UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO - UFES CENTRO TECNOLÓGICO - CT PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA – PPGEM

ANA CLAUDIA DOS SANTOS

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DA LIGA UNS NO6625 DEPOSITADOS PELO PROCESSO PTA-P

VITÓRIA

2015

ANA CLAUDIA DOS SANTOS

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DA LIGA UNS NO6625 DEPOSITADOS PELO PROCESSO PTA-P

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo.

VITÓRIA

2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP) (Biblioteca Setorial Tecnológica, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Santos, Ana Claudia dos, 1978-

S237a

Avaliação da resistência à corrosão de revestimentos da liga UNS N06625 depositados pelo processo PTA-P / Ana Claudia dos Santos. – 2015.

123 f.: il.

Orientador: Marcelo Camargo Severo de Macêdo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Ligas de niquel. 2. Corrosão. 3. Materiais resistentes a corrosão. 4. Revestimentos. 5. Soldagem. I. Macêdo, Marcelo Camargo Severo de. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 621

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO CENTRO TECNOLÓGICO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

"AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE REVESTIMENTOS DA LIGA UNS NO6625 DEPOSITADOS PELO PROCESSO PTA-P"

Ana Claudia dos Santos

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo – Orientador

Universidade Federal do Espírito Santo – UFES

Prof. Dr. Rômulo Almeida Cotta Examinador interno

Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

Prof. Dra. Kirlene Salgado Fernandes Penna – Examinador externo
Universidade Vila Velha - UVV

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

DEDICATÓRIA

A Deus que esteve e está comigo nessa jornada e a meu marido, que apoiou, apostou, confiou e acreditou em mim.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, que me acompanhou e acompanha por todos estes anos, sem ele ao meu lado não teria forças para atravessar as adversidades.

Ao meu marido Sérgio, que sempre esteve presente ao meu lado nos momentos bons e principalmente nos mais difíceis deste mestrado, suportou minha ausência, me apoiando e sustentando como um alicerce, um companheirão. Se eu viver cem anos e a cada dia agradecê-lo, confesso que ainda não será suficiente.

Aos meus familiares, pelas palavras de encorajamento, principalmente minha mãe.

Ao meu orientador, Prof. Dr^o Marcelo Camargo Severo de Macêdo, por compartilhar seus conhecimentos para a realização deste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia mecânica por transmitirem seus conhecimentos.

Aos colegas de Projeto, Ricardo e principalmente Raphael Lorenzoni. Raphael foi figura ativa na execução deste trabalho, sua ajuda foi de grande contibuição.

À equipe do Laboratório TRICORRMAT, Carlos e Natan, pela ajuda e paciência.

À Universidade Federal do Espírito Santo e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia mecânica, pela formação e oportunidade.

Aos colegas que estiveram comigo durante o mestrado, de muitos recebi ajuda e a muitos ajudei, agradeço pelo companheirismo e amizade.

Aos Prof. Dr^o. Temístocles pelo fornecimento das amostras e pela análise e contribuições feitas no trabalho.

Aos servidores e colaboradores da Universidade Federal do Espírito Santo.

À Petrobrás e Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão de bolsa de pesquisa.

É difícil citar o nome de todas as pessoas que de algum modo direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta etapa gloriosa, mais um degrau na escada da vida que um dia pareceu ser impossível, hoje penso no que já passou e fico feliz, muito feliz.

OBRIGADA!!!

RESUMO

A busca por materiais versáteis que associem elevada resistência à corrosão em ambientes severos e propriedades mecânicas, a fim de atender as mais exigentes condições de serviço tornou-se um desafio para a indústria petroquímica, termoelétrica, naval, dentre outras. Neste contexto, a soldagem de revestimento com ligas à base de níquel se torna uma interessante opção para a construção e o reparo de equipamentos para aplicações em ambiente de corrosão severa, permitindo alcançar as características desejadas, com significativa redução de custos. Em determinadas aplicações a alta diluição dos revestimentos deve ser controlada devido aos altos teores de ferro alcançados. O objetivo deste trabalho foi avaliar a corrosão intergranular e corrosão por pite de revestimentos da liga UNS N06625, com diferentes teores de diluições, depositados pela técnica Plasma com Arco Transferido Alimentado com Pó (PTA-P) sobre um substrato de aço carbono ASTM A36. Com a avaliação e caracterização do Inconel 625 buscou-se compreender o impacto da diluição na microestrutura, propriedades e no revestimento produzido. Foram realizadas análises das propriedades mecânicas dos revestimentos por meio de ensaios de microdureza. A caracterização microestrutural consistiu de análises de microscopia ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise de composição química por EDS. Ensaios de reativação eletroquímica potenciodinâmica de duplo ciclo (DL-EPR) e polarização potenciodinâmica cíclica foram realizados para avaliar a resistência à corrosão intergranular e por pite, respectivamente. Através deste trabalho foi possível observar que a diferença de diluição influencia de forma suave na microdureza do revestimento. As microestruturas dos revestimentos apresentaram matriz y com fases secundárias interdendríticas. Os revestimentos não apresentaram corrosão intergranular nas condições ensaiadas e a susceptibilidade da corrosão por pite somente pôde ser avaliada através da histerese apresentada pelas curvas de polarização.

Palavras-chave: Diluição, corrosão, UNS N006625, intergranular, pite.

ABSTRACT

The search for versatile materials that associate high corrosion resistance and high mechanical properties in severe environments, in order to meet the more demanding operational conditions has become a challenge for the petrochemical, thermoelectric, naval and other industries. In this context, weld overlay with nickel-based alloys becomes an interesting option for construction and repair of equipments for applications in severe corrosion environments, allowing to achieve the desired characteristics with significant cost reduction. In specific applications the high overlay dilution must be controlled due to high iron content encountered. The objective of this work is to evaluate the intergranular and pitting corrosion of the alloy UNS N06625, with different dilution values, deposited through Plasma Transferred Arc with Powder (PTA-P) welding technique on an ASTM A36 carbon steel substrate. With the evaluation and characterization of the alloy UNS N06625 aimed the comprehension of the dilution effect on the coating microstructure and properties. The mechanical properties tests were analyzed through microhardness tests. The microstructural characterization consisted of analyses with the optical microscope, with the Scanning Electron Microscope (SEM) and with chemical composition the EDS module. Double-Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Test (DL-EPR) and Cyclic Potentiodynamic Polarization tests were done to evaluate intergranular and pitting corrosion resistance, respectively. With this work it was possible to observe that the dilution difference influences in a smooth way in the coating microhardness. The microstructures presented ay matrix with secondary interdendritic phases. The coatings did not present intergranular corrosion in the test conditions and the pitting corrosion susceptibility was able to be evaluated only through the hysteresis presented in the polarization curves.

Keywords: Dilution; Corrosion; UNS N06625; Intergranular, Pitting; PTA-P.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Localização dos átomos de soluto em torno da discordância: (a) átomos soluto intersticiais; (b) átomos de soluto substitucional maiores que o do solvente; átomos de soluto substitucional menores que o do solvente	(c)
Figura 2 Diagrama TTT da liga 625	30
Figura 3 Representação esquemática dos processos: (a) TIG e (b) PTA-P	32
Figura 4 Representação esquemática do processo PTA-P	34
Figura 5 Influência da corrente de soldagem e da taxa de deposição na diluição revestimento	
Figura 6 Efeito do teor de Ni e Mo sobre a resistência à corrosão por pites (ASM, 199	
Figura 7 Representação de uma célula eletroquímica usada para ensaios polarização	
Figura 8 Esquema ilustrativo das correntes de ativação (I _a) e reativação (I _r) em funç da densidade de corrente e do potencial aplicado no ensaio DL-EPR	
Figura 9 Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciodinâmica pa a determinação do potencial de pite (E _p)	
Figura 10 Esquema de curva de polarização potenciodinâmica. E*: potencial corrosão. E _{pp} : potencial de início da passivação. E _{trans} : potencial de início da regi anódica transpassiva	ão
Figura 11 Esquema de curva de polarização cíclica. E*: potencial de corrosão. E _{prot1} o potencial de proteção. E _{pite} : potencial de pite. Δi _{rev} : densidade de corrente de reversão	ão.
Figura 12 Curva de polarização cíclica com histerese negativa	54
Figura 13 Curva de polarização cíclica com histerese positiva5	44
Figura 14 Esquemático mostrando o local de corte para obtenção dos corpos de prova	
Figura 15 Microdurômetro Pantec HXD do Laboratório TRICORRMAT da UFES	61
Figura 16 Esquema da seqüência de indentações para levantamento do perfil microdureza	
Figura 17 Altura do revestimento e sobremetal para retífica.	62

Figura 18 Microscópio Ótico utilizado na caracterização microestrutural64
Figura 19 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) utilizado na caracterização microestrutural64
Figura 20 Equipamentos utilizados nos ensaios de corrosão65
Figura 21 ConFiguração da célula eletroquímica utilizada no ensaio de DL-EPR66
Figura 22 Esquemático para retirada das amostras utilizadas no ensaio DL-EPR67
Figura 23 Amostra utilizada no ensaio de polarização cíclica69
Figura 24 Perfil de microdureza da seção transversal do Revestimento A72
Figura 25 Perfil de microdureza da seção transversal do Revestimento B73
Figura 26 Perfil de microdureza da seção transversal do Revestimento C73
Figura 27 Perfil de média das microdurezas da seção transversal dos Revestimentos A, B e C74
Figura 28 Imagem de Microscopia ótica da interface metal de solda substrato do Revestimento A76
Figura 29 Imagem de Microscopia ótica da interface metal de solda substrato do Revestimento B76
Figura 30 Imagem de Microscopia ótica da interface metal de solda substrato do Revestimento C77
Figura 31 Imagem de MEV da interface revestimento/substrato do revestimento A79
Figura 32 Imagem de MEV da interface revestimento/substrato do revestimento B80
Figura 33 Imagem de MEV da interface revestimento/substrato do Revestimento C80
Figura 34 Imagem de MEV da interface revestimento/substrato e EDS da82
Figura 35 Imagem de MEV da interface revestimento/substrato e EDS da83
Figura 36 Imagem de MEV da interface revestimento/substrato e EDS da84
Figura 37 Imagem de MEV da microestrutura do metal de solda da liga Inconel 625, Revestimento A85
Figura 38 Imagem de MEV da microestrutura do metal de solda da liga Inconel 625, Revestimento B86

