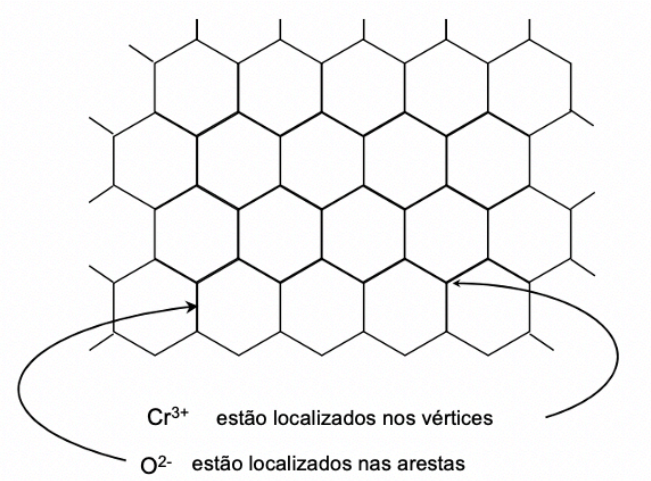


Figura II.29 - Representação gráfica para a estrutura do óxido de cromo (McCafferty, 2008 – adaptado).

Além disso, foi visto que o ânion molibdato (MoO_4^{2-}) pode ser encontrado durante a formação do pite, quando a solução ainda está relativamente neutra. Assim que formado o pite, a acidificação da solução torna o molibdato termodinamicamente instável, podendo ocorrer a formação de MoO_2. Conforme mais íons Cr vão sendo lançados para a solução para hidrólise, o pH é ainda mais reduzido, o que faz com que MoO_2 se transforme em Mo^{3+}. Através dessa reação, o Mo inibe a corrosão localizada, através da redução da acidez dentro do pite. No entanto, isso se dá de forma temporária, até que mais hidrólise ocorra (Kravetz, 2018).

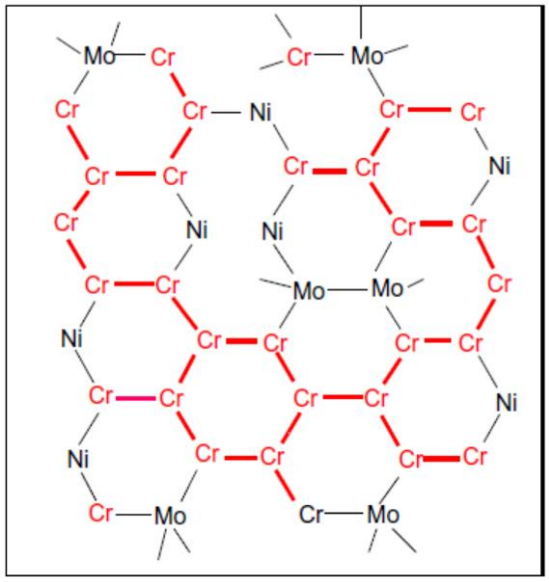


Figura II.30 – Representação esquemática de uma rede contínua de óxido -Cr-O-Cr-, contendo íons Mo^{4+} e Ni^{2+} (McCafferty, 2008).

Para maximizar a resistência à corrosão dessas ligas, os teores de cromo, molibdênio e outros elementos excedem seus limites de solubilidade à temperatura ambiente. Esses elementos são dissolvidos no metal líquido em temperaturas altas e permanecem em solução

sólida quando a liga é resfriada (Schütze *et al.*, 2016). Na temperatura ambiente, essas ligas permanecem como uma microestrutura de fase única. No entanto, quando expostas a temperaturas maiores que 500°C por alguns períodos, como durante a soldagem, elas podem desenvolver fases secundárias que mudam suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão (Schütze *et al.*, 2016).

A precipitação de tais fases secundárias intermetálicas geralmente se dá a partir dos contornos de grão. Porém para tempos maiores de envelhecimento, a precipitação pode se dar também no interior dos grãos. Dentre os principais precipitados formados nesse tipo de liga estão a fase intermetálica Laves e carbetos do tipo MC. Outros carbetos do tipo $M_{23}C_6$ e M_6C também podem estar presentes. Além dessas fases, precipitados do tipo Ni_2Cr e Ni_2Mo podem existir a temperaturas baixas após algum tempo de envelhecimento (Schütze *et al.*, 2016). Ambas as fases intermetálicas e os carbetos são ricos em molibdênio e cromo e, por isso, podem levar a formação de áreas adjacentes pobres nesses elementos que podem ser atacadas seletivamente ou causar um aumento na taxa de corrosão da liga em ambientes agressivos (Schütze *et al.*, 2016).

II.4.3 Ensaios de Corrosão

O uso bem-sucedido de ligas de níquel em ambientes com cloreto depende de sua habilidade em resistir a ataques localizados, como corrosão por pites ou frestas. Para definir se um material terá um desempenho satisfatório em determinado ambiente, geralmente são feitos testes para compará-lo a outros materiais, permitindo-se obter informações para a seleção de um material ótimo em termos de propriedades e em termos econômicos (Oldfield, 1987).

Dentre os fatores que afetam a resistência à corrosão por pites e por frestas estão a composição química da liga, que controla a estabilidade do filme passivo, as características do filme passivo, as reações eletroquímicas, o transporte de massa e a geometria do material, sendo essa última mais relevante para a corrosão por frestas que para a corrosão por pites (Rowlands, 1976).

Para a caracterização da resistência à corrosão dos materiais são utilizados testes acelerados e testes de exposição natural. Os testes de exposição natural são os mais confiáveis, porém são também os mais longos de serem realizados (Laque, 1975). Além disso, eles também podem apresentar algumas irregularidades nos efeitos da corrosão medidos (Khorsand *et al.*, 2018). Já os testes acelerados são subdivididos em dois grupos, testes eletroquímicos e testes químicos.

Grande parte dos testes eletroquímicos tem como base a determinação de um potencial de pites, também conhecido como potencial de superfície, onde o filme passivo na superfície é quebrado, levando a uma reação eletroquímica ativa, que causa corrosão ou repassivação da superfície em algumas condições (Ismail, 2016). Na verdade, dois potenciais são frequentemente

citados, o potencial de formação de pites e o potencial de repassivação. Quando o potencial eletroquímico é maior ou igual ao potencial de formação de pites, pites estáveis se iniciam e propagam. Quando o potencial eletroquímico é menor ou igual ao potencial de repassivação, não há formação ou iniciação de pites e, além disso, os pites eventualmente formados serão repassivados (Oldfield, 1987).

De uma forma geral, pode-se interpretar as curvas de polarização da seguinte forma (Figura II.31): região A-B representa a região ativa do metal; a região B-C representa a transição ativo-passiva, quando a taxa de corrosão do metal começa a ser limitada pela formação da camada passiva; e finalmente, a região C-D, onde há o crescimento da passividade. Essa curva, no entanto, é válida apenas para os casos onde o filme de óxido é extremamente estável para os potenciais acima do potencial crítico de passivação (Kravetz, 2018).

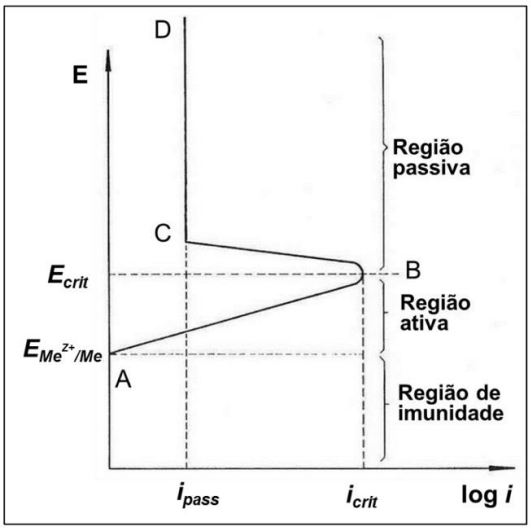


Figura II.31 - Curva de polarização típica de metais que passivam com filmes de alta resistividade elétrica (Kravetz, 2018).

Para a maioria dos metais, no entanto, a partir do ponto D da curva podem haver perturbações, ocasionando o chamando potencial de quebra, E_b (do inglês *breakdown point*) (Figura II.32). Isso pode ocorrer devido a três fatores distintos, sendo eles: a reação de decomposição da água; a dissolução geral da camada passiva, a chamada transpassivação, onde há a solubilização do filme passivo, ocorrendo dessa forma a corrosão generalizada do metal; ou então pela quebra localizada da camada passiva, levando o metal a corrosão por pites ou frestas. A ocorrência preferencial de cada um dos fenômenos depende não só das características da liga, mas também da composição da solução, pH e condições de ensaio, como temperatura (Kravetz, 2018).

Resumidamente, na Figura II.33 a é apresentada a ativação do material a partir do potencial de corrosão (E_c) e, passivação a partir da corrente crítica (I_{corr}), enquanto na Figura II.33 b a passivação do metal ocorre desde o potencial de passivação (E_p). Nas Figura II.33 a e b, o filme passivo é rompido após certo potencial. Já na Figura II.33c a passivação ocorre em

potenciais mais elevados, dificultando a formação de pites e aumentando a resistência à corrosão do material (Costa *et al.*, 2014). Como as condições de teste são rigorosamente controladas, os resultados apresentam grande repetibilidade (Pedeferri, 2018).

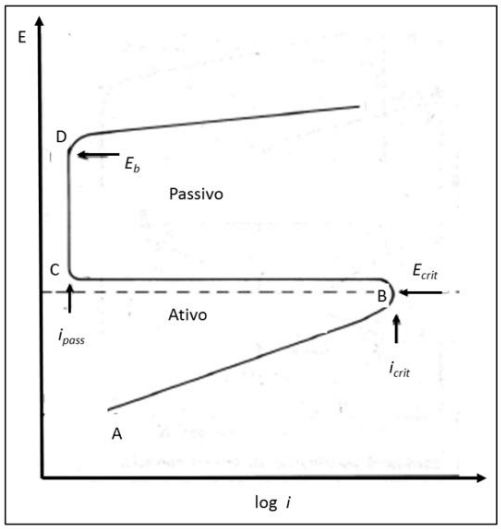


Figura II.32 - Representação do potencial de quebra E_b (Kravetz, 2018).

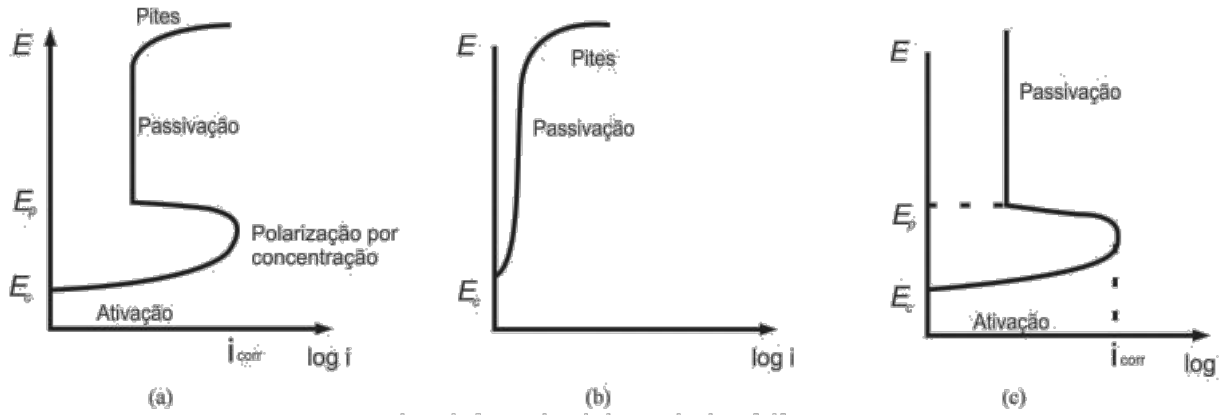


Figura II.33 - Curvas de polarização clássicas (Costa *et al.*, 2014).

A quebra localizada da camada passiva pode ocorrer por diferentes motivos, tais como a presença de um ânion agressivo, como o Cl^-. Essa quebra leva a formação dos pites, que podem continuar ativos ou serem repassivados. Se o potencial da interface está acima do potencial de pites, pites são nucleados e permanecem ativos. Se o potencial de interface está entre o potencial de proteção e o potencial de pites, pites novos não são nucleados, porém pites existentes permanecem ativos. Por último, se o potencial de interface está abaixo do potencial de proteção, pites novos não são nucleados e os pites existentes permanecem inativos. A faixa de potenciais acima do potencial de pite é conhecida como zona de corrosão, entre o potencial de pite e o potencial de proteção está a zona de passivação imperfeita e entre o potencial de

início de passivação e o potencial de proteção está a zona de passivação perfeita, conforme mostrado na Figura II.34 (Kravetz, 2018).

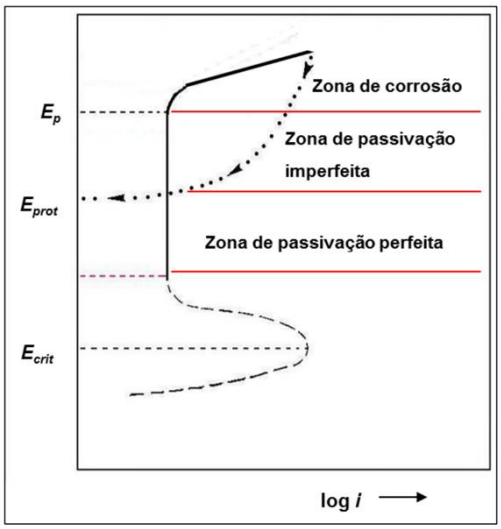


Figura II.34 - Curva de polarização indicando onde a corrosão por pites e por frestas pode ou não ocorrer (Kravetz, 2018).

A Figura II.35 mostra uma correlação feita por Pessall *et al.* (1974) entre os resultados de ensaios de corrosão em função do percentual de Cr + Mo nas ligas. Os resultados mostram que a liga de níquel 625 possui uma elevada resistência à corrosão quando comparada a outras ligas comerciais. Pode-se ver também que o comportamento em relação à corrosão é quase totalmente ditado pelo percentual de Cr + Mo presente.

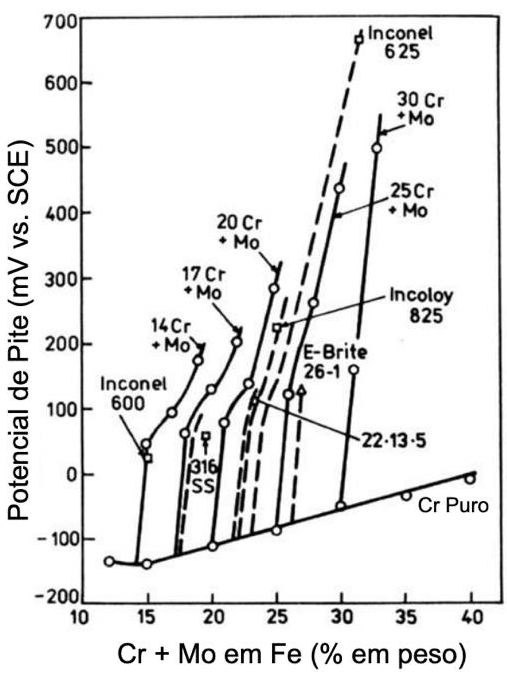


Figura II.35 - Comparação entre o potencial de pite para diferentes ligas comerciais em água salina sintética desaerada a 98ºC e pH 7,2 (Pessall *et al.*, 1974).

Para se obter as curvas de polarização, dois métodos podem ser utilizados: o galvanostático (onde se impõe a corrente) e o potenciostático (onde se impõe o potencial). No entanto, como no método galvanostático a região passiva não pode ser identificada, esse método é raramente utilizado para estudos de formação de pites. No método potenciostático, o potencial do eletrodo de trabalho é continuamente aumentado e comparado com um valor pré-fixado para que seja medida a diferença entre ambos. A variação do potencial pode ser feita em etapas (modo potenciostático) ou continuamente (potenciodinâmico) (Pedeferri, 2018).

Na técnica potenciodinâmica cíclica a curva de polarização do metal é levantada dentro da solução de ensaio. Geralmente utiliza-se uma solução aquosa contendo de 3,5 a 4% de NaCl, pois essa mistura gera uma solução de elevada condutividade, podendo dessa forma ser desprezado os eventuais efeitos de queda ôhmica, que afetariam as condições de transferência de carga entre as reações. A varredura é feita então na direção anódica a partir de um certo potencial e com uma velocidade de varredura padronizada. A densidade de corrente aumenta durante a varredura e, quando atinge um determinado valor, em geral faz-se a reversão da direção de varredura do potencial. Com isso, a densidade de corrente volta a diminuir e o varrimento na direção catódica é feito até que a curva descendente cruze com a curva ascendente ou até passar a assumir valores negativos (Wolynec, 2003). Um método para a determinação das curvas de polarização é descrito na norma ASTM G61 (ASTM G61, 2013).

Já os testes químicos são baseados em soluções contendo um ativador, normalmente o íon Cl^- e um agente oxidante em concentrações definidas. Tais métodos não podem ser utilizados para prever a resistência à corrosão em ambientes naturais, mas podem promover um comparativo entre materiais. O agente químico mais comum nesses ensaios é o cloreto férrico, porém também é possível utilizar cupons redox e reagentes químicos. A grande vantagem desse método é que ele é muito simples e não requer nenhuma eletrônica complexa, possibilitando ser realizado por pessoas inexperientes (Freiman, 1984). A norma ASTM G48 (2015) apresenta um método de exposição do material a uma solução oxidante de cloreto férrico que simula a composição do ambiente dentro de um pite. O objetivo deste ensaio é aplicar quimicamente uma alta sobretensão anódica no material de ensaio através do par redução / oxidação, Fe^{3+}/Fe^{2+}, que possui um alto potencial de aproximadamente +0,45 V (ECS), garantindo que o potencial de pite seja ultrapassado, particularmente neste meio com alto teor de cloretos. O baixo pH da solução inibe o processo de repassivação e reduz a estabilidade do filme passivo (Aguero, 2015). Ao fim do teste devem ser avaliadas a perda de massa e locais com corrosão localizada. Esse é um método comparativo, não é possível extrapolar resultados em se tratando de condições ambientais diferentes (Pedeferri, 2018). Dentre as desvantagens de utilizar essa técnica estão a grande variação nos resultados, devido principalmente à subjetividade em se identificar um pite, dificultando a comparação de testes realizados em laboratórios diferentes (Aguero, 2015).

II.5. Estado da Arte

O presente tópico visa discorrer sobre o estado da arte de revestimentos depositados com a liga de níquel 625 pelo processo eletroescória, incluindo a contextualização do uso de tais revestimentos. Serão apresentados também resultados encontrados na literatura para condições similares às estudas no presente trabalho, incluído avaliações sobre as regiões críticas do revestimento.

A corrosão em equipamentos submetidos a condições de operação com alta pressão e temperatura é um problema enfrentado por diversas indústrias, tais como petroquímica, geração de energia, aeronáutica e naval. No caso da indústria do óleo e gás, além de altas pressões e temperaturas, os fluidos extraídos dos reservatórios possuem ainda um alto nível de contaminantes corrosivos, como ácidos orgânicos, H_2S, CO_2, entre outros. Nesse contexto, o uso de revestimentos resistentes à corrosão é essencial para que seja atingido o nível requerido de especificação para o material (Lorenzoni *et al.*, 2018). Dentre os materiais amplamente utilizados como revestimento resistente à corrosão estão os aços inoxidáveis austeníticos e as ligas a base de níquel (Bunaziv *et al.*, 2019) que, quando depositados sobre aços carbono ou aços baixa liga produzem componentes com excelentes propriedades mecânicas e alta resistência a corrosão, com menores custos de fabricação.

As ligas de níquel endurecidas por solução sólida são materiais especialmente interessantes quando se trata da aplicação de revestimentos, devido ao seu alto desempenho em ambientes agressivos. São caracterizadas pela alta resistência mecânica e excelente resistência à corrosão em altas temperaturas. Dentre as ligas endurecidas por solução sólida está a liga de níquel 625, de matriz austenítica contendo Ni-Cr-Mo. Sua alta resistência mecânica se dá não apenas devido a presença de alta concentração de Cr (aproximadamente 20%), mas também pela presença de outros elementos de liga (Mo, Nb e Fe) que contribuem para o endurecimento da matriz (Solecka *et al.*, 2018). A alta resistência à corrosão também é devida principalmente ao Cr em altas concentrações, mas é aprimorada pela presença de Ni e Mo, formando uma camada passiva do tipo Cr-O-Cr com a inclusão de íons de Ni e Mo (Kravetz, 2018). As ligas resistentes à corrosão em geral não sofrem corrosão generalizada. No entanto, elas podem ser susceptíveis a um tipo de corrosão ainda mais agressivo, que é a corrosão localizada, através da formação de pites. Uma das maneiras de se prever teoricamente a resistência à corrosão localizada de uma liga é calculando-se o seu PREN, que é o número equivalente de resistência à pites na presença de cloretos e oxigênio. Quanto mais alto esse número, menor é a susceptibilidade do material em formar pites. Materiais com PREN > 40 são tidos como imunes à formação de pites em ambiente com cloreto. A Tabela II.7 mostra um comparativo entre a liga de níquel 625, a liga de níquel 718 (endurecida por precipitação) e alguns dos principais aços inoxidáveis, todos amplamente utilizados pela indústria. Nela é

possível comprovar a superioridade do desempenho da liga 625, o que justifica o seu recorrente uso em aplicações críticas.

Tabela II.7 – Comparativo entre aços inoxidáveis e ligas de níquel (NACE MR0175/ISO 15156-3, 2003; Lemos *et al.*, 2016; Ferreira *et al.*, 2019).

Material	PREN	Limite de Resistência (MPa)
Aço Inoxidável 304	18 - 20	515
Aço Inoxidável 316	23 - 28	515
Aço Inoxidável 316L	23 - 28	485
Aço Inoxidável Duplex 2205	31 - 38	620
Aço Inoxidável Duplex 2507	38 - 44	800 - 1000
Liga de Níquel 625	45 - 50	830 - 1100
Liga de Níquel 718	30 - 35	1240

A deposição de revestimentos resistentes à corrosão pode ser feita por diversos processos, tais como pulverização térmica, manufatura aditiva e soldagem à arco, sendo esse último um dos meios preferidos pela indústria devido à sua alta versatilidade (Saha *et al.*, 2016). A grande maioria dos processos de soldagem à arco atualmente conhecidos podem ser utilizados na deposição de revestimentos, cada um com suas vantagens e limitações, como visto no item II.3. A soldagem por eletroescória se mostra como uma importante alternativa para o revestimento de componentes de grandes dimensões, como, por exemplo, paredes internas de vasos de pressão utilizados em reatores nucleares ou em refinarias de petróleo (Dave *et al.*, 2016). Nesse processo, duas importantes características devem ser ressaltadas, a alta produtividade, devido às altas taxas de deposição, e a baixa diluição, justificada principalmente pela baixa penetração devido à ausência de um arco elétrico durante a fusão do consumível (Kahar, 2016).

Apesar da soldagem ser uma das formas mais comumente utilizadas para a deposição de revestimentos, alguns cuidados devem ser tomados nesse processo para que o desempenho da liga não seja prejudicado. A região de interface entre os metais dissimilares, por exemplo, é de especial importância, pois nela pode haver formação de zonas parcialmente diluídas (ZPDs), com a presença de microestruturas duras e frágeis, tais como a martensita, tornando o local susceptível à fragilização por hidrogênio. A ZPD é vista como uma região não misturada, resultado de uma camada fundida estagnada do metal de base que não foi misturada ao metal de adição durante a soldagem. Existem algumas teorias que definem o método de formação das ZPDs, dentre os quais pode-se citar os mais importantes: movimentos hidrodinâmicos

insuficientes junto à linha de fusão e cinéticas de difusão e crescimento durante a soldagem multipasse (Kejelin, 2006). O trabalho de Kim *et al.* (2017) comparou o efeito de diferentes aportes térmicos na região de interface entre os metais dissimilares para a soldagem por eletroescória utilizando fitas de 0,5 x 30 mm. Apenas foi evidenciada a presença de uma zona parcialmente diluída para aportes térmicos da ordem de 53,9 kJ/cm, enquanto em juntas com aportes térmicos menores não houve a formação de nenhuma ZPD.

Outra importante região a ser analisada, ainda se tratando da interface entre metais dissimilares, é a zona parcialmente fundida (ZPF) ou zona parcialmente misturada (ZPM). Essa é uma região de transição entre o metal de solda e o metal de base, cuja extensão varia em algumas dezenas de microns. Em revestimentos entre a liga de níquel 625 e aços baixa liga, essa zona de transição é geralmente composta por duas regiões distintas, uma lisa, onde há a presença de contornos de grão e de interfaces entre células ou dendritas, cuja morfologia sugere ter solidificado de forma planar e uma segunda zona, com características de crescimento celular. A formação dessa região é devido principalmente à convecção da poça de fusão e à agitação do metal líquido nas proximidades da interface. A composição química dessa região representa uma clara transição entre a composição química do metal de base e a composição química do metal de solda. Esse gradiente de composição pode ser explicado pelo processo difusional entre os dois líquidos, embora a mistura mecânica parcial entre os dois líquidos e a segregação de soluto também sejam apontadas como possíveis fatores (Silva *et al.*, 2012a). Essa região merece especial atenção, pois nela pode haver a formação de microestrutura martensítica, por se tratar de interface entre metal austenítico e metal ferrítico e devido ao alto valor de diluição local, que pode chegar entre 80 e 99% (Kejelin, 2006; DuPont, 2007). Kim *et al.* (2017) evidenciaram a formação da ZPF em juntas dissimilares soldadas pelo processo eletroescória e analisaram o efeito do aporte térmico sobre a extensão dessa região. Foi concluído que a extensão da ZPF aumenta com o aumento do aporte térmico. Uma análise química foi realizada através da espectroscopia de energia dispersiva para quantificar a extensão dessa região de transição: para um aporte térmico de 43,3 kJ/cm a região de transição foi de duas a três vezes menor que para um aporte de 53,7 kJ/cm. Esse resultado está em acordo com o apresentado por Gao (1987), onde é concluído que essa região parcialmente fundida existe em soldas heterogêneas, independentemente do processo de soldagem, e que um maior aporte térmico produz uma zona de transição mais extensa.

Além da região de interface entre os metais, os efeitos do processo de soldagem sobre o metal de base também devem ser investigados. O principal impacto dos ciclos de aquecimento e resfriamento sobre o metal de base é a formação da zona termicamente afetada (ZTA). Essa é uma área do metal de base que não sofreu fusão, mas teve sua microestrutura afetada pelos ciclos térmicos da soldagem. Nessa região, alguns defeitos podem ocorrer, como trincas por hidrogênio, trincas de reaquecimento, trincas de liquação e decoesão lamelar. Quanto maior o

aporte térmico, ou seja, quanto maior o calor fornecido para a junta durante a soldagem, maior será a extensão da ZTA. Como o aporte térmico para a soldagem por eletroescória é maior que o aporte térmico para os processos de soldagem a arco, a ZTA formada por esse processo é mais extensa. Devido à sua maior extensão, haverá mais área para a localização de possíveis defeitos, tornando a análise dessa região ainda mais importante.

A microestrutura final do revestimento é crucial para predizer seu comportamento mecânico e em corrosão. Para a liga de níquel 625, a microestrutura como soldada é bem diferente da microestrutura do material forjado. Isso ocorre, pois há uma forte segregação de elementos de liga para a região interdendrítica devido à solidificação fora das condições de equilíbrio, levando à formação de constituintes eutéticos. Essa microsegregação afeta propriedades mecânicas, de corrosão e a soldabilidade da liga. Na soldagem, é esse comportamento segregatório que produz microestruturas susceptíveis a trincas de solidificação, de forma dependente do nível de segregação e dos componentes segregados (Gao, 1996). O trabalho de DuPont (2003) mostrou que o caminho de solidificação para a liga de níquel 625 como soldada possui em geral três etapas: L $\rightarrow \gamma$, L $\rightarrow$ (γ + NbC) e, finalmente, L $\rightarrow$ (γ + Laves). Isso ocorre, pois o Nb é o elemento com comportamento segregatório mais forte presente na liga 625. Dessa forma, a concentração substancial de Nb nas regiões interdendríticas favorece a precipitação de constituintes ricos nesse elemento, como NbC e Laves. Ainda segundo DuPont (2003), a temperatura de formação da última etapa é em torno de 1150°C e essa transformação é pouco dependente da diluição, ocorrendo principalmente devido à adição de Nb a liga. O que depende diretamente da diluição é a quantidade dessas fases secundárias formadas: quanto maior a diluição, maior o percentual de fases secundárias em volume. Esse caminho de solidificação foi confirmado em outros trabalhos (Di *et al.*, 2015; Górnikowska *et al.*, 2015; Moradi, 2015; Marchese *et al.*, 2016; Guo *et al.*, 2017; Farias *et al.*, 2018; Solecka *et al.*, 2018; Lorenzoni *et al.*, 2018; Bunaziv *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2019), mostrando ser independente do processo ou parâmetros de soldagem utilizados, estando associado apenas à composição da liga.

Em revestimentos submetidos a algum tipo de tratamento térmico, além das fases mencionadas anteriormente, o precipitado γ" também pode ser encontrado. Essa é uma fase intermetálica instável, de composição química Ni_3Nb que precipita entre 550 e 750°C na forma de discos. Em temperaturas mais altas, entre 650 e 900°C, a fase γ" se transforma na fase estável δ de mesma composição química (Ni_3Nb). A precipitação da fase γ" causa um aumento na dureza do revestimento e, por esse motivo, diz-se que apesar dessa liga ser classificada como endurecida por solução sólida, após o envelhecimento pode-se dizer que ela também se torna endurecida por precipitação (Malej *et al.*, 2017).

Além da microestrutura, é necessário avaliar também a presença de possíveis defeitos no metal de solda provenientes do processo de soldagem. Dentre os tipos de defeito mais comuns na soldagem de revestimentos está a falta de fusão entre passes, devido,

principalmente, à escolha inapropriada dos parâmetros de soldagem (Silva, 2013). Um exemplo dessa descontinuidade pode ser visto na Figura II.36. Outros defeitos que podem ser encontrados em revestimentos por soldagem são apresentados na Figura II.37.

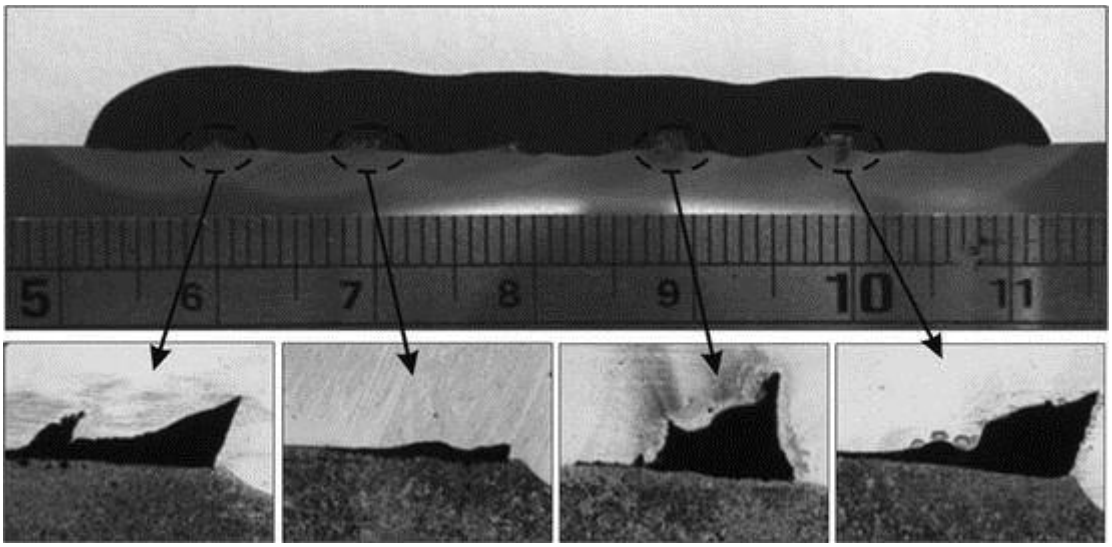
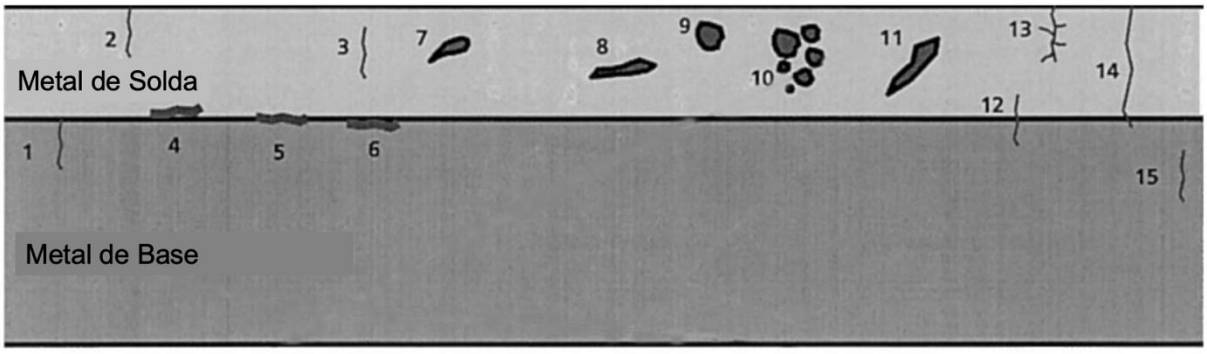


Figura II.36 - Falta de fusão em uma solda de revestimento (Silva, 2013a).