Figura 39 Imagem de MEV da microestrutura do metal de solda da liga Inconel 625, Revestimento C86
Figura 40 Imagem de MEV e composição química por EDS das fases precipitadas nas regiões interdendríticas, Revestimento A
Figura 41 Imagem de MEV e composição química por EDS das fases precipitadas nas regiões interdendríticas, Revestimento B90
Figura 42 Imagem de MEV e composição química por EDS das fases precipitadas nas regiões interdendríticas, Revestimento C92
Figura 43 Imagem de MEV indicando a região de análise e perfil de composição química do Revestimento A94
Figura 44 Imagem de MEV indicando a região de análise e perfil de composição química do Revestimento B955
Figura 45 Imagem de MEV indicando a região de análise e perfil de composição química do Revestimento C95
Figura 46 Curvas de DL-EPR dos Revestimentos A, B e C988
Figura 47 Análise de MEV após ensaio DL-EPR: (A) Revestimento A, (B) Revestimento B e (C) Revestimento C
Figura 48 Curva de polarização, solução desaerada 3,5% NaCl + 0,001M Na ₂ S ₂ O ₃ 100
Figura 49 Curva de polarização, solução desaerada 3,5% NaCl + 0,01M Na ² S ₂ O ₃ 1011
Figura 50 Curva de polarização, solução desaerada 3,5% NaCl + 0,1M Na ₂ S ₂ O ₃ 1011
Figura 51 Curva de polarização do Revestimento A, solução desaerada 3,5% NaCl1033
Figura 52 Curva de polarização do Revestimento B, solução desaerada 3,5% NaCl1044
Figura 53 Curva de polarização do Revestimento C, solução desaerada 3,5% NaCl.
Figura 54 Curva de polarização do Revestimento A, solução desaerada 3,5% NaCl + 0,01 M Na ₂ S ₂ O ³ 1077
Figura 55 Curva de polarização do Revestimento B, solução desaerada 3,5% NaCl + 0,01 M Na ₂ S ₂ O ₃ 1077
Figura 56 Curva de polarização do Revestimento C, solução desaerada 3,5% NaCl + 0,01 M Na ₂ S ₂ O ₃ 1088

Figura 57 Imagem de MEV após ensaio de polarização cíclica, solução de 3,5% NaC Revestimento A1111	
Figura 58 Imagem de MEV após ensaio de polarização cíclica, solução de 3,5% NaC Revestimento B1111	
Figura 59 Imagem de MEV após ensaio de polarização cíclica, solução de 3,5% NaC Revestimento C1121	
Figura 60 Imagem de MEV após ensaio de polarização cíclica, solução de 3,5% NaCl),01 M Na ₂ S ₂ O ₃ , Revestimento A112	
Figura 61 Imagem de MEV após ensaio de polarização cíclica, solução de 3,5% NaCl),01 M Na ₂ S ₂ O ₃ , Revestimento B113	
Figura 62 Imagem de MEV após ensaio de polarização cíclica, solução de 3,5% NaCl),01 M Na ₂ S ₂ O ₃ , Revestimento C113	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Composição química da liga de níquel comercial IN 62529
Tabela 2 Composição química do metal de adição, em pó (%)56
Tabela 3 Composição química do metal base (%), ASTM A3656
Tabela 4 Parâmetros e níveis utilizados no processo de soldagem PTA-P para a soldagem da liga Inconel 625
Tabela 5 Matriz do planejamento experimental com as respostas obtidas da soldagem do Inconel 625
Tabela 6 Amostras utilizadas neste trabalho e respectivas diluições geométrica e química
Tabela 7 Distância das regiões interdendríticas dos revestimentos94
Tabela 8 Análise semiquantitativa do teor Ferro nos revestimentos96
Tabela 9 Valores de Epite das curvas de polarização com solução desaerada com diferentes concentrações de Na ₂ S ₂ O ₃ 102
Tabela 10 Valores de E _{corr médio} , I _{pass médio} , E _{pit médio} , E _{prot1 médio} , E _{prot2 médio} e desvio padrão (σ) das curvas de polarização com solução de 3,5 de NaCl106
Tabela 11 Valores de E _{corr médio} , E _{pass médio} , E _{pite médio} , E _{prot1 médio} , E _{prot2 médio} e desvice padrão (σ) das curvas de polarização com solução de 3,5 de NaCl + 0,01 M Na ₂ S ₂ O ₃
Tabela 12 Potencial de pite para os revestimentos com respectivo teor de ferro 114

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AI - Alumínio
ASTM - American Society for Testing and Materials
C - Carbono
CFC - Cúbica de face centrada
Cr - Cromo
DL-EPR - Reativação eletroquímica potenciodinâmica de duplo ciclo
E _{corr} - Potencial de corrosão
EDS - Energy dispersive x-ray detector
E _p – Potencial de pite
E _{prot} – Potencial de proteção
Fe - Ferro
I _a - Corrente de ativação
I _r - e Corrente de reativação
Mo - Molibdênio
Nb - Nióbio
OCP - Open Circuit Potencial
PTA-P - Plasma com Arco Transferido Alimentado com Pó
SCE- Saturated calomel electrode
Si – Silício
TCP – Fases topologicamente compactas

Ti – Titânio

TTT - Tempo, Temperatura e Transformação

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

UNS - Unified Numbering System

- W Tungstênio
- δ Fase delta
- $\boldsymbol{\sigma}$ Fase sigma
- μ Fase mi
- γ Fase gama
- γ^{\prime} Fase gama linha
- $\gamma \lq \lq$ Fase gama 2 linhas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	.17
1.1 Objetivos gerais	.19
1.2 Objetivos específicos	.19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	.20
2.1 Níquel e suas ligas	.20
2.1.2 Mecanismos de aumento de resisitência das ligas de níquel	.21
2.1.3 Influência dos elementos nas ligas de níquel	.23
2.1.4 Características microestruturais das ligas de níquel	. 25
2.1.5 Liga de níquel Inconel 625 (IN625)	.28
2.2 Processo de revestimento de plasma com arco transferido alimentado com pó (Pī	
2.2.1 Princípio de funcionamento do PTA-P	.33
2.2.2 Influência dos parâmetros elétricos na soldagem por PTA-P	. 35
2.2.3 Vantagens e desvantagens da deposição por PTA-P	.36
2.2.4 Soldagem de revestimento	.38
2.3 Fundamentos de corrosão	.40
2.3.1 Resistência à corrosão da liga UNS N06625	.41
2.3.2 Corrosão intergranular	.43
2.3.3 Corrosão por pite	.44
2.3.4 Técnicas eletroquímicas de corrosão	.45

2.3.4.1 Ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica duplo ciclo (DL-EPF4	
2.3.4.2 Polarização potenciodinâmica cíclica4	9
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL5	6
3.1 Materiais5	6
3.2 Ensaio de microdureza6	0
3.3 Caracterização microestrutural6	32
3.4 Avaliação da resistência à corrosão6	35
3.4.1 Ensaios de reativação eletroquímica potenciodinâmica de duplo ciclo (DL-EPR).6	6
3.4.2 Ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica6	8
4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS7	'1
4.1 Perfis de microdureza7	'1
4.2 Caracterização microestrutural dos revestimentos7	'4
4.2.1 Caracterização da microestrutura da interface revestimento/substrato (seçã transversal)7	
4.2.2 Caracterização da microestrutura do metal de solda da liga IN 6258	35
4.3 Ensaios eletroquímicos9)6
4.3.1 Análise através de DL-EPR9)6
4.3.2 Análise através de polarização potenciodinâmica cíclica9	9
5 CONCLUSÕES11	6
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS11	7
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS11	8

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de desenvolvimento vem do considerável desafio no que tange a obtenção de materiais que associem elevada resistência à corrosão as necessárias propriedades mecânicas para exploração de petróleo pesado. Existem inúmeros reservatórios contendo petróleo pesado com elevados teores de impurezas, tais como: enxofre, oxigênio, nitrogênio, metais pesados, água, sais minerais, concentração de cloretos, dióxido de carbono, ácido sulfídrico, areia, entre outros. Este aspecto faz com que grande parte dos materiais utilizados na fabricação de equipamentos empregados nas unidades de destilação e de processamento do petróleo, deva possuir dentre outras características, uma elevada resistência à corrosão. A degradação dos materiais devido a processos de corrosão destaca-se dentre os problemas enfrentados por essas unidades.

Equipamentos como fornos, reatores, incineradores, torres de destilação e tubulações operam sob severas condições de serviço (alta pressão, elevadas temperaturas e meio corrosivo). Devido a tais fatores, os materiais usados na construção e reparo destes equipamentos devem apresentar excelentes propriedades mecânicas combinadas com boa resistência à corrosão, especialmente em elevadas temperaturas.

Neste contexto, a aplicação de revestimentos metálicos de elevada resistência à corrosão e resistência mecânica à ambientes agressivos em equipamentos do setor de petróleo e gás com o objetivo de reduzir custo e evitar a fabricação de componentes maciços de materiais mais nobres, cria grandes desafios no estudo e desenvolvimento destes materiais. As superligas de níquel constituem uma das classes desses materiais especiais para engenharia, elas são conhecidas pela excelente resistência mecânica, resistência à corrosão bem superior aos aços inoxidáveis, resistência ao desgaste, as altas temperaturas ou mesmo a combinação de todas estas propriedades. Devido ao elevado custo para a fabricação de equipamentos maciços constituídos por estas ligas, diversos equipamentos na indústria do petróleo são normalmente construídos com

materiais menos nobres, como aços C-Mn e baixa liga, e são revestidos por materiais de excelentes características, como as ligas de níquel.

Uma excelente alternativa quando se deseja conferir à superfície características específicas que não sejam intrínsecas ao metal de base é a soldagem de revestimentos. A aplicação de revestimentos é feita através da deposição de uma camada de material com características desejáveis (resistência à corrosão, resistência ao desgaste) sobre um substrato. Esta deposição pode ser realizada pelo processo Plasma com Arco Transferido Alimentado com Pó (PTA-P), este processo apresenta uma maior eficiência de deposição, menor taxa de diluição, boa homogeneidade do cordão e baixa distorção, quando comparado aos demais processos.

Para utilização adequada das ligas de níquel, é de fundamental importância que mais estudos sejam realizados com o intuito de avaliar melhor as potencialidades anunciadas para estes materiais, sendo assim, este trabalho analisa a susceptibilidade à corrosão intergranular e localizada de revestimentos feitos com a liga de níquel Inconel 625 pelo processo de soldagem (PTA-P), através de técnicas eletroquímicas normalizadas, avaliando o efeito da diluição na resistência à corrosão. Ainda, análise das propriedades mecânicas dos revestimentos através da microdureza, análises microestruturais realizadas para caracterização de cada revestimento e avaliação das causas para diferentes comportamentos quanto à resistência à corrosão.

O presente estudo teve também como meta, mostrar a possibilidade do uso desse material como revestimento com 2 mm de espessura, sem contudo, sofrer redução da resistência à corrosão.

_

1.1 Objetivos gerais

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a resistência à corrosão da liga Inconel 625 depositada sobre um substrato de aço carbono ASTM A36, pela técnica Plasma com Arco Transferido Alimentado com Pó (PTA-P), bem como avaliar o impacto dos níveis de diluição dos revestimentos na resistência à corrosão, na microestrutura e resistência mecânica.

1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Avaliar as propriedades mecânicas dos revestimentos da liga Inconel 625 depositados pelo processo PTA-P;
- Avaliar as características microestruturais dos revestimentos da liga Inconel 625 com diferentes níveis de diluição;
- Avaliar a influência da diluição na susceptibilidade à corrosão intergranular e corrosão por pite da liga Inconel 625.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Níquel e suas ligas

O níquel puro possui estrutura cúbica de face centrada (CFC) estável até o seu ponto de fusão, sem transformações alotrópicas de fase. Possui densidade de 8,9 g/cm³ e ponto de fusão de 1455°C. Sob alguns aspectos, apresenta propriedades mecânicas e magnéticas bastante similares ao ferro, (AWS, 1991).

Embora haja semelhança nas características do níquel e do ferro, a estrutura cristalina das ligas de níquel é completamente diferente do ferro, isto torna a metalurgia do níquel completamente diferente, o que possibilita versatilidade na elaboração de ligas com as mais variadas composições químicas. Esta alta versatilidade possibilita garantir excelente resistência mecânica e elevada resistência ao desgaste, especialmente em condições de elevada temperatura, conferindo também excelente resistência à corrosão em uma infinidade de meios agressivos, (ASM, 1990).

Em diversas condições ambientais a alta resistência à corrosão pode ser superior aos aços inoxidáveis, devido a solubilidade de diversos elementos químicos ser maior no níquel que no ferro, possibilitando o desenvolvimento de ligas com características variadas, sem contudo, formar fases indesejadas. O limite de solubilidade do cromo no níquel é de 35 a 40%, e em torno de 20% para o molibdênio, a adição de elementos como cobre, cromo, molibdênio, ferro e cobalto não conferem efeitos adversos à soldabilidade (AWS, 1996).

As ligas de níquel foram inicialmente desenvolvidas nos Estados Unidos, nos anos 30. As primeiras aplicações das ligas foram em turbinas a gás, plantas de conversão de carvão, equipamentos para processos químicos e em várias aplicações na indústria onde se exigia resistência ao calor e resistência a corrosão e oxidação, desde então as ligas de níquel passaram a ser encontradas em aplicações em altas temperaturas,

como em motores de foguetes e veículos espaciais em geral, reatores nucleares, submarinos, usinas termoelétricas, equipamento petroquímicos, aplicações essas em que exigem resistências ao calor, a corrosão e a oxidação (COUTINHO, 1992). Com o passar do tempo, as ligas de níquel foram as que mais se destacaram por suas propriedades, com resistência a corrosão em vários meios numa faixa de temperatura de 400°C até 1090°C, e com boa resistência mecânica tanto em baixa, como em alta temperatura, algumas delas podendo operar em temperaturas cerca de 85% de seu ponto de fusão, por um tempo de até 100.000h (ASM, 1993).

2.1.2 Mecanismos de aumento de resisitência das ligas de níquel

Vários são os mecanismos de aumento de resistência disponíveis para elevar as propriedades mecânicas das ligas de níquel em temperaturas elevadas, podem ser o endurecimento por solução sólida, endurecimento por precipitação, endurecimento por dispersão de óxido e/ou endurecimento por carbonetos (AWS, 1996):

Endurecimento por solução sólida:

O alojamento dos átomos de soluto nas regiões em torno das discordâncias é responsável por promover aumento da resistência mecânica por solução sólida. Os átomos intersticiais se alojam nos espaços vazios (interstícios) existentes no campo de tração das discordâncias, Figura 1a, e os átomos substitucionais se localizam próximo ao centro das discordâncias de tal forma que minimizam a rede cristalina, com isso diminuindo a energia livre da rede. Quando o diâmetro do soluto for maior que o do solvente ele se localizará no campo de tração da discordância, Figura 1b, enquanto que o soluto de diâmetro menor que o do solvente se localiza no campo de compressão, como mostra a Figura 1c. Com uma rede cristalina mais equilibrada, as discordâncias

necessitam de maior energia para se movimentarem, conferindo aumento de resistência mecânica (GRAF, 2004).

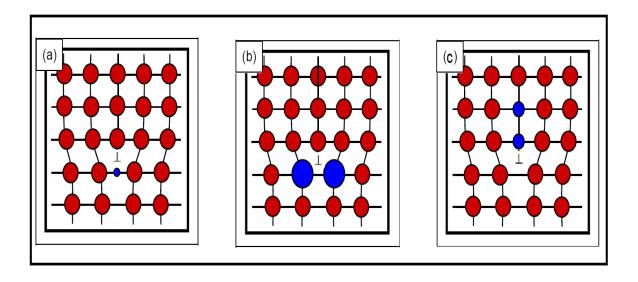


Figura 1- Localização dos átomos de soluto em torno da discordância: (a) átomos de soluto intersticiais; (b) átomos de soluto substitucional maiores que o do solvente; (c) átomos de soluto substitucional menores que o do solvente (SILVA, 2010).

O molibdênio, o titânio, o tungstênio, o cromo, o ferro, o cobre e o cobalto são os principais elementos que atuam no aumento de resistência por solução sólida do níquel, sendo que os três primeiros apresentam maiores potenciais de aumento de resistência frente aos outros citados (AWS, 1996).

Endurecimento por precipitação:

Nesse mecanismo ocorre a precipitação de uma segunda fase na matriz γ , através de um tratamento térmico adequado, que provoca um forte bloqueio das discordâncias e consequentemente aumentando a resistência mecânica da liga. As principais fases precipitadas atuantes neste mecanismo são as fases γ e γ (SILVA, 2010).

Endurecimento por dispersão de óxidos:

O aumento de resistência devido à dispersão de óxidos possui semelhança ao mecanismo observado na precipitação da fase γ '. Estas ligas, em sua grande maioria, apresentam microestrutura formada por uma matriz γ com precipitados de fase γ ' combinada com partículas muito finas de óxidos dispersas tanto na matriz γ quanto na fase γ '. O efeito desta dispersão é uma melhora nas propriedades de resistência à fluência em temperaturas elevadas (BHADESHIA, 1997).

2.1.3 Influência dos elementos nas ligas de níquel

A matriz do níquel, constituída da fase γ (CFC), possui excelente ductilidade e tenacidade e devido à característica de alta solubilidade muitos elementos de liga podem ser adicionados, proporcionando variação no comportamento da liga resultante quanto às propriedades mecânicas e resistência à corrosão. A seguir são listados os principais elementos de liga adicionados e seus efeitos:

Cromo (Cr) – Responsável pela formação de uma camada passivante (Cr₂O₃), este elemento melhora a resistência à oxidação/corrosão em altas temperaturas. Esta camada, estável e aderente, funciona como uma barreira que impede o avanço da corrosão. Para que a camada passivante adquira a espessura, a aderência, a densidade e a consistência necessárias para impedir a corrosão, o teor de cromo deve ser superior a 20%, abaixo deste valor o cromo não contribui efetivamente para o aumento da resistência à corrosão das ligas de níquel em altas temperaturas (TANCRET, 2003). É responsável também em promover uma melhoria das propriedades mecânicas da liga através do mecanismo de endurecimento por solução sólida e participa na formação de carbonetos de cromo (ASM, 1993).

Molibdênio (Mo) – Atua fortemente no aumento da resistência à corrosão em atmosferas ácidas não oxidantes, na corrosão localizada (pites e frestas) e na resistência a altas temperaturas. Participa da formação de carbonetos e é um forte formador de fases topologicamente compactas (TCP), as quais são nocivas às propriedades de resistência mecânica e resistência à corrosão (ASM, 1993).

Nióbio (Nb) – Atua no aumento de resistência mecânica por solução sólida e por precipitação, com formação da fase γ ". Promove a formação de alguns tipos de carbonetos, como o MC (NbC) e é formador da fase Laves (RAMIREZ *et al.*, 2004).

Alumínio (AI) – Participa do processo de aumento de resistência mecânica através do processo de precipitação, formando a fase γ' (Ni₃AI). Com a precipitação da fase γ', ocorre um aumento da resistência mecânica, mantendo-se mesmo em altas temperaturas. Favorece ainda a resistência à corrosão, formando AI₂O₃ (TANCRET *et al.*, 2003).

Carbono (C) – É um elemento intersticial, atua na formação de carbonetos, devido à reação de outros elementos de liga presentes. A formação desses carbonetos pode apresentar efeitos benéficos ou não, depende do tipo e morfologia. Os teores desse elemento devem ser baixos para evitar a formação de filmes, que são prejudiciais à resistência em temperaturas elevadas (ASM, 1993).

Tungstênio (W) – Atuante no aumento da resistência a atmosferas ácidas não oxidantes, comportamento similar ao do molibdênio, atua fortemente no mecanismo de aumento de resistência por solução sólida tanto na matriz γ , quanto nos precipitados de γ '. Promove a formação de fases TCP. Não é utilizado em grandes quantidades, devido sua densidade atômica ser quase duas vezes maior que a do molibdênio e ser um dos elementos mais raros da natureza (TANCRET *et al.*, 2003).

Titânio (Ti) – Atua na formação de precipitados, efeito similar ao do alumínio. Na presença dos dois elementos é necessário um ajuste em suas composições para corrigir a distorção na interface γ/γ . Está presente nos metais de adição para se combinar com nitrogênio, evitando formação de porosidade (AWS, 1991).

Silício (Si) – Geralmente está presente em pequenas quantidades, teores menores que 0,4%, evitando assim problemas de soldabilidade. Possui efeito desoxidante e promove aumento na resistência à corrosão em altas temperaturas. A adição desse elemento deve ser rigorosamente controlada em ligas que contém Fe, Co, Mo, W, para evitar a formação de fases intermetálicas e carbonetos indesejados (ASM, 1993).

Ferro (Fe) – Esse elemento participa diretamente no mecanismo de resistência por solução sólida. Atua no aumento da solubilidade do carbono no níquel, desta forma melhorando a resistência a altas temperaturas. Em determinadas aplicações o ferro deve ser limitado para não comprometer a resistência à corrosão (TANCRET *et al.*, 2003).

2.1.4 Características microestruturais das ligas de níquel

As ligas de níquel podem apresentar variadas possibilidades de microestruturas, devido à adição de inúmeros elementos químicos. As microestruturas podem ser simples, formada completamente por fase γ , até microestruturas complexas formadas por fases precipitadas. Algumas fases podem ser precipitadas intencionalmente para aumentar a resistência mecânica das ligas de níquel, além destas, outras fases secundárias podem ser formadas, que em geral, não são desejadas (SILVA, 2010). Um breve resumo é apresentado sobre as principais fases presentes nas ligas de níquel endurecidas por solução sólida da classe Ni-Cr-Mo:

\triangleright Matriz γ

Presente em todas as ligas de níquel, matriz contínua e homogênea de estrutura CFC. Possui capacidade de solubilizar grande quantidade de elementos de liga, contudo,

quando o limite de solubilidade de algum elemento é ultrapassado, pode ocorrer a precipitação de fases indesejadas (SILVA, 2010).

Fase γ'

Principal fase responsável pelo aumento da resistência mecânica das ligas de níquel, através do mecanismo de endurecimento por precipitação. A adição de alumínio e titânio são responsáveis pela precipitação dessa fase, que apresenta morfologia comumente cúbica. Como possui boa estabilidade termodinâmica, a resistência mecânica pode ser mantida em temperatura elevadas. Outros elementos também podem formar esta fase, como nióbio, tântalo e cromo (GRAF, 2004).

\succ Fase γ "

Esta fase resulta da combinação do nióbio com o ferro, formando a estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado, apresentando coerência com a matriz γ. Apresenta alta resistência às baixas e médias temperaturas, não apresentando a mesma resistência à temperaturas mais altas, acima de 650°, (GRAF, 2004).

Carbonetos, boretos e nitretos

Mesmo em pequenas quantidades nas ligas de níquel, de 0,02 a 0,2%, o carbono combinará durante a solidificação com elementos como tungstênio, molibdênio, cromo, titânio, tântalo e nióbio, formando carbonetos do tipo MC, onde M é um ou mais elementos metálicos formadores de carbonetos. Dependendo do tipo, da composição química, da morfologia, do tamanho e da distribuição, estes carbonetos podem ser benéficos ou maléficos. Os tipos de carbonetos formados podem ser: MC, M₂₃C₆, M₇C₃ e M₆C (ASM, 1993).