1 – Trinca abaixo do revestimento
2 – Trinca à quente aberta para a superfície
3 – Trinca à quente no revestimento
4 – Trinca à frio na interface
5 – Falta de fusão
6 – Trinca à quente na interface
7 – Falta de fusão
8 – Inclusão de escória
9 – Porosidade
10 – Aglomerado de porosidades
11 – Porosidade alongada
12 – Crescimento de trincas a partir de trincas no metal de base
13 – Corrosão intragranular sob tensão
14 – Trinca de fadiga
15 – Trinca no metal de base

Figura II.37 - Tipo de defeitos que podem ser encontrados em revestimentos (Weiß *et al.*, 2001 - adaptado).

Outro parâmetro de grande importância em se tratando de revestimentos por soldagem é a diluição. A diluição indica a parcela do metal de base que se fundiu e se incorporou ao revestimento após a solidificação. Diluições elevadas indicam que há grande influência do metal de base sobre o revestimento, ou seja, a composição química do revestimento só é estabilizada, atingindo a composição final esperada, a uma grande distância da linha de fusão, sendo necessário a deposição de revestimentos mais espessos, com mais camadas. Com relação a

diluição, a literatura afirma que a soldagem por eletroescória apresenta os valores mais baixos quando comparados com os processos de soldagem a arco, entre 7 e 12%, o que o torna extremamente vantajoso para a deposição de revestimentos (Chattopadhyay *et al*, 2019). A necessidade em se manter os níveis de diluição baixos está em se minimizar a formação de fases secundárias, uma vez que elementos como Nb e Mo possuem menor solubilidade em matrizes com Fe, aumentando a segregação desses elementos para a região interdendrítica e tornando propícia a formação de fases secundárias; garantir a composição final homogênea esperada para o revestimento com menos material depositado e controlar o teor de ferro na superfície do revestimento. Em decorrência da preocupação com esse último critério, normas internacionais (API 6A, 2004; NORSOK M-001, 2004; DNV-OS-F101, 2012) especificam uma espessura mínima para o revestimento, normalmente 3 mm, e restringem o teor de Fe nessa posição em 5 ou 10%, dependendo da aplicação. A delimitação da espessura mínima está associada a necessidade de se garantir o baixo teor de ferro na superfície, com a finalidade de se reduzir a formação de óxidos de ferro, além de minimizar o impacto desse elemento na segregação de Mo e Nb. Floreen *et al.* (1994) relataram que a redução da concentração de ferro no metal de solda da liga de níquel 625 se mostrou benéfico para a ductilidade do revestimento, pois minimizou a formação de fase Laves. O diagrama pseudo-ternário apresentado na Figura II.38 mostra o caminho de solidificação indo da matriz γ para γ + partículas A_2B Laves. Altas concentrações de Fe alteram o caminho de solidificação para baixo e para a direita, aumentando a quantidade de Laves formada durante a solidificação.

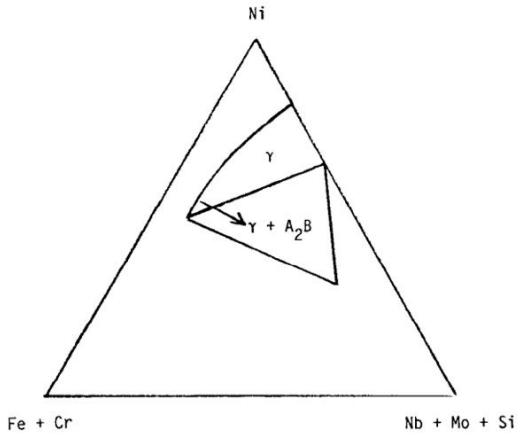


Figura II.38 - Diagrama pseudo-ternário mostrando o caminho de solidificação de γ para γ + A_2B Laves (Floreen e*t al.*, 1994).

Como a grande maioria dos processos de soldagem utilizados na deposição de revestimentos possuem altos valores de diluição, se faz necessária a deposição de mais de uma camada de metal de solda, a fim de se minimizar os efeitos oriundos da diluição na superfície. Abioye *et al.* (2015) apontam em seu estudo sobre revestimentos com a liga de níquel 625 depositados por laser, que em todos os casos estudados houve uma significativa redução da

concentração de ferro no revestimento multi-camadas quando comparado ao revestimento com camada única. A razão disso é em parte pelo aquecimento adicional do revestimento durante a deposição das camadas subsequentes. Apesar da soldagem por eletroescória possuir os menores valores de diluição quando comparados com os processos de soldagem a arco, Chattopadhyay *et al.* (2019) citam em seu trabalho que esse processo apresenta algumas limitações quando é necessário atingir valores de ferro < 5% na superfície com a deposição de apenas uma camada. Decherf *et al.* (2017) afirmam que é possível depositar apenas uma camada de revestimento através do processo de soldagem eletroescória quando o requisito para o teor de ferro na superfície é < 10%. Mencionam ainda que o processo tradicional de soldagem por eletroescória necessita da deposição de duas camadas para se atingir o teor de ferro na superfície solicitado por norma. O trabalho de Sandes *et al.* (2016) no entanto, fez um comparativo entre revestimentos de uma e duas camadas depositados pelo processo eletroescória com fita. O revestimento depositado em única camada foi capaz de atingir valores de Fe na superfície inferiores a 5%, o contrário do afirmado por Chattopadhyay *et al.* (2019) e Decherf *et al.* (2017). Foi concluído então que revestimentos depositados em única camada pelo processo eletroescória com os parâmetros de soldagem adotados apresentaram boas propriedades mecânicas e de corrosão.

Abioye *et al.* (2015) mostraram ainda a influência da diluição, principalmente em se tratando do ferro, no desempenho em corrosão de um revestimento. Quanto maior a diluição do ferro, ou seja, quanto maior sua concentração, pior era o desempenho em corrosão do revestimento (Figura II.39). No entanto, em nenhum dos dois casos estudados a presença de pites foi notada. Por esse resultado, entende-se que não houve o atingimento do potencial de quebra, com a formação de pites, mas sim que foi atingida uma zona de transpassivação, onde há a corrosão uniforme do material. Abioye *et al.* (2015) dizem ainda acreditar que a matriz tenha sido atacada seletivamente por um processo similar a uma corrosão galvânica, onde as dendritas fazem o papel de anodo de sacrifício, sendo atacadas primariamente. Nesse estudo, os precipitados não foram afetados, não houve mudança significativa em sua quantidade em volume ou morfologia.

Além de evidenciar o efeito da diluição no comportamento em corrosão do revestimento, Abioye *et al.* (2015) mostraram que para baixas concentrações de ferro o desempenho da junta soldada é muito próximo ao do metal de base composto pela liga 625. Nesse estudo verificou-se que o potencial de quebra para o metal de base da liga 625 é em torno de 600 mV, enquanto para o metal de solda com diluição de 4,5% o mesmo potencial atingiu o valor de 585 mV.

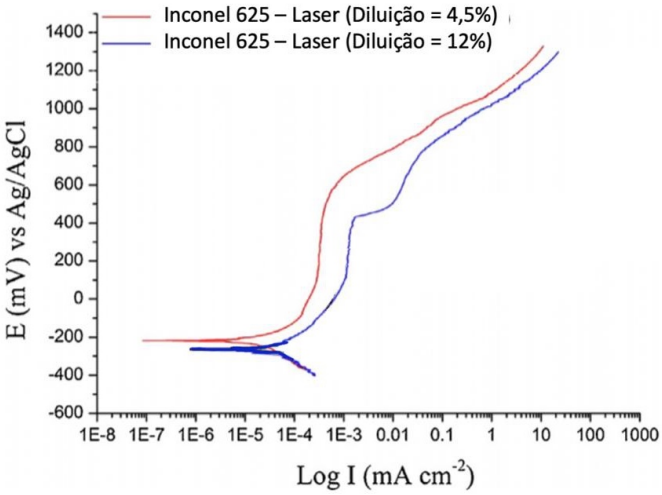


Figura II.39 - Ensaio de corrosão para revestimentos depositados por laser com diferentes diluições (Abioye *et al.*, 2015 - adaptado).

O estudo apresentado por Lorenzoni *et al.* (2018) não identificou variação do potencial de pites de acordo com a diluição do processo, o contrário do apresentado por Abioye *et al.* (2015). No entanto, diferenças foram vistas nos resultados dos ensaios, associadas à histerese da curva. Para uma diluição de 15%, foi vista uma histerese positiva, indicando que não há a recuperação da camada passiva uma vez que ela é quebrada, uma histerese negativa para a diluição de 8%, indicando que a camada passiva é capaz de se regenerar quando quebrada e nenhuma histerese para a diluição de 3%, indicando que a liga não possui susceptibilidade para a formação de pites (Figura II.40). Como a variação de diluição não foi suficiente para se obter diferentes valores de potencial de pites, Lorenzoni *et al.* (2018) afirmam que revestimentos com a liga de níquel 625 com diluição inferior a 20% não apresentam mudanças significativas na resistência à corrosão.

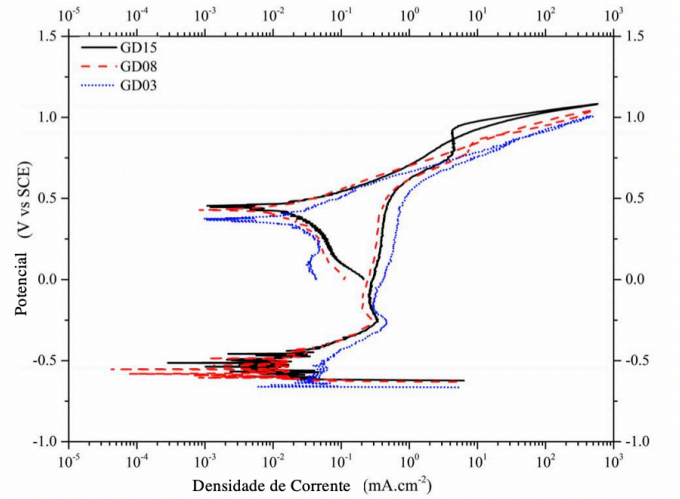


Figura II.40 - Curvas de polarização para amostras com diluição de 15% (GD15), 8% (GD08) e 3% (GD03) (Lorenzoni *et al.*, 2018).

Kravetz (2018) apresentou um estudo muito interessante também a respeito do comportamento em corrosão da liga de níquel 625. Segundo este autor, o valor indicado por Abioye *et al.* (2015) como o potencial de transpassivação da liga, na verdade se trata do potencial de quebra da água, evidenciado em seus ensaios através das medições de pH e O_2, como mostrado na Figura II.41. Nesse ponto do potencial de quebra, Kravetz (2018) não identificou a dissolução / oxidação da camada passiva, comprovado por análises por MEV e EDS. No entanto, ao atingir o ponto P3 (Figura II.41), identificou-se uma acidificação severa do eletrólito, contribuindo para a formação de uma camada rica em Mo, provavelmente composta por MoO_4^{2-} e MoO_3, além da oxidação/dissolução generalizada da camada passiva originalmente formada, rica em Cr e Ni.

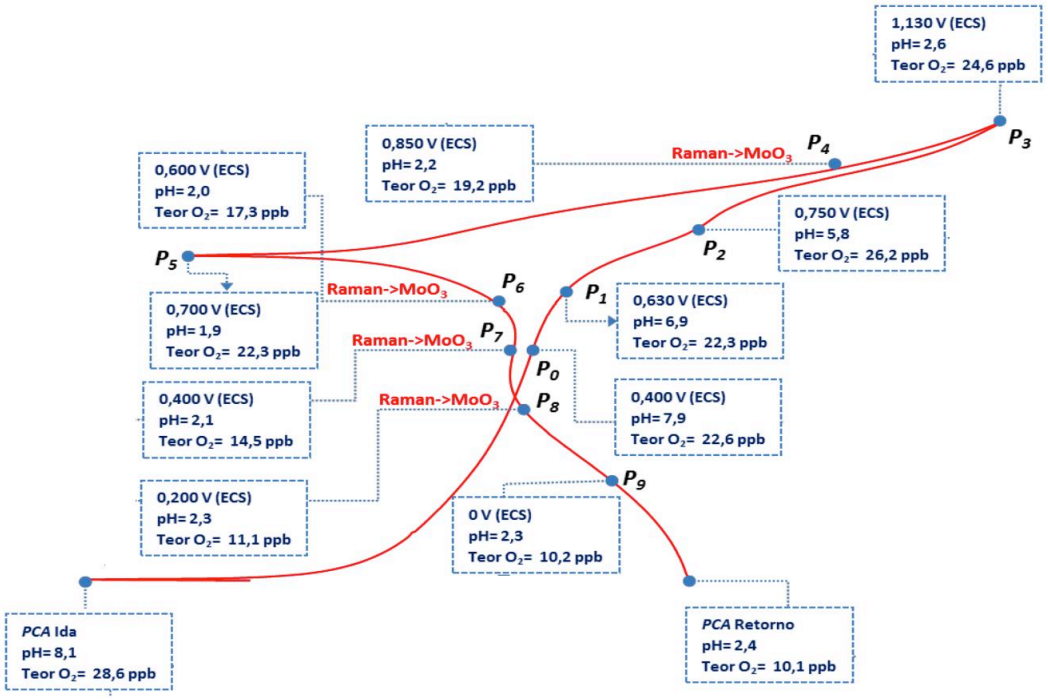


Figura II.41 - Curva de polarização potenciodinâmica completa para a liga de níquel 625 (Kravetz, 2018 - adaptado).

Como a concentração dos elementos Cr e Mo é muito alta na liga de níquel 625, o filme passivo formado ao ar é composto por uma estrutura de alta densidade que o provê de uma alta resistência à corrosão. No entanto, como visto anteriormente, essa alta concentração de elementos de liga leva à precipitação de fases secundárias na região interdendrítica devido à segregação desses elementos durante a solidificação. A precipitação de fases secundárias pode criar regiões empobrecidas em Cr, pois de forma geral elas possuem menor concentração desse elemento do que a matriz da liga. Como o Cr é um elemento chave na melhoria da passivação de ligas resistentes à corrosão, a redução local de Cr reduziria a resistência à corrosão do filme passivo na área onde os precipitados são formados, sofrendo corrosão preferencial, induzindo o

início da corrosão localizada. No entanto, o mecanismo de proteção da liga de níquel contra ataques corrosivos é muito sofisticado e em condições moderadas o filme passivo não consegue ser quebrado. Se submetido a condições extremamente agressivas, como, por exemplo, com altas temperaturas, altas pressões e concentrações de H_2S e CO_2, a estrutura do filme pode se romper, dando início à corrosão localizada que é acelerada pelas fases Laves e NbC (Guo *et al.*, 2017).

Rodríguez (2019) e Kim *et al.* (2015) mostraram em seus estudos que a segregação de Nb e Mo aumentou com o aumento do aporte térmico. Essa microsegregação leva a um maior gradiente composicional entre as dendritas e regiões interdendríticas, além de provocar a precipitação de fases secundárias empobrecidas de Cr. Dessa forma, um maior aporte térmico acarreta um consequente aumento na taxa de corrosão do material. Esse comportamento, no entanto, depende também do processo de soldagem que está sendo utilizado na deposição. O efeito do aporte térmico sobre a precipitação de fases secundárias e sobre a resistência à corrosão da liga é muito forte em revestimentos cuja concentração de Fe não ultrapassa 6%. Nesse caso, um alto aporte térmico, com uma baixa taxa de resfriamento pode permitir a formação de precipitados ricos em elementos como Cr e Mo, empobrecendo, no entanto, o seu entorno desses elementos de liga. Para revestimentos cujo teor de Fe é maior que 6%, o efeito do Fe passa a ser mais importante sobre esse comportamento segregatório do que o aporte térmico. Além disso, como a resistência à oxidação do Fe é menor que a do Ni, uma vez que a camada passiva é quebrada, o Fe é responsável por acelerar a degradação do revestimento, aumentando a propagação de pites após sua nucleação (Lorenzoni *et al.*, 2018).

Kim *et al.* (2015) apresentaram em seu estudo um comparativo do efeito do aporte térmico na resistência à corrosão por pites de revestimentos de liga de níquel 625 depositados pelo processo eletroescória com uma fita de 0,5 x 30 mm. Três aportes térmicos foram avaliados, 43,3 kJ/cm, 49,4 kJ/cm e 53,7 kJ/cm. Foi concluído que não houve diferença entre a resistência à corrosão por pites entre as amostras estudadas. O teste de CPT (*critical pitting temperature*) não apresentou a formação de pites para nenhuma amostra e a perda de massa foi a mesma para todos aportes térmicos estudados. Isso é explicado pela diluição na superfície do revestimento, que é essencialmente a mesma para todas amostras estudadas, independente do aporte térmico. Como o teor de Cr, grande responsável pela resistência à corrosão da liga é o mesmo na superfície das amostras estudadas, a resistência a corrosão também é equivalente.

Outro trabalho que acessou a resistência à corrosão de revestimentos da liga de níquel 625 pelo processo eletroescória foi o de Sandes *et al.* (2016). Nesse trabalho foi avaliado o desempenho de revestimentos depositados com uma fita de 0,5 x 60 mm, em única camada e em duas camadas. Foram realizados ensaios baseados na ASTM G48 (2015) para os revestimentos depositados em única camada no estado como soldado e após tratamento térmico. Foi concluído que ambas as condições atendiam aos critérios estipulados pela norma

NORSOK M 601 (2004), sem presença de pites e com perda de massa inferior a 4 g/m^2. Esse trabalho é o único disponível na literatura sobre soldagem da liga de níquel 625 por eletroescória com fita de 0,5 x 60 mm. Nele foram verificadas condições similares para o revestimento em única camada a 1 e 3 mm a partir da linha de fusão, apesar de não terem sido realizadas análises microestruturais e de corrosão para o revestimento a 1 mm da linha de fusão.

Os dados disponíveis na literatura referentes à microestrutura e à resistência à corrosão de revestimentos com a liga de níquel 625 depositados pelo processo eletroescória ainda são muito limitados. Apesar de Chattopadhyay *et al.* (2019) e Decherf *et al.* (2017) indicarem a necessidade da deposição de duas camadas de revestimento para a garantia de propriedades adequadas, o trabalho de Sandes *et al.* (2016) apresenta resultados promissores para a deposição de revestimentos em única camada. Além disso, normas internacionais que regulam a fabricação desses revestimentos resistentes à corrosão (API 6A, 2004; NORSOK M-001, 2004; DNV-OS-F101, 2012) delimitam a espessura do revestimento em ao menos 3 mm, para garantir suas propriedades mecânicas e de corrosão. Essa é a espessura para o revestimento acabado, sendo, dessa forma, necessária a deposição de ao menos 5 mm de material para posterior usinagem e acabamento da superfície. Como visto, para alguns parâmetros de soldagem adotados, a composição química do revestimento se estabiliza muito rapidamente, sendo a mesma a 1 ou 3 mm de distância da linha de fusão. Dessa forma, pretende-se não apenas investigar a deposição de revestimentos pelo processo eletroescória com única camada, mas também verificar a possibilidade de redução da espessura dessa camada, propondo alterações nas normas para a adoção de critérios exclusivos para a soldagem por eletroescória.

Essa investigação, juntamente à correlação da microestrutura com o comportamento em corrosão do revestimento são as principais contribuições acadêmicas do trabalho aqui desenvolvido.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. Materiais

A execução desse trabalho contou com a utilização de um aço baixa liga como metal de base e um metal de solda composto pela liga de níquel 625.

III.1.1. Metal de Base

O metal de base adotado no presente estudo é o aço ASTM A516 Gr. 70. A escolha por tal metal de base se deu por sua ampla aplicação na indústria mecânica, principalmente na construção de vasos de pressão. Segundo a norma ASTM A516 (2015), esse é um aço utilizado em casos onde a ductilidade se faz importante.

Uma chapa do aço mencionado com dimensões aproximadas de 400 x 400 mm e espessura de 50 mm foi utilizada para a deposição do revestimento pelo processo estudado. A composição química do aço ASTM A516 Gr. 70 pode ser encontrada na Tabela III.1.

Tabela III.1 - Composição química do aço ASTM A516 Gr.70 (ASTM A516, 2015).

Elemento (% em peso)	Fe	C	Ni	Cr	Mo	Mn	Al	V	Cu	Si
ASTM A516 Gr.70	Bal.	0,15	0,01	0,02	0,01	0,95	0,02	0,03	0,4	0,2

III.1.2. Consumível de Soldagem

A liga de níquel 625 foi adotada ao longo desse estudo como metal de solda. Essa liga é amplamente utilizada na indústria mecânica para o revestimento de componentes que serão submetidos a ambientes corrosivos e, dessa forma, desempenhará o papel de revestimento resistente à corrosão no presente trabalho.

A soldagem foi executada com uma fita correspondente à liga INCONEL 625, classificada de acordo com a AWS como EQNiCrMo-3 (ASME II Parte C, SFA-5.14, 2010). O fluxo adotado para esse processo foi o “RECORD EST 201” (ISO 14174, 2019). A fita utilizada nesse processo possui a dimensão de 0,5 mm de espessura e 60 mm de largura.

A composição química de acordo com a norma pertinente está detalhada na Tabela III.2.

Tabela III.2 - Composição química do consumível de soldagem (ASME II Parte C 5.14, 2010).

Elemento (% em peso)	Ni	Cr	Mo	Nb	Mn	Si	Fe	C	Al	Ti	Cu
Fita EQNiCrMo-3	58,0 (min.)	20,0 a 23,0	8,0 a 10,0	3,15 a 4,15	0,5	0,5	5,0	0,1	0,4	0,4	0,5

III.2. Soldagem por Eletroescória

O processo de soldagem por eletroescória foi escolhido para simular a produção em grande escala de revestimentos, já que possui alta taxa de deposição e possibilidade de automação, além de produzir revestimentos com baixa penetração e consequente baixa diluição. Deseja-se investigar a utilização desse processo para a fabricação de revestimentos depositados com única camada. Além disso, almeja-se ainda investigar a menor espessura necessária para revestimentos de liga de níquel 625 depositados pelo processo eletroescória com os parâmetros selecionados, a fim de confrontar as normas e instruções existentes hoje sobre soldagem de revestimentos.

Para a aplicação do revestimento, foram utilizadas duas fontes de soldagem Power Wave AC/DC 1000 SD, da Lincoln Electric, modelo MAXas 10, com kit de paralelismo e cabeçote Sudokay refrigerado. A deposição das fitas foi realizada lado a lado através da posição plana de soldagem, 1G, e com sobreposição de aproximadamente 8 mm, conforme mostrado esquematicamente na Figura III.1. Os parâmetros utilizados foram determinados de acordo com as dimensões da fita utilizada (Dave *et al.*, 2016; Kahar, 2016) e podem ser vistos na Tabela III.3.

Tabela III.3 - Parâmetros da soldagem por eletroescória.

Passe N.°	Camada N°	Dimensões da Fita (mm)	Tensão (V)	Corrente		Intensidade (A)	Velocidade (cm/min)	Energia de Soldagem (kJ/mm)
				Tipo	Polaridade			
1-3	1	0,5 x 60	24 - 26	CC	+	1150 - 1250	16 - 17	11,7

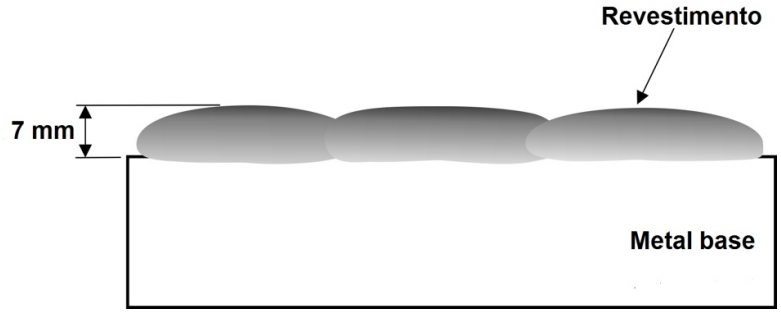


Figura III.1 - Geometria da junta soldada por eletroescória.

III.3. Caracterização Microestrutural

Para a caracterização microestrutural do revestimento obtido pelo processo de soldagem eletroescória com fita uma gama de análises foram executadas, tais como simulações termodinâmicas para predição de fases durante a solidificação da liga, análises químicas por espectrometria de emissão óptica, análise química por espectrometria de energia dispersiva e análises micrográficas.

III.3.1. Preparação das Amostras

Inicialmente, a chapa soldada foi cortada em tiras de 40 mm de largura para a análise macroscópica do cordão. Essa tira foi lixada, polida e atacada com uma mistura de 10% de ácido oxálico. Tal ataque se deu por imersão em meio eletrolítico nas seguintes condições: tensão de 6 V, corrente de 1,6 A e tempo de 30 segundos.

Após a análise macroscópica, o revestimento produzido foi cortado em pequenas amostras para possibilitar as demais análises, com dimensões de aproximadamente 10 x 10 x 15 mm cada, através de uma máquina de corte com disco metalográfico. Foram preparadas amostras paralelas e transversais à linha de fusão, conforme mostrado na Figura III.2. As amostras paralelas à linha de fusão foram utilizadas para análise química, ensaios de corrosão, microdureza e análise microestrutural. Já as amostras preparadas transversalmente à linha de fusão foram utilizadas como apoio às análises microestruturais.

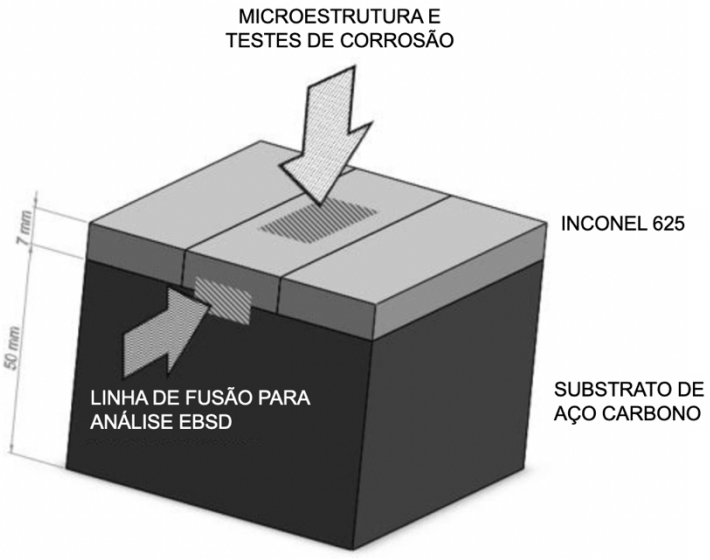


Figura III.2 – Posição de retirada de amostras.

Como grande parte das análises se deram paralelamente à linha de fusão, porém à diferentes distâncias dela, as amostras foram então desbastadas até a altura correta para

análise, utilizando uma fresadora FVF-2000, Diplomat 3001. Foram então obtidas amostras com a distância de 1, 2 e 3 mm da linha de fusão, totalizando 3 amostras distintas para cada uma das análises a serem feitas (Figura III.3).

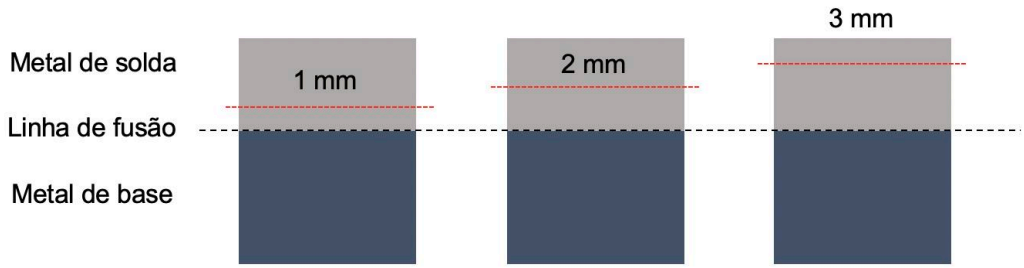


Figura III.3 – Corte e desbaste das amostras.

Para a análise química, as amostras foram lixadas de forma suave apenas com a lixa d'agua de granulometria 100, para normalização da superfície e remoção de quaisquer defeitos superficiais, óxidos e impurezas (Brehm *et al.*, 1999; Oliveira *et al.*, 2010).

As amostras selecionadas para as análises micrográficas tiveram a face do metal de solda lixada com a utilização de lixas d'água de granulometria 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh. O processo foi realizado de forma manual em discos rotatórios, sob refrigeração com água. Após o lixamento, as amostras foram polidas utilizando pasta de diamante de granulometria de 6, 3 e 1µm, com lubrificação por solução à base de uma mistura de glicerina e álcool etílico.

O ataque químico para a revelação da microestrutura do metal de solda, necessário às análises micrográficas, foi realizado por meio eletrolítico com uma solução composta de 10% de ácido oxálico. Utilizou-se uma fonte para polimento da marca Struers modelo LectroPol-5. Os parâmetros utilizados foram de 6 V e 1,6 A, por 30 segundos (Figura III.4).

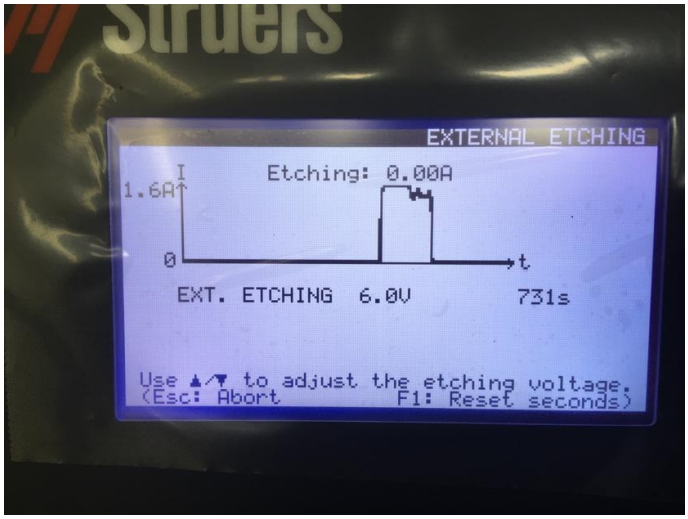


Figura III.4 - Tela da fonte utilizada para o ataque em meio eletrolítico.

Já para as análises por meio de EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*), o preparo das amostras se deu pelo procedimento convencional de lixamento e polimento, conforme descrito anteriormente, porém com um polimento adicional feito com sílica coloidal com granulometria de 0,25 μm.