Em teores entre 50 e 500 ppm, a adição de boro às ligas de níquel é essencial para a formação de boretos nos contornos de grão, com a função de reduzir a tendência ao rasgamento dos contornos durante a ruptura em fluência. Os boretos formados são partículas refratárias duras que possuem morfologia variando entre blocos e aparência meia-lua (ASM, 1993).

Os nitretos estão presentes nas ligas de níquel em virtude de elementos, principalmente o titânio, que reduzem a possibilidade de aparecimentos de poros durante a soldagem ou fundição da liga (ASM, 1993).

Fase δ

Ligas expostas a elevadas temperaturas por longos períodos de tempo são susceptíveis de formar esta fase. Pode ser originada da decomposição da fase γ '' devido à exposição do material a determinadas faixas de temperaturas durante as etapas de fabricação ou operação. O controle da precipitação desta fase pode ter efeito benéfico, com impedimento de propagação de trincas, no entanto, quando há precipitação desta fase em grande quantidade e com elevado crescimento dessas partículas, a resistência é comprometida (DURRAND, 1997).

Fases Topologicamente Compactas (TCPs)

Fases indesejadas podem surgir nas ligas de níquel durante a soldagem, tratamento térmico ou operação em serviço, estas fases geralmente comprometem as propriedades mecânicas do material. Estas fases possuem arranjo topologicamente fechado, conhecidas como fases TCP (*Topologically Close- Packed*), as estruturas cristalinas destas fases são constituídas por camadas compactas de átomos paralelas aos planos da matriz (SIMS *et al.*, 1987). As fases TCPs são normalmente classificadas em três famílias: a primeira corresponde às fases do tipo σ, a segunda se refere às fases Laves e μ, e a terceira é formada por fases do tipo P (DURRAND, 1997).

Fase σ: São mais susceptíveis à formação desta fase as ligas com altos teores de metais de transição, tais como nióbio, tântalo, cromo, molibdênio e tungstênio. A forma de plaquetas finas e a dureza desta fase diminuem a transição dúctil-frágil do material, podendo levar a uma falha prematura, contudo seu maior efeito é a diminuição da resistência à ruptura em temperaturas elevadas (ASM, 1993).

Fase μ: Esta fase reduz a resistência mecânica das ligas de níquel, devido uma intensa diminuição localizada de elementos que participam do aumento de resistência por solução sólida, elementos como tungstênio, nióbio e molibdênio. Ligas que possuem

elevados percentuais de molibdênio e tungstênio são altamente susceptíveis à formação desta fase. Quanto à morfologia pode-se apresentar na forma de nódulos ou glóbulos quanto na forma de agulhas ou plaquetas (DURRAND, 1997).

Fase Laves: Esta fase confere às ligas de níquel boa resistência mecânica à temperaturas elevadas, porém apresentam fragilidade em temperatura ambiente (SILVA, 2010).

Fase P: Esta fase é considerada uma variação da fase σ e sua morfologia pode variar desde partículas agulhadas, estrutura na forma de blocos, até formas mais complexas com morfologia celular. A presença desta fase com morfologia celular pode ocasionar uma significativa redução na resistência à fluência da liga (DURRAND, 1997).

2.1.5 Liga de níquel Inconel 625 (IN625)

A liga de Níquel-Cromo-Molibdênio, INCONEL 625, é uma marca registrada da *Special Metals Corporation*, com composição química mostrada na Tabela 1. A designação da liga, conforme o *Unified Numbering System* (Sistema de Numeração Unificado) é UNS N06625 conforme a Norma W.Nr 2.4856 (SPECIAL METALS, 2013). Neste trabalho esta liga será referenciada como Inconel 625.

Tabela 1 Composição química da liga de níquel comercial IN 625.

Liga	Nº		COMPOSIÇÃO (peso%)											
	UNS	Ni	С	Cr	Мо	Fe	Al	Ti	Nb	Mn	Si	Р	S	Со
625	N06625	58	0.1	20- 23	8- 10	5	0,4	0,4	3,15- 4,15	0,5	0,5	0,015	0,015	1
		Mín.	Max			Max	Máx.	Máx.		Máx.	Máx.	Máx.	Máx.	Máx.

Fonte: Special Metals (2013).

Desenvolvida na década de 1960 a liga Inconel 625 faz parte da primeira geração das ligas de níquel que utiliza o mecanismo de aumento de resistência por solução sólida, através da adição de elementos como carbono, cromo, molibdênio e nióbio. Esta liga apresenta excelente versatilidade de fabricação, sendo uma opção interessante para revestimentos superficiais de componentes de equipamentos sujeitos à corrosão em meio aquoso salino, como é o caso dos componentes para extração de petróleo em alto-mar. Seu uso também é indicado em aplicações que requeiram boa combinação de resistência ao escoamento, à tração, à fluência, boa soldabilidade e boa resistência à corrosão quando submetida à altas temperaturas em ambientes agressivos. A temperatura de trabalho deste material varia desde valores negativos, para meios criogênicos, até 982°C (SPECIAL METALS, 2013).

A liga Inconel 625 é encontrada em uma larga faixa de aplicações nas indústrias petroquímicas, química, nuclear e aeroespacial, devido a resistência à corrosão e excelente combinação de resistência mecânica em temperaturas ambiente e elevadas (THOMAS *et al.*, 1994).

Nesta liga o nióbio é responsável por promover endurecimento por solução sólida, que em conjunto com o molibdênio, proporcionam elevada resistência sem necessidade de

tratamento térmico. Embora sua resistência mecânica seja alcançada pelo mecanismo de aumento de resistência por solução sólida, tem sido observada a ocorrência de precipitação de fases intermetálicas e carbonetos quando a liga é submetida a tratamentos térmicos de envelhecimento em temperaturas na faixa de 600 a 800°C. A precipitação dessas fases pode ter efeito maléfico ou benéfico para a liga, dependerá do tipo de fase, local de precipitação e propriedades requeridas (SHANKAR *et al.*, 2001). Um diagrama de Tempo, Temperatura e Transformação (TTT), com as curvas de transformação de fases para o Inconel 625, pode ser observado na Figura 2.

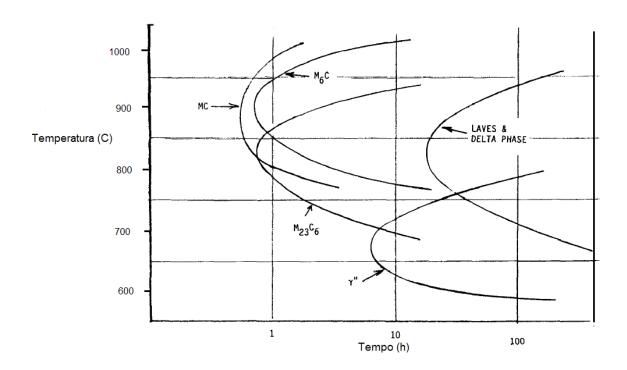


Figura 2 - Diagrama TTT da liga 625 (FLOREEN et al., 1994).

Na soldagem, o Inconel 625 fica mais sensível às mudanças microestruturais provocadas pela exposição à altas temperaturas. A curva de formação da fase delta para a liga soldada é deslocada para a esquerda por mais de uma ordem de magnitude de tempo (FLOREEN *et al.*, 1994). O desenvolvimento da microestrutura desta liga está relacionado com a ocorrência de microsegregação de elementos de liga devido à

redistribuição do soluto durante a solidificação. Desse modo, determinados compostos se formam no final da solidificação quando um elemento em particular excedeu sua solubilidade durante o crescimento celular ou dendrítico, ocasionando redução na resistência à corrosão da liga, carbonetos e fases intermetálicas podem se formar no estágio final de solidificação. Outro fator que influencia a precipitação de fases no metal de solda é a participação do substrato na zona fundida (diluição) na soldagem dissimilar. (OGBORN *et al.*, 1995).

Na reação primária de solidificação para soldas com Inconel 625 ocorre a transformação (Líquido>>Fase Gama), no entanto, Mo e Nb segregam para o líquido e ao final da solidificação as reações se completam em duas fases ricas em Nb (Líquido>>+NbC) esta transformação ocorre a uma temperatura mais elevada, aproximadamente 1250°C, seguido por (Líquido>>+Laves), aproximadamente 1200°C. As composições químicas do revestimento e do substrato influenciam a reação que será favorecida. Teores mais elevados de carbono favorece a formação de carbonetos primários, já o silício leva à formação preferencial da fase Laves. (DUPONT *et al.*, 2003).

2.2 Processo de revestimento de plasma com arco transferido alimentado com pó (PTA-P)

Certos gases ao recebem maior nível de energia, consequentemente algumas de suas propriedades são modificadas pela elevação extrema de temperatura. Este processo é conhecido como ionização e consiste na criação de elétrons e íons livres entre os átomos do gás. A ionização fornece características de condutor ao gás, classificando este gás como plasma. Além da ionização, o plasma converte a energia recebida em calor, que é utilizada no processo para fundir o metal de adição e o metal base. Este gás difere das propriedades apresentadas pelos gases de modo geral, por possuir

elétrons e íons livres, sendo eletricamente condutor (STURROCK, 1994). A sigla PTA abrevia seu nome em inglês, *Plasma Transferred Arc.*

Considerado uma evolução do processo Tungstênio Inerte Gás (TIG), o processo de soldagem a plasma apresenta uma densidade de energia de arco muito mais alta e maior velocidade do gás de plasma. Este aumento considerável na densidade de energia é conseguido pela presença de um bocal constritor que restringe o diâmetro do arco. Outra diferença considerável nos processos PTA-P e TIG está no posicionamento do eletrodo, no TIG o eletrodo fica visível e pode ocorrer seu contato com a peça a ser soldada, enquanto no PTA-P o eletrodo fica no interior do bocal, sendo direcionado sobre uma pequena área (AWS, 1996). A Figura 3 apresenta um desenho esquemático das tochas TIG e PTA, onde mostra a existência do bocal de constrição do PTA e o posicionamento do eletrodo para ambos os processos.

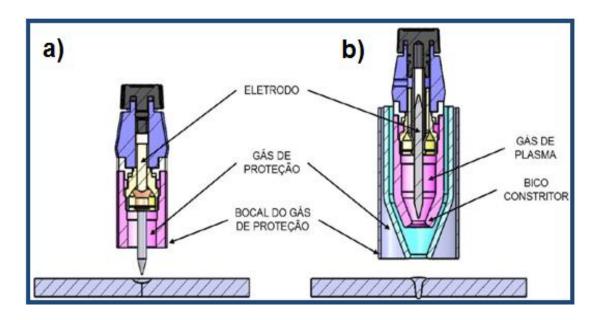


Figura 3 Representação esquemática dos processos: (a) TIG e (b) PTA-P (ANTOSZCZYSZYN, 2014).

Dentre as características do processo de soldagem a plasma destacam-se a grande estabilidade do arco, alta intensidade de energia, excelente controle da fonte de calor, e

alta velocidade de soldagem, sendo aplicável na soldagem de praticamente todos os metais e alguns materiais não metálicos.