III.3.2. Análise Macrográfica

A análise macrográfica constituiu em uma análise visual das tiras de 40 mm de largura preparadas conforme descrito em III.3.1 em busca de defeitos ou descontinuidades macroscópicas. Além do exame visual, foi feita uma medição através de um software de desenho auxiliado por computador (AutoCAD) para aferir a extensão da zona termicamente afetada (ZTA) dessa junta de revestimento. A extensão da ZTA foi estimada entre a linha de fusão e o final da região de transição de tamanho de grãos no metal de base.

Através da macrografia foi possível calcular também a diluição global do processo pelo método da análise das áreas. A equação a ser utilizada nesse cálculo é mostrada abaixo.

$$D = \frac{A_{MB}}{A_{MB} + A_{MS}} \times 100 \qquad \text{[Equação III.1]}$$

Nessa equação, D é a diluição, A_{MB} é a área do metal de base que sofreu a fusão e se misturou ao metal de solda e A_{MS} é a área do metal de solda depositada sobre o metal de base, Figura III.5. Utilizando um software de desenho auxiliado por computador é possível calcular a área do metal de solda depositado, bem como a área do metal de solda que penetrou no metal de base.

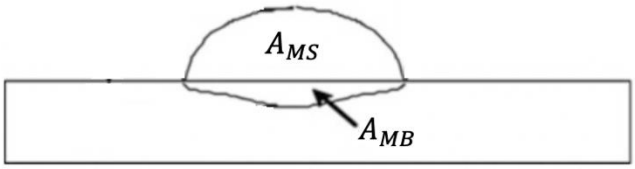


Figura III.5 - Definição da área do metal de base penetrada e área depositada do metal de solda (Silva, 2013 - adaptado).

III.3.3. Análise Química

A análise química foi realizada através de um espectrômetro de emissão óptica por centelhamento da marca Spectro, modelo MAXx, LMF04, com potência de 400VA, mostrado na Figura III.6. O objetivo dessa análise é avaliar a composição do revestimento nas diferentes posições a partir da linha de fusão estudadas nesse trabalho e verificar se ocorreu alguma variação.



Figura III.6 – Espectrômetro de emissão óptica para execução das análises químicas.

Além de obter dados sobre a variação da composição ao longo do metal de solda, a análise química traz diversas outras informações, tal como a aderência do revestimento ao teor máximo de ferro estipulado em norma (API 6A, 2004). Com os valores obtidos é possível ainda calcular a diluição local de um elemento específico e calcular o PREN, tornando possível categorizar o revestimento em relação a sua resistência à corrosão por pites.

III.3.4. Simulação Termodinâmica

De forma a se obter uma previsão do processo de solidificação da liga, incluindo a possível formação de fases secundárias e suas respectivas frações volumétricas, cálculos termodinâmicos foram realizados através do programa Thermo-Calc®. Para esse cálculo foi utilizada a base de dados TTNI8, além dos resultados das análises químicas para cada amostra estudada, a 1, 2 e 3 mm da linha de fusão. Dessa forma, foram levantados os diagramas de Scheil para cada uma das composições a diferentes distâncias da linha de fusão.

III.3.5. Análise Micrográfica

Após a completa preparação das amostras, descrita no item III.3.1., as amostras foram primeiramente observadas com o auxílio do microscópio óptico da marca Olympus modelo BX60M para um mapeamento geral de sua microestrutura. Em seguida, após a identificação visual das principais fases presentes, as amostras foram analisadas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Cambridge Instruments modelo CamScan 3200LV para um maior detalhamento da microestrutura.

A análise microestrutural realizada pelo MEV permite a identificação e quantificação de fases secundárias, tais como a fase Laves, bem como a identificação de carbetos precipitados

inter e intragranularmente, além da variação de microestrutura ao longo do metal de solda. Essas avaliações serão posteriormente associadas aos teores de elementos de liga e aos resultados das análises de corrosão, já que a formação de fases secundárias e carbetos pode empobrecer localmente o metal de solda de elementos de liga que são responsáveis pela resistência à corrosão da liga.

Análises semi-quantitativas dos principais elementos químicos presentes na liga foram realizadas através da espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS). Através dessas análises foi possível avaliar a variação de composição química no metal de solda nas regiões dendríticas e inter-dendriticas e identificar as fases presentes através dos elementos químicos identificados pontualmente. Apesar dos valores obtidos por EDS serem apenas semi-quantitativos, eles podem ser usados para fins comparativos em se tratando de uma mesma amostra, tendo a análise os mesmos parâmetros iniciais e mesmos elementos como objeto de interesse. No presente trabalho, todas as análises foram realizadas nas mesmas condições, com distância de trabalho igual a 20. Posteriormente, foi possível comparar os resultados dessa análise semi-quantitativa, com os resultados da análise química e com os ensaios de corrosão, correlacionando a presença ou ausência de determinados elementos de liga ou formação de fases secundárias com o desempenho do revestimento em corrosão.

Foram ainda realizadas análises por EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*) nas mesmas posições observadas no MEV, com os parâmetros de voltagem 20 kV, distância de trabalho de 20 mm, ângulo de inclinação da amostra de 70^{o} e *step-size* de 0,3 μm. Foram realizadas varreduras com baixo aumento na região da linha de fusão para verificação da presença de ZPDs.

As análises micrográficas permitiram ainda estimar o tamanho de grão do material, a fim de comparar o refinamento da microestrutura com outros processos de soldagem apresentados na literatura. Segundo Vanderluis *et al.* (2017), em materiais com microestrutura dendrítica, o espaçamento dendrítico secundário é tido como uma característica microestrutural análoga ao tamanho de grão. A medição desse espaçamento entre os braços dendríticos (DAS) foi feita com o auxílio do software ImageJ, a partir da premissa descrita na Figura III.7, onde o espaçamento é medido entre o centro de dois braços adjacentes. Foram feitas 20 medidas em cada amostra para a obtenção do resultado final.

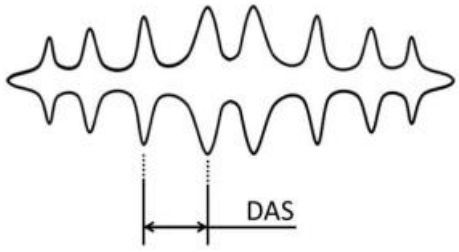


Figura III.7 - Medição do espaçamento entre braços dendríticos (Antoszczyszn, 2014).

O percentual de fases secundárias formadas em cada amostra estudada também foi avaliado, tendo sido calculado através de análises de imagem quantitativa. Foram feitas 10 contagens em grade com 99 pontos cada, totalizando 999 pontos avaliados, a fim de se obter uma média do percentual de fases secundárias presentes em cada amostra. O aumento utilizado na contagem foi de 1000X, pois como a microestrutura é grosseira, aumentos maiores não são representativos para uma análise global.

III.4. Ensaio de Microdureza Vickers ($HV_{0.5}$)

Análises de microdureza Vickers ($HV_{0.5}$) foram realizadas ao longo da superfície do metal de solda com o auxílio de um microdurômetro Instron-Wilson Instruments modelo 402MVD, com penetrador de diamante piramidal de 136°. Cinco medidas foram tomadas na superfície de cada amostra, com a finalidade de identificar a dureza média do material e de buscar possíveis regiões duras e frágeis onde pode haver a concentração de elementos de liga que prejudiquem o desempenho em corrosão do material (API 6A, 2004). A análise foi realizada em temperatura ambiente, 25°C, através da aplicação de 500 gf durante 20 segundos em todas as amostras para fim de comparação de resultados. Um mapa dos pontos de dureza tomados está apresentado na Figura III.8.

Segundo a norma NACE MR0175 (2009), a dureza do metal de solda não deve exceder a dureza máxima da liga de níquel 625 utilizada como consumível de soldagem, que é de 35 HRC ou 332 HV.

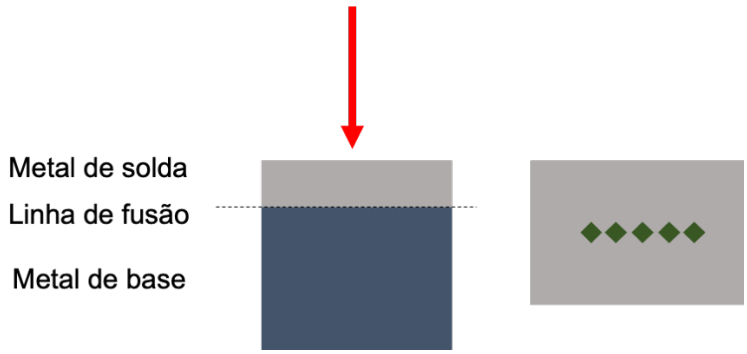


Figura III.8 - Mapa das medidas de dureza tomadas no metal de solda.

III.5. Ensaios de Corrosão

No presente trabalho, o método para a avaliação do comportamento do material em corrosão se deu de acordo com a norma ASTM G 61-86 (2013), que especifica condições de ensaio para a avaliação de susceptibilidade a corrosão localizada e de também de acordo com a norma ASTM G48 (2015), que verifica a resistência a corrosão por pites por meio de imersão em solução de cloreto férrico.

III.5.1. Preparação das Amostras para Ensaio Potênciodinâmico Cíclico

Primeiramente, as amostras cortadas e preparadas foram embutidas a frio junto com um fio condutor de cobre, que foi soldado em sua superfície inferior (Figura III.9).

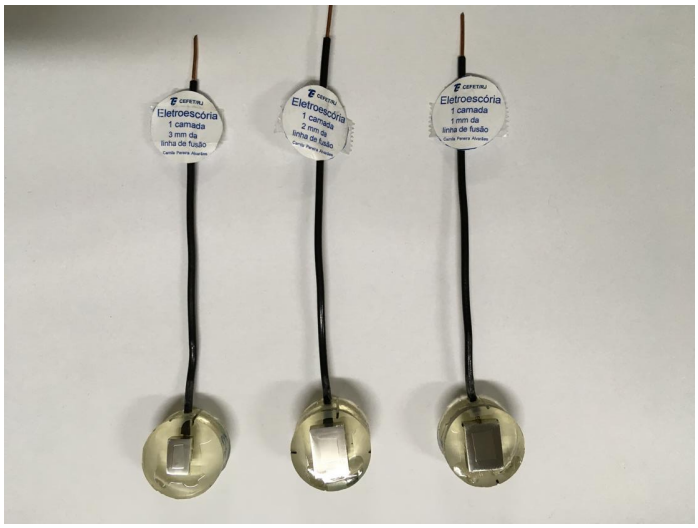


Figura III.9 – Amostras para ensaio de corrosão segundo ASTM G61.

Em seguida, após a cura, as amostras foram lixadas e polidas, para que todos os riscos superficiais fossem removidos. Apesar da norma utilizada para o ensaio de corrosão (ASTM G61, 2013) indicar que as amostras sejam apenas lixadas com lixas de até 600 mesh, alguns trabalhos utilizaram lixas até 1200 mesh para o preparo da superfície (Ban *et al.*, 2016) ou seguiram mesmo até o polimento (Aguero, 2015; Lorenzoni *et al.*, 2018). Nesse trabalho, optou-se por, além de lixar com lixas de até 1200 mesh, também polir as amostras a serem submetidas aos ensaios de corrosão, com pasta de diamante de granulometria de 6, 3 e 1μm, da mesma forma que o feito para as análises micrográficas. Esse polimento foi feito com o objetivo de se obter superfícies mais homogêneas, sem riscos, para que a análise microscópica investigativa em busca de possíveis pites seja feita com melhor qualidade.

Após o polimento, as amostras foram limpas através de método ultrassônico com detergente e água, para garantir a remoção de quaisquer resíduos em sua superfície. Por fim, a interface entre a amostra e a resina de embutimento foi protegida com a aplicação de uma resina de secagem rápida, para proteger as frestas, de forma a evitar a penetração da solução de teste e interferir no resultado, através da formação de corrosão por frestas.

III.5.2. Execução do Ensaio Potenciodinâmico Cíclico

De acordo com a norma ASTM G61 (ASTM G61, 2013), os ensaios de susceptibilidade à corrosão localizada são realizados através de um potenciostato galvanostato, utilizando-se uma solução 3,5% de NaCl e 96,5% de água destilada. Cada amostra deve ter sua solução de teste preparada individualmente.

Após o preparo das amostras e da solução, o aparato de teste foi montado, de modo que toda a superfície desprotegida da amostra ficasse exposta à solução de teste. A temperatura do teste foi mantida a 25ºC, através do controle de temperatura na sala.

A célula eletroquímica (Figura III.10), consistiu de um eletrodo de referência de calomelano saturado, um contra eletrodo de platina, a amostra sendo o eletrodo de trabalho. Além da célula eletroquímica, o aparato de teste contou também com um potenciostato da marca Metrohm-Autolab modelo PGSTAT 204.

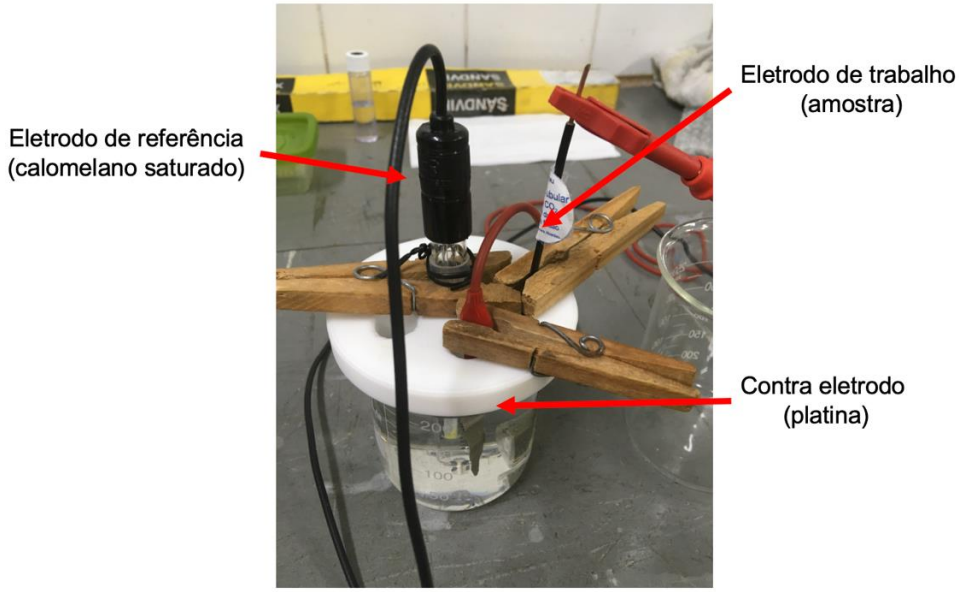


Figura III.10 – Célula eletroquímica para teste de corrosão de acordo com ASTM G61 (ASTM G61, 2013).

A amostra foi imersa na solução por 20 minutos antes que a polarização fosse iniciada. A varredura potencial foi iniciada no potencial de circuito aberto (também chamado de potencial de corrosão) em direção à região nobre, em uma taxa de escaneamento de 0,6 V/h, até um potencial no qual a densidade de corrente fosse de 5 mA/cm^2. Assim que tal corrente foi alcançada, o sentido da varredura foi revertido até que o potencial de circuito aberto fosse novamente atingido. A densidade de corrente limite adotada foi de 1mA/cm^2. Os parâmetros utilizados na execução do teste estão descritos na Tabela III.4.

As curvas de polarização indicam, entre outras informações, o potencial de iniciação e propagação da corrosão localizada no material. Os resultados foram adquiridos e armazenados através do software Nova 2.1.2. Eles serão posteriormente correlacionados com as composições químicas e fases secundárias presentes na liga.

Após os ensaios de corrosão, as amostras foram analisadas no microscópico óptico a fim de avaliar a existência de pites ou locais preferenciais de corrosão.

Tabela III.4 - Parâmetros adotados para o ensaio de corrosão.

Amostra	Taxa de Escaneamento (V/h)	Corrente Limite (mA/cm^2)	Área de Trabalho da Amostra (cm^2)
Eletroescória – 3 mm	0,6	1,0	0,30
Eletroescória – 2 mm	0,6	1,0	0,36
Eletroescória – 1 mm	0,6	1,0	0,36

III.5.3. Preparação das Amostras para Ensaio de Imersão

Amostras retangulares de 10 x 10 mm e 4 mm de espessura foram preparadas para o ensaio de imersão. Essas amostras continham um extrato do metal de solda e, por esse motivo, não foi necessário embuti-las para proteção, Figura III.11. As amostras foram então lixadas e polidas com pasta de diamante de granulometria de 6, 3 e 1µm. Após o polimento, as amostras foram deixadas expostas por 24h ao ar, para que a camada passiva do material fosse regenerada.

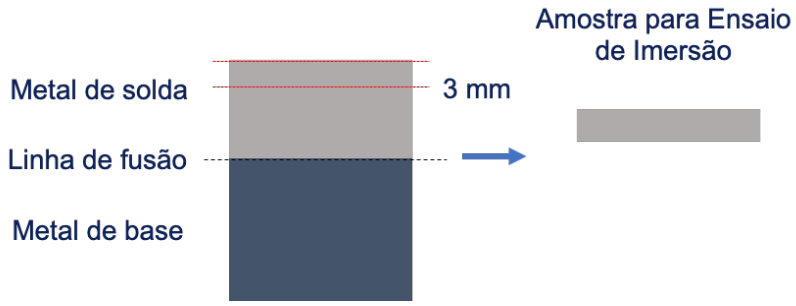


Figura III.11 - Preparação de amostras para ensaio de imersão de acordo com ASTM G48.

III.5.4. Execução do Ensaio de Imersão

O ensaio de imersão foi feito com base na norma ASTM G48 (2015) método A. Uma solução de 600 mL de cloreto férrico foi preparada e depositada no recipiente de teste. A amostra foi então imersa na solução com temperatura controlada de 22 ± 2°C, conforme sugerido na norma. Após 72h do início da imersão, as amostras foram retiradas e limpas em água corrente, com o auxílio de sabão e algodão, para remoção de possíveis produtos da corrosão.

Após a limpeza das amostras, elas foram pesadas e analisadas por meio de microscópio óptico, para identificação de possíveis pites. Uma das normas que apresenta critérios de aceitação para os testes de imersão é a NORSOK M-601 (2008), que diz que não é aceitável a presença de pites em um aumento de 20X ou perda de massa superior a 4,0 g/m^2.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

IV.1. Análise Macrográfica

A macrografia do revestimento, apresentada na Figura IV.1, permitiu constatar a ausência de quaisquer defeitos ou descontinuidades macroscópicas provenientes do processo de soldagem. Como notado através de ensaios de dobramento em trabalho anterior (Alvarães, 2015b), não houve desplacamento entre o revestimento e o substrato.

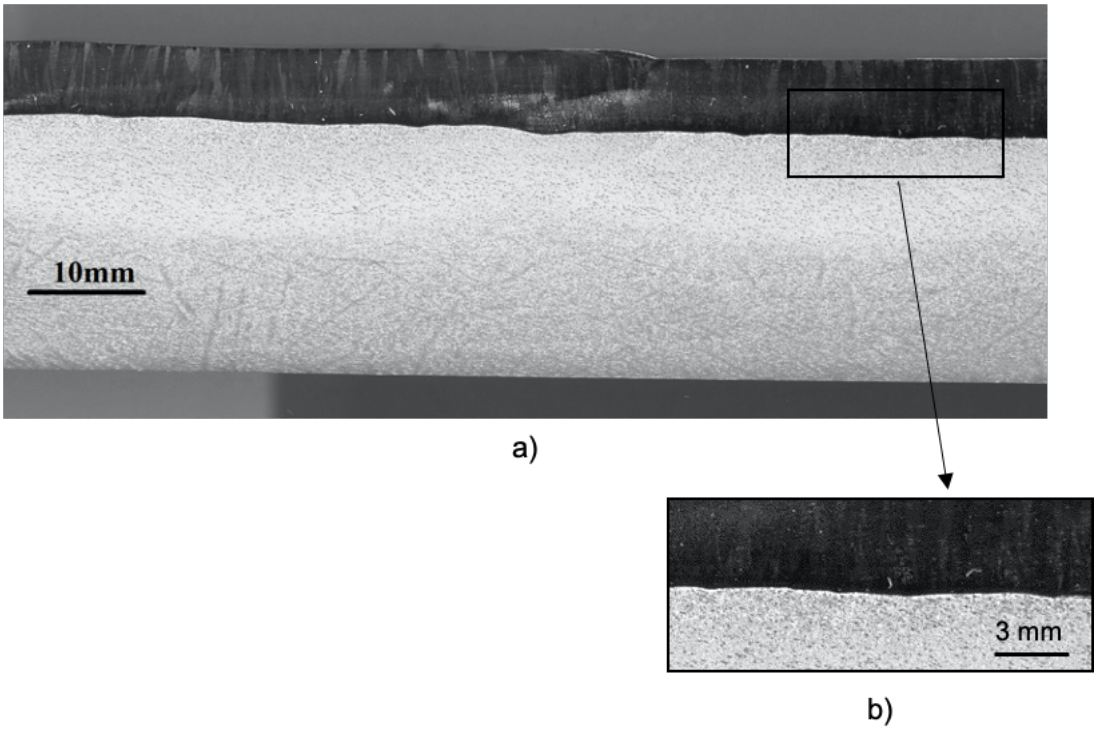


Figura IV.1 - Macrografia do revestimento da liga de níquel 625 depositado pelo processo eletroescória após ataque com ácido oxálico a 10%. a) Aspecto geral do revestimento; b) Detalhe da interface metal base / revestimento.

A macrografia também possibilitou a avaliação de outros importantes aspectos, tais como a extensão da zona termicamente afetada (ZTA), a diluição do processo e a penetração do cordão (Tabela IV.1). Com relação à penetração, é interessante notar que, diferente do que ocorre em processos de soldagem à arco, onde se observam picos e vales característicos das regiões de alta e baixa penetração, na soldagem por eletroescória com fita, a interface é linear e homogênea, como ressaltado no detalhe b) da Figura IV.1

Tabela IV.1 - Extensão da zona termicamente afetada, diluição global e penetração do cordão.

Parâmetro	Valor
Extensão da ZTA	8,3 mm
Diluição Global	4%
Penetração do Cordão	0,7 mm

Outros fatores geométricos a serem analisados na macrografia da junta soldada são a altura do cordão de solda, medida a partir do metal de base, que deve garantir a espessura necessária do revestimento de acordo com as normas pertinentes e; a largura do cordão, medida no nível da superfície, onde cordões mais largos e planos são preferidos, para aumentar a área protegida e minimizar as irregularidades, aumentando a qualidade e produtividade do processo (Silva, 2013a). Na soldagem por eletroescória com fita de 0,5 x 60 mm apresentada nesse trabalho, a altura do cordão foi de aproximadamente 7 mm, e a largura em torno de 65 mm.

IV.2. Análise Química

Os resultados da análise química para cada uma das amostras estudadas são apresentados abaixo na Tabela IV.2, junto ao PREN calculado com base na concentração dos elementos de interesse.

Tabela IV.2 - Resultado da análise química e PREN para as amostras a 1, 2 e 3 mm da linha de fusão.

Distância da linha de fusão	Elementos, % peso								PREN(*)
	Ni	Cr	Mo	Nb	Mn	Si	Fe	C	
1 mm	Bal.	21,69	8,25	3,09	0,04	0,24	4,79	0,02	48,96
2 mm	Bal.	21,32	8,42	3,20	0,06	0,29	4,58	0,03	49,17
3 mm	Bal.	21,75	8,40	3,17	0,05	0,27	4,60	0,02	49,52

(*) PREN = %Cr + 3,3 *x* (%Mo + 0,5 *x* %W) + 16 *x* N, (NACE MR0175/ISO15156-3:2003)

Nota-se que a composição em todas as posições está muito próxima da composição requerida para a liga 625 (Tabela II.1) e da própria fita utilizada no processo (Tabela III.2). É possível observar ainda que o teor de todos os elementos é uniforme, permanecendo praticamente constante ao longo de toda espessura do revestimento. Na Figura IV.2, tem-se o

cálculo da diluição local para os principais elementos presentes na liga, Ni, Cr, Mo, Nb e Fe, calculada pela equação IV.1.

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

Onde X_{MS} é % de X no revestimento, D_L é a diluição local, X_{MB} é % de X no metal de base, X_{MA} é % de X no metal de adição (Kejelin, 2006).

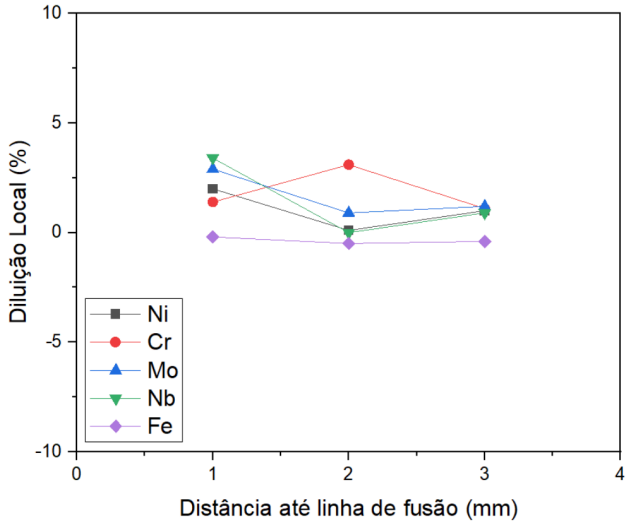


Figura IV.2 - Diluição local para os elementos Ni, Cr, Mo, Nb e Fe.

Outro parâmetro de grande relevância para o desempenho de ligas resistentes à corrosão é o teor de Fe no revestimento. A norma API 6A (2004) apresenta duas classes para a concentração de Fe na superfície final do revestimento, com no mínimo 3 mm de espessura, a classe FE 5, que estipula um máximo de 5% de Fe na superfície e a classe FE 10, que indica o máximo de 10% de Fe na superfície. No revestimento soldado pelo processo eletroescória, é possível observar que o teor máximo de Fe é respeitado para ambas as classes FE 5 e FE 10 em todas as posições estudadas, como mostrado na Tabela IV.3.

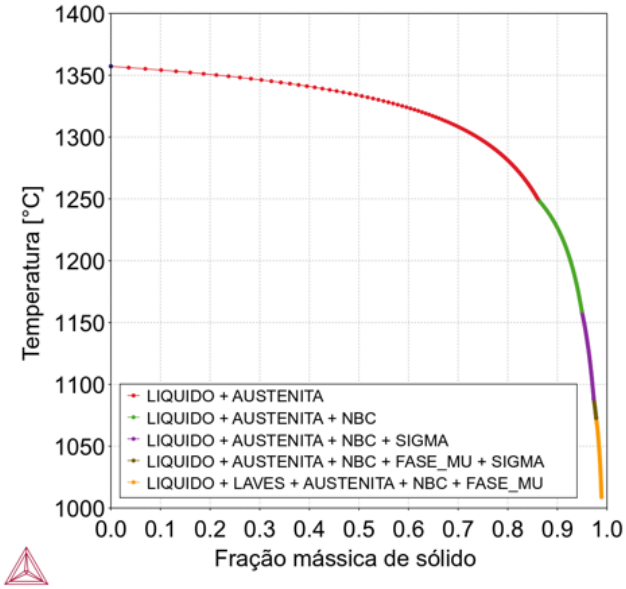
Tabela IV.3 - Teor de ferro (% em peso) a diferentes distâncias da linha de fusão.

Posição	Fe (%)	FE 5 5% Fe (max.)	FE 10 10% Fe (max.)
Aço ASTM A516 Gr.70	98,21	-	-
Fita EQNiCrMo-3	3,0	-	-
1 mm	4,79	OK	OK
2 mm	4,58	OK	OK
3 mm	4,60	OK	OK

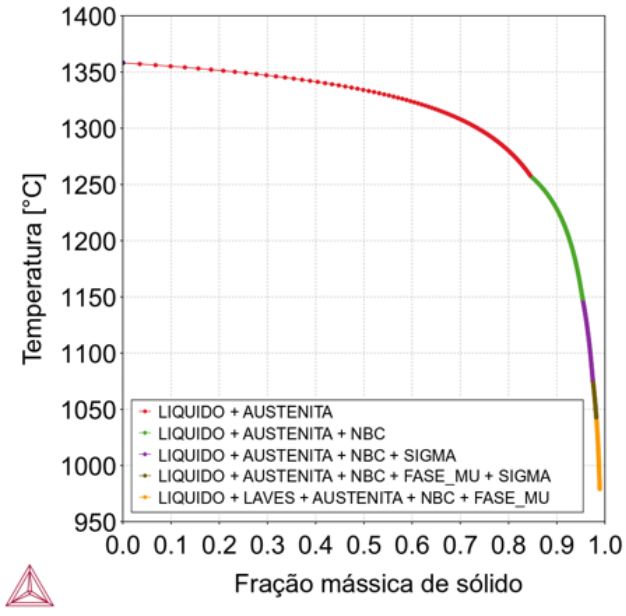
IV.3. Simulação Termodinâmica

Na avaliação das ligas de níquel é necessário levar em conta a formação de fases secundárias que podem ter efeito nocivo ao comportamento do revestimento. Utilizando os dados obtidos através da análise química foi possível construir o diagrama de Scheil através do software Thermocalc©, que permite predizer as fases formadas durante a solidificação da liga estudada.

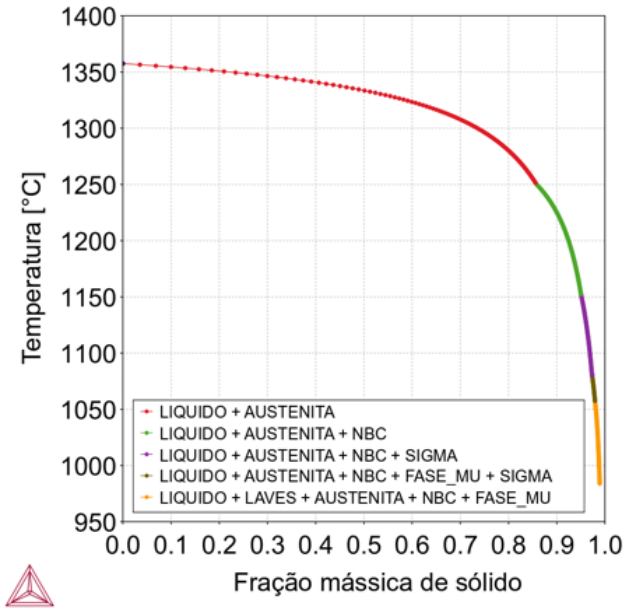
Através dos resultados apresentados na Figura IV.3, pode-se observar que a solidificação do metal de solda inicia pela formação da matriz austenítica cúbica de face centrada (γ), com a posterior segregação de Nb e Mo para a fase líquida. A alta concentração de Nb na fase líquida leva então à formação de fases ricas em nióbio, tais como os carbetos de nióbio (NbC). Em seguida, há a formação da fase topologicamente fechada Laves.



(a)



(b)



(c)

Figura IV.3 - Diagrama de Scheil para as condições (a) 1 mm da linha de fusão; (b) 2 mm da linha de fusão; (c) 3 mm da linha de fusão.

O diagrama de Scheil é capaz de indicar a segregação de elementos e formação de fases secundárias durante a primeira parte da solidificação, em regime estacionário. Para as frações mássicas de sólido superiores a 0,85, tem-se uma diferença significativa entre a medição prática e os resultados calculados pelo diagrama. Essa discrepância é devida em parte ao modelo de Scheil e em parte ao fato de que os coeficientes de distribuição para o Nb e Mo nos experimentos são duas vezes maiores que os previstos no modelo. Isso significa que o modelo prevê uma maior segregação de Nb e Mo do que o que ocorre de fato na prática (Chandrasekaran *et al.*, 2009). Por esse motivo, a última fase secundária apresentada no diagrama de Scheil, a fase romboédrica μ, normalmente não é vista em metais de solda da liga de níquel 625 (Alvarães *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2018). Como a composição química é muito similar a qualquer distância da linha de fusão, o diagrama de Scheil é o mesmo para os três cenários avaliados. Embora tenha sido obtido com base em condições de equilíbrio, a predição da microestrutura através do diagrama de Scheil pode ser tomada como um primeiro indicativo da microestrutura real e deverá ser confrontada com a análise micrográfica do revestimento.

IV.4. Microdureza

As normas amplamente utilizadas na qualificação de materiais para uso em ambientes corrosivos contendo H_2S, tais como a API 6A (2004) e a NACE MR0175 (2009) requerem que a dureza do revestimento não exceda a dureza máxima da liga de níquel 625 utilizada como consumível de soldagem, que é de 40 HRC ou 382 HV (NACE MR0175, 2009).

Além disso, para a qualificação do procedimento de soldagem, tais normas exigem a medição de dureza no metal de base, na zona termicamente afetada e no metal de solda, a fim de verificar a conformidade dos valores. Essa investigação foi realizada em trabalhos anteriores (Alvarães, 2015b; Alvarães *et al.*, 2020) e a conclusão é de que os valores são conformes com os definidos em norma.

Dessa forma, seguindo a norma API 6A (API 6A, 2004), que sugere o mínimo de 1 medição a cada 13 mm para inspeção e qualificação de soldas, 5 pontos de medição foram tomados ao longo do metal de solda para cada uma das amostras avaliadas, a 1, 2 e 3 mm da linha de fusão. Não se espera encontrar durezas elevadas relacionadas à presença de martensita ao longo do revestimento, uma vez que a microestrutura do cordão de solda deve ser completamente austenítica, devido aos baixos níveis de diluição. Além disso, como as zonas parcialmente diluídas, quando existentes, possuem a extensão de apenas centenas de mícrons a partir da linha de fusão (Alvarães *et al.*, 2019), não será possível verificar sua presença nas regiões avaliadas, já que as medições foram tomadas a partir de 1 mm da linha de fusão.

Os resultados para cada uma das amostras avaliadas são apresentados na Tabela IV.4. Pode-se observar que as médias dos valores permaneceram praticamente constantes ao longo do revestimento, (Figura IV.4).

Tabela IV.4 - Medições de microdureza para as amostras soldadas por eletroescória.

Distância da Linha de Fusão	Medidas Microdureza Vickers ($HV_{0.5}$)					Média ($HV_{0.5}$)
	1	2	3	4	5	
1 mm	222	210	216	218	214	216,0 ± 1,3
2 mm	221	220	219	222	217	219,8 ± 0,6
3 mm	222	201	212	215	218	213,6 ± 2,4

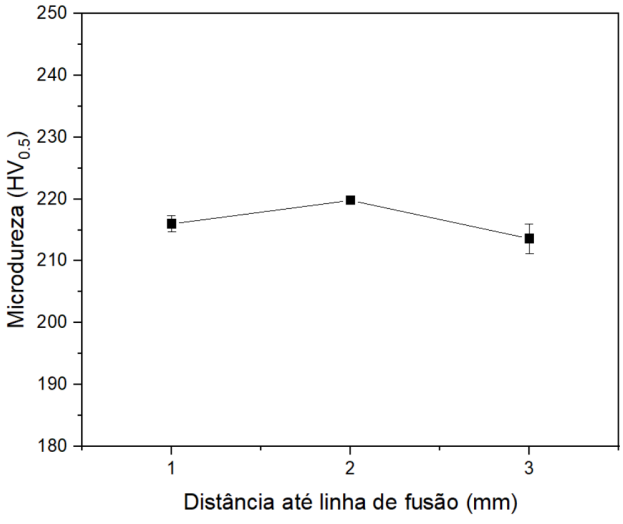


Figura IV.4 - Médias de microdureza a diferentes distâncias da linha de fusão.

Os valores usuais de dureza para as ligas de níquel 625 como soldadas geralmente variam entre 215 e 280 HV (Feng *et al.*, 2017; Mota *et al.*, 2018; Dai *et al.*, 2019; Nunes Silva *et al.*, 2020; Alvarães *et al.*, 2020). Dessa forma, conclui-se que os valores encontrados na análise de dureza estão condizentes com a literatura e não indicam a potencial formação de nenhuma região com microestrutura dura e frágil, nem indicam a presença de percentual significativo de fases secundárias que possam provocar o endurecimento do material.

IV.5. Análises Micrográficas

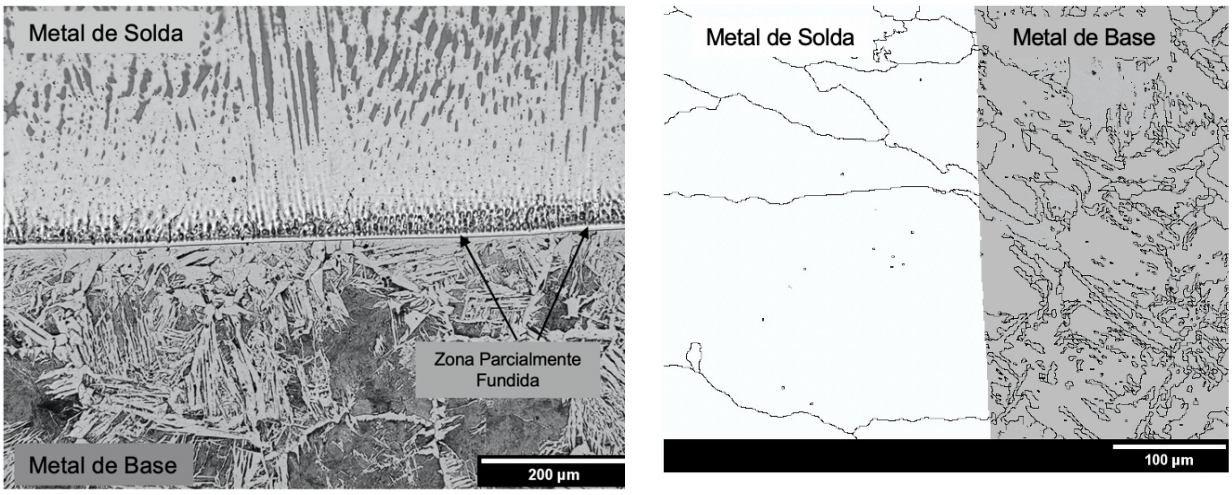
A primeira avaliação do metal de solda foi realizada em uma seção longitudinal da amostra em estudo. Nessa imagem obtida por MEV (Figura IV.5), é possível observar a linha de fusão e a microestrutura do metal de solda ao longo do revestimento. A região de interface entre os materiais dissimilares foi amplamente estudada em trabalhos anteriores (Alvarães, 2014, 2015b; Alvarães *et al.*, 2020; Madalena, 2013; Sandes *et al.*, 2016). Cabe, no entanto, ressaltar a estreita faixa representativa da região parcialmente fundida (Figura IV.6 a), a ausência de zonas parcialmente diluídas (Figura IV.6 b) e a homogeneidade da linha de fusão, com baixa diluição (Figura IV.7), como já mencionado no item IV.1.



Figura IV.5 - Seção longitudinal do revestimento (Ataque químico: ácido oxálico 10%, Aumento: 20x).

Nota-se ainda que a microestrutura do metal de solda é predominantemente dendrítica, Figura IV.8. Esse tipo de morfologia é a mais comum encontrada para a microestrutura de materiais fundidos, sendo inerente ao processo de soldagem por fusão. De forma mais específica, é possível observar na Figura IV.9 que a microestrutura se divide basicamente entre planar, na interface com o metal de base, e dendrítica-colunar e dendrítica-celular, ao longo do

revestimento conforme observado por Simas (2015) e Frei *et al.* (2018). Nota-se ainda, que o crescimento dendrítico-colunar se dá de forma mais rápida e preferencial ao longo do revestimento, cessando inclusive o crescimento celular nos pontos de intersecção.



a) b)

Figura IV.6 – Imagens da linha de fusão com baixo aumento (200x) após ataque com ácido oxálico. a) Estreita faixa representando a zona parcialmente fundida; b) Mapa de fases obtido por EBSD indicando estrutura CFC do metal de solda em branco e em cinza a estrutura CCC do metal de base.

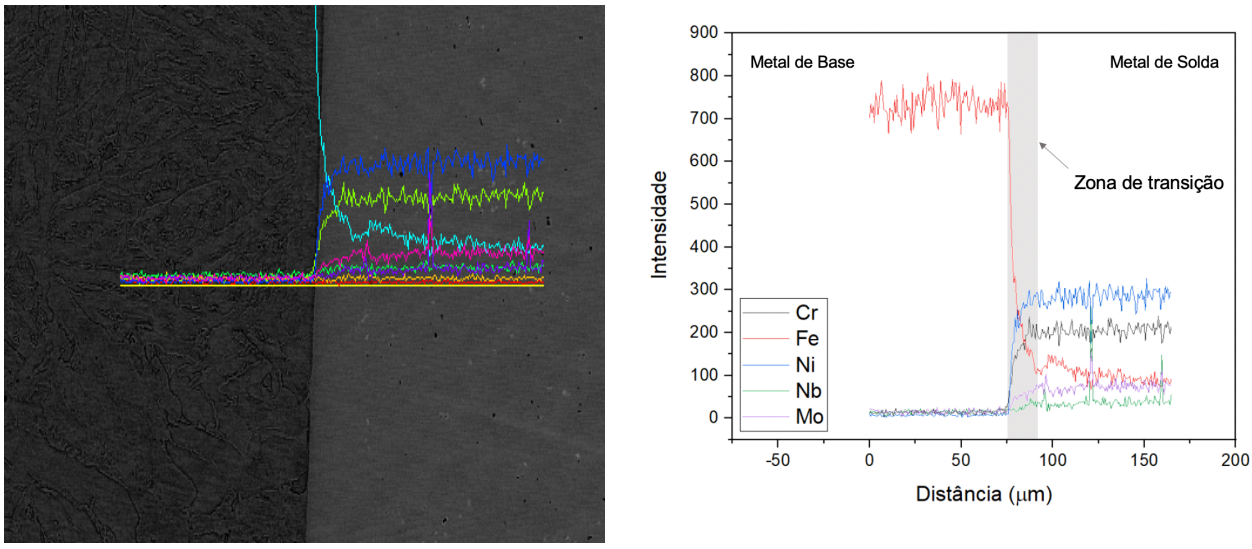


Figura IV.7 – Análise de linha por EDS mostrando uma rápida estabilização da composição química ao longo do revestimento (Ataque químico: ácido oxálico 10%, Aumento: 500x).

Com relação às medições dos espaçamentos de braços dendríticos, grandeza equivalente ao tamanho de grão, a média das medidas tomadas mostrou que a estrutura é grosseira, com grandes espaçamentos entre braços dendríticos, em torno de 22 ± 1,3 µm, a 1 e 2 mm da linha de fusão. A 3 mm da linha de fusão, apesar da microestrutura ainda ser grosseira, é possível observar que ocorreu um leve refinamento, com espaçamento entre braços dendríticos em torno de 14 ± 0,5 µm, conforme observado na Figura IV.10 e na Figura IV.11.

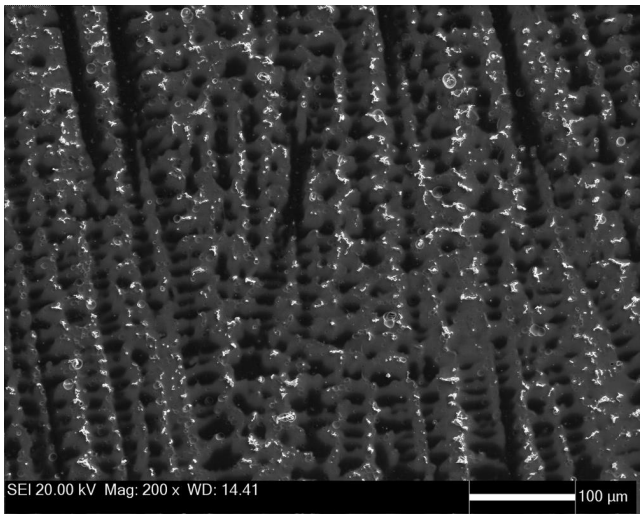


Figura IV.8 - Microestrutura dendrítica do revestimento (Ataque químico: água régia, Aumento: 200 x).

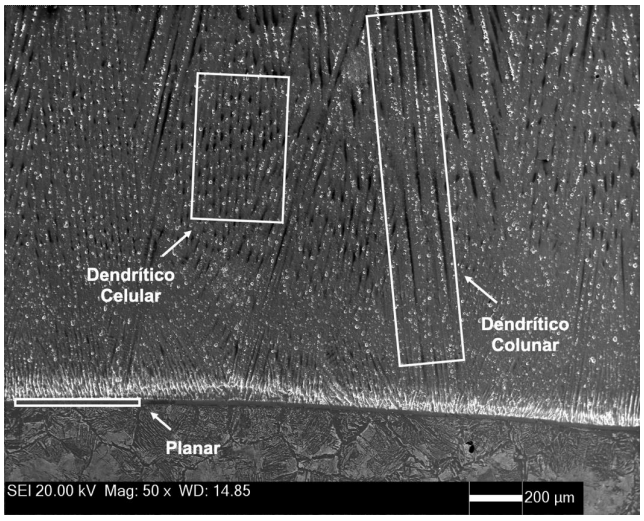


Figura IV.9 - Seção longitudinal do revestimento indicando região de crescimento planar, dentrítico colunar e região de crescimento dendrítico celular (Ataque químico: água régia, Aumento: 50 x).

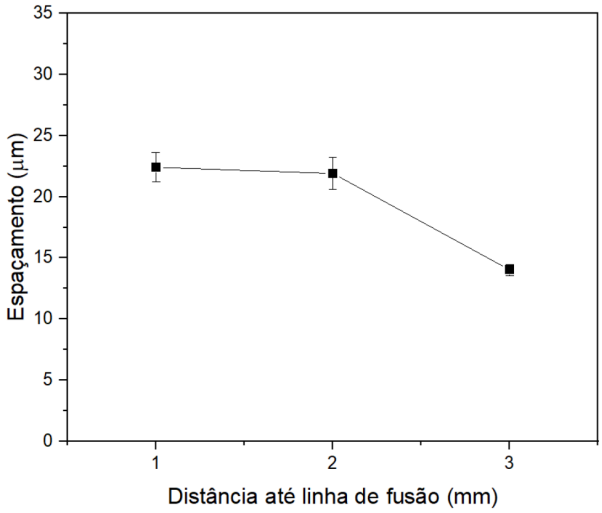
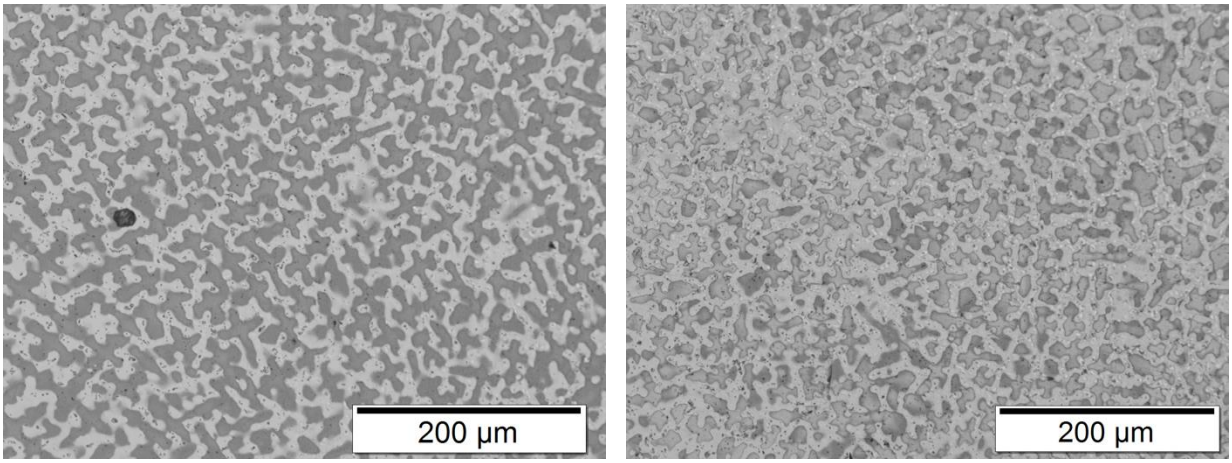


Figura IV.10 - Espaçamento entre braços dendríticos nas amostras estudadas.



(a) (b)

Figura IV.11 – Refinamento da microestrutura ao longo do revestimento. a) 1 mm da linha de fusão; b) 3 mm da linha de fusão. (Ataque químico: ácido oxálico 10%. Aumento: 100 X).

As Figuras IV.12 a IV.14 apresentam as microestruturas finais de solidificação do revestimento, analisadas em posição paralela à linha de fusão. É possível observar a formação de uma matriz austenítica dendrítica (D), uma região interdendrítica (ID) e a presença de fases secundárias (FS). O espectro característico para as regiões dendríticas e interdendríticas também é apresentado. A Tabela IV.5 mostra ainda o teor dos principais elementos de liga presentes, obtidos por EDS a diferentes distâncias da linha de fusão nas regiões dendrítica e interdendrítica, bem como na superfície geral da amostra.

Tabela IV.5 – Concentração de elementos nas regiões dendrítica e interdendrítica a 1, 2 e 3 mm da linha de fusão.

Distância da Linha de Fusão	Posição	Elementos, % em peso				
		Ni	Cr	Mo	Nb	Fe
3 mm	D	63,22	22,83	7,99	1,73	5,03
	ID	58,53	21,54	10,49	4,99	4,34
	Superfície	59,58	21,67	9,18	3,96	4,51
2 mm	D	63,22	22,44	8,07	1,96	5,61
	ID	56,91	20,89	10,40	5,17	4,51
	Superfície	59,89	21,75	9,58	3,83	4,93
1 mm	D	61,48	22,45	8,85	2,36	4,79
	ID	59,60	21,88	10,00	4,03	4,47
	Superfície	59,52	21,83	9,91	4,17	4,54

Sendo: D – Região Dendrítica; ID – Região Interdendrítica

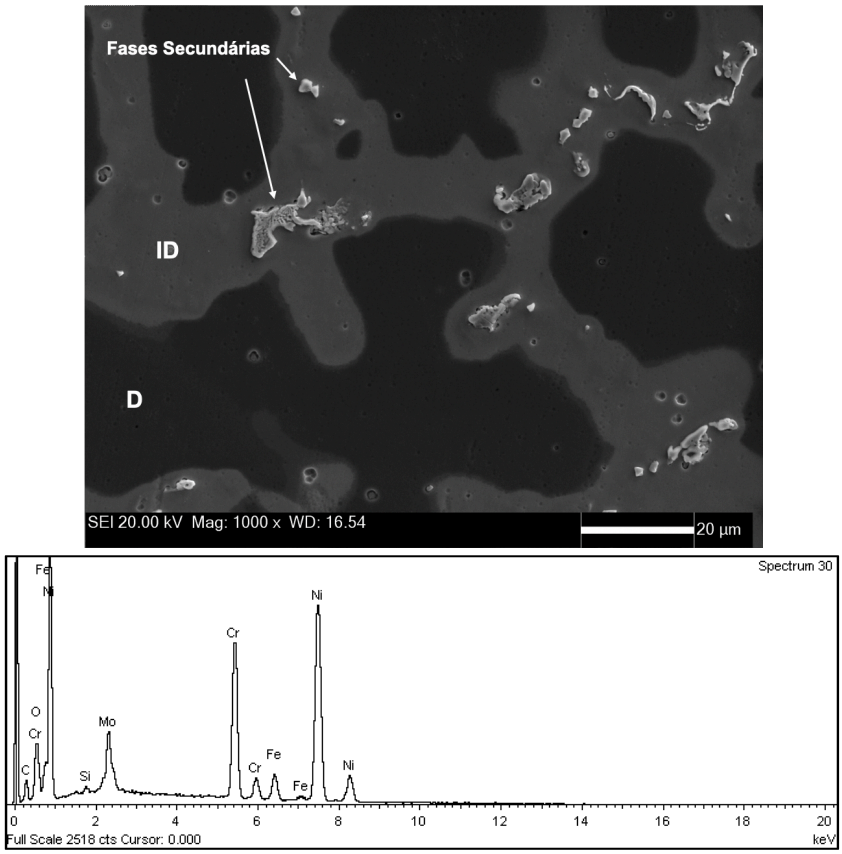


Figura IV.12 - Microestrutura da região a 3 mm da linha de fusão após ataque com ácido oxálico 10%, aumento 1000X. (a) Região dendrítica (D); (b) Região interdendrítica (ID).

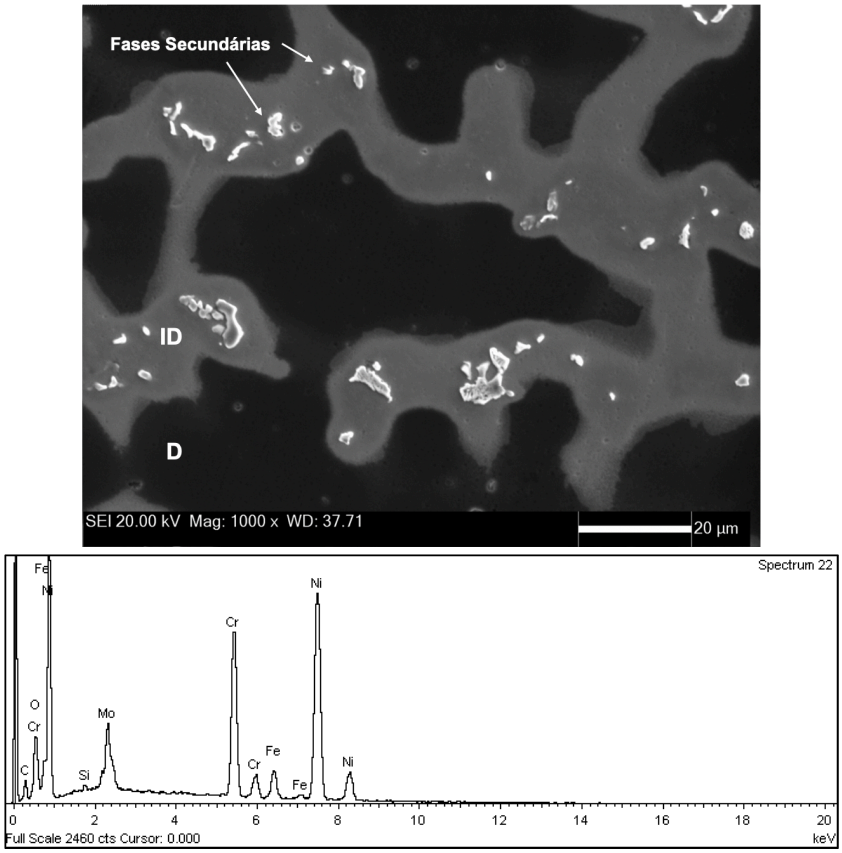


Figura IV.13 - Microestrutura da região a 2 mm da linha de fusão após ataque com ácido oxálico 10%, aumento 1000X. (a) Região dendrítica (D); (b) Região interdendrítica (ID).

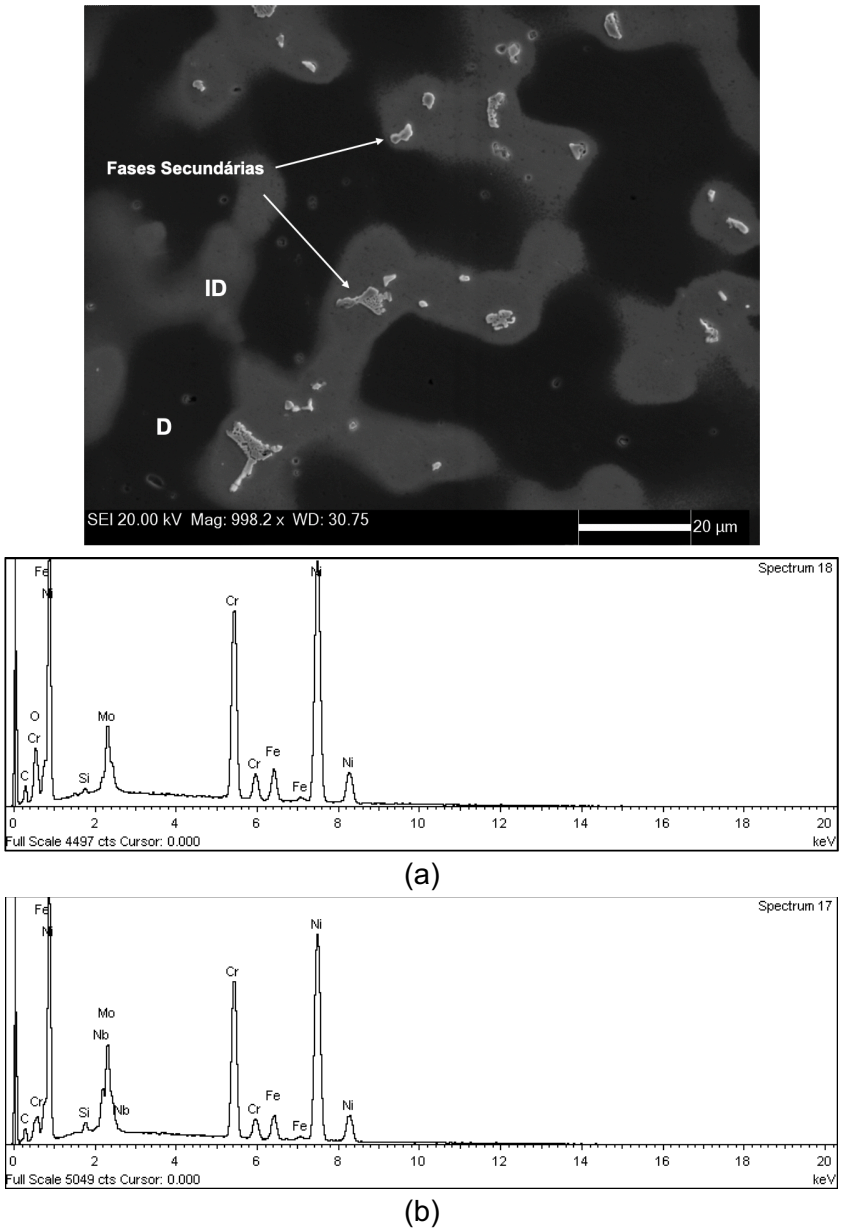
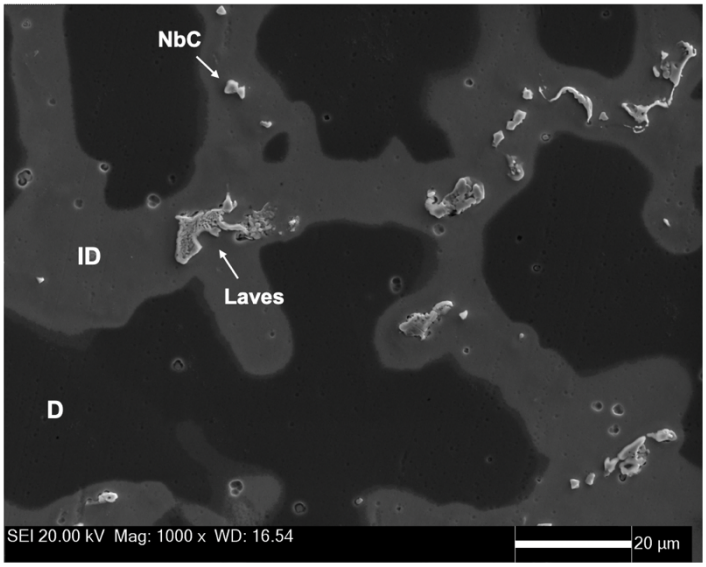


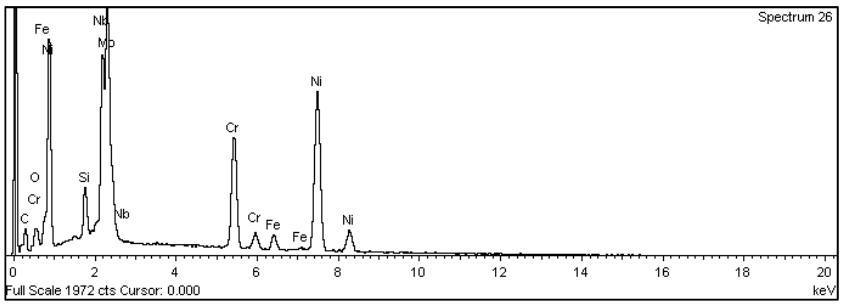
Figura IV.14 - Microestrutura da região a 1 mm da linha de fusão após ataque com ácido oxálico 10%, aumento 1000X. (a) Região dendrítica (D); (b) Região interdendrítica (ID).

Com relação às fases secundárias presentes na liga de níquel 625, as Figuras IV.15 a IV. 17 apresentam os espectros característicos obtidos por EDS para a fase Laves e o carbeto de Nb (NbC) observados nas amostras a 3, 2 e 1 mm de distância da linha de fusão, respectivamente. O percentual de fases secundárias obtido para cada amostra pode ser visto na Tabela IV.6.

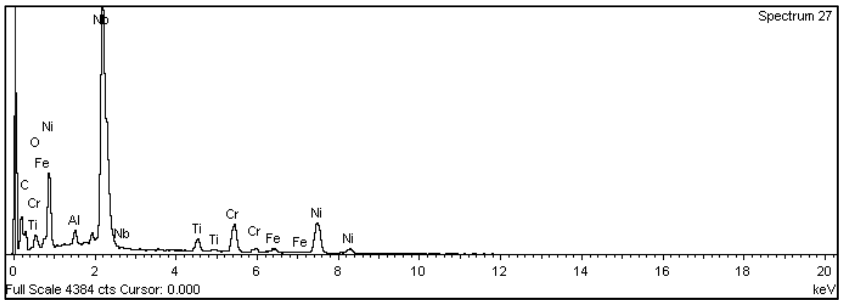
Tabela IV.6 - Percentual de fases secundárias determinado por contagem de pontos.

Amostra	Total (NbC + Laves)
3 mm	2,7 ± 0,3%
2 mm	3,2 ± 0,4%
1 mm	2,6 ± 0,4%





(a)



(b)

Figura IV.15 – Análise pontual de EDS nas fases secundárias a 3 mm da linha de fusão. (a) Fase Laves; (b) NbC (Ataque químico: ácido oxálico 10%. Aumento: 1000x).