O processo de soldagem PTA-P é utilizado essencialmente para revestimentos de superfícies, com pó metálico como material de adição, a utilização de materiais particulados aumenta a versatilidade do processo. Neste processo o feixe de plasma deve promover não só a fusão localizada do metal de base, mas principalmente, do material de adição na forma de pó que será depositado, formando uma camada de material com características nobres (elevada resistência à corrosão, alta resistência ao desgaste) sobre um substrato (MIRANDA, 2014).

2.2.1 Princípio de funcionamento do PTA-P

O equipamento do processo de soldagem PTA-P consiste de uma fonte de calor, formada por uma fonte de corrente para o arco principal e uma fonte de corrente pra o arco piloto, uma tocha, formada por eletrodo de tungstênio e bico constritor, e um alimentador de pó. (SILVA et al., 2012)

O equipamento de aplicação de soldagem de revestimento por plasma utiliza três sistemas de gás. Esses gases devem ser quimicamente inertes para reduzir o desgaste do eletrodo e para proteger a peça fundida da atmosfera. O suprimento de gás mais interno é chamado de gás plasma, ou gás central, o qual é quase sempre o argônio. O gás plasma ajuda a gerar o feixe de plasma e protege o eletrodo de tungstênio (eletrodo não consumível), promovendo uma menor taxa de erosão. O gás mais externo, também chamado gás de proteção, é empregado para proteger a poça fundida da atmosfera, evitando contaminação e oxidação, geralmente emprega-se como gases de proteção o argônio ou uma mistura de argônio e hidrogênio. O terceiro sistema de escoamento de gás, chamado de gás de transporte, é utilizado para transportar as partículas de pó durante a aplicação do revestimento. O gás de transporte pode ser o argônio, hélio, ou

uma mistura de argônio e hidrogênio (FOLTRAN, 2000). A Figura 4 apresenta um desenho esquemático da tocha usada no processo plasma pó.

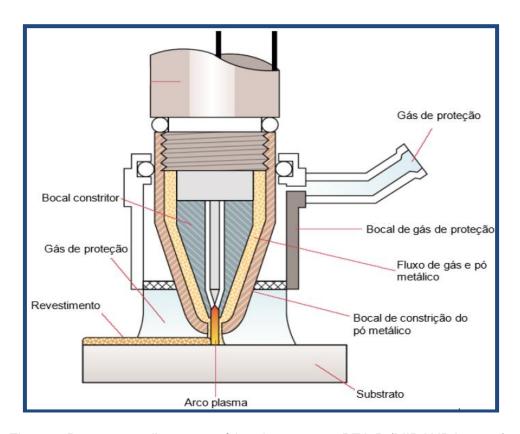


Figura 4 Representação esquemática do processo PTA-P (MIRANDA, 2014).

O eletrodo de tungstênio (não consumível) utilizado encontra-se recolhido em um bocal através do qual o gás plasma flui, como o eletrodo fica localizado no interior do bico constritor da tocha de soldagem, não sendo possível a abertura do arco por contato. O processo inicia utilizando um arco piloto, gerado por uma unidade de alta frequência, que produz a ionização da região situada entre a ponta do eletrodo e o bico constritor, abrindo assim um pequeno arco entre o eletrodo e o bico constritor, denominado de arco não transferido ou piloto (DÍAS *et al.*, 2009).

Na técnica PTA-P, os pós são adicionados a um sifão, caem por gravidade e são arrastados pelo gás de transporte através de dutos que o direcionam até a tocha. Na

tocha, o eletrodo estabelece um plasma com a peça a ser depositada e, quando o pó atravessa este plasma, funde e forma a poça de fusão do revestimento que está sendo aplicado (FERREIRA, 2014).

2.2.2 Influência dos parâmetros elétricos na soldagem por PTA-P

Uma das principais características do processo por PTA utilizado no depósito de revestimentos é a capacidade de produzir cordões de baixa diluição. Não se encontram na literatura muitos trabalhos que discutam a influência de cada parâmetro na diluição do cordão. Um dos parâmetros de maior influência na diluição é a corrente de soldagem, ou corrente de deposição. O valor ideal de corrente é o valor mínimo que resulte na máxima taxa de fusão de pó para determinada taxa de alimentação (HALLEN et al., 1991). Pode-se visualizar na Figura 5 a influência da corrente e taxa de alimentação no grau de diluição, pela Figura é possível perceber que a diluição aumenta com a elevação da corrente e com a redução da taxa de alimentação do pó.

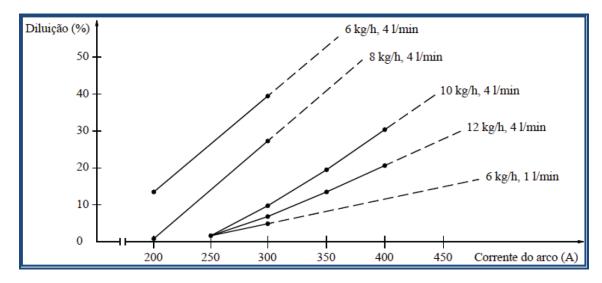


Figura 5 Influência da corrente de soldagem e da taxa de deposição na diluição do revestimento (HALLEN *et al.*, 1991).

Díaz (2005) relata em seu trabalho que a diluição pode influenciar diretamente na composição química, dureza, microestrutura e porosidade dos depósitos. Valores elevados de diluição proporcionam uma ampla zona afetada de calor no substrato e dependendo da liga ocasiona redução na dureza do revestimento.

2.2.3 Vantagens e desvantagens da deposição por PTA-P

Vantagens

Segundo os trabalhos de Díaz *et al.*, (2009) e Graf (2004) as vantagens comumente associados ao processo de PTA são:

- Estabilidade do arco, mesmo com correntes baixas, devido ao bocal constritor;
- Estabilidade direcional focal do arco;

- Por sua maior eficiência, o processo exige um menor número de passes de soldagem e de material a ser depositado em relação ao processo TIG;
- Grande flexibilidade na escolha da composição química do revestimento, pelo fato de se utilizar metal de adição em forma de pó;
- Menor probabilidade de contaminação do cordão por inclusões de tungstênio e de contaminação do eletrodo pelo material de adição, uma vez que o mesmo encontra-se dentro do bocal constritor.
- Baixa diluição, chegando até a 2% segundo alguns fabricantes;
- Alta produtividade, de até 10 kg/h;
- Depósitos de boa qualidade;
- Maior facilidade para automatizar;
- Maior concentração de energia e densidade de corrente;
- Menor nível de descontinuidades, reduzindo o número de retrabalhos e descartes;
- Controle preciso dos parâmetros, que garante maior uniformidade entre os peças;
- Melhor controle do aporte térmico, possibilitando a redução da diluição, e consequentemente a redução da espessura do revestimento para obter as mesmas propriedades.

Desvantagens

Mesmo que exista um reconhecimento quanto à qualidade do processo, o mesmo apresenta algumas desvantagens quando comparado a outros processos convencionais de deposição, são eles:

- Custo elevado em relação a um equipamento TIG;
- Equipamento de maior complexidade, o que gera maior custo de manutenção;

- Maior qualificação do operador para conFiguração precisa dos ajustes;
- Maior consumo de gases;
- Necessidade de acessórios especiais no caso das superfícies a serem revestidas não sejam planas ou cilíndricas.

2.2.4 Soldagem de revestimento

Nelson *et al.*, (2000) afirmam que a grande vantagem do revestimento é promover, a partir de um baixo custo relativo, os benefícios de materiais mais caros, que possuem características de resistência à corrosão, resistência à abrasão dentre outras. A maioria dos revestimentos metálicos são compostos de metais como aços inoxidáveis, ligas de níquel e ligas de cobre soldados sobre aços carbono e aços baixa liga. O revestimento, geralmente, constitui-se de uma soldagem entre materiais dissimilares que exibem um fenômeno único de fissuração não observado em soldas entre materiais similares.

O revestimento geralmente é obtido por meio da aplicação de múltiplos cordões de solda dispostos lado a lado de forma a produzir uma ou mais camadas de metal com características especificas sobre um substrato proporcionando propriedades desejadas às superfícies que não são inerentes ao metal de base, ou ainda restaurar as dimensões originais de uma peca ou componente (D'OLIVEIRA *et al.*, (2002).

A soldagem de revestimentos pode ser classificada de acordo com o objetivo do revestimento a ser depositado. Revestimento do tipo weld cladding, que correspondem à deposição de uma ou mais camadas de material resistente à corrosão, geralmente com espessura mínima de 3 mm. Quando o recobrimento da superfície é realizado com um material duro e resistente ao desgaste com o objetivo de reduzir a perda de material por abrasão, erosão, escamação, cavitação ou outro mecanismo de degaste,

revestimento do tipo *hardfacing*. O termo *buildup* se refere à deposição de um metal de solda sobre a superfície de um metal de base para restaurar seus requerimentos dimensionais. A deposição de uma ou mais camadas de metal de solda sobre as faces de uma junta com o propósito de assegurar alguns aspectos metalúrgicos antes do preenchimento da junta, refere-se ao termo em inglês *buttering* (AWS, 1997).

Dupont (1996) acredita que a soldagem dissimilar constitui um procedimento complexo do ponto de vista metalúrgico, já que na deposição dos revestimentos ocorre a fusão e a solidificação de um volume de metal composto por duas diferentes ligas em termos de composição química, estrutura cristalina, microestrutura e propriedades físicas e mecânicas.

Silva (2010) aponta que a grande diferença entre os processos de união e de revestimento de materiais, especialmente aqueles com ligas resistentes a corrosão, esta na importância dada ao controle da diluição. Essa pode ser definida como grau de mistura entre o metal de base e o metal de solda ou como a contribuição do metal base ou substrato para a formação da zona fundida, diferente das soldagens de juntas, na qual se emprega uma combinação de parâmetros que resulte em boa penetração sem maiores preocupações com a diluição. Em propriedades, especialmente resistência à corrosão, o controle da diluição é primordial.

Em decorrência da preocupação com a diluição em soldagem dissimilar, Normas internacionais para construção de equipamentos voltados para o setor de petróleo e gás especificam os teores máximos de ferro em revestimentos depositados por solda. De acordo com a Norma ISO 10423, para a liga inconel 625, medidos a 3 mm da superfície original do metal de base, os teores de ferro podem ser enquadrados em duas categorias: FE 5, para teores de ferro igual ou inferiores a 5% e FE 10, para revestimentos que apresentam teores de ferro superior a 5% e igual ou inferiores a 10%.

De acordo com a Norma Petrobrás N1707, que regulamenta o projeto e a construção de equipamentos com revestimento metálico de aços inoxidáveis, níquel e ligas de níquel, tanto para chapas cladeadas quanto para tiras soldadas e deposição de soldas,

a espessura mínima recomendada é de 3 mm para revestimentos depositados por soldagem.

2.3 Fundamentos de corrosão

O processo de corrosão pode ser descrito, de forma geral, como um processo de deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente ao qual o material está exposto, aliado ou não a esforços mecânicos. A corrosão é, na grande maioria dos casos, fruto de uma reação eletroquímica que envolve metais e um eletrólito, composto, de um modo geral, de substâncias químicas e água, as quais se combinam formando pilhas capazes de gerar uma corrente (GENTIL, 2011).

De acordo com a ASM (2003) os processos de corrosão eletroquímica se caracterizam basicamente por ocorrerem na presença de água no estado líquido, com formação de uma pilha ou célula de corrosão, com a circulação de elétrons na superfície metálica. As reações eletroquímicas envolvem mudanças de valência, que é a oxidação ou a redução dos elementos. Oxidação é a retirada de elétrons, resultando em um aumento do número de valência, e redução é a adição de elétrons, diminuindo assim a valência. Essas reações são definidas como reações catódicas que resultam na redução, e reações anódicas, resultando na oxidação.

A deterioração que ocorre no material através da interação físico-química com o ambiente pode levar a alterações indesejáveis no material, ocasionando problemas que reduzem a sua vida útil, que necessitem de reparos, ou o tornando inutilizável, além de gerarem perdas econômicas de forma direta ou indireta, bem como problemas ambientais e riscos a saúde e segurança de pessoas, dependendo da situação e forma que ocorram (GENTIL, 2011).

Segundo Talbot *et al.* (1998), se forem entendidas as interações dos materiais com o ambiente a que estão submetidos, a degradação dos materiais pode ser controlada ou suprimida. As novas tecnologias estão no mercado, mas as soluções dependem muitas vezes de aplicação de aspectos da química, eletroquímica, física, metalurgia e que nem sempre estão ao alcance de quem inicialmente enfrenta os problemas

2.3.1 Resistência à corrosão da liga UNS N06625

As ligas de níquel possuem excelente resistência à corrosão em vários meios extremamente corrosivos. Mesmo possuindo alta resistência, devido aos inúmeros tipos de corrosão, diferentes fatores podem influenciar na taxa de ataque. Dentre os principais fatores que atuam diretamente no fenômeno da corrosão, o meio corrosivo é, sem dúvida, o mais importante. Também devem ser considerados outros fatores como acidez, temperatura, concentração, movimento relativo da superfície do metal, presença de inibidores ou aceleradores, entre outros. Muitos destes fatores interagem de forma bastante complexa, dificultando a análise dos processos corrosivos (ASM, 1993).

De acordo com a ASM (1993), os mecanismos de corrosão intergranular e corrosão por pite são os mais relevantes para a liga Inconel 625.

As ligas de níquel estão sujeitas à corrosão por pite, o que é muito comum em indústrias petroquímicas. Os pites podem surgir por várias causas, contudo, certos tipos de substâncias químicas, principalmente sais, e em particular cloretos, são reconhecidamente destacados como formadores de pites. O grande problema em relação à presença de cloretos é que estes são capazes de destruir a camada passivadora formada por óxido de cromo, penetrando para o interior do material e deixando-o exposto. A adição de molibdênio à liga contribui para aumentar a resistência a esse tipo de corrosão e o baixo teor de carbono reduz a precipitação de carbonetos

durante a soldagem, mantendo a resistência em estruturas como soldadas (ASM, 1993). Na Figura 6 é apresentado o efeito do níquel e do molibdênio sobre a resistência à corrosão por pites nas ligas de níquel.

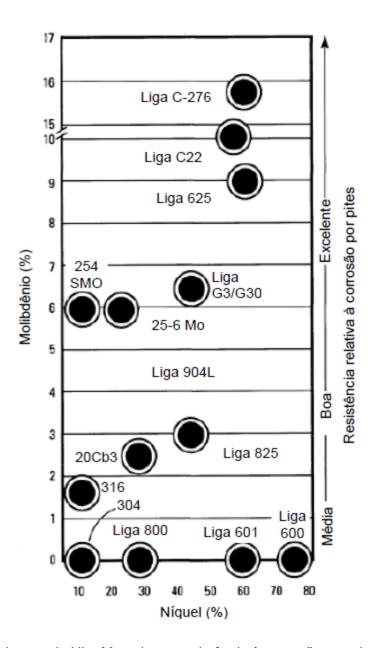


Figura 6 Efeito do teor de Ni e Mo sobre a resistência à corrosão por pites (ASM, 1993).

Na corrosão intergranular das ligas de níquel a presença de precipitados reduz a resistência à corrosão. No entanto, há diferentes tipos de precipitados, que resultam em

diferentes tipos de corrosão, de forma que a resistência a corrosão pode ser controlada através do controle do mecanismo de precipitação (ASM, 1993).

Como descrito pela ASM (1993), são mais frequentes nas ligas de níquel os precipitados catódicos com relação à matriz, ou seja, precipitados que apresentam maior resistência à corrosão. Os precipitados mais significativos são carbonetos, nitretos, fase laves e fase sigma. A avaliação da resistência à corrosão intergranular se torna mais complexa e fortemente dependente do mecanismo de precipitação.

2.3.2 Corrosão intergranular

Neste tipo de corrosão ocorre a dissolução seletiva de contornos de grão ou regiões adjacentes sem que o grão como um todo sofra dissolução apreciável. A principal causa da ocorrência deste fenômeno é que os contornos de grão são locais favoráveis a precipitação, segregação e o enriquecimento ou empobrecimento de uma fina zona adjacente aos contornos, o que torna suas características muito diferentes do restante do grão. Os precipitados e a zona empobrecida dos elementos de liga são resultantes da difusão de impurezas ou do próprio elemento de liga para a região do contorno. Isso ocorre porque energeticamente a região do contorno é favorável à difusão das impurezas e dos elementos de liga. A corrosão ocorre devido à diferença de potencial de eletrodo entre os compostos presentes na região do contorno, na fina zona alterada adjacente ao contorno e na região mais interna do grão. A fina zona empobrecida tem composição química diferente da matriz e apresenta comportamento diferenciado sob o ponto de vista da corrosão, o que pode levar à desintegração ao longo dos contornos de grão e conseqüente perda das propriedades mecânicas (PANOSSIAN, 1993 e ASM, 2003).

Em determinadas temperaturas ocorre a formação de pequenas partículas de precipitados de carbonetos e nitretos de cromo na região do contorno de grão. O cromo e o carbono se deslocam por difusão para os contornos de grão a fim de formar os precipitados, o que deixa uma zona pobre em cromo adjacente ao contorno de grão. A formação desta zona empobrecida em cromo chama-se sensitização, porque torna o material sensível à corrosão intergranular. O processo de sensitização pode ser reduzido com a adição de elementos estabilizadores, tais como titânio, nióbio e ou zircônio. Estes elementos formam carbonetos e ou nitretos de titânio e ou nióbio, reduzindo a sensitização (WOLYNEC, 2003).

De acordo com Panossian (1993), a susceptibilidade à corrosão intergranular é fortemente dependente dos micro-constituintes, em particular da quantidade, do tamanho e da distribuição da segunda fase ou da segregação, resultante da história metalúrgica do material.

2.3.3 Corrosão por pite

Segundo Calister (2002) é uma forma de corrosão localizada que ocorre em aços inoxidáveis, em ligas de alumínio, ligas de níquel, entre outros, geralmente ocorre em superfícies expostas em meios com elevada concentração de cloretos e atmosferas marinhas. Ocorre uma destruição confinada à pequenas áreas, da ordem de milímetros quadrados ou menos, resultando em pequenos buracos que se formam na superfície horizontal e se desenvolvem na direção e sentido da força gravitacional devido ao represamento do eletrólito ácido dentro do pite, a solução na extremidade do pite se torna cada vez mais concentrada e ácida na medida em que seu crescimento aumenta. Podem ser de várias formas e geralmente são descritos como uma cavidade cujo diâmetro na superfície é igual ou menor que a profundidade.

Este tipo de corrosão é característica de materiais que formam a camada passiva e resulta da atuação da pilha ativa-passiva nos pontos nos quais esta camada passiva é rompida. É frequentemente difícil de detectar devido ao pequeno tamanho das cavidades e por estarem normalmente cobertos com produtos de corrosão (ASM, 2003).

Para Panossian (1993), o potencial acima do qual os pites nucleiam e se desenvolvem é definido como potencial de pite e convencionou-se que o seu valor é aquele no qual a densidade de corrente aumenta acentuadamente, praticamente sem variação de potencial. O potencial de pite é influenciado pela composição do meio, da concentração do íon agressivo, da temperatura, da composição da liga e do tratamento superficial. Quanto maior for o valor do potencial de formação do pite, mais difícil será a perfuração local do filme protetor, e consequentemente maior a resistência à formação do pite.

Os pites podem ocorrer devido a heterogeneidades diversas que ocorrem no metal como, composição química, textura do material, tensões internas, inclusões, dentre outras. As zonas ao redor do precipitado, empobrecidas de molibdênio e cromo são também locais propícios para esse tipo de corrosão (Gentil, 2003 e ASM, 2003).

De acordo com Panossian (1993), os pites são caracterizados como estáveis e metaestáveis. Os pites metaestáveis não se propagam, ou seja, repassivam, em função do meio. Já os pites estáveis podem continuar crescendo por um processo autocatalítico.

2.3.4 Técnicas eletroquímicas de corrosão

As técnicas eletroquímicas são alternativas interessantes para estudos das características de corrosão de ligas metálicas em meios específicos, devido à rapidez com que podem ser executadas, reprodutibilidade, precisão, pela quantidade de

informações que podem ser extraídas de cada ensaio e pela possibilidade de ser adaptado como ensaio não destrutivo (CÍHAL, 2001).

Segundo Cíhal (2001), no ensaio eletroquímico é necessário o uso de um potenciostato, pelo qual é possível impor e ou medir potenciais e correntes no sistema metal/eletrólito de interesse. Este sistema proporciona uma curva de polarização, sendo esta curva uma representação prática da relação entre a corrente e o potencial. As curvas de polarização avaliam o comportamento de resistência à corrosão de metais e ligas além da agressividade de uma grande variedade de meios corrosivos. A essência do método de polarização eletroquímica é a representação da dependência funcional da densidade da corrente em resposta a alterações de potencial aplicado.

De acordo com Wolynec (2003), ter conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal em um potencial de eletrodo diferente do potencial de equilíbrio (potencial de corrosão) apresenta interesse tanto prático como teórico. Ressalta ainda que entre os numerosos métodos de estudo da corrosão eletroquímica, a polarização é fundamental.

As reações de dissolução que ocorrem sobre o metal que está sofrendo corrosão em uma célula eletroquímica são representadas pela equação geral (WOLYNEC, 2003):

$$Me \leftrightarrow Me^{+z} + ze$$

Ou mais corretamente:

$$Me + nH_2O \leftrightarrow Me(H_2O)_n^{+z} + ze$$

Um metal em contato com um determinado meio adquire certo potencial, conhecido como potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão (E_{corr}). A polarização é a alteração desse potencial de eletrodo a partir do valor do circuito aberto, pela imposição de um potencial externo (SEDRIKS, 1996).

Para a realização dos ensaios de corrosão é necessário o uso de uma célula eletroquímica conectada a um potenciostato. Uma célula eletroquímica é composta de um eletrodo de trabalho que é o material a ser estudado, um eletrodo de referência, um eletrodo auxiliar ou contra eletrodo, geralmente de platina. Se for necessário um

borbulhador de gás, pode ser incorporado para o controle atmosférico, por exemplo, para desaerar ou saturar a solução com algum gás específico (GENTIL, 2003; ASM, 2003). A Figura 7 representa uma célula eletroquímica usada para ensaios de polarização.