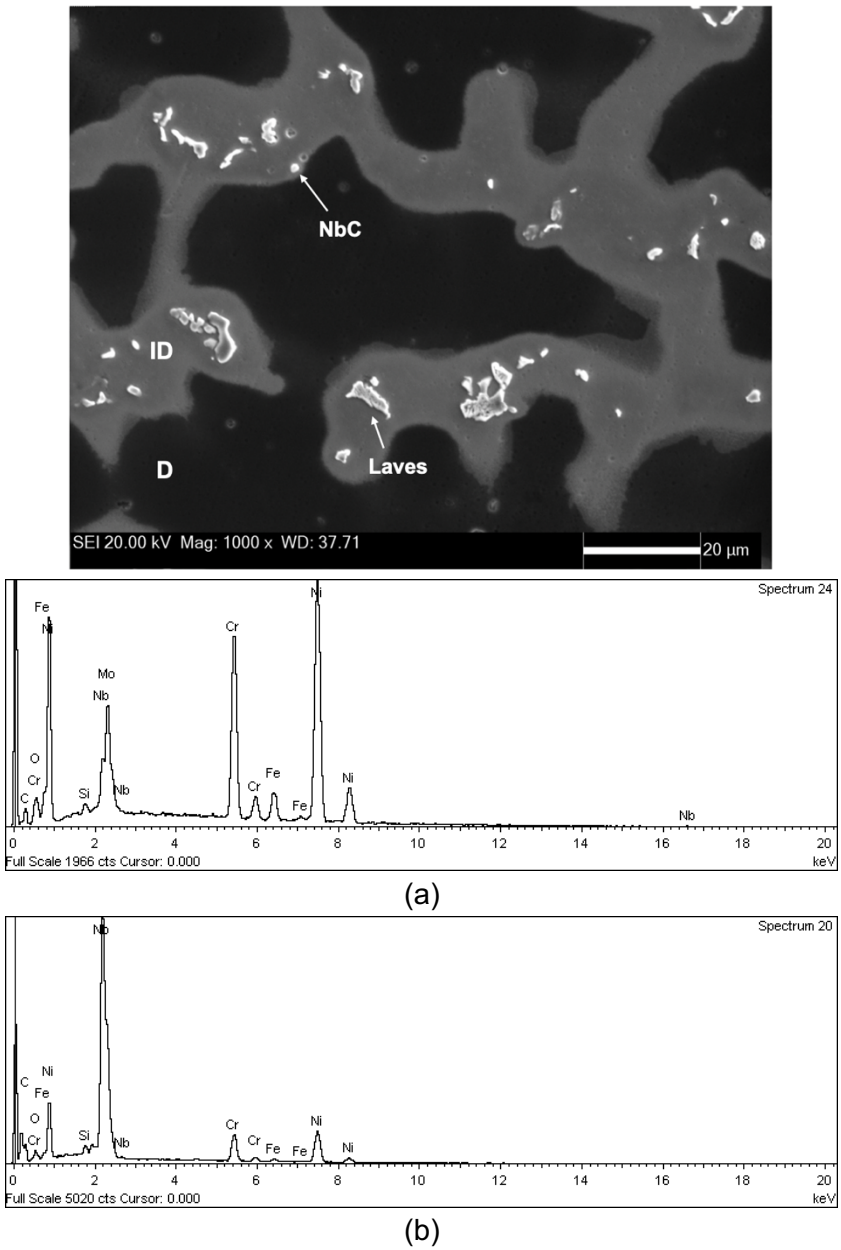


Figura IV.16 - Análise pontual de EDS nas fases secundárias a 2 mm da linha de fusão. (a) Fase Laves; (b) NbC (Ataque químico: ácido oxálico 10%. Aumento: 1000x).

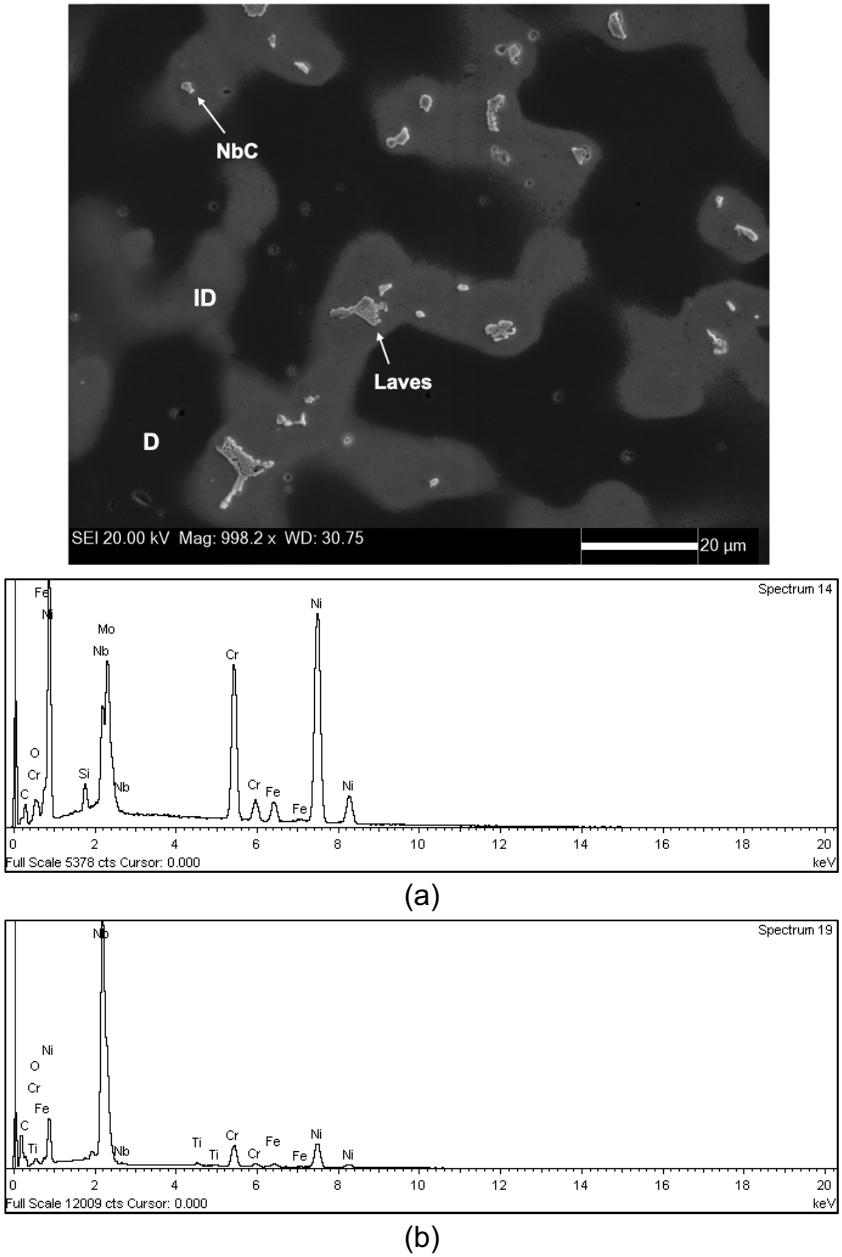


Figura IV.17 - Análise pontual de EDS nas fases secundárias a 1 mm da linha de fusão. (a) Fase Laves; (b) NbC (Ataque químico: ácido oxálico 10%. Aumento: 1000x).

IV.6. Ensaios de Corrosão

IV.6.1. Ensaio Potenciodinâmico Cíclico

As Figuras IV.18 a IV.20 apresentam os resultados dos ensaios de corrosão para a amostras testadas a 3, 2 e 1 mm de distância da linha de fusão, respectivamente.

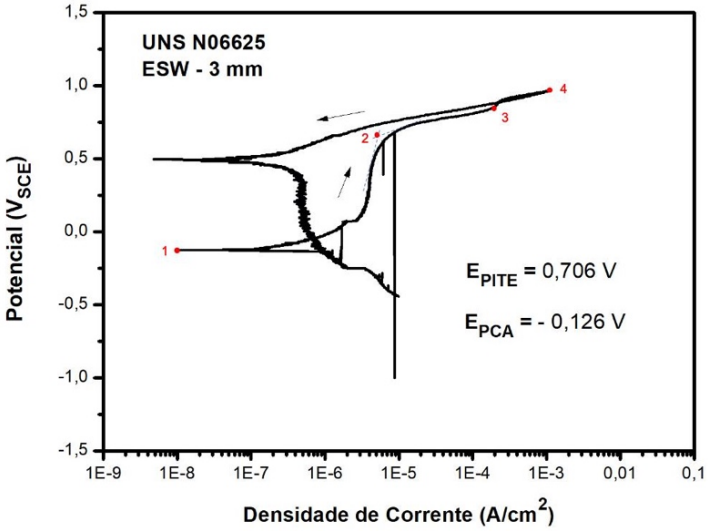


Figura IV.18 - Resultado do ensaio de corrosão a 3 mm da linha de fusão.

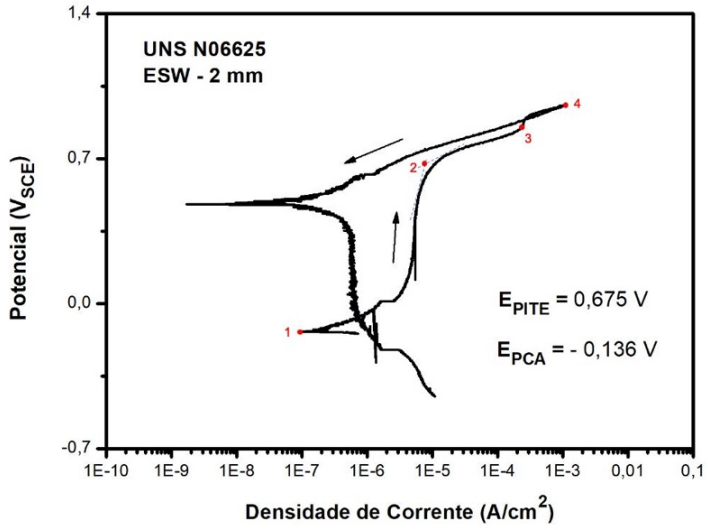


Figura IV.19 - Resultado do ensaio de corrosão a 2 mm da linha de fusão.

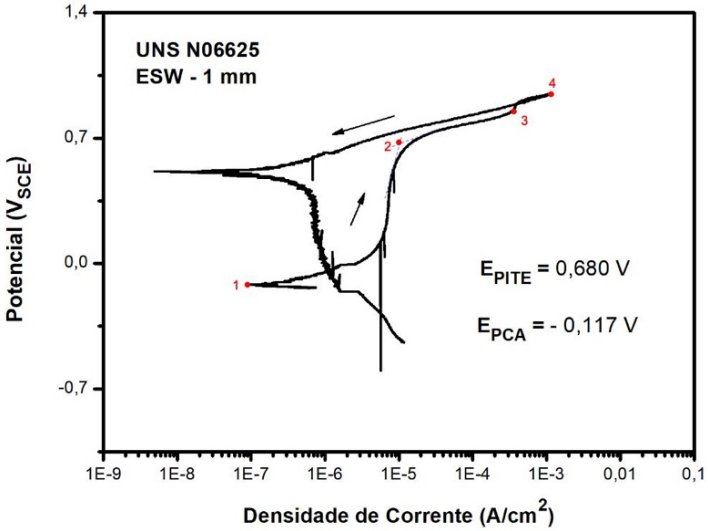


Figura IV.20 - Resultado do ensaio de corrosão a 1 mm da linha de fusão.

Para o potencial de circuito aberto, representado pelo ponto 1 nas Figuras IV.18 a IV.20, encontrou-se o valor de -126 mV, -136 mV e -117 mV. Esses valores estão de acordo ao encontrado na literatura para os mesmos parâmetros de ensaio, como pode ser visto no trabalho de Azevedo (2018).

Partindo então do potencial de circuito aberto (ponto 1), a varredura foi iniciada, aumentando-se a diferença de potencial, até que fosse atingido o potencial de pites (ponto 2). O resultado do ensaio mostra que os potenciais de pites (E_{pite}), também chamados de potenciais de quebra, para as amostras estudadas foram de 706 mV, 675 mV e 680 mV, a 3, 2 e 1 mm da linha de fusão, respectivamente. Os valores de potencial de quebra estão de acordo com os apresentados em literatura (Kravetz, 2018; Lorenzoni *et al.*, 2018). Isso mostra que após esse ponto pode ter havido uma perda nessa passividade, ou seja, a quebra localizada ou dissolução parcial da camada passiva pode ter acontecido, pois houve um aumento brusco na corrente para o potencial aplicado.

A varredura da amostra continuou até o valor máximo de corrente estabelecido (5 mA), e então, a inversão da polarização foi feita (ponto 4), da direção anódica para a catódica. Pode-se notar que as densidades de corrente foram menores em relação ao mesmo potencial aplicado durante a varredura anódica.

Apesar do indicativo do atingimento do potencial de pites no ponto 2 das três curvas estudadas, foi notada a ausência de pites na liga de níquel 625 durante as análises microscópicas posteriores. Nas Figuras IV.21 a IV.23 é possível ver as micrografias obtidas por MEV após o ensaio de corrosão para as amostras a 3, 2 e 1 mm da linha de fusão, respectivamente.

Em se tratando de composições químicas e microestruturas bastante similares, era esperado que os resultados dos ensaios de corrosão fossem equivalentes para todas as amostras estudadas, o que foi comprovado pelos valores de potencial de circuito aberto e potencial de pites bastante similares e pelas análises micrográficas que indicaram a ausência de pites em todas as amostras estudadas.

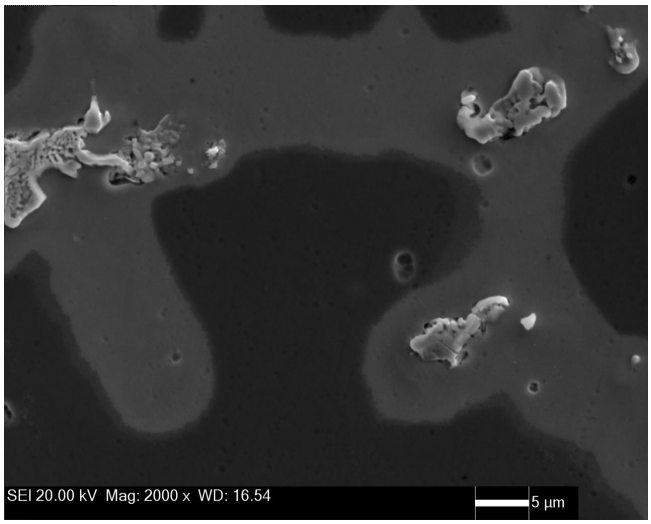


Figura IV.21 – Micrografia indicando a ausência de pites para a amostra a 3 mm da linha de fusão (MEV).

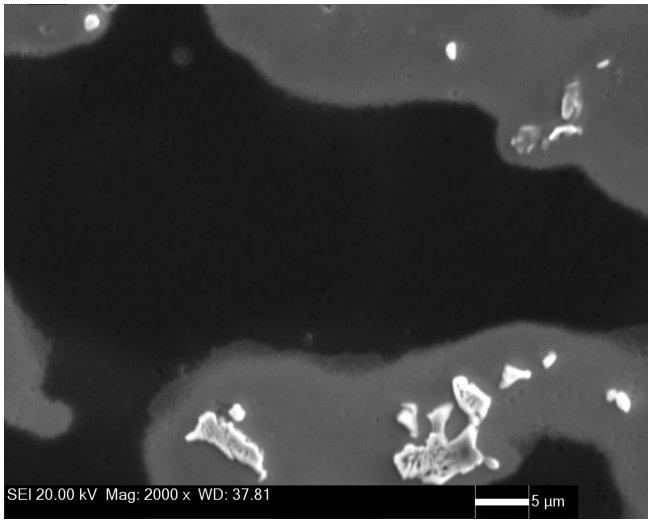


Figura IV.22 - Micrografia indicando a ausência de pites para a amostra a 2 mm da linha de fusão (MEV).

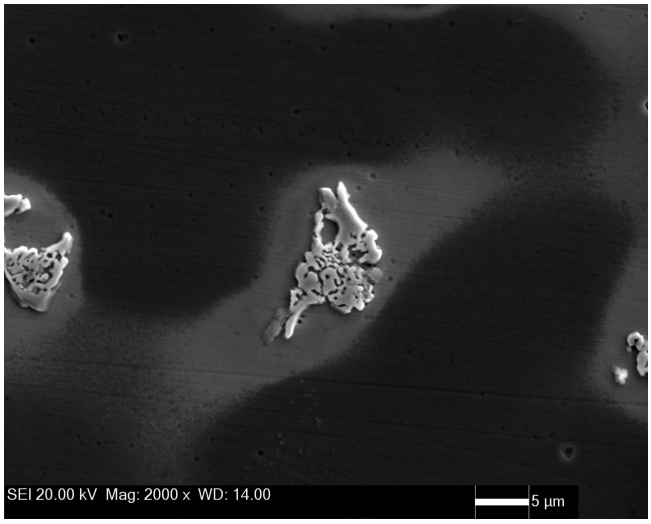


Figura IV.23 - Micrografia indicando a ausência de pites para a amostra a 1 mm da linha de fusão (MEV).

IV.6.2. Ensaio de Imersão

Ensaios de imersão de acordo com a norma ASTM G48 (2015) foram executados, para fins comparativos de avaliação. De acordo com a norma NORSOK M-601 (2008), o critério de aceitação para o teste de corrosão baseado na norma ASTM G48 (2015) é a ausência de pites vista com um aumento de 20X e perda de massa inferior a 4,0 g/m^2. Os resultados desse ensaio indicaram que não houve perda de massa nem a formação de pites em nenhuma das amostras avaliadas, estando as amostras aprovadas de acordo com esse critério de aceitação.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO

V.1. Evolução Microestrutural do Revestimento

A análise macrográfica (Figura IV.1) mostrou que a soldagem por eletroescória é capaz de produzir revestimentos íntegros, sem defeitos, porosidades ou descontinuidades macroscópicas. A espessura total do revestimento e a largura do cordão também puderam ser avaliadas nessa análise, sendo estes, dois parâmetros importantes relacionados à produtividade do processo. Os valores obtidos confirmam o interesse em se avaliar a possibilidade de aplicação do revestimento em apenas uma camada, já que a mínima espessura solicitada em norma para o revestimento acabado é de 3 mm (API 6A, 2004; NORSOK M-001, 2004), enquanto a soldagem por eletroescória com fita de 0,5 x 60 mm alcançou a espessura de 7 mm em apenas uma camada. Outros trabalhos (Farkade *et al*., 2015; Kim *et al.*, 2015) avaliaram a deposição de revestimentos por eletroescória com fitas de 0,5 x 30 mm. A espessura total do revestimento nos casos avaliados foi de 5 mm, também dentro do valor estipulado em norma. No entanto, a superfície protegida com a deposição de apenas um cordão é 1/3 menor que a protegida por apenas um passe da fita de 0,5 x 60 mm, o que resulta em uma menor produtividade relativa da fita de 0,5 x 30 mm. Mesmo com uma produtividade inferior que os revestimentos fabricados com fita de 0,5 x 60 mm, o trabalho de Farkade *et al.* (2015), mostrou que o ganho em produção nos revestimentos obtidos por eletroescória foi de mais de 480h quando comparado ao processo MIG no revestimento de uma mesma peça. Para a soldagem por arame tubular, por exemplo, a deposição de apenas um cordão é capaz de revestir de 17 a 30 mm de largura da superfície (Kumar *et al.*, 2011), enquanto para a soldagem por MIG esse valor fica geralmente entre 10 e 16 mm (Suntiniwat *et al.*, 2019), a depender dos parâmetros de soldagem escolhidos. Além disso, defeitos de soldagem, tais como porosidades, foram 15% menores na peça revestida pelo processo eletroescória, quando comparada à peça revestida por MIG (Farkade *et al.*, 2015). Isso confirma que o processo não é apenas mais eficiente, como também produz revestimentos de melhor qualidade.

A análise macrográfica permitiu ainda que fosse verificada a extensão da zona termicamente afetada (ZTA) no metal de base, que é influenciada, dentre alguns parâmetros, pela difusividade térmica do material. Em se tratando de um mesmo conjunto metal de base e revestimento, a extensão da ZTA será primariamente influenciada pela quantidade de calor aplicada e duração da exposição, parâmetros que são sumariamente dependentes do processo de soldagem escolhido. Como o processo de soldagem por eletroescória possui um elevado aporte térmico se comparado a processos de soldagem a arco, o revestimento e o metal de base

recebem uma maior quantidade de calor e resfriam mais lentamente. Isso faz com que a extensão da zona termicamente afetada nesse processo seja substancialmente maior do que em processos de soldagem a arco, tendo atingido nesse trabalho o valor de 8,3 mm. Para o processo eletrodo revestido, por exemplo, Alvarães (2014) obteve uma ZTA com 1,5 mm de extensão e, para a soldagem por arame tubular os valores foram de 1,6 mm e 1,8 mm a depender do gás de proteção utilizado (Alvarães, 2014). Apesar de apresentar uma extensa zona termicamente afetada, as análises macrográficas não indicaram a presença de nenhum defeito tipicamente encontrado nessa região. Isso significa que sua maior extensão, quando comparada a outros processos, não representa em princípio um risco maior ao metal de base.

Partindo da análise da ZTA em direção ao revestimento, tem-se uma das regiões de maior interesse em se tratando de soldagens dissimilares: a linha de fusão. Essa região representa a interface entre os materiais, e sua importância está principalmente no gradiente químico e nas transformações microestruturais sofridas (Kejelin, 2006). No revestimento do aço ASTM A516 Gr.70, uma estrutura ferrítica (CCC), com a liga de níquel 625, uma estrutura austenítica (CFC), além da brusca alteração de composição química há também uma significativa diferença de estrutura cristalina, o que torna a interface dessa junta dissimilar bastante diferente da normalmente encontrada em soldas homogêneas. Um estudo apresentado por Kejelin (2006) mostrou que os grãos de solidificação do metal de solda não possuem qualquer continuidade ou relação com os contornos de grãos do metal de base. Como o metal de solda é formado por austenita estável, a ferrita presente no metal de base não consegue avançar através da linha de fusão. Essa falta de continuidade dá origem ao crescimento de grãos não-epitaxais, gerando contornos de grão tipo II. No entanto, Silva *et al.* (2012c) mostraram que na soldagem entre o aço ASTM A516 Gr.60 e a liga de níquel 625 não foi notada a presença de contornos de grão tipo II. A ausência de contornos de grão tipo II também é evidenciada no presente trabalho. A justificativa pode estar relacionada ao diagrama binário Fe-C, onde nota-se que a 1368°C, temperatura de início da solidificação da liga de níquel, tem-se para o metal de base uma estrutura composta por austenita (Figura V.1). Não há evidências de que o metal de base tenha atingido temperaturas que permitiram a mudança entre sólido e líquido abaixo da linha de fusão. No entanto, durante a solidificação, o sólido em contato com o líquido da linha de fusão era austenítico com estrutura CFC, baseado no diagrama Fe-C. A composição química local foi então suficiente para produzir uma transformação do líquido para uma estrutura austenítica CFC. Dessa forma, o processo de nucleação heterogênea é favorecido e o crescimento de um sólido por um mecanismo epitaxial é possível, o que justifica a ausência de contornos de grão tipo II (Silva *et al.*, 2012c).

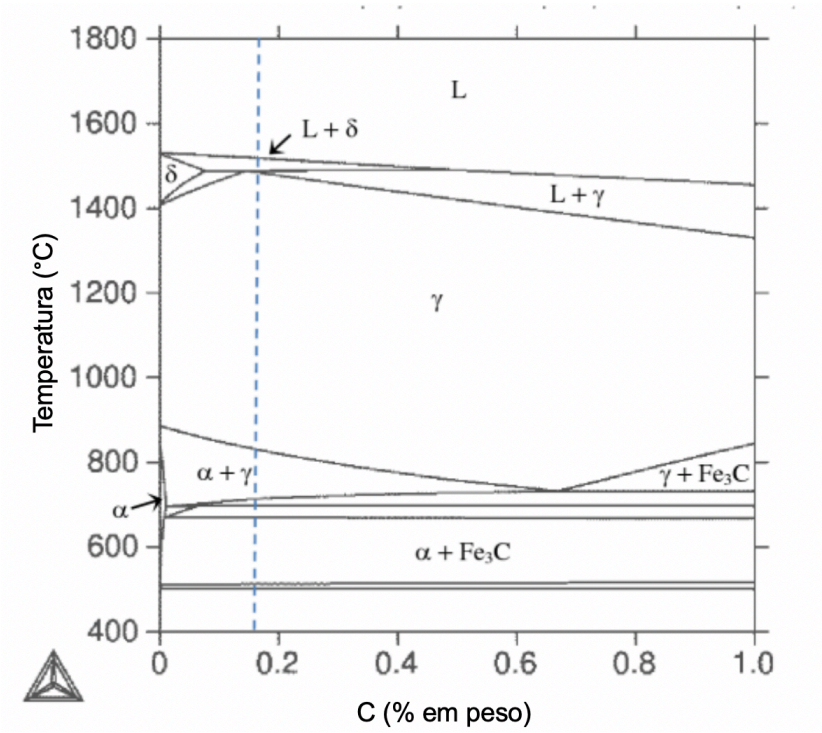


Figura V.1 - Diagrama binário Fe-C (Silva et al., 2012c).

A heterogeneidade das estruturas cristalinas e o gradiente de composição entre os materiais dá origem a duas outras regiões de grande relevância, as zonas parcialmente diluídas (ZPDs) e a zona de transição ou zona fundida. Na análise da interface das amostras estudadas não foi identificada a formação de ZPDs, o que é um ponto muito interessante de ser notado. As ZPDs estão quase sempre presentes na interface de materiais dissimilares após a soldagem, e podem ser um problema do ponto de vista do desempenho do revestimento, por serem regiões com alta incidência de trincas induzidas por hidrogênio, dada a propensão da presença de estruturas martensíticas de elevada dureza (Kejelin, 2006). O local preferencial de formação das ZPDs está relacionado às regiões inferiores do cordão de solda e aos locais de transição da região de baixa penetração para região de alta penetração. Nessas regiões ocorre a formação de uma camada estagnada de metal de base fundida que não é misturada no metal de solda devido à ausência de movimentos convectivos (Kejelin, 2006). Apesar da soldagem por eletroescória apresentar uma penetração uniforme ao longo de todo o revestimento, conforme visto na macrografia, mostrada na Figura IV.1, os parâmetros de soldagem adotados também podem influenciar na formação das ZPDs. O trabalho de Kim *et al.* (2015) mostrou que para um mesmo conjunto revestimento mais substrato, a mudança no aporte térmico levou ao surgimento de uma zona parcialmente diluída. No entanto, para o aumento no aporte térmico, Kim *et al.* (2015) modificaram apenas a corrente de soldagem, mantendo os outros parâmetros constantes. A utilização de altos níveis de corrente tendem a aumentar a agitação na poça de fusão, o que pode influenciar os movimentos convectivos do fluido na parte de baixo da poça, tornando mais susceptível a formação de ZPDs. Silva *et al.* (2012b) indicaram em seu estudo que um alto aporte

térmico obtido da combinação de um nível intermediário de corrente e uma velocidade de soldagem baixa auxiliou fortemente a não formação de ZPDs. Apesar do presente trabalho não ter avaliado o efeito da combinação de diferentes parâmetros de soldagem, a ausência de ZPD na amostra estudada indica que os parâmetros de soldagem adotados foram favoráveis ao revestimento, com um valor de corrente em acordo com o indicado em literatura (Dave *et al.,* 2016; Kahar *et al.,* 2016) e com uma velocidade de soldagem intermediária.

A zona de transição ou zona fundida corresponde ao trecho entre o metal de base e o revestimento onde a composição química é intermediária. Essa área não mostra nenhuma evidência de contornos de grão ou subgrãos ou evidência de interface celular ou dendrítica. De acordo com a teoria do super-resfriamento, o tipo de solidificação nessa região é planar CFC (Silva *et al.*, 2012c). Ainda dentro da zona de transição, tem-se início outro tipo de solidificação, com aparência celular. Esse comportamento é atribuído ao processo de segregação do soluto entre a interface sólido-líquido que faz com que a temperatura caia abaixo da temperatura *liquidus*, fazendo com que sólido e líquido coexistam, resultando na quebra da interface planar em celular (Silva *et al.*, 2012c).

Conforme indicado na Figura IV.7, a zona de transição da amostra estudada é em torno de 15 μm. Isso significa que 15 μm a partir da linha de fusão, a composição do revestimento é estabilizada. No trabalho de Kim *et al.* (2015), diferentes tamanhos de zona de transição foram evidenciados e correlacionados com a energia de soldagem utilizada. Conforme a energia de soldagem aumentou, houve também um aumento na extensão da zona de transição, chegando a valores próximos de 100 μm para um aporte de 4,94 kJ/mm e 250 μm para uma energia de 5,37 kJ/mm. Esses resultados, no entanto, foram obtidos para uma fita de 30 mm de largura. Para a soldagem com uma fita de maior largura, como é o caso desse trabalho que utilizou uma fita de 60 mm, maiores correntes são necessárias para se atingir a fusão. Por esse motivo, o aporte térmico utilizado na amostra do presente trabalho não pode ser correlacionado com os aportes térmicos indicados por Kim *et al.* (2015). No entanto, a rápida estabilização da composição química do revestimento é inerente ao processo de soldagem por eletroescória, como pode ser visto em outros trabalhos de Sandes *et al.* (2016), Jorge *et al.* (2017) e Chattopadhyay *et al.* (2019). A linearidade da composição e a pequena extensão da zona de transição são um bom indicativo da necessidade de se avaliar a possibilidade da redução de espessura do revestimento. Como a composição química é estável ao longo do revestimento, espera-se que a microestrutura formada seja a mesma a qualquer distância da linha de fusão após a zona de transição, bem como o comportamento em corrosão deve também ser bastante similar.

Outro parâmetro bastante interessante que levanta a possibilidade de utilização de revestimentos de menores espessuras com bom desempenho é a diluição. A diluição global ou geométrica calculada através da macrografia foi em torno de 4%. Esse valor está muito próximo

ao calculado com base na macrografia apresentada por Chattopadhyay *et al.* (2019), que foi de 4,7% para o processo de soldagem por eletroescória com fita de 0,5 x 60 mm. Os baixos níveis de diluição indicados podem ser correlacionados com a penetração obtida para esse processo. Como na soldagem por eletroescória o arco elétrico é utilizado apenas para se dar início ao processo, sendo logo após extinto, não há a presença do jato catódico ou jato de plasma pressionando a poça de fusão contra o metal base, favorecendo a penetração, como ocorre no caso de processos ao arco. Essa ausência de arco faz com que a penetração atinja valores muito baixos, influenciando, consequentemente, a diluição de forma positiva (Niraj *et al.*, 2014; Kahar *et al.*, 2016). É possível também controlar a penetração do cordão adotando uma velocidade de soldagem ótima. Se a velocidade de soldagem é excessivamente alta, o calor é transferido diretamente para o metal de base à frente da poça de solda, aumentando a penetração e resultando em um cordão de solda altamente diluído. Já no caso de a velocidade de soldagem ser suficientemente baixa para que o calor permaneça apenas na poça de fusão, o metal fundido age como uma barreira para o metal de base, diminuído dessa forma a penetração (Silva, 2013).

A importância em se controlar a diluição global nas operações de revestimento por soldagem é devido à mistura entre os metais de solda e de base ser capaz de alterar significativamente características metalúrgicas do revestimento, tais como a microestrutura, a susceptibilidade à trincas e fragilização, desgaste e resistência à corrosão (Silva, 2013).

O diagrama de Schaeffler (Figura V.2) mostra que para a junta composta pelo aço ASTM A516 Gr.70 e a liga de níquel 625, o valor máximo permitido para a diluição global é de 70%, para que a estrutura do metal de solda permaneça completamente austenítica (Kejelin, 2006; Cui *et al.*, 2020). Os valores de níquel e cromo equivalente para o aço e para a liga de níquel foram calculados de acordo com a composição indicada pela análise química. Para a liga de níquel 625, os valores de Cr_{eq} (32%) e Ni_{eq} (62%) estão fora do diagrama, representado pelas setas ao fim da reta.

Pode-se concluir que o valor de diluição global de 4% para a soldagem por eletroescória com os parâmetros escolhidos está muito abaixo do limite superior indicado para a mudança de microestrutura no metal de solda e, dessa forma, não haverá a formação de microestruturas de alta temperabilidade, susceptíveis ao endurecimento. Esse resultado, no entanto, diz respeito à microestrutura do metal de solda como um todo e não leva em conta a zona de transição ou possíveis zonas parcialmente diluídas, onde a diluição é significativamente maior. Nessas regiões, os valores de diluição podem estar entre 80 e 99% para alguns processos de soldagem a arco (Kejelin, 2006). A combinação da composição química com a taxa de resfriamento imposta pelos parâmetros de soldagem pode levar ao surgimento de pequenas faixas martensíticas ao longo da linha de fusão, fragilizando fortemente o revestimento. No presente trabalho não foi notada a formação dessa estreita faixa martensítica ao longo da linha de fusão.

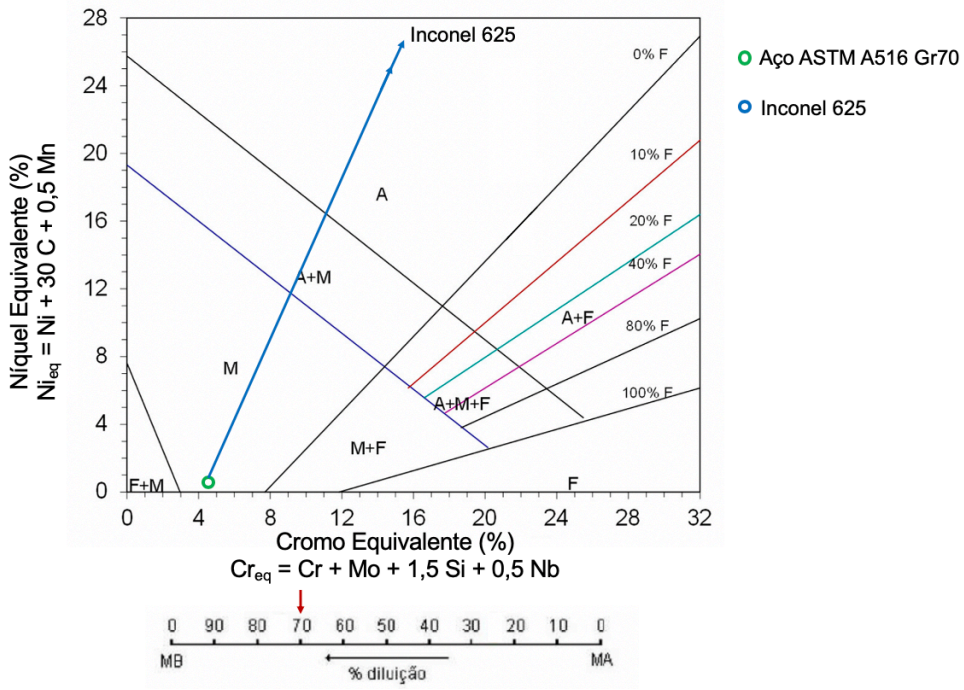


Figura V.2 - Diagrama de Schaeffler para ASTM A516 Gr.70 e liga de níquel 625 (Cui *et al.*, 2020 - adaptado).

Analisando a microestrutura final do revestimento, pode-se notar que a soldagem por eletroescória produziu grãos relativamente mais grosseiros que outros processos vistos na literatura (Antoszczyszn, 2014), devido à alta corrente de deposição. Isso ocorre porque esse alto aporte térmico resulta em um resfriamento mais lento do material, dando tempo para o crescimento de grão. O grau de refinamento das dendritas influência diretamente as propriedades mecânicas e resistência à corrosão do produto final. Segundo Vanderluis *et al.* (2017), menores espaçamentos dendríticos significam mais dendritas secundárias por comprimento linear, o que implica em uma estrutura com maior número de contornos de grão. Do ponto de vista das propriedades mecânicas, entende-se que um material de grãos mais finos possui maior dureza e resistência mecânica quando comparado ao mesmo material com grãos mais grosseiros. Os contornos de grão agem como barreiras ao movimento de discordâncias e deslizamentos, uma vez que são limites físicos entre duas regiões cristalinas com orientações cristalográficas diferentes. Isso significa que uma discordância que se move de um grão para outro precisaria alterar a direção de deslocamento, o que se torna mais difícil à medida que as desorientações aumentam (Silva *et al.*, 2007). Já no ponto de vista de corrosão, em se tratando de um material capaz de formar uma camada passiva, o refino de grão provoca uma melhora na resistência à corrosão. Essa melhora é atribuída ao maior número de caminhos de difusão (contornos de grão) para que o cromo enriqueça o filme passivo. O refino de grão diminui a energia livre do Cr levando à formação de mais óxidos, fazendo com que a camada passiva se forme mais rapidamente e de forma mais estável (Torres *et al.*, 2016). Conforme visto no trabalho de Antoszczyszn (2014) e Souza *et al.* (2020), o espaçamento interdendrítico e,

consequentemente, o tamanho de grão, aumenta com o aumento da corrente de deposição do revestimento e diminui com o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento, sendo que esse último favorece a obtenção de produtos com melhor resistência mecânica (Lima, 2017). Além da corrente de deposição, outro fator que demonstrou ter influência sobre o refinamento da microestrutura foi o substrato onde o revestimento foi aplicado, pois quanto menor a condutividade térmica do substrato, menos refinada é a microestrutura, já que o calor tem maior dificuldade em se dissipar.

A diferença entre os espaçamentos dos braços dendríticos das amostras estudadas e o consequente refinamento da microestrutura ao longo do revestimento podem ser explicados pela taxa de resfriamento do cordão. A solidificação do metal se inicia no ponto de menor temperatura da solda, onde há o encontro do metal fundido com o metal de base não fundido (mais distante da fonte de calor). A solidificação tem prosseguimento então, partindo das partes mais externas para o centro do cordão, onde a microestrutura final será mais refinada. Esse fenômeno ocorre porque, à medida que o metal de solda se resfria, o calor do centro do depósito de solda se dissipa em direção ao metal de base através dos grãos mais externos que se solidificaram primeiro. Consequentemente, esses grãos permanecem, já no estado sólido, mais tempo a altas temperaturas, o que favorece seu crescimento. O revestimento do presente estudo possuía originalmente em torno de 7 mm de espessura, conforme indicado no item III.2, tendo sido usinado para a obtenção das amostras finais. Dessa forma, pode-se notar que as amostras a 1 e 2 mm da linha de fusão se encontram mais próximas ao local de início da solidificação do cordão e, que a amostra a 3 mm da linha de fusão está próxima ao centro do cordão, com estrutura mais refinada, Figura IV.11. Como o revestimento foi produzido com apenas uma camada, não houve nova fusão dos cordões com passes subsequentes, e, por esse, motivo, a microestrutura não foi refinada ao longo do processo. Sendo assim, pode-se concluir que o espaçamento entre braços dendriticos é maior para a soldagem por eletroescória com única camada do que quando comparado a outros processos de soldagem por fusão multicamadas (Antoszczyszn, 2014; Frei *et al.*, 2018; Souza *et al.*, 2020), não apenas pela maior corrente de deposição inerente ao processo, o que representa uma menor taxa de resfriamento teórica, mas também pela ausência de fusão da camada original por passes posteriores.

Apesar dos grãos mais grosseiros, entende-se que do ponto de vista mecânico não houve nenhuma alteração significativa nas propriedades do revestimento, já que os valores medidos de dureza estão próximos aos reportados em literatura para a liga como soldada, entre 215 e 280 HV (Feng *et al.*, 2017; Mota *et al.*, 2018; Dai *et al.*, 2019; Nunes Silva *et al.*, 2020; Alvarães *et al.*, 2020). Nunes Silva *et al.* (2020), por exemplo, apresentaram resultados médios para o revestimento de 247 HV para soldagem a laser (com aporte térmico de 0,056 kJ/mm) e 218 HV para soldagem por TIG (com aporte térmico de 0,216 kJ/mm). Já Alvarães *et al.* (2015) reportou valores de dureza entre 230 e 250 HV para os processos de soldagem arame tubular e eletrodo

revestido, com aporte térmico de 0,65 kJ/mm e 0,63 kJ/mm, respectivamente. Um maior aporte térmico leva a um resfriamento mais lento, gerando um forte impacto no refino de grãos, reduzindo a microdureza do material (Nunes Silva *et al.*, 2020). O leve refinamento da microestrutura ao longo do revestimento, no entanto, não trouxe nenhum impacto para o endurecimento do revestimento, dado que os valores encontrados para todas as amostras foram muito similares.

Alguns trabalhos reportaram ter encontrado valores de dureza superiores a 280 HV (Marchese *et al.*, 2018; Dai *et al.*, 2019). Esses valores, no entanto, não foram relacionados a um possível refino de grão do material, mas sim foram constantemente associados à formação de precipitados γ" nas regiões interdendríticas após o envelhecimento do material entre 700 e 800ºC. A amostra é estudada no presente trabalho na condição como soldada, portanto não há a formação do precipitado γ" e, consequentemente, não há o endurecimento do revestimento, conforme observado em experimento prévio, no qual ficou evidenciado que a presença de γ" é observada somente após a execução de tratamento térmico pós-soldagem (Alvarães *et al.*, 2020).

Conforme apresentado por Dokme *et al.* (2018) e em concordância com o diagrama de Scheil obtido nesse presente trabalho (Figura IV.3), a solidificação da liga de níquel 625 se inicia em torno de 1368°C. Durante a solidificação, há a formação da matriz austenítica γ aos 1250°C. Em seguida, tem-se duas reações eutéticas levando à formação de dois principais constituintes: NbC, gerado à partir de adições de carbono, e Laves, através da adição de Si, Fe e Mo (DuPont *et al.*, 2003, Silva *et al.*, 2012a, Di *et al.*, 2015). A formação de fases topologicamente compactas, como é o caso da fase Laves, não ocorre na liga em condição recozida. Essas fases podem aparecer após o material passar por algum tipo de processamento, tal como a soldagem ou exposição prolongada a altas temperaturas (Pereira *et al.*, 2017b).

A formação de fases secundárias está relacionada também à diferença de solubilidade que os elementos possuem entre as fases líquida e sólida. Para entender melhor como isso ocorre, o cálculo do coeficiente de distribuição (*k*) é frequentemente utilizado, tomando como base o teor do elemento na região de interesse e o teor do elemento no centro das dendritas, calculado de acordo com a Equação II.1 (Tabela V.1). Essa grandeza adimensional dita a tendência de um determinado elemento segregar para o líquido ou compor o sólido durante a solidificação (Silva *et al.*, 2012a).

O cálculo do coeficiente de distribuição mostrou que os elementos da matriz (Ni, Cr, Fe) apresentam pouca tendência de segregação durante a solidificação, já que apresentam valores de *k* superiores a 1. Avaliando a concentração dos elementos por meio de EDS, é possível notar a pequena diferença na concentração de Ni, Cr e Fe entre as regiões dendrítica e interdendrítica. Apesar dessa diferença ser muito pequena, ela valida o cálculo do coeficiente de distribuição, que mostra a preferência desses elementos em compor o sólido (dendritas) durante a

solidificação. Já Mo e Nb possuem comportamento oposto, ou seja, possuem uma concentração significativamente maior na região interdendrítica, corroborando o cálculo do coeficiente de distribuição que indicava a grande tendência desses elementos em segregar para o líquido durante a solidificação. Esses resultados estão em acordo com o encontrado em outros trabalhos (DuPont *et al*, 2003; Silva, 2013a; Górnikowska *et al.*, 2015). O acúmulo de Mo e Nb na região interdendrítica através dessa microsegregação, causando uma supersaturação do líquido, aumenta significativamente as chances de formação de fases secundárias no revestimento (Rajani *et al.*, 2013). O comportamento segregatório do Nb possui maior intensidade que o Mo, o que pode ser confirmado pela diferença percentual desses elementos entre o centro das dendritas e a região interdendrítica e também pelo valor de *k*. Por esse motivo, o Nb é apontado como principal responsável pela formação de fases secundárias durante a solidificação da liga de níquel 625 (DuPont *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2012a; Di *et al.*, 2015).

Tabela V.1 - Coeficiente de distribuição para principais elementos presentes nas amostras estudadas.

Coeficiente de Distribuição (*k*)	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe
3 mm	1,01	1,03	0,96	0,61	1,05
2 mm	1,03	1,04	0,95	0,68	1,05
1 mm	1,01	1,03	0,96	0,61	1,05

Foi notado por DuPont *et al.* (2003) que o teor de Fe possui grande influência sobre o comportamento segregatório do Mo e Nb. Quanto maior o teor de Fe no revestimento (maior diluição), maior será a segregação desses elementos para o líquido durante a solidificação. Isso pode ser explicado pela máxima solubilidade que esses elementos possuem na matriz austenítica com base de Fe. A solubilidade de Nb em Ni gira em torno de 18% em peso (a 1286ºC), enquanto que a solubilidade desse mesmo elemento no Fe é de apenas 1,5% em peso (a 1210ºC). Para o Mo, a solubilidade em Ni é de aproximadamente 35% em peso (a 1200ºC), enquanto no Fe a máxima solubilidade é de 2% em peso (a 1150ºC) (Górnikowska *et al.*, 2015). Dessa forma, com a formação de dendritas ricas em Fe, a solubilidade reduzida de Mo e Nb fará com que esses elementos segreguem para o líquido durante a solidificação. Além disso, o gradiente de concentração de Mo e Nb entre o centro das dendritas e as regiões interdendríticas aumenta a susceptibilidade à corrosão do material (Solecka *et al.*, 2015). Para minimizar o gradiente de concentração desses elementos no revestimento e também a formação de fases secundárias, é importante controlar e reduzir ao máximo os níveis de diluição durante a soldagem. Além do Fe, Silva (2013) menciona que outros dois elementos possuem influência na

formação das principais fases secundárias presentes nessa liga: o carbono age na formação dos carbetos e o silício tem forte impacto na formação da fase Laves.

DuPont (1996) e Silva *et al.* (2013a) também notaram em seus estudos que o aumento da concentração de Fe nos revestimentos favorece a formação de fase Laves rica em Nb até o ponto em que ela passa a suprimir a formação de carbetos de nióbio (NbC). Como as amostras estudadas possuem baixos valores de Fe em sua composição, entende-se que essa concentração não será suficiente para suprimir a formação de NbC. Dessa forma, ambas as fases podem ser encontradas após a solidificação do revestimento. A fase de arranjo topologicamente compacta Laves é vista como sendo prejudicial ao revestimento. Do ponto de vista de corrosão, considera-se que a fase Laves possa ser um local preferencial de iniciação e crescimento de pites, pois os teores de Ni e Cr no entorno dessa fase são reduzidos quando comparados ao centro das dendritas (Guo *et al.*, 2017). Já do ponto de vista de resistência mecânica, a formação da fase Laves pode levar a um impacto na ductilidade e na tenacidade, segundo visto no trabalho de Tumer *et al.* (2019) e de Górnikowska *et al.* (2015).

Interessante notar aqui que o comportamento dos elementos químicos durante a solidificação do cordão e segregação para o líquido se dá de forma equivalente para qualquer das amostras estudadas. Essa similaridade de resultados ao longo da espessura do revestimento pode ser justificada pelo cálculo da diluição local. Na Figura IV.2 foram apresentados os valores de diluição local para os principais elementos presentes na liga a diferentes distâncias da linha de fusão. É possível verificar que os valores são baixos, entre 0 e 3,5% e permanecem praticamente constantes ao longo do revestimento para os elementos avaliados. Interessante também é notar os baixos valores de diluição local para o Fe. Esse cálculo corrobora os resultados obtidos pelo cálculo da diluição global, indicando que a presença de Fe é minimizada no revestimento, tendo pouca ou nenhuma influência sobre o comportamento segregatório dos elementos.

Análises pontuais por EDS foram feitas nas amostras para verificação do gradiente composicional entre o centro das dendritas e a região interdendrítica. O espectro característico das regiões dendrítica (D) e interdendrítica (ID) foram apresentados nas Figuras IV.12 a IV.14, mostrando que ambas regiões apresentam altas concentrações de Ni e Cr. Esse resultado está em acordo com o apresentado em literatura (Silva *et al.*, 2013b; Souza *et al.*, 2020). Além disso, percebe-se também que os teores dos principais elementos, obtidos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), mostrados na Tabela IV.5, são muito semelhantes para todas as amostras estudadas, evidenciando a uniformidade no comportamento do revestimento para as diferentes distâncias da linha de fusão avaliadas.

A composição química dos precipitados também foi avaliada semi-quantitativamente, através de análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), a fim de se obter indicações a respeito de sua natureza. Apesar das análises por EDS não serem capazes de indicar a

concentração exata de cada elemento presente, os espectros apresentados apresentam um bom indicativo sobre a relação entre eles, o que pode auxiliar a identificação das fases secundárias ou inclusões presentes no revestimento avaliado, quando comparado os resultados com o apresentado na literatura.

As Figuras IV.15 a IV.17 apresentaram as análises por EDS feitas nos diferentes precipitados presentes nas amostras. Os espectros obtidos para a fase de morfologia alongada foram amplamente correlacionados com a fase Laves (Cortial *et al.*, 1994; Ram *et al.*, 2005; Vishwakarma *et al.*, 2008; Madalena *et al.,* 2015; Silva *et al.*, 2018), bem como também foi amplamente investigada na literatura a composição percentual em peso típica para essa fase (Cieslak, 1987; Cortial *et al.*, 1994; DuPont *et al.*, 1998; Górnikowska *et al.*, 2015). A correlação dos resultados obtidos no presente trabalho com os valores reportados em literatura confirmam que a fase de morfologia alongada pode ser relacionada com a fase Laves, rica em Mo em Nb e também em Ni e Cr. Essa fase apresenta uma estrutura cristalina hexagonal, caracterizada pela composição estequiométrica A_2B, onde A pode ser Ni, Fe ou Cr e B pode ser Nb, Mo, Ti ou Si.

Para a fase de forma similar a um paralelogramo, tanto a morfologia quanto a composição percentual em peso foram relacionadas com o carbeto de nióbio (NbC) (Cieslak, 1987; DuPont *et al.*, 1998; Vishwakarma *et al.*, 2008; Górnikowska *et al.*, 2015; Madalena *et al.*, 2015). A identificação de ambas as fases vai ao encontro do apresentado no diagrama de Scheil para a composição final do revestimento, composto por uma matriz austenítica, carbetos de nióbio e a fase topologicamente fechada Laves.

Além dessas duas principais fases, Silva *et al.* (2013a) e Solecka *et al.* (2018) apresentaram em seus trabalhos a identificação de mais uma partícula complexa derivada da solidificação da liga de níquel 625, o nitreto de titânio (TiN). No entanto, no presente trabalho não foram encontradas evidências da presença dessa fase secundária na microestrutura. Outras fases que podem estar presentes na liga de níquel 625 são a γ" e a δ. No entanto, a fase γ" geralmente se forma apenas após um tratamento térmico com temperatura em torno de 750ºC por 24 horas e a fase δ se apresenta como uma evolução da γ", surgindo na microestrutura após tratamento térmico a 850ºC e sendo dissolvida na matriz após um tratamento térmico a 950ºC (Ban *et al.*, 2016). Sendo assim, não há a presença de tais fases nas amostras como soldadas.

Apesar de fases secundárias terem sido evidenciadas nas análises micrográficas, o percentual encontrado foi reduzido, em torno de 2,5 a 3,0%, como indicado no item IV.5, contra um total de 7 vol% de fases secundárias vistas na soldagem por TIG (DuPont *et al.*, 2003). Isso pode ser justificado pelo baixo nível de segregação visto no processo de soldagem por eletroescória, devido aos baixos valores de diluição. O controle do percentual de fases secundárias é importante não só do ponto de vista mecânico e de resistência à corrosão, mas também do ponto de vista de soldabilidade da liga. É sabido que a susceptibilidade à trincas de solidificação aumenta com o aumento da quantidade de líquido rico em soluto que existe na fase

final de solidificação. Dessa forma, a susceptibilidade a trincas de solidificação cresce de acordo com o aumento da quantidade de fases secundárias, até aproximadamente 10% do volume, ao ponto que a susceptibilidade a trincas começa a diminuir com o aumento do percentual de fases secundárias. Devido ao baixo percentual de fases secundárias formadas, a soldagem por eletroescória apresentou boa soldabilidade, sem formação de trincas de solidificação, como visto no item IV.1, além de não comprometer sua resistência mecânica e à corrosão.

Resumidamente, o processo eletroescória com fita de 0,5 x 60 mm apresentou um revestimento íntegro, sem defeitos. A composição química se estabilizou ao longo de uma pequena zona de transição, alcançando rapidamente a composição final do revestimento (Figura IV.7). A microestrutura formada foi similar ao longo de todo o revestimento, inclusive com percentual equivalente de fases secundárias. A justificativa para essa homogeneidade está na baixa diluição inerente a esse processo. A única diferença vista ao longo do revestimento esteve relacionada a uma pequena alteração no espaçamento interdendrítico (Figura IV.11). Essa pequena diferença, no entanto, não causou alterações significativas no desempenho mecânico do revestimento, dado que os valores de microdureza foram muito similares em todas as regiões medidas. Se tomado apenas os resultados relativos à evolução microestrutural do revestimento, é possível concluir que o desempenho e as características são bastante similares a 1 e a 3 mm da linha de fusão. Dessa forma, considerando esses resultados, é sugerido que revestimentos com 1 mm de espessura poderiam ser aplicados como proteção de equipamentos, sem nenhum prejuízo ao desempenho do conjunto substrato mais revestimento.

V.2. Comportamento em Corrosão

Para a avaliação da resistência à corrosão das amostras estudadas foi adotada primeiramente a norma ASTM G61 (2013), conforme detalhado no item III.5 do presente trabalho. Nesse ensaio, a amostra do revestimento da liga de níquel 625 foi testada em solução aquosa com a mistura de 3,5% de NaCl. Essa solução, altamente condutora, é utilizada para que seja possível desprezar os potenciais efeitos de queda ôhmica, que afetariam as condições de transferência de carga entre as reações eletroquímicas. A presença da queda ôhmica significaria que o eletrólito possui grande resistência à passagem de corrente, diminuindo a densidade de corrente de corrosão, dificultando a definição do potencial de corrosão (Wolynec, 2003).

A análise das Figuras IV.18 a IV.20 mostra dois importantes parâmetros eletroquímicos no estudo do comportamento à corrosão de um material, o potencial de circuito aberto (PCA) e o potencial de pites. Esses valores podem ser utilizados para comparar e classificar diferentes materiais.

O potencial de circuito aberto (PCA) é um potencial assumido pelo metal em relação ao eletrodo de referência, o eletrodo de calomelano saturado (ECS) nesse trabalho. De forma resumida, ele pode ser entendido como uma medida do comportamento da corrosão “natural” do

material, sem efeitos de corrosão induzida. Valores mais positivos podem sugerir uma maior resistência à corrosão do metal, que deverá ser confirmada por outras técnicas (Wolynec, 2003).

Comparando os valores encontrados para o potencial de circuito aberto da liga de níquel 625, entre -117 e -136 mV, com os potenciais de alguns aços inoxidáveis amplamente utilizados pela indústria, tais como AISI 316, que apresenta PCA de -235 mV (Souza, 2019), ou Duplex 2205 com PCA de -162 mV (Pereira *et al.*, 2017b), por exemplo, percebe-se que a liga de níquel 625 possui potenciais ligeiramente mais elevados, o que pode indicar uma melhor resistência natural à corrosão.

Analisando resultados obtidos para a liga de níquel 625 soldada por outros processos, tem-se que a soldagem a laser apresentou um PCA de -222 mV para uma diluição de 4,5% (Abioye *et al.*, 2015). Para a soldagem por MIG, os valores de PCA foram entre -290 a -120 mV (Aguiar, 2010). A soldagem por plasma transferido por arco alimentado com pó (PTA-P) estudada por Lorenzoni *et al.* (2018) mostrou que os valores de PCA para a liga de níquel variaram entre aproximadamente -600 e -500 mV, dependendo da diluição do processo (entre 3 e 15%). Já Tuominen *et al.* (2003) mostrou que o PCA para a liga de níquel 625 forjada gira em torno de -242 mV. Esse comparativo mostra que a soldagem por eletroescória é capaz de produzir revestimentos com desempenho em corrosão muito próximo ao da liga forjada. Interessante notar para a amostra obtida pelo processo eletroescória, que assim como o reportado para a liga forjada e para a soldagem a laser (Tuominen *et al.*, 2003), o PCA começou a mudar para uma direção mais positiva no momento em que a amostra foi exposta à solução de 3,5% de NaCl, indicando um comportamento de corrosão passiva (Tuominen *et al.*, 2003).

A formação da camada passiva em baixas densidades de corrente impede a perda severa de material em densidades mais altas, o que pode ser interpretado como uma característica positiva na resistência à corrosão uniforme (Abioye *et al.*, 2015). No entanto, qualquer dano a esta camada pode reduzir significativamente a resistência à corrosão e acelerar o início de ataques localizados, tais como a formação de pites (Rajani *et al.*, 2013).

O potencial de pites (E_{PITE}), também chamado de potencial de quebra, Figuras IV.18 a IV.20, apresentou valores entre 675 e 706 mV. Esse ponto, onde a densidade de corrente anódica se eleva rapidamente, pode ser correlacionado com o potencial onde o filme passivo começa a se dissolver (Xu *et al.*, 2018).

A quebra do filme passivo pode ocorrer por forças mecânicas ou elétricas, não sendo necessária a presença de íons cloreto. No entanto, para que ocorra a formação de pites, é necessário que haja a aplicação de um potencial maior que o potencial de quebra, além da presença de íons cloreto. Rajani *et al.* (2013) dizem que a principal razão reportada para a quebra dessa camada protetora está nas regiões que não são quimicamente uniformes, onde essa camada passiva não consegue se formar com estabilidade. Isso indica que o gradiente de composição entre o centro das dendritas e a região interdendrítica, visto no item IV.5, bem como

a formação de fases secundárias podem ser facilitadores para a quebra da camada passiva. No entanto, conforme mostrado nas análises micrográficas posteriores, Figuras IV.21 a IV.23, não foram identificadas presença de pites nas amostras estudadas. Dessa forma, acredita-se que o potencial indicado nas imagens como E_{PITE} seja na verdade o potencial de decomposição da água $E_{O2/H2O}$ (Kravetz, 2018).

Kravezt (2018) apresentou um estudo detalhado a respeito da curva de polarização cíclica da liga de níquel 625. A curva completa foi montada, incluindo no ensaio o monitoramento do pH e concentração de O_2 na solução. Tal monitoramento mostrou que ao longo do ensaio o eletrólito sofreu acidificação (redução do pH) e houve um aumento na concentração de O_2, indicando a eletrólise da água.

A eletrólise ou reação de decomposição da água é a separação da água em hidrogênio e oxigênio, por meio de uma passagem de corrente elétrica. Para que ela ocorra, é necessário que exista uma substância iônica dissolvida na água, nesse caso o sal inorgânico NaCl, além da presença de dois eletrodos inertes. Sem a presença de uma substância iônica, a água pura não é capaz de dissociar e conduzir eletricidade. O eletrodo de trabalho, a amostra da liga de níquel 625 funciona como um dos eletrodos inertes nesse processo. O que ocorre então é a dissociação do NaCl, a autoionização da água (transformando H_2O em H^+ e OH^-), a redução do cátion (H^+ em H_2) e oxidação do ânion (Cl^- em Cl_2), conforme a equação abaixo:

$$2NaCl_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow 2Na^+_{(aq)} + 1OH^-_{(aq)} + H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \qquad \text{[Equação V.1]}$$

Apesar do potencial de quebra da água ser em torno de 0,541 V (ECS), a velocidade de reação é muito baixa nesse ponto e aumenta conforme há o aumento da polarização anódica (Kravetz, 2018). Em alguns casos, onde a camada passiva polariza a reação de decomposição da água, devido à alta resistência à corrosão da liga – como é o caso da liga de níquel 625 –, o aumento da corrente só se torna perceptível em potenciais muito acima do potencial de equilíbrio mencionado.

Lorenzoni *et al.* (2018) verificaram que para as amostras produzidas por PTA-P, os potenciais de pite encontrados foram em torno de 600 mV, independentemente da diluição. Já Aguiar (2010) encontrou valores entre 660 e 700 mV para a soldagem por MIG. Abioye *et al*. (2015) obteve o valor de 629 mV para uma diluição de 4,5% através da soldagem a laser. Finalmente, Tuominen *et al.* (2003) encontraram valores próximos a 600 mV para a liga de níquel 625 forjada. Dessa forma, conclui-se que os valores encontrados para o presente trabalho estão em acordo com a literatura, tendo o revestimento soldado por eletroescória valores de potencial de quebra próximos ao da liga forjada. Além disso, nenhum dos trabalhos encontrados na literatura evidenciou a formação de pites após o ensaio potenciodinâmico cíclico, corroborando o resultado encontrado pelo presente estudo. Importante notar que o desempenho para todas

amostras estudadas foi bastante similar, o que era esperado dada a similaridade de microestrutura e composição química. A ausência de pites na liga de níquel 625 pode ser explicada pela formação de uma camada passiva densa e de boa qualidade (Guo *et al.*, 2017). O filme passivo formado na liga de níquel 625 possui dupla camada, a mais externa composta pelo hidróxido de cromo, que impede que os ânions da solução difundam pelo filme passivo, e a mais interna composta pelo óxido de cromo, que impede que cátions do material migrem pelo filme passivo em direção à solução. Esse mecanismo torna a liga de níquel 625 imune à formação de pites em condições de corrosão moderada, como é o caso da água salgada (Attarzadeh *et al.*, 2012; Guo *et al.,* 2017).

No entanto, em ambiente agressivos, a segregação de elementos pode ser prejudicial para a resistência à corrosão da liga. Foi sugerido que o mecanismo de corrosão localizada da liga de níquel 625 pudesse estar relacionado a uma corrosão galvânica entre os precipitados e a matriz, onde a matriz agiria como anodo de sacrifício, sendo preferencialmente atacada. Isso ocorre devido à redução do teor de Mo e Cr nessa região, tornando-a vulnerável ao ataque do íon cloreto (Aguiar, 2010; Abioye *et al.*, 2015; Guo *et al.*, 2017; Lorenzoni *et al.*, 2018). Além disso, considera-se que a fase Laves possa ser um local preferencial de iniciação e crescimento de pites, pois os teores de Ni e Cr nessa fase são reduzidos quando comparados ao centro das dendritas (Guo *et al.*, 2017). Já Kim *et al.* (2015) afirmam que um fator que pode contribuir significativamente com a degradação da resistência à corrosão da liga de níquel 625 é a formação de carbetos, pois a região intergranular dos carbetos é termodinamicamente instável e reage de forma mais rápida que outras regiões intergranulares.

Como não há a formação de pites na superfície da amostra, não foi possível obter outro importante parâmetro na classificação dos materiais quanto à resistência à corrosão, a região ou faixa de repassivação, onde há a formação ou o crescimento da camada passiva protetora íntegra, provavelmente nessa liga composta pelos óxidos/hidróxidos de Cr e Ni (Attarzadeh *et al.*, 2012).

Ainda analisando as Figuras IV.18 a IV.20, pode-se observar o ponto 3, onde há uma nova inflexão da curva. Esse ponto se assemelha ao ponto de transpassivação da liga. No entanto, não há evidências de que a camada passiva tenha se dissolvido e, por esse motivo, esse ponto pode estar associado ao início da formação do ânion molibdato, MoO_4^{2-}, no estado sólido na região externa da camada passiva (Kravetz, 2018). Esse resultado confirma que a liga de níquel 625 não apresenta susceptibilidade à corrosão por pites em ambientes pouco agressivos (Lorenzoni *et al.*, 2018).

Outro ponto muito interessante que pode ser notado nas curvas de polarização é a histerese. Após a reversão da polaridade de anódica para catódica, no retorno da curva, os valores de ida são muito próximos aos valores da volta, ou seja, pode-se dizer que praticamente não há histerese. Isso indica que, de fato, não houve a formação de pites. Esse resultado é o

mesmo apresentado por Aguiar (2010) e Lorenzoni *et al.* (2018). Em alguns estudos da liga de níquel 625, o retorno da curva de polarização se dá sobre a curva de ida. Dessa forma, diz-se que a histerese foi positiva. Entende-se assim que durante a polarização reversa houve a repassivação do material, ou seja, a formação de uma nova camada passiva de melhor qualidade (Attarzadeh *et al.*, 2012; Kravetz, 2018). É interessante notar que esse comportamento de histerese difere de grande parte dos materiais passiváveis, tais como os aços inoxidáveis, onde a densidade de corrente de retorno é maior que a de ida para um mesmo potencial, tendo-se assim uma histerese negativa (Afonso, 2006; Attarzadeh *et al.*, 2012).