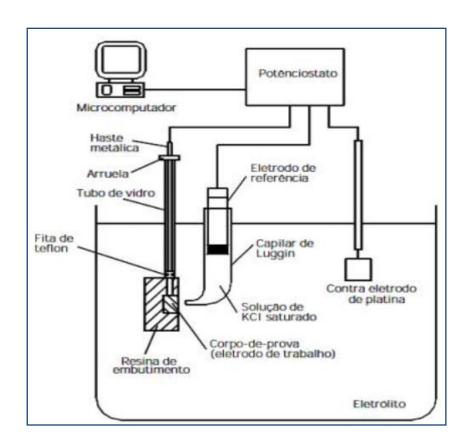


Figura 7 Representação de uma célula eletroquímica usada para ensaios de polarização (ZANETIC et al. 2001)

Neste trabalho serão utilizadas as técnicas DL-EPR (*Double Loop Eletrochemical Potentiokinetic Reactivation*) e Polarização Potenciodinâmica Cíclica, conforme descritas nas seções seguintes.

2.3.4.1 Ensaio de reativação eletroquímica potenciodinâmica duplo ciclo (DL-EPR)

A determinação da susceptibilidade à corrosão intergranular das ligas metálicas pode ser feita por meio da técnica DL-EPR. A corrosão intergranular nas ligas de níquel é geralmente resultado da sensitização, termo empregado para descrever o fenômeno de alteração química de regiões próximas aos contornos de grãos, que podem tornar uma liga susceptível à corrosão intergranular (SILVA, 2010).

Neste método eletroquímico o varrimento envolve a polarização da superfície metálica desde o potencial de circuito aberto na região ativa até o potencial na faixa de passivação com uma taxa de varredura constante. Uma vez atingido este potencial, a amostra é polarizada novamente até o potencial de corrosão no sentido reverso, resultando com isto dois picos de corrente: Corrente de ativação (I_a) e Corrente de reativação (I_r) (LIM, 2001).

De acordo com Lim (2001), a determinação do grau de sensitização de um material é feita pela razão entre a corrente máxima gerada na reativação e a corrente máxima gerada na varredura anódica (Ir/Ia). Menores valores de grau de sensitização significam menor susceptibilidade à corrosão intergranular. A Figura 8 apresenta um esquema ilustrativo das correntes de ativação e reativação em função da densidade de corrente e do potencial aplicado no ensaio DL-EPR.

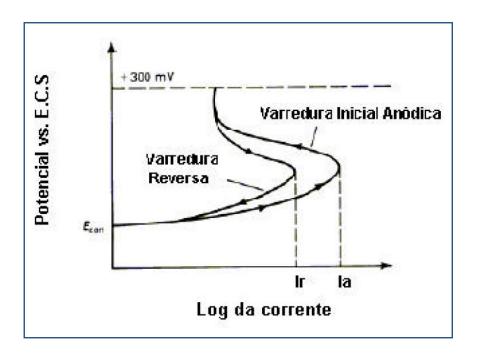


Figura 8 Esquema ilustrativo das correntes de ativação (I_a) e reativação (I_r) em função da densidade de corrente e do potencial aplicado no ensaio DL-EPR (ASM, 1992).

2.3.4.2 Polarização potenciodinâmica cíclica

O potencial de pite pode ser determinado através de técnicas de polarização eletroquímica como a técnica potenciodinâmica e a potenciostática. Na técnica potenciodinâmica ocorre a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial à taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização. A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, criando o conceito de densidade de corrente (SEDRIKS, 1996).

Segundo Wolynec (2003), quando é atingido o potencial de pite, ocorre um brusco aumento no valor da densidade de corrente. O potencial de pite é normalmente considerado como sendo a intersecção da reta definida pela curva antes do aumento brusco da densidade de corrente com a reta definida pela curva após esse aumento (E_p), conforme ilustrado na Figura 9.

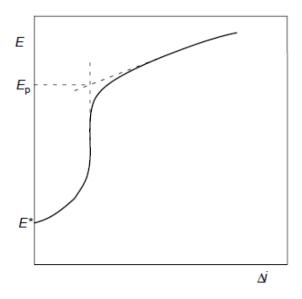


Figura 9 Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciodinâmica para a determinação do potencial de pite (E_D) (WOLYNEC, 2003).

Wolynec (2003) afirma que esta técnica tem sido muito utilizada na determinação do potencial de pite. Contudo, em alguns casos, mesmo ocorrendo a corrosão por pite, não se observa o aumento brusco da densidade de corrente o que torna a determinação desse potencial extremamente difícil ou mesmo impossível. Nesses casos, tem-se em geral um contínuo e não brusco aumento da densidade de corrente desde o potencial em que se iniciou o levantamento da curva de polarização até o provável potencial de pite.

A Figura 10 mostra uma curva de polarização potenciodinâmica hipotética de um material que sofre passivação, onde podem ser observadas regiões denominadas

catódica e anódica, esta última subdividida em regiões: ativa, passiva e transpassiva. Na porção catódica, ou nos potenciais abaixo do potencial de corrosão (E_{corr}), a taxa de dissolução de metal é baixa, devido à predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio. Com o aumento do potencial há reversão de corrente no potencial de corrosão, e a partir daí tem início o trecho anódico da curva de polarização. No potencial de corrosão a taxa do processo de oxidação é exatamente igual a do processo de redução, o sistema se encontra em equilíbrio (MAGNABOSCO, 1996).

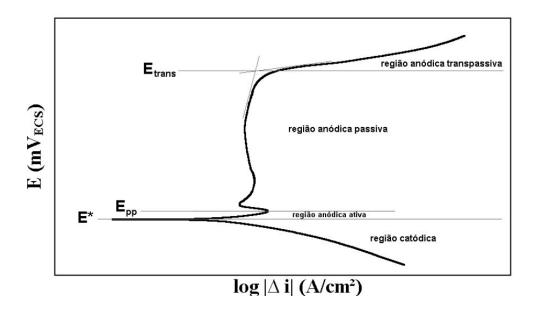


Figura 10 Esquema de curva de polarização potenciodinâmica. E*: potencial de corrosão. E_{pp}: potencial de início da passivação. E_{trans}: potencial de início da região anódica transpassiva (MAGNABOSCO,2001).

Magnabosco (1996) afirma que em alguns materiais, atingindo-se um valor máximo de corrente devido à formação de películas aderentes ou a estabilização de um determinado equilíbrio, redução da densidade de corrente: tem início então a região anódica passiva (E_{pp}), caracterizada por baixa densidade de corrente, e, portanto baixa, ou praticamente nenhuma taxa de corrosão.

Em um determinado potencial a corrente começa a aumentar novamente, esta é a região transpassiva (E_{trans}), onde a barreira criada pelo filme óxido é quebrada, em soluções de concentrações suficientemente agressivas, há a formação de pites. Depois dessa região, em um determinado potencial, o eletrólito começa a se oxidar. Em soluções aquosas é a oxidação da água em oxigênio. O aumento da corrente com o aumento do potencial nesta região descreve o aumento da taxa da evolução do oxigênio (GENTIL, 2003).

Ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica também são utilizados para o estudo de corrosão localizada, particularmente corrosão por pite, neste ensaio a varredura de potencial inicia-se no potencial de corrosão, elevando-se o potencial até que uma dada densidade de corrente é atingida, a partir deste ponto a varredura do potencial é realizada no sentido inverso, na mesma velocidade de varredura de potencial. A densidade de corrente volta a diminuir e a varredura continua até obter-se o cruzamento das curvas ou passar a assumir valores negativos. A resistência frente à corrosão é avaliada em relação ao formato da curva (WOLYNEC, 2003). Uma curva típica de polarização cíclica é representada na Figura 11.

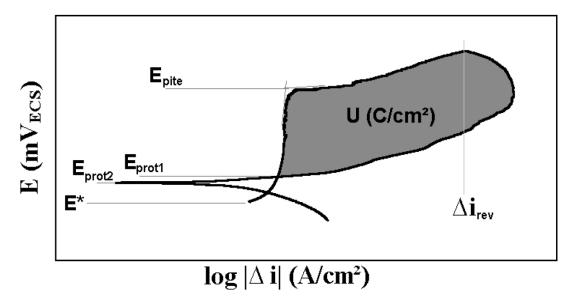


Figura 11 Esquema de curva de polarização cíclica. E*: potencial de corrosão. E_{prot1 e 2}: potencial de proteção. E_{pite}: potencial de pite. Δi_{rev}: densidade de corrente de reversão (MAGNABOSCO, 2001).

O potencial de pite, na Figura 11 (E_{pite}) representa a resistência do material ao início da formação de pites, quando estes se iniciam e começam a crescer, a densidade de corrente aumenta bruscamente. Quando a densidade de corrente de reversão é atingida a varredura de potencial é revertida, caminhando para potenciais catódicos. No momento em que a curva descendente cruza a curva original tem-se o chamado potencial de proteção (E_{prot1}), que recebe este nome, porque abaixo dele não existe possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, sendo o material imune a ocorrência de pites (MAGNABOSCO, 2001).

Também como potencial de proteção, o potencial abaixo de E_{prot1} onde ocorre a reversão de corrente para valores catódicos, chamado de E_{prot2} , onde por também não existir possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, o material é imune a ocorrência de pites.

Entre a reversão de varredura de potencial e Eprot1 ocorre a repassivação dos pites formados, assim, a área destacada na Figura 11 corresponde ao trabalho elétrico (U) necessário para a repassivação do pite formado e, portanto para o impedimento de seu crescimento. Pode-se concluir, portanto que quanto maior o trabalho elétrico, menor a resistência do material à propagação dos pites formados (POTGIETER, 1992).

Algumas curvas de polarização cíclica podem ter histerese negativa, como demonstrada na Figura 12, e histerese positiva, de acordo com a Figura 13, sendo que em ambas as curvas percebem-se o potencial de repassivação (E_{prot}). A histerese negativa ocorre quando a densidade de corrente no sentido reverso da varredura é menor do que aquela observada no sentido de progressão e a histerese positiva ocorre quando esta densidade de corrente na reversão é maior do que no sentido progressivo (TAIT, 1994).

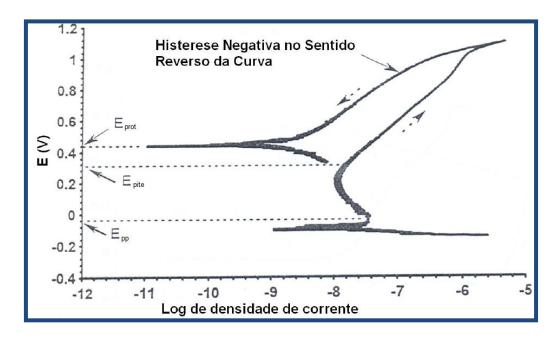


Figura 12 Curva de polarização cíclica com histerese negativa (TAIT, 1994).

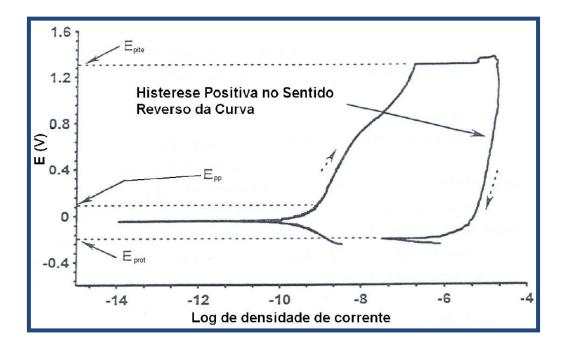


Figura 13 Curva de polarização cíclica com histerese positiva (TAIT. 1994).