O ensaio de imersão feito com base no método A da norma ASTM G48 (2015) também não foi capaz de evidenciar a presença de pites nas amostras testadas, mesmo se tratando de um meio mais agressivo que o ensaio com cloreto de sódio. Apesar do teste ter sido executado a 22°C, enquanto a norma ASTM G48 (2015) sugere a execução a 22°C ou a 50°C, não se espera que os resultados sejam diferentes para ensaios realizados a 50°C. Isso ocorre devido à temperatura crítica de formação de pites (CPT) estimada para a composição química obtida no presente trabalho ser superior a 75°C. A temperatura crítica necessária para a iniciação de um pite pode ser calculada através da equação V.2 (Kim *et al.*, 2015). Para as amostras desse trabalho, a CPT calculada ficou em torno de 77°C. Esse valor está em acordo com o encontrado experimentalmente por Aguiar (2010), Klapper *et al.* (2017) e Lorenzoni *et al.* (2018). A temperatura crítica de pites também é frequentemente utilizada para se classificar ligas com relação a sua resistência à corrosão e é fortemente influenciada pela solução de teste.

$$CPT = 2{,}5 \times \%Cr + 7{,}6 \times \%Mo + 31{,}9 \times \%N - 41{,}0 \qquad \text{[Equação V.2]}$$

A ausência de corrosão nas amostras após o ensaio pode ser explicada do ponto de vista eletrônico, da mesma forma que o ocorrido para as amostras após o ensaio potenciodinâmico cíclico pela norma ASTM G61 (2013). Conforme reportado por Guo et al. (2017), ligas a base de níquel podem formar uma dupla camada passiva quando expostas ao ar. A camada mais externa, composta de hidróxido de cromo, age como um semicondutor do tipo p e, a camada interna, composta por uma mistura óxidos de cromo, níquel e molibdênio (Cr_2O_3, NiO e MoO_3), age como um semicondutor do tipo n. Quando esse filme bipolar é imerso em uma solução, duas regiões de carga podem ser identificadas, a região entre a interface do filme passivo e a solução e a região entre a junção dos semicondutores p-n. Essa estrutura bipolar consiste num excesso de íons de metal (cátions) ou vacâncias de íons de oxigênio (ânions) na camada mais interna e um excesso de íons de oxigênio (ânions) ou vacâncias de íons de metal (cátions) na camada mais externa. Do ponto de vista eletrônico, a camada externa de hidróxido previne que ânions da solução difundam para o filme passivo. A camada interna de óxido resiste à migração de cátions através do filme passivo para a solução. Esse mecanismo protege a matriz contra o ataque

corrosivo. Como essa dupla camada passiva foi formada ao ar, as fases prejudiciais ao comportamento em corrosão, como a Laves, não conseguem se dissolver, e a corrosão por pites é inibida em condições moderadas. No entanto, em condições extremas de alta pressão, alta temperatura e presença de H_2S e CO_2, esse filme formado ao ar pode ser quebrado, transformando o filme que inicialmente funcionava como um semicondutor bipolar n-p, em um semicondutor tipo n. Esse tipo de filme passivo só consegue impedir a difusão de cátions na interface e não de ânions, provendo o metal de uma proteção inferior quando comparado ao filme bipolar. Quando esse filme então for quebrado, a fase Laves irá acelerar a taxa de corrosão localizada e irá formar pites, em combinação com o mecanismo de corrosão galvânica (Guo *et al.*, 2017).

O PREN, apresentado anteriormente no item IV.2., é frequentemente utilizado na literatura como um indicador empírico que correlaciona a resistência à corrosão de uma liga com a sua composição química. Quanto maior o valor do PREN, maior a resistência à pites em ambiente com cloretos (Lorenzoni *et al.*, 2018). Com os valores de PREN superiores a 40 para todas as amostras estudadas, uma excelente resistência à corrosão em meios com cloreto era esperada, o que foi comprovado pelos ensaios com a norma ASTM G48 (2015).

Ainda em se tratando de parâmetros para a garantia de um bom desempenho em corrosão da liga, a norma ISO 10423 (2003), também conhecida como API 6A (2004), estipula que a liga de níquel 625 (UNS N06625) deve atender a uma das classes de composição química, FE 5 ou FE 10. Ambas as classes servem para limitar o teor de ferro do revestimento, sendo a classe FE 5 equivalente ao limite superior de 5% de ferro presente no revestimento e a classe FE 10 referente a revestimentos com o teor de ferro entre 5 e 10%. Já as normas NORSOK M-001 (2004) e DNV-OS-F101 (2012) dizem que quando a liga 625 é utilizada como revestimento, o teor máximo de ferro na superfície deve ser de 10% em peso. Apesar destas especificações considerarem aceitáveis revestimentos com até 10% de ferro em sua composição, um estudo feito por Gittos *et al.* (1996) mostrou o efeito da diluição de ferro no desempenho em corrosão de revestimentos com ligas NiCrMo. O resultado de seus experimentos mostrou que apesar do desempenho em corrosão não ser determinado diretamente pela concentração de ferro no revestimento, mas sim pela composição em massa e pelo teor mínimo de elementos de liga na estrutura de solidificação, é recomendável que o teor de ferro esteja abaixo de 5% para um bom desempenho. Já o trabalho apresentado por Chubb e Billingham (1984) mostrou que não houve alteração significativa no comportamento de resistência à corrosão para teores de Fe até 20%.

Solecka *et al.* (2018) reportaram que além de aumentar a probabilidade de formação de fases secundárias no revestimento, altos teores de Fe (>10%) podem levar a uma oxidação mais rápida do material e à formação de incrustações ricas em óxidos de ferro, tais como o Fe_2O_3, Fe_3O_4 e FeO. Já para teores de Fe < 5%, não há alteração nas propriedades de corrosão do material (Solecka *et al.*, 2018). Essa divergência de informações reportadas na literatura já havia

sido observada por Aguiar (2010). Em seu estudo, Aguiar (2010) afirma que essas divergências podem estar fortemente associadas não ao comportamento da liga, mas sim à técnica de análise empregada na avaliação. Ainda segundo Aguiar (2010), uma possível justificativa é que a técnica de polarização eletroquímica não seja capaz de detectar alterações na resistência à corrosão por pites associadas à mudança de composição química devido à diluição, especialmente quanto ao teor de Fe. Sendo assim, técnicas de longo período de imersão que produzem ataques mais pronunciados podem ser mais eficazes na detecção da susceptibilidade à corrosão por pites, como, por exemplo, a técnica estabelecida pela norma ASTM G48 (2015).

No presente trabalho, todas as amostras alcançaram valores de Fe inferiores a 5% e obtiveram resultados muito similares nos ensaios de corrosão, sem a formação de pites. Os potenciais de corrosão para as amostras foram muito similares ao da liga de níquel 625 como metal base, conforme indicado por Abioye *et al.* (2015), confirmando que teores < 5% de fato não trazem mudanças ao desempenho em corrosão da liga de níquel 625.

V.3. Considerações Finais

A resistência à corrosão é muitas vezes um critério decisivo na seleção de materiais para construção de equipamentos mecânicos que operam em ambientes agressivos, com presença de altos níveis de H_2S e CO_2, por exemplo. A liga de níquel 625 se apresenta como uma excelente alternativa nesse cenário, devido à sua alta resistência à corrosão a uma grande variedade de ambientes corrosivos, bem como à oxidação. Em se tratando da deposição de revestimentos resistentes à corrosão, um dos processos que apresenta melhor produtividade é a soldagem por eletroescória. Uma das características desse processo é a ausência de um arco elétrico durante a deposição do material, o que resulta em uma menor penetração do cordão, reduzindo, consequentemente, a diluição (Kahar, 2016). Dessa forma, a diluição é mantida a níveis muito baixos, o que permite que em muitos casos se faça a deposição do revestimento por esse processo em apenas uma camada (Chattopadhyay *et al.*, 2019). Apesar dessas vantagens, Decherf *et al.* (2017) e Chattopadhyay *et al.* (2019) mencionam em seus trabalhos que existem algumas limitações para essa técnica quando se é necessário atingir níveis de Fe <5% no revestimento utilizando a liga de níquel 625. A importância em se manter os níveis de diluição e, consequentemente, o teor de Fe baixos está em se minimizar a segregação de elementos durante a solidificação e reduzir a formação de incrustações ricas em óxido de ferro (Solecka *et al.*, 2015).

As amostras avaliadas no presente trabalho apresentaram níveis de diluição muito próximos aos reportados por Chattopadhyay *et al.* (2019), em torno de 4%. No entanto, os níveis de Fe foram inferiores a 5% até mesmo na avaliação a 1 mm da linha de fusão, diferentemente do indicado por Chattopadhyay *et al.* (2019). Importante notar aqui que mesmo com baixos níveis de diluição, em consequência da baixa penetração, não houve nenhum indício de falta de fusão

ou comprometimento da integridade do revestimento em sua interface com o metal de base (Figura IV.1).

Em relação à linha de fusão, as análises realizadas permitiram verificar a ausência de zonas parcialmente diluídas ao longo da interface, além de evidenciar uma pequena faixa de transição, indicando uma rápida estabilização da composição química ao longo do revestimento, conforme reafirmado pelas análises químicas.

O PREN (*pitting resistance equivalent number*), calculado para as amostras estudadas com base na composição obtida através da análise química, obteve valores em torno de 49 para todas as amostras avaliadas. Esse resultado mostra que a liga possui excelente resistência à corrosão, similar a de um aço duplex, cujo PREN está geralmente entre 38 e 44. No geral, uma boa resistência à corrosão é esperada para materiais com PREN superior a 40.

Segundo o diagrama de Scheil (Figura IV.3) obtido para cada uma das amostras estudadas, a microestrutura final do revestimento, a qualquer posição da linha de fusão será composta pela matriz austenítica γ e pelos precipitados NbC e Laves. A formação de tais fases secundárias ocorre porque os elementos de liga são redistribuídos durante a solidificação de forma heterogênea, a partir de um líquido homogêneo. Essas heterogeneidades da composição química são devidas a solidificação em um processo fora das condições de equilíbrio, como é o caso da soldagem (Górnikowska *et al.*, 2015).

As análises feitas através do microscópio eletrônico de varredura corroboraram a predição da microestrutura obtida pelo diagrama de Scheil. As imagens mostram inicialmente uma microestrutura austenítica, predominantemente dendrítica, inerente ao processo de soldagem por fusão. Apesar do tamanho de grão encontrado no presente trabalho ser relativamente maior se comparado a outros processos (Antoszczyszn, 2014; Frei *et al.*, 2018; Souza *et al.*, 2020), as análises de microdureza do material, mostram que não houve nenhuma queda significativa entre a dureza do revestimento produzido e a dureza encontrada no material soldado por outros processos. Dessa forma, entende-se que o aumento do tamanho de grão não ocasionou nenhum prejuízo significativo para o desempenho mecânico do componente.

As análises realizadas por MEV também permitiram identificar a presença de fases secundárias na região interdendrítica. A avaliação da morfologia e do espectro de composição química dessas fases possibilitou concluir que se tratam de carbetos de nióbio (NbC) e fase Laves, indo ao encontro da predição feita pelo diagrama de Scheil e concordante com diversos outros estudos disponíveis na extensa literatura abordando esta questão (Silva *et al.*, 2013b; Souza *et al.*, 2020; DuPont *et al.*, 2003, Silva *et al.*, 2012a, Di *et al.*, 2015; Cortial *et al.*, 1994; Ram *et al.*, 2005; Vishwakarma *et al.*, 2008; Madalena *et al.,* 2015; Silva *et al.*, 2018; Cieslak, 1987; Cortial *et al.*, 1994; DuPont *et al.*, 1998; Górnikowska *et al.*, 2015).

Além do impacto na resistência mecânica e na resistência à corrosão, a segregação de elementos pode ser comumente associada a perdas em soldabilidade (Miná *et al.*, 2016). A

formação de trincas de solidificação foi correlacionada com a quantidade de fases secundárias presentes no revestimento por DuPont *et al.* (2003). A conclusão foi de que quanto maior o volume de fases secundárias no revestimento, pior era seu desempenho com relação à susceptibilidade a trincas de solidificação. A análise realizada no presente trabalho mostrou valores entre 2,6 e 3,2% de fases secundárias para as amostras estudadas. Dessa forma é possível concluir que a soldagem por eletroescória com os parâmetros adotados possui baixa susceptibilidade à formação de trincas de solidificação.

Para avaliar a resistência à corrosão do revestimento estudado, bem como a influência das fases secundárias e grãos grosseiros nesse importante parâmetro, ensaios potenciodinâmicos cíclicos foram realizados, de acordo com a ASTM G61. As amostras foram testadas em solução aquosa com a mistura de 3,5% de NaCl, com uma taxa de escaneamento de 0,6 V/h e corrente limite de 1,0 mA/cm^2.

Os potenciais de quebra (E_b), também chamados de potencial de pites (E_{pite}), encontrados foram em torno de 680 mV para todas as amostras estudadas, o que está de acordo com estudos apresentados na literatura para amostras soldadas por outros processos e para a liga forjada (Kravetz, 2018; Lorenzoni *et al.*, 2018). Durante a avaliação microscópica do revestimento não foi possível evidenciar a formação de pites. Isso indica que a liga de níquel 625 permaneceu passiva durante todo o ensaio, e que o aumento na densidade de corrente se deu na verdade pela movimentação dos elétrons entre os íons da solução, devido à reação de decomposição da água através da camada passiva. Esse resultado confirma que a liga de níquel 625 não apresenta susceptibilidade à corrosão por pites em ambientes pouco agressivos (Lorenzoni *et al.*, 2018).

Os ensaios realizados pela norma ASTM G48 (2015) também indicaram a ausência de pites no revestimento, bem como apontaram perda de massa nula. Esse resultado está condizente com o esperado pelo cálculo do PREN. Apesar do PREN ser mais comumente aplicado para metais de base, a microestrutura homogênea observada nas amostras estudadas no presente trabalho, também permitiu uma relação adequada entre o PREN e o comportamento em corrosão.

Alguns autores (Kim *et al.*, 2016; Decherf *et al.*, 2017; Chattopadhyay *et al.*, 2019) afirmam que a soldagem multi-camadas deve ser adotada de forma preferencial à soldagem de camada única no processo eletroescória, para que seja possível atingir as propriedade físicas e a diluição desejada do metal de solda. Rajani *et al.* (2013) diz que a soldagem por fusão é prejudicial à resistência à corrosão não uniforme, pois não há potencial de proteção para revestimentos depositados em única camada. Rajani *et al.* (2013) afirma ainda que apesar da adição de mais camadas no revestimento poder fazer com que o potencial de repassivação seja atingido, a faixa segura de potencial eletroquímico em que núcleos danificados possam repassivar é insatisfatoriamente limitada. Na contramão dessas constatações, o presente trabalho apresentou

resultados satisfatórios para soldagem por eletroescória com apenas uma camada. Não apenas a soldagem em única camada foi avaliada, como também foram analisados os resultados com revestimentos de espessuras inferiores às solicitadas em norma, sendo elas 2 e 1 mm.

De forma resumida, com relação às principais contribuições do presente trabalho pode-se citar:

a) A soldagem por eletroescória com fita de 0,5 x 60 mm produziu revestimentos íntegros, sem formação de zonas parcialmente diluídas. A microestrutura final do revestimento é composta pela matriz austenítica com a presença de fases secundárias NbC e Laves nas regiões interdendríticas. Apesar do processo gerar microestruturas mais grosseiras quando comparado a outros processos, não foi notado nenhum prejuízo com relação aos resultados de microdureza ou resistência à corrosão. Além disso, a baixa diluição do processo faz com que o percentual de fases secundárias formadas seja muito pequeno, conferindo à liga uma boa resistência à corrosão;
b) É possível concluir que os revestimentos com 1, 2 e 3 mm de espessura apresentam microestruturas, microdureza e propriedades de corrosão muito similares. Os valores de composição química, microdureza, percentual de fases secundárias, bem como tipos de fases secundárias e potencial de corrosão foram bastante similares e considerados satisfatórios para todas as amostras avaliadas. Dessa forma, é possível confrontar algumas normas, como a API 6A (2004) e NORSOK M-001 (2004), que exigem a espessura mínima de 3 mm de revestimento para análise química e aprovação da solda. Como parte da contribuição tecnológica aqui apresentada, confirma-se que é possível obter um revestimento de boa qualidade com até mesmo 1 mm de espessura, utilizando os parâmetros estabelecidos nesse trabalho. Depositando revestimentos menos espessos seria possível além de aumentar a produtividade, reduzir significativamente os custos de proteção de equipamentos para operação em ambientes agressivos;
c) Diferentemente do reportado em literatura (Kim *et al.*, 2016; Decherf *et al.*, 2017; Chattopadhyay *et al.*, 2019), foi possível obter um revestimento com teor de Fe <5% na superfície através da soldagem por eletroescória, tornando possível a aplicação do revestimento em única camada, otimizando a produtividade do processo.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

As principais contribuições do presente trabalho foram voltadas para avaliar o comportamento microestrutural e de corrosão de revestimentos com a liga de níquel 625 depositados pelo processo eletroescória, com fita de 60 mm de largura em única camada, a diferentes distâncias da linha de fusão, a fim de se avaliar a adequação do procedimento e verificar a possibilidade de obtenção de revestimentos com espessuras inferiores às solicitadas em norma.

Com base nas análises dos resultados obtidos nesse trabalho, é possível concluir que:

i. Os revestimentos depositados mostraram uma interface regular com baixa diluição, ausência de defeitos de soldagem e inexistência de ZPD;
ii. Uma microestrutura austenítica com reduzida proporção de fases secundárias, NbC e Laves, foi observada em todas as posições estudadas do metal de solda após solidificação;
iii. A microestrutura obtida não causou efeitos nocivos na microdureza ou na resistência à corrosão do revestimento, permitindo a obtenção de resultados aceitáveis nos ensaios de corrosão nas posições estudadas;
iv. Composição química, microestrutura, propriedades mecânicas e de corrosão foram equivalentes nas posições estudadas;
v. A homogeneidade microestrutural e de composição indica a possibilidade de redução de espessura para o revestimento estudado;
vi. O processo eletroescória com fita de 60 mm se apresenta como uma alternativa interessante para o revestimento de grandes equipamentos industriais, dado seu potencial para melhoria da produtividade e redução significativa de custos, em particular devido à possibilidade de deposição com espessura de camada reduzida em relação ao estabelecido pelas normas atualmente empregadas.

CAPÍTULO VII

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Revestimentos com a liga de níquel 625 são frequentemente utilizados em diferentes aplicações na indústria. A fim de complementar as investigações realizadas no presente trabalho, sugere-se:

i. Estudar o comportamento mecânico e de corrosão de revestimentos com teores de Fe > 5% na superfície, buscando confrontar os resultados com os requisitos impostos em norma;
ii. Estudar o desempenho de revestimentos fabricados pelo processo eletroescória com fitas de 0,5 x 90 mm, a fim de verificar a possibilidade de acréscimo na produtividade;
iii. Avaliar o efeito de alterações nos parâmetros de soldagem no comportamento microestrutural e de corrosão dos revestimentos produzidos, buscando obter revestimentos menos espessos em única camada pelo processo eletroescória;
iv. Estudar o efeito do envelhecimento no comportamento microestrutural e de corrosão dos revestimentos realizados de forma a avaliar a adequação para equipamentos que operam em altas temperaturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOYE, T. E.; MCCARTNEY, D. G.; CLARE, A. T. Laser cladding of Inconel 625 wire for corrosion protection. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 217, pag 232 – 240, 2015. http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.10.024

AGUERO, B. L. F. **Avaliação da resistência à corrosão localizada de revestimentos soldados com ligas de níquel pelo processo MIG-pulsado.** Projeto Final. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brasil, 2015.

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

AFONSO, M. L. C. A. **Caracterização do aço inoxidável austenítico UNS S31254 em meio de NaCl 0,11 mol L-1 visando seu emprego em implantes ortopédicos**. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. doi:10.11606/T.46.2006.tde-07022007-220153.

A. P. INSTITUTE. **Nickel Base Alloy 718 (UNS N07718) for Oil and Gas Drilling and Production Equipment.** ed, 2010.

ALVARÃES, C. P. **Efeito do TTAT no desempenho de revestimentos metálicos com a liga INCONEL 625 obtidos por processos ao arco elétrico**. Projeto Final. Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca. Rio de Janeiro, Brasil, 2014.

ALVARÃES, C. P.; MADALENA, F. C. A.; ARAÚJO, L. S.; SOUZA, L. F. G.; JORGE, J. C. F. Properties of Inconel 625 alloy's weld overlay obtained through flux cored arc welding and shielded metal arc welding processes, **In: Proc. of the 70o Annual Congress of ABM**, Rio de Janeiro, Brazil, pp. 1-12, 2015a.

ALVARÃES, C. P. **Propriedades mecânicas e microestruturais de revestimentos metálicos com a superliga de níquel inconel 625 obtidos pelos processos arame tubular, eletroescória e eletrodo revestido**. Dissertação de Mestrado. Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca. Rio de Janeiro, Brasil, 2015b.

ALVARÃES, C. P.; MADALENA, F. C. A.; SOUZA, L. F. G.; JORGE, J. C. F.; ARAÚJO, L. S.; MENDES, M. C. Performance of the Inconel 625 weld overlay obtained by FCAW process, **Matéria,** vol. 24(1), pag. 1-12, 2019. doi:10.1590/S1517-707620190001.0627

ALVARÃES, C. P.; SANDES, S. S.; JORGE, J. C. F.; SOUZA, L. F. G.; ARAÚJO, L. S.; MENDES, M. C.; DILLE, J. Microestructural Characterization of Inconel 625 Nickel-Based Alloy Weld Cladding Obtained by Electroslag Process. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 2020. https://doi.org/10.1007/s11665-020-04861-3

ANDERSSON, J. Weldability of Precipitation Hardening Superalloys – Influence of Microstructure. Thesis for the Degree Of Doctor Of Philosophy. **Chalmers University Of Technology,** Göteborg, Suécia, 2011.

ANSI/API. Specification for Wellhead and Christmas Tree Equipment. **ANSI/API 6A,** ed 20. Outubro, 2010.

ANSI/AWS. Recommended Practices for Gas Shielded Arc Welding Of Aluminum And Aluminum Alloy Pipe. **ANSI/AWS D10.7-86**, American Welding Society, 1986.

ANTOSZCZYSZYN, T. J. **Revestimentos de Liga de Níquel INCONEL 625 por Plasma com Arco Transferido (PTA) Sobre Aços API 5L X70 e AISI 316L.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, Dezembro, 2014.

API 5LD. Specification for CRA Clad or Lined Steel Pipe, 3rd ed.; American Petroleum Institute: Washington, DC, USA, 2009.

API 6A. ISO 10423:2003 (modified): Specification for Wellhead and Christmas Tree Equipment**,** ed 17, 2004.

ASM Specialty Handbook. Nickel Cobalt and Their Alloys, ASM International, 2000.

ASME Boilers and Vessels Code, Section IX. Qualification Standard for welding and Brazing Procedures, Welders, Brazes, and Welding and Brazing Operators, July 1, 2000.,

ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Section II, Part C. Specification for Welding Rods, Electrodes and Filler Metals, Julho, 2010.

ASTM E 140-12b(2019)e1. Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, Scleroscope Hardness and Leeb Hardness, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.

ASTM G48. Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ASTM G 61-86. Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic, Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM A516 / A516M-10(2015), Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, for Moderate- and Lower-Temperature Service, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ATTARZADEH, N.; ABEDI, S. S.; NESHATY, J. Electrochemical Behavior of Passive Film Formed On Ni-Cr-Mo Alloy 625 In Neutral Sodium Chloride Solution. **Corrosion 2012.** NACE International. Utah, EUA, Janeiro, 2012.

AWS. **Welding Handbook**, 8th ed., vol 2, AWS, 1991.

AWS. Electroslag And Electrogas Welding. **AWS Welding Handbook**, vol 2 (no. 7), P 226-260, 1978.

AWS A5.11/A5.11M:2018. Specification for Nickel and Nickel Alloy Welding Electrodes for Welding. **American Welding Society,** 2017.

AWS A5.14/A5.14M:2018. Specification for Nickel and Nickel-Alloy Bare Welding Electrodes and Rods. **American Welding Society,** 2017.

AWS A5.34/A5.34M:2007. Specification for Nickel-Alloy Electrodes for Flux Cored Arc Welding **American Welding Society,** 2007.

AZADIAN, S.; WEI, L. Y.; WARREN, R. Delta Phase Precipitation in Inconel 718. **Materials Characterization**, vol. 55, pp. 7-16, 2004.

AZEVEDO, E. M. **Classificação de ligas de níquel quanto à resistência à corrosão por pites em meios com cloreto e CO2**. Projeto Final. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2018.

BAN, S.; SHIN, Y. T.; LEE, S. R.; LEE, H. Corrosion resistance off Inconel 625 overlay welded inside pipes as function of heat treatment temperature. International Journal of Electrochemical Science, vol. 11, pag 7764 – 7774, 2016.

BARBOSA, B. A. R. S.; TAVARES, S. S. M.; COBUCI, A.; MACÊDO, M. C. S. Influence of microstructure on pitting corrosion resistance of alloy 904L superaustenitic stainless steel, **Corrosion**, vol. 68(8), pag. 739-746, 2012.

BREHM, F. A. **Produção de padrões para análise espectrométrica por emissão óptica de uma liga de aço AISI /SAE 1020**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1999.

BI, G. et al. Deposition of Corrosion Resistant Alloy onto Low Alloyed Steel using LAAM for Oil & Gas Applications. **Lasers in Manufacturing Conference,** 2015.

BÖHLER WELDING. **Filler Metals Bestseller for Joining Applications.** Voestalpine. Disponível em: www.voestalpine.com/welding Acesso em: Novembro 2018.

BUNAZIV, I.; OLDEN, V.; AKSELSEN, O. M. Metallurgical aspects in the welding of clad pipelines - a global outlook. **Appl Sci.**, vol. 9, 2019. doi:10.3390/app9153118.

CABRINI, M.; LORENZI, S.; TESTA, C.; BREVI, F.; BIAMINO, S.; FINO, P.; MANFREDI, D.; MARCHESE, G.; CALIGNANO, F.; PASTORE, T. Microstructure and Selective Corrosion of Alloy 625 Obtained by Means of Laser Powder Bed Fusion. **Materials**, vol. 12, 1742, doi:10.3390/ma12111742, Maio 2019.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução: Sérgio Murilo Stamile Soares, Rio de Janeiro, LTC, 2008.

CAMPBELL, H. C. Electroslag, Electrogas, And Related Welding Processes, **Wrc Bull**., vol 154, 1970.

CAMPBELL, R. D. Ferritic Stainless Steel Welding Metallurgy. **Key Engineering Materials,** vol 69 & 70, Trans Tech Publications, Suíça, 1992.

CHANDRASEKARAN, K.; TIEDJE, N. S.; HALD, J. Solidification paths in modified Inconel 625 weld overlay material. **International Journal of Cast Metals Research**, vol. 22, n. 1-4, pag. 306 – 210, 2009.

CHATTOPADHYAY, P.; VAN DER MEE, V.; ZHANG, Z. Hybrid electroslag cladding (H-ESC): an innovation in high speed electroslag strip cladding. **Welding in the World,** 63, 663-672, 2019.

CHU, T.; XU, H.; LI, Z.; LU, F. Investigation of intrinsic correlation between microstructure evolution and mechanical properties for nickel-based weld metal. **Materials and Design**, vol. 165, 2019.

CHUBB, J. P.; BILLINGHAM, J. **Effect of Iron on the Performance of in 625 Weld Deposits**. Cranfield Institute of Technology, March. 1984

CIESLAK, M. J. The Welding and Solidification Metallurgy of Alloy 625. **Paper presented at the 68th Annual AWS Meeting**, held March 22-27, 1987.

CIESLAK, M. J.; HEADLEY, T. J.; ROMIG, A. D. A melting and solidification study of alloy 625. **Metallurgy Transactions A**, vol. 19A, pag. 2319 – 2331, 1988.

CORTIAL, F.; CORREIU, J. M.; LOIER, C. V. Heat treatments of weld alloy 625: influence on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance. **Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives**, pag 859 – 870, 1994.

COSTA, R. C.; DACORREGIO, M. V.; KEJELIN, N. Z.; COMELI, F. W. Avaliação da Resistência a Corrosão de Revestimentos Metálicos Depositados por Aspersão Térmica a Arco: uma Aplicação em Trocadores de Calor. **Soldagem e Inspeção. v**ol 19, nº 4, p 292-301, São Paulo, Brasil, Dezembro, 2014.

CRAIG, B; SMITH, L. Corrosion Resistant Alloys (CRAs) in the oil and gas industry – selection guidelines update. **Nickel Institute Technical Series,** nº 10 073, Setembro, 2011.

CUI, C.; UHLENWINKEL, V.; SCHULZ, A.; ZOCH, H. W. Austenitic stainless steel powders with increased nitrogen content for laser additive manufacturing. **Metals**, 10, 61, 2020.

DAI, T.; WHEELING, R. A.; HARTMAN-VAETH, K.; LIPPOLD, J. C. Precipitation behavior and hardness response of Alloy 625 weld overlay under different ageing conditions. **Welding in the World**, 63, pag 1087 – 1100, 2019. https://doi.org/10.1007/s40194-019-00724-1

DAVE, S. N.; NARKHEDE, B. E. Study of the electro slag strip cladding process & effect of its parameters on welding. **International Journal of Advance Engineering and Research Development**, vol. 3 (12), 2016.

DAVIS, J. R. **Handbook of Thermal Spray Technology**. ASM International, 2004.

DECHERF, M.; DEMUZERE, R.; CICCOMASCOLO, F. High-quality electroslag strip cladding for alloy 625. **African Fusion**, vol. 3, pag 10 – 15, 2017.

DI, X. J.; CHEN, B. Solidification behavior of a high chromium nickel base alloy weld deposited metal. **Science and Technology of Welding and Joining**, vol. 29, n. 4, pag 325 – 329, 2015. https://doi.org/10.1179/1362171815Y.0000000019

DICKERSON, P. B. Welding of Aluminum Alloys. **Welding, Brazing and Soldering,** vol 6. ASM International, 1993.

DNV-OS-F101, Det Norske Veritas, Offshore Standard, Submarine Pipeline Systems; Høvik, Norway, 2012.

DODGE, M. The effect of heat treatment on the embrittlement of dissimilar welded joints. **Materials Science**, 2014.

DOKME, F.; KULEKCI, M. K.; ESME, U. Microstructural and mechanical characterization of dissimilar metal welding of Inconel 625 and AISI 316L. **Metals**, 8, 797, doi:10.3390/met8100797, 2018.

DUBIEL, B.; SIENIAWSKI, J. Precipitates in additively manufactured Inconel 625 superalloy. **Materials**, vol. 12, 2019. doi:10.3390/ma12071144

DUPONT, J. N. Solidification of an alloy 625 weld overlay. **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol. 27A, pag. 3612-3620, 1996.

DUPONT, J. N.; ROBINO, C. V.; MICHAEL, J. R.; NOTIS, M. R.; MARDER, A. R. Solidification of Nb-Bearing Superalloys: Part I. Reaction Sequences. **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol. 29A, pp. 2785-2796, 1998.

DUPONT, J. N.; BANOVIC, S. W.; MARDER, A. R. Microstructural evolution and weldability of dissimilar welds between a super austenitic stainless steel and nickel-based alloys. Welding Research. **Suplement to the Welding Journal**, pag 125 – 135, Junho, 2003.

DUPONT, J. N.; KUSKO, C. S. Technical note: martensite formation in austenitic/ferritic dissimilar alloy welds. **Welding Journal**, pag 51 - 54, 2007.

DUPONT, J. N.; LIPPOLD, J. C.; KISER, S. D. **Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-Base Alloys.** John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, EUA, 2009.

EAGAR, T. W. Energy Sources Used for Fusion Welding. **Welding, Brazing and Soldering,** vol 6. ASM International, 1993.

EISELSTEIN, H. L.; TILLACK, D. J. The Invention and Definition of Alloy 625. **Supperalloys 718, 625 and Various Derivatives,** Huntington, EUA, 1991.

EVANGELINE, A.; SATHIYA, P. Structure–property relationships of Inconel 625 cladding on AISI 316L substrate produced by hot wire (HW) TIG metal deposition technique. **Mater Res Express,** 2019. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab350f

Everhart, J. L. **Nickel-Base Corrosion- and Heat-Resistant Alloys—I**. In: Engineering Properties of Nickel and Nickel Alloys. Springer, Boston, MA, 1971. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1884-2_3

FARIAS, F. W. C.; PAYÃO FILHO, J. C.; AZEVEDO, L. M. B. Microstructural and mechanical characterization of the transition zone of 9%Ni steel cladded with Ni-based superalloy 625 by GTAW-HW. **Metals,** 2018. doi:10.3390/met8121007.

FARKADE, N. V.; RAVANAN, P. M. Modification in weld overlay for productivity and corrosion resistance. **International Journal of Science Technology & Engineering**, vol. 2 (2), 2015.

FENG, K.; CHEN, Y.; DENG, P.; LI, Y.; ZHAO, H.; LU, F.; LI, R.; HUANG, J.; LI, Z. Improved high-temperature hardness and wear resistance of Inconel 625 coatings fabricated by laser cladding. **Journal of Materials and Processing Technology**, vol. 243, pag 82 – 91, 2017. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.12.001

FERREIRA, E. A.; SILVA, G. M.; CASTRO, J. A. Resistência à corrosão de juntas dissimilares dos aços AISI 316L e da liga Inconel 718. Soldagem & Inspeção, vol. 24, 2019. http://dx.doi.org/10.1590/0104-9224/si24.22

FLOREEN, S.; FUCHS, G. E.; YANG, W. J. The metallurgy of alloy 625, **Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives**, 1994.

FONTANA, M. G.; **Corrosion Engineering**, Third Edition. McGraw-Hill Book Company, 1987.

FREI, J.; ALEXANDROV, B. T.; RETHMEIER, M. Low heat input gas metal arc welding for dissimilar metal weld overlays part I: the heat-affected zone, **Welding in the World,** vol. 60(3), pag. 459-473, 2016.

FREI, J.; ALEXANDROV, B. T.; RETHMEIER, M. Low heat input gas metal arc welding for dissimilar metal weld overlays part II: the transition zone. **Welding in the World**, v. 62, pag 317 – 324, 2018.

FREI, J.; ALEXANDROV, B. T.; RETHMEIER, M. Low heat input gas metal arc welding for dissimilar metal weld overlays part III: hydrogen-assisted cracking susceptibility. **Welding in the World,** 2019. https://doi.org/10.1007/s40194-018-0674-7

FREIMAN, L. I.; Unification of methods for rapid testing of the pitting corrosion resistance of stainless steels, **Zashchita Metallov,** vol 20, pg 698-710, 1984.

FROST, R.H.; EDWARDS, G.R.; RHEINLANDER, M.D. A Constitutive Equation for the Critical Energy Input During Electroslag Welding, **Welding Journal**., vol 60, nº 1, pag 12-62, 1981.

GAO, Y. **Weld metal solidification and solidification modeling in electroslag surfacing**. Ph.D. Dissertation. Beijing Polytechnic University, 1996.

GEDDES, B.; LEON, H.; HUANG, X. **Superalloys Alloying and Performance.** ASM International, Ohio, EUA, Novembro 2010.

GITTOS, M. F.; GOOCH, T. G. Effect of the iron dilution on corrosion resistance of Ni-Cr-Mo alloy cladding. **British Corrosion Journal**, 31(4), pag 309-314, 1996.

GÓRNIKOWSKA, M. R.; BLICHARSKI, M. Microsegregation and precipitates in Inconel 625 arc weld overlay coatings on boiler pipes. **Archives of Metallurgy and Materials**, v.60, n. 4, 2015.

GUALCO, A.; SVOBODA, H. G.; SURIAN, E. S. Effect of welding parameters on microstructure of Fe-based nanostructured weld overlay deposited through FCAW-S, **Welding International**, 2016. DOI: 10.1080/09507116.2015.1096533

GUO, Q.; LI, Y.; QIAN, J.; YU, H.; CHEN, C. Study of the pitting corrosion at welding joints of Inconel 625 alloy under high temperature and high H2S/CO2 partial pressure. I**nternational Journal of Electrochemical Science**, vol. 12, pag 8929 – 8943, 2017.

GUPTA, R.K. et al. Processing and Characterization of Inconel 625 Nickel Base Superalloy. **Materials Science Forum**, Vols. 830-831, pp. 38-40, 2015.

HANDA, S. S. Precipitation of Carbides in a Ni-based Superalloy. Dissertação de Mestrado. University West, Trollhättan, Suécia, Junho, 2014.

HINSHAW, E. B. Welding of Nickel Alloys. **Welding, Brazing and Soldering,** vol 6. ASM International, 1993.

HOLLIDAY, D. B. Gas-Metal Arc Welding. **Welding, Brazing and Soldering,** vol 6. ASM International, 1993.

ISMAIL, A. Corrosion Performance of Inconel 625 in High Sulfate Content. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, vol 131, 4th International Conference on Manufacturing, Optimization, industrial and Material Engineering, Bali, Indonesia, Março 2016.

ISO 14174:2019. Welding consumables - Fluxes for submerged arc welding and electroslag welding – Classification, 2019.

JACKSON, C.E. Fluxes and Slags in Welding. **Welding Research Council Bulletin,** nº 190, Dezembro, 1973.

JILUAN, P. **Arc Welding Control,** Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Inglaterra, 2003.

JORGE, J. C. F.; MEIRA, J. O. G.; MADALENA, F. C. A.; SOUZA, L. F. G.; ARAUJO, L. S.; MENDES, M. C. Evaluation of the AISI 904L alloy weld overlays obtained by GMAW and electro-slag welding processes. **Journal of Materials Engineering and Performance.** Vol 26(5), Maio, 2017.

JUERS, R. H. Shielded Metal Arc Welding. **Welding, Brazing and Soldering,** vol 6. ASM International, 1993.

KAHAR, S. D. Review on electro-slag strip cladded weld overlays. I**nternational Journal of Advance Engineering and Research Development**, vol.3, n. 8, 2016.

KEJELIN, N. Z. **Influência dos parâmetros de soldagem na formação de zonas parcialmente diluídas em soldas de metais dissimilares**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Fevereiro, 2006.

KHORSAND, S.; SHEIKI, A.; RAEISSI, K.; GOLOZAR, M. A. Hot Corrosion Behavior of Inconel 625 Superalloy in Eutetic Molten Nitrate Salts. **Oxidation of Metals.** DOI: 10.1007/s11085-017-9830-5, Janeiro 2018.

KIM, J. S.; PARK, Y, I.; LEE, H. W. Effects off heat input on the pitting resistance of Inconel 625 welds by overlay welding. **Met. Mater. Int.,** vol. 21, n. 2, pag 350 – 355, 2015.

KIM, J. S.; LEE, H. W. A study on effect of intergranular corrosion by heat input on Inconel 625 overlay weld metal. **International Journal of Electrochemical Science**, vol. 10, pag 6454-6464, 2015.

KIM, J. S.; LEE, H. W. Effect of welding heat input on microstructure and texture off Inconel 625 weld overlay studied using the electron backscatter diffraction method. **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol. 47A, pag 6109 – 6120, 2016.

KLAPPER, H. S.; ZADOROZNE, N. S.; REBAK, R. B. Localized corrosion characteristics of nickel alloys: a review. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, 2017.

KNAPP, S. **Mechanical Properties of an Inconel Dissimilar Metal Weld.** Master Thesis, University of Ottawa, Ottawa, Canada, 2014.

KOCH, G.; VARNEY, J.; THOMPSON, N.; MOGHISSI, O.; GOULD, M.; PAYER, J. International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. **NACE International Impact**, 2016.

KOU, S. **Welding Metallurgy**. Segunda Edição. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, EUA, 2003.

KRAVETZ, A. S. **Estudo da curva de polarização cíclica da liga de níquel Inconel 625 em solução de NaCl**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2018.

KUMAR, V.V.; MURUGAN, N. Effect of FCAW process parameters on weld bead geometry in stainless steel cladding. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering,** vol. 10, n. 9, pag 821-842, 2011.

LAQUE, F. L.; **Marine corrosion, causes and prevention**, Wiley, 1975.

LEMOS, G. V. B.; MEINHARDT, C. P.; MARTINAZZI, D.; BERGMANN, L.; SANTOS, J. F.; STROHAECKER, T. R. Avaliação da resistência à corrosão em juntas soldadas de ligas resistentes à corrosão (CRA) produzidas através da soldagem por fricção e mistura mecânica. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais** (22° CBECiMat), 2016.

LIMA, D. F. **Análises macro e microestrutural e correlação com a microdureza de ligas Zn-Al solidificadas no processo de squeeze casting**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2017.

LIPPOLD, J.C.; LIN, W. Weldability of commercial Al - Cu - Li alloys , **Proc. Of ICAA5**, Aluminum Alloys — Their Physical and Mechanical Properties , eds. J.H. Driver et al. , Transtec Publications, pp. 1685 – 1690, 1996.

LIU, S.; BRANDI, S. D.; THOMAS, R. D. Electroslag and Electrogas Welding. **Welding, Brazing and Soldering,** vol 6. ASM International, 1993.

LONGLONG, G.; HUALIN, Z.; SHAOHU, L.; YUEQIN, L.; XIAODONG, X.; CHUNYU, F. Formation quality optimization and corrosion performance of Inconel 625 weld overlay using hot wire pulsed TIG, **Rare Met. Mater**. **Eng.**, vol. 45(9), pag. 2219-2226, 2016.

LORENZONI, R. A.; GASPARINI, R. P.; SANTOS, A. C.; LUZ, T. S.; MACEDO, M. C. S. A study on the intergranular corrosion and pitting resistance of Inconel 625 coating by PTA-P. **Corrosion, Engineering, Science and Technology**, 2018. DOI: 10.1080/1478422X.2018.1533677

MADALENA, F. C. A. **Estudo comparativo de revestimentos metálicos com as ligas AISI 904L e Inconel 625, obtidos pelo processo de soldagem eletroescória**. Dissertação de Mestrado. Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca. Rio de Janeiro, Brasil, 2013.

MADALENA, F. C. A.; ALVARÃES, C. P.; SOUZA, L. F. G.; JORGE, J. C. F.; ARAUJO, L. S. Mechanical and microstructural properties of the Inconel 625 alloy weld overlay obtained by electroslag welding process. **23rd ABCM International Congress of Mechanical Engineering**, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.

MAHAPATRA, S.; LAHA, A.; DEY, A.; MONDAL, A.; BHOWMIK, B. An overview on weld cladding, **Int. J. Sci. Eng. Res.**, vol. 7(4), 194-203, 2016.

MALEJ, S.; MEDVED, J.; BATIC, B. S.; TEHOVNIK, F.; GODEC, M. Microstructural evolution off Inconel 625 during thermal aging. **Metalurgija**, vol. 56, pag 319-322, 2017.

MANDINA, M.; MAGNASCO, M.; ZAPPAVIGNA, G. The electro-slag cladding process: application, main metallurgical and testing issues in the fabrication of reactors in large thickness 2¼Cr–1Mo–¼V. **Weld Int,** 2013. http://dx.doi.org/10.1080/09507116.2012.753262

MARCHESE, G.; LORUSSO, M.; PARIZIA, S.; BASSINI, E.; LEE, J.-W.; CALIGNANO, F.; MANFREDI, D.; TERNER, M.; HONG, H.-U.; UGUES, D.; LOMBARDI, M.; BIAMINO, S. Influence of heat treatments on microstructure evolution and mechanical properties of Inconel 625 processed by laser powder bed fusion. **Materials Science and Engineering A,** 729 (2018) pag 64 – 75, 2018. DOI: 10.1016/j.msea.2018.05.044

METALICA. **Processo de Soldagem Eletroescória**. Disponível em: http://wwwo.metalica.com.br/artigos-tecnicos/processo-de-soldagem-eletroescoria Acesso em: Setembro 2018.

METRODE WELDING CONSUMABLES. Ficha Técnica D-20. Consumíveis para o Alloy 625. Disponível em: http://nickelalloys.com.br/WP/wp-content/uploads/2017/01/D-20-625-rev-11-PORT.pdf Acesso em: Fevereiro 2020.

MEYER, D. W. Flux-Cored Arc Welding. **Welding, Brazing and Soldering,** vol 6. ASM International, 1993.

MINÁ. E. M.; SILVA, Y. C.; DILLE, J.; SILVA, C. C. The effect of dilution on microsegregation in AWS ER NiCrMo-14 alloy welding claddings. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 47, pag 6138 – 6147, 2016.

MITCHELL, J. S. **Electroslag Welding: The Effect of Slag Composition on Mechanical Properties.** Dissertação de Mestrado, University of British Columbia, Agosto, 1977.

MOHAMMED, R. A.; ABDULWAHAB, M.; DAUDA, E.T. Properties Evaluation of Shielded Metal Arc Welded Medium Carbon Steel Material. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology,** vol. 2 Issue 8, Ago, 2013. ISSN: 2319-8753.

MOORE, I. J.; TAYLOR, J. I.; TRACY, M. W.; BURKE, M. G.; PALMIERE, E. J. Grain coarsening behaviour of solution annealed Alloy 625 between 600-800◦C. **Materials Science and Engineering: A,** vol. 682, pag 402 – 409, 2017.

MOUGINOT, R.; HÄNNINEN, H. Microstructures of nickel-base alloy dissimilar metal welds. Research Report, **Science + Technology**, 5/2013, Aalto University, Helsinki, Finlândia, 2013.

MOTA, C. A. M.; NASCIMENTO, A. S.; GARCIA, D. N.; SILVA, D. A. S.; TEIXEIRA, F. R.; FERRARESI, V. A. Nickel overlay deposited by MIG welding and cold wire MIG welding. **Welding International**, vol. 32(9), pag. 588-598, 2018.

N-1707. Projeto de Vaso de Pressão com Revestimento Metálico. Petrobras, rev. D, Dezembro de 2014.

NACE MR0175/ISO 15156-1:2009. General principles for selection of cracking-resistant materials. NACE International, 2 ed. 2009.

NACE MR0175/ISO 15156-3:2003. Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys. NACE International, 1 ed. 2003.

NÄKKI, J.; TUOMINEN, J.; VUORISTO, P. Effect of minor elements on solidification cracking and dilution of alloy 625 powders in laser cladding. **Journal of Laser Applications**, vol. 29, n. 1, 2017.

NING, J.; SIEVERS, D. E.; GARMESTANI, H.; LIANG, S. Y. Analytical modeling of in-situ deformation of part and substrate in lase cladding additive manufacturing of Inconel 625. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 49, pag- 135 – 140, 2020.

NIRAJ, T.; YADAV, R. Electro slag strip cladding process, **Int J Modern Eng Res.**, vol. 4(7), 60-64, 2014.

NORSOK M-001; Materials Selection, Rev. 4, 2004.

NORSOK M-601; Welding and Inspection of Piping, Rev. 4, 2008.

NPTEL. **Introduction to Welding Process**. Disponível em: https://nptel.ac.in/courses/107103012/ Acesso em: Setembro 2018.

NUNES SILVA, R. G.; PEREIRA, A. S. P.; SOUSA, J. M. S.; PEREIRA, M.; SILVA, R. H. G. Tribological comparison of Inconel 625 coatings deposited via laser metal deposition and tungsten inert gas welding process. **J. Laser Appl,** vol 32, 2020. doi: 10.2351/7.0000090.

OIEN, V. Effect of Electron Beam Welding on the Microstructure and Mechanical Properties of Nickel Alloys. Master Thesis, **University of Stavanger**, Noruega, 2014.

OLDFIELD, J.W.; Test techniques for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and nickel-base alloys in chloride-containing environments, **International Materials Review**, vol. 32, n.3, pg 153-172, 1987.

OLIVEIRA, A. D.; CLAIN, A. F. Estudo comparativo da espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado com a espectrometria de emissão atômica com fonte de centelha para análise quantitativa de aço. **Revista TECCEN**, vol. 3, n.1, 2010.

ORR, M. R. **Solidification cracking performance and metallurgical analysis of filler metal 82.** Master Thesis, The Ohio State University, USA, 2016.

OSSAI, C. I. Advances in Asset Management Techniques: an Overview of Corrosion Mechanisms and Mitigation Strategies for Oil and Gas Pipelines, **ISRN Corrosion**, Article ID 570143, 2012.

PAPAVINASAM, S. **Corrosion Control in the Oil and Gas Industry**, Capítulo 6, pag 301 – 306, Gulf Professional Publishing, 2014. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397022-0.00006-6

PASCHOLD, R.; KARLSSON, L.; GITTOS, M. F. Disbonding of austenitic weld overlays in hydroprocessing applications. **Svetsaren ,** 62(1), 10-15, 2007.

PEDEFERRI, P. **Corrosion Science and Engineering**, Springer, ISBN 978-3-319-97624-2, 2018.

PEREIRA, F. G. L. **Fadiga e Fratura da Superliga à Base de Níquel, Inconel 625, Submetida a Razão de Carga R = -1.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, Natal, Brasil, Março 2017a.

PEREIRA, V.; SABARÁ, E. W. F.; CALDEIRA, L.; OLIVEIRA, J. R.; BUENO, A. H. S. Avaliação eletroquímica da resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis duplex e superduplex em soluções simuladoras de água do mar. **Revista Virtual de Química**, vol. 9, n. 6. Dezembro, 2017b. ISSN 1984-6835.

PESSALL, N.; NURMINEN, J. I. Development of ferritic stainless steels for use in desalinization plants. **Corrosion**, v.30, n.11, pag 381 – 392, Houston, Novembro, 1974.

PESSOA, E. F.; **Soldagem de Revestimento com Ligas de Níquel Empregando o Processo MIG/MAG com Duplo Arame para Aplicações em Componentes do Setor de Petróleo e Gás Natural**, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil, Setembro 2014.

POPOV, B. N. **Corrosion Engineering Principles and Solved Problems**, Elsevier, ISBN: 978-0-444-62722-3, 2015.

POSCH, G.; SCHERLEITNER, W.; RUTZINGER, B.; SCHMITT, G.; KAMATH, V.; FIEDLER, M. Manufacturing of nickel base-overlays: comparison of various welding technologies under consideration of clad properties. Conference Paper, **IIW International Congress IC**, New Delhi, India, 2014.

RADAVICH , J. F. The physical metallurgy of cast and wrought alloy 718, Superalloy 718 , **ASM International** , Materials Park, OH , pp. 229 – 240, 1989 .

RAFIQ, M. **Study of the forming of the cladded work-pieces by hot forging**. Materials. Arts et Métiers ParisTech, Paris, França, 2011.

RAJANI, H. R. Z.; MOUSAVI, S. A. A. A.; SANI, F. M. Comparison of corrosion behavior between fusion cladded and explosive cladded Inconel 625/ plain carbon steel bimetal plates. **Materials and Design**, v. 43, pag 467 – 474, 2013. http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.06.053

RAM, G. D. J.;VREDDY, A. V.; RAO, K. P.; REDDY, G. M.; SUNDAR, J. K. S. Microstructure and Tensile Properties of Inconel 718 Pulsed Nd-YAG Laser Welds. **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 167, pp. 73-82, 2005.

ROWLANDS, J.C.; Crevice Corrosion of Stainless Steels and Nickel Alloys under Marine Conditions, **British. Corrosion Journal**, vol 11, pg 195-198, 1976.

RUTZINGER, B. Influence of the welding process to the dilution rate of weld overlays on unalloyed steel using the weld consumable ERNiCrMo-3 (Alloy 625). **Biul Inst Spawalnictwa**, 5:72-75, 2014.

SAHA, M. K.; DAS, S. A review on different cladding techniques employed to resist corrosion. **Journal of the Association of Engineers, India**, vol.86, n. 1 & 2, 2016.

SAHA, M. K.; DAS, S. Gas metal arc weld cladding and its anti-corrosive performance – a brief review. **Athens Journal of Technology and Engineering**, v.2 (2), pag 155-174, 2018. https://doi.org/10.30958/ajte.5-2-4

SANDES, S. S.; ALVARÃES, C. P.; MENDES, M. C.; ARAUJO, L. S.; SOUZA, L. F. G.; JORGE, J. C. F. Avaliação de revestimentos de liga de níquel 625 depositados pelo processo eletroescória. **Soldagem & Inspeção**, vol. 21, n. 4, São Paulo, Brasil, 2016.

SANDHU, S. S.; SHAHI, A. S. Metallurgical, wear and fatigue performance on Inconel 625 weld claddings, Journal of Materials Processing Technology, vol. 233, pag 1- 8, 2016. http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.02.010

SANTIAGO, K. G. **Evolução microestrutural de soldas produzidas com a mistura das ligas AWS ERNiCrMo-3 e AWS ERNiCrMo-4 submetidas à tratamentos térmicos de envelhecimento**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2018.

SANTOS, A. X.; MACIEL, T. M.; COSTA, J. D.; SOUSA, M. B.; PRASAD, S.; CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A. C. Study on influence of the PTA-P welding process parameters on corrosion behavior of Inconel 625 coatings. **Revista Matéria**, v.24, n.01, 2019. ISSN 1517-7076 artigo e-12282.

SCHÜTZE, M.; ROCHE, M.; BENDER, R.; **Corrosion Resistance of Steels, Nickel Alloys and Zinc in Aqueous Media,** Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-34069-9, 2016.

SHAKERIFARD, B. **Hot cacking characterization in dissimilar welds of C-Mn steel and Ni-base alloy**. Dissertação de Mestrado, Delft University of Technology, Holanda, 2014.

SHARMA, M. K. Welding in Subsea Project-Inconel 625 Cladding over C-Steel Forging. 2020, http://www.weldfabtechtimes.com/article/welding-in-subsea-project-inconel-625-cladding-over-c-steel-forging/

SHAW, B. A.; KELLY, R. G. “What is corrosion?” **Electrochemical Society Interface,** vol. 15, no. 1, pp. 24–26, 2006.

SHOEMAKER, L. E. Alloys 625 ans 725: Trends in Properties and Applications. **Supperalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives,** Huntington, EUA, 2005.

SINGH, M.; BHAGI, L. K.; ARORA, H. Effects of shielded metal arc welding process parameters on dilution in hardfacing of mild steel using factorial design. **Advances in Materials Processing**, 2020. https://doi.org/10.1007/978-981-15-4748-5

SINGHAL, S. T.; JAIN, J. K. GMAW cladding on metals to impart anti-corrosiveness: Machine, process and materials. **Materials Today,** 2020. https://10.1016/j.matpr.2020.02.518

SINGHBEDI, H.; ARORA, H.; BANSAL, M. Microstructure, Mechanical Properties & Corrosion of Duplex 2209 in Electro-Slag Strip Cladding over low carbono steel substrate: a Review Paper. **International Journal of Engineering Research and Applications,** vol 5, issue 3, pag 72-73, 2015. ISSN: 2248-9622.

SILVA, C. C.; AFONSO, C. R. M.; RAMIREZ, A. J.; MOTTA, M. F.; MIRANDA, H. C.; FARIAS, J. P. Aspectos metalúrgicos de revestimentos dissimilares com a superliga à base de níquel inconel 625. **Soldagem & Inspeção,** vol. 17, nº 3, São Paulo, Jul/Set 2012a. ISSN 0104-9224.

SILVA, C.C.; MIRANDA, H. C.; MOTTA, M. F.; FARIAS, J. P.; AGUIAR, W. M. Influence of Welding in Operational Conditions on the Partial Mixed Zone Formation in Ni-Based Dissimilar Weld Overlay. **Trends in Welding Research 2012: Proceedings of the 9th International Conference**, pag. 336 – 343, 2012b.

SILVA, C.C. Weld Overlay. **Wang Q. J., Chung Y. W. Encyclopedia of Tribology**. Springer, Boston, EUA, 2013a.

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

SILVA, C. C.; ALBUQUERQUE, V. H. C.; MINÁ, E. M.; MOURA, E. P.; TAVARES, J. M. R. S. Mechanical properties and microestructural characterization of aged nickel based alloy 625 weld metal. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 49(5), pag 1653-1673, 2018.

SILVA, H. R. **Efeito do tamanho de grão ultrafino nas propriedades mecânicas do aço Nb-Ti laminado a morno seguido de recozimento intercrítico e subcrítico.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2015.

SIMAS, T. B. S. I. **Efeito dos tratamentos térmicos pós-soldagem na microestrutura de uma junta dissimilar entre aço baixo carbono e a liga Inconel 625.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.

SKILBRED, E. S. **Corrosion of Nickel-Aluminium Bronze. How does the different alloying elements effect the corrosion properties?** Dissertação de Mestrado. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Noruega, Junho 2016.

SOLECKA, M.; PETRZAK, P.; RADZISZEWSKA, A. The microstructure of weld overlay Ni-based alloy deposited on carbon steel by CMT method. **Solid State Phenomena**, vol. 231, pag 119-124, 2015.

SOLECKA, M.; KOPIA, A.; PETRZAK, P.; RADZISZEWSKA, A.; Microstructure, chemical and phase composition of clad layers of inconel 625 and inconel 686. **Archives of Metallurgy and Materials**, vol. 63, n°1, DOI: 10.24425/118969, 2018.

SOLECKA, M.; KOPIA, A.; PETRZAK, P.; RADZISZEWSKA, A.; RUTOWSKI, B. Microstructure, microsegregation and nanohardness of CMT clad layers of Ni-base alloy on 16Mo3 steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v 751, pag 86-95, 2018.

SOUZA, E. S. **Caracterização Microestrutural e Microdureza de um Sistema Aço C-Mn/ Revestimento de INCONEL 625 e Avaliação de Diferentes Tratamentos Térmicos.** Dissertação de Mestrado. CEFET-MG, Belo Horizonte, Brasil, Agosto 2016.

SOUZA, L. B. O. **Avaliação eletroquímica do mecanismo de corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316 em meio salino.** Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil, 2019.

SOUZA, D.; TAVARES, A . F.; COSTA, H. L.; OSORIO, A. G. Efeito da energia de soldagem sobre a microestrutura e resistência à corrosão de revestimentos de Inconel 625 aplicados pelo processo GMAW. **Revista Matéria**, v. 25, n.02, 2020.

SOY, U.; IYIBILGIN, O.; FINDIK, F. KIYAN, Y. Determination of welding parameters for shielded metal arc welding. **Scientific Research and Essays,** vol 6. Ago, 2011.

SLODERBACH, Z.; PAJAK, J. Determination of ranges of components of heat affected zone including changes of structure. **Archives of Metallurgy and Materials**, vol. 60, issue 4, 2015.

STEVENS, C. E.; ROSS, R. W. Production, fabrication, and performance of alloy 625 clad steel for aggressive corrosive environments. **Journal of Materials for Energy Systems,** vol 8, Issue 1, pag. 7-17, Junho, 1986. ISSN 0162-9719.

SUNTINIWAT, P.; WARINSIRIRUK, E.; JOY-A-KA, S. Single-pass cladding process using hot wires gas metal arc welding technique. **MATEC Web of Conferences**, v. 269, 2019. https://doi.org/10.1051/matecconf/201926901006

TANCRET, F.; BHADESHIA, H. K. D. H.; MACKAY, D. J. C. Design Of A Creep Resistant Nickel Base Superalloy For Power Plant Applications Part 1 - Mechanical Properties Modeling. **Materials Science and Technology**. vol.19, nº 3, p.283 – 290. 2003.

THE FABRICATOR. Electroslag cladding provides alternative to standard cladding techniques. Acessado em: Agosto 2020. Disponível em: https://www.thefabricator.com/tubepipejournal/article/tubepipefabrication/electroslag-cladding-for-repair-or-buildup-provides-viable-alternative

TORRES, A. A.; CORREA, O. V.; ANTUNES, R. A. Influência do tamanho de grão sobre a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 304. **22º CBECiMat**, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, 2016.

TUMER, M.; KARAHAN, T.; MERT, T. Evaluation of microstructural and mechanical properties of dissimilar Inconel 625 nickel alloy-UNS S32205 duplex stainless steel weldment using MIG welding. **Welding in the World**, vol. 64, pag 21 – 35, 2019.

TUOMINEN, J.; VUORISTO, P.; MANTYLA, T.; LATOKARTANO, J.; VIHINEN, J.; ANDERSSON, P. H. Microstructure and corrosion behavior of high power diode laser deposited Inconel 625 coatings. **Journal of Laser Applications**, vol. 15, n. 1, 2003.

TUOMINEN, J.; KAUBISCH, M.; THIEME, S.; NAKKI, J.; NOWOTNY, S.; VUORISTO, P. Laser strip cladding for large area metal deposition. **Additive Manufacturing**, 2019. https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.01.008

VANDERLUIS, E.; RAVINDRAN, C. Comparison of Measurement Methods for Secondary Dendrite Arm Spacing. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, n. 6, pp. 89-94, 2017.

VENKATA, K. A.; TRUMAN, C. E.; COULES, H. E.; WARREN, A. D. Applying electron backscattering diffraction to macroscopic residual stress characterization in a dissimilar weld. **J Mat Proc Tech**, 241, 54–63, 2017.

VERDI, D.; GARRIDO, M. A.; MÚNEZ, C. J.; POZA, P. Microscale evaluation of laser cladded Inconel 625 exposed at high temperature in air. **Materials and Design**, vol, 114, pag 326 – 338, https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.014, 2017.

VISHWAKARMA, K.; CHATURVEDI, M. A Study of HAZ Microfissuring in a Newly Developed Allvac 718 Plus Superalloy. **Superalloys**, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2008.

WAINER, E.; BRANDI, S. D.; MELLO, F. D. H. **Soldagem: Processos e Metalurgia.** Editora Edgard Blücher, 2004.

WEI, Z.; GOEHRING, T.; MIODUSZEWSKI, M.; LUO, L.; KOTRBA, A.; RYBARZ, M.; ELLINGHAUS, K. PIESZKALLA, M. **Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Aerospace and Automotive Industries**, Capítulo 18, pag 393 – 432, Butterworth-Heinemann 2016. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800950-5.00018-1

WEIß, R.; BECKER, R.; LUCHT, B.; MOHR, F.; HARTWIG, K. Qualification of the LF-eddy current technique for the inspection of stainless steel cladding and applications on the reactor pressure vessel. **Nuclear Engineering and Design**, vol 206, pag 311-323, 2001.

WEMAN, K. **Welding Processes Handbook**. Segunda Edição. In Woodhead Publishing Series in Welding and Other Joining Technologies. Woodhead Publishing, pag. 133-142, 2012.

WINSOR, F. J. Welding of Low-Alloy Steels. **Welding, Brazing and Soldering,** vol 6. ASM International, 1993.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2003. ISBN 85-314-0749-4.

WRIGHT, R.N. Mechanical Behavior and Weldability of High-Chromium Ferritic Stainless Steels as a Function Of Purity. **Welding Journal**, Outubro, 1971.

XU, L. Y.; JING, H. Y.; HAN, Y. D. Effect of welding on the corrosion behavior of X65/Inconel 625 in simulated solution. **Welding in the World**, 62:363–375, 2018.

XU, L.; ZHANG, J.; HAN, Y.; ZHAO, L.; JING, H. Insights into the intergranular corrosion of overlay welded joints of X65-Inconel 625 clad pipe and its relationship to damage penetration. **Corrosion Science**, 160, 2019.

YANGFAN, W.; XIZHANG, C.; CHUANCHU, S. Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 fabricated by arc additive manufacturing. **Surface & Coatings Technology**, v. 374, pag 116-123, 2019. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.05.079

YU, D.; ANN, H.; DEVLETIAN, J. H.; WOOD, W. E. Solidification Study of Narrowgap Electroslag Welding, **Welding Research: The State Of The Art, E. Nippes And D. Ball,** ED., pag 21-32, ASM, 1985.

YUNG, T. Y.; CHEN, T. C.; TSAI, K. C.; LU, W. F.; HUANG, J. Y.; LIU, T. Y. Thermal spray coatings of Al, ZnAl and Inconel 625 alloys on SS304L for anti-saline corrosion. **Coatings,** vol. 9 (32), 2019. doi:10.3390/coatings9010032.

ZHANG, J.; SINGER, R.F. Effect of Zr and B on Castability of NiBased Superalloy IN792, **Mater. Trans. A**, Vol 35, p 1337–342, 2004.