A camada passiva é danificada quando o potencial é elevado até a região transpassiva da curva de polarização e pites podem iniciar quando esta camada é danificada discretamente na superfície do metal. Normalmente acredita-se que os pites crescerão quando o potencial de circuito aberto for maior que o potencial de repassivação, como na Figura 13, caso contrário os pites não crescerão. As curvas de polarização cíclica fornecem informações sobre a velocidade da formação de pites e sobre o comportamento do filme passivo. A histerese positiva ocorre quando a camada passiva danificada não é recomposta e ocorre formação de pites (TAIT, 1994).

A ASTM (2005) relata, no entanto, que o valor de E_{pite} apresenta grande variabilidade mesmo em ensaios com iguais condições e materiais igualmente processados. Isto pode ser explicado pelo fato de que a iniciação do pite é fortemente dependente das condições iniciais locais da região de nucleação. Por outro lado, o potencial de repassivação é muito mais reprodutível. Portanto, o valor mais apropriado para avaliação da resistência à corrosão das ligas avaliadas é o potencial E_{prot}, abaixo do qual os pites são repassivados.

Um ponto controverso é como medir o potencial de proteção em ensaios de polarização cíclica. Segundo ASTM (2005) o Eprot pode ser definido como o potencial no qual a corrente zera ou alcança um valor baixo pré-definido durante a varredura reversa catódica. Alternativamente, Jones (1996) sugere que E_{prot} seja tomado como o potencial onde a curva da varredura reversa, com um caminho mais ativo que a varredura anódica, alcança a densidade de corrente passiva completando um loop de histerese (atinge o valor de corrente de passivação, obtido durante a varredura direta). Contudo, ligas mais nobres e não susceptíveis a pites não exibem histerese, e medir o potencial de proteção com os métodos acima pode levar a valores altos e sem significado real.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar, caracterizar e avaliar o revestimento de liga de níquel IN 625, comercialmente conhecida como Inconel 625, depositado pela técnica Plasma com Arco Transferido Alimentado com Pó sobre um substrato de aço carbono ASTM A36. Com a avaliação e caracterização do Inconel 625 buscou-se compreender o impacto da diluição na microestrutura, propriedades e no revestimento produzido. As respectivas composições química do metal de base e metal de adição foram fornecidas pelo fabricante e são apresentadas nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 Composição química do metal de adição, em pó (%).

Inconel	Ni	С	Cr	Мо	Nb	Fe	Mn	Si
625	64,43	0,011	22,2	9,13	3,53	0,19	0,01	0,05

Tabela 3 Composição química do metal base (%), ASTM A36.

ASTM	Ni	С	Cr	Fe	ΑI	Mn	Si
A36	0,02	0,23	0,02	Bal.	0,03	0,67	0,09

O metal de adição utilizado foi o Inconel 625 em forma de pó atomizado, com granulometria entre 53 e 150 µm. O revestimento foi produzido por PTA na forma de

cordões únicos, como mostrado na Figura 14 (1, 2 e 3). A deposição do revestimento foi realizada no Laboratório de Soldagem do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). As amostras A, B e C foram recebidas como na Figura 14 (A, B e C), para caracterização microestrutural e realização dos ensaios de corrosão.

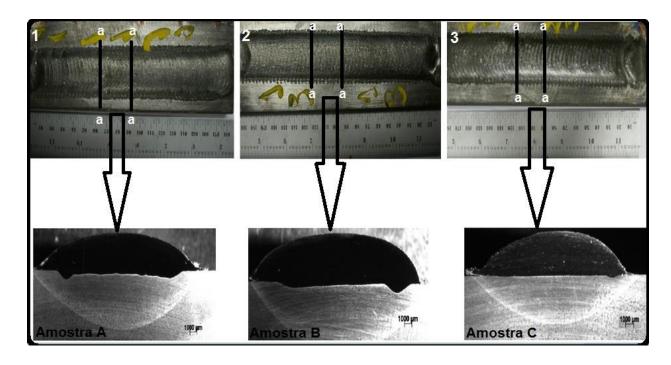


Figura 14 Esquemático mostrando o local de corte para obtenção dos corpos de provas, adaptado de Canal *at al.*, (2014).

A Tabela 4 apresenta os parâmetros utilizados no processo de soldagem e seus respectivos níveis codificados, são eles: corrente do arco principal (I), taxa de alimentação (Tx), distância bocal peça (DBP) e recuo do eletrodo (Rc). Silva *et al.* (2013) definiram as variáveis e seus níveis mediante um planejamento exploratório.

Tabela 4 Parâmetros e níveis utilizados no processo de soldagem PTA-P para a soldagem da liga Inconel 625.

			NÍVEIS CODIFICADOS					
PARÂMETROS	UNIDADE	NOTAÇÃO	-2	-1	0	1	2	
Corrente	Α	I	160	168	175	183	190	
Taxa de alimentação	Kg/h	Тх	3,47	3,79	4,17	4,61	4,85	
DBP	mm	Dbp	16	18	19	21	22	
Recuo	mm	Rc	1,8	2	2,4	2,7	3	

Fonte: Adaptado de Silva et al., (2013)

A Tabela 5 retrata as respostas de interesse obtidas a partir do planejamento experimental estabelecido, as respostas são: diluição (D), penetração máxima (P), largura do cordão (L), reforço (r), índice de convexidade (r/l), massa depositada (MD) e rendimento de deposição (n).

Tabela 51 Matriz do planejamento experimental com as respostas obtidas da soldagem do Inconel 625.

AMOSTRA			METRO:		RESPOSTAS						
	I	Тх	Dbp	Rc	D (%)	P (mm)	L (mm)	r (mm)	r/l (%)	MD (g)	n (%)
Revestimento A	1	-1	1	-1	14,84	1,018	23,48	3,85	16,4	105,5	88,8
Revestimento B	1	1	-1	-1	7,95	0,837	22,5	4,25	18,89	117,1	84,86
Revestimento C	0	0	0	-2	2,69	0,306	21,53	4,06	18,86	98,1	77,87

Fonte: Adaptado de Silva et al., (2013)

As terminologias utilizadas nas amostras neste trabalho são: Revestimento A corresponde ao revestimento que apresentou maior diluição, Revestimento B para o que apresentou média diluição e Revestimento C para o revestimento que apresentou menor diluição. A Tabela 6 apresenta as diluições geométrica e química para cada amostra.

Tabela 6 Amostras utilizadas neste trabalho e respectivas diluições geométrica e química.

AMOSTRA	DILUIÇÃO GEOMÉTRICA (%)	DILUIÇÃO QUÍMICA (%)			
Revestimento A	14,84	18,8			
Revestimento B	7,95	12,39			
Revestimento C	2,69	7,57			

Fonte: Silva et al., (2013) e Vidal (2014).

3.2 Ensaio de microdureza

Para avaliação das propriedades mecânicas da seção trensversal das amostras foi realizado o ensaio de microdureza Vickers. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da UFES no microdurômetro marca Pantec modelo HXD – 1000TM, Figura 15.

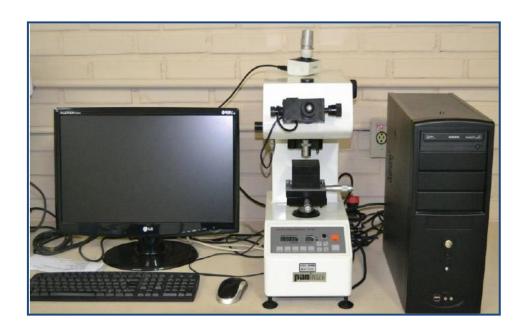


Figura 15 Microdurômetro Pantec HXD do Laboratório TRICORRMAT da UFES.

A análise consistiu em varreduras verticais, distanciando as medições de 0,2 mm uma da outra, com levantamento de três perfis de microdureza na seção transversal do revestimento (P1, P2 e P3), como demonstrado na Figura 16. Estas varreduras iniciaram-se na interface revestimento/substrato passando pelo revestimento e metal base. Entre as colunas de identações manteve-se um distanciamento de 3 mm.

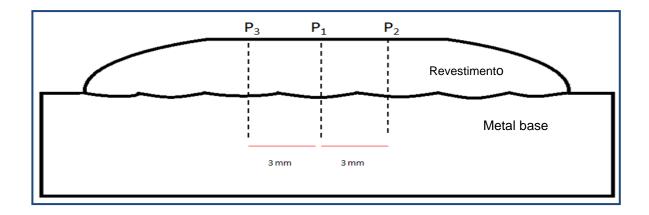


Figura 16 Esquema da seqüência de indentações para levantamento do perfil de microdureza.

Aplicou-se uma carga de 0,981N (100 gf) por um tempo de 15 segundos, conforme a norma ASTM E 384-99. Os ensaios foram realizados com objetivo de avaliar as possíveis diferenças de dureza na extensão do revestimento.

3.3 Caracterização microestrutural

As amostras foram levadas ao Laboratório de Metrologia da UFES para medição da altura do revestimento, para garantia de que a altura mínima fosse de 2 mm. Logo após, as amostras foram retificadas no Laboratório de Tecnologia Mecânica da UFES, para remoção do sobremetal, de tal forma que o revestimento resultante tivesse 2 mm de altura, como demonstrado na Figura 17.

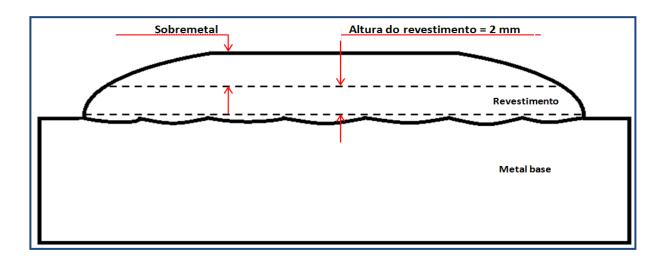


Figura 17 Altura do revestimento e sobremetal para retífica.

Para caracterização metalúrgica dos revestimentos foram realizadas análises micrográficas por meio de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura, a

fim de avaliar as fases presentes. As análises foram realizadas no topo do revestimento e na seção transversal das amostras revestidas.

As amostras foram cortadas e embutidas em baquelite, seguidas de lixamento até #1200, posteriormente polidas mecanicamente com pasta de alumina de 0,3 µm.

Para as análises no topo do revestimento foi necessário ataque químico com solução de 92 ml ácido clorídrico, 5 ml de ácido sulfúrico e 3 ml ácido nítrico (ZAHRANI *et al.*, 2014), com tempo de ataque de 5 minutos.

Para as análises na seção transversal, em virtude da soldagem ser dissimilar, houve a necessidade de utilizar reagentes distintos para ataque de cada material. O metal de base constituído de C-Mn foi atacado quimicamente por imersão utilizando o reagente nital 2%, (AGUIAR, 2010). O metal de solda, Inconel 625, foi atacado com a solução nas concentrações citadas na análise do topo do revestimento.

A caracterização microestrutural por microscopia ótica foi realizada através do microscópio metalográfico com sistema de aquisição de imagens, Figura 18, enquanto a caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV), associada à análise por EDS, foi realizada através dos microscópios: marca ZEISS, modelo EVO 40- UFES, Figura 19, e Marca ZEISS, modelo EVO/MA10 – IFES (Unidade Vitória).

Análises microscópicas também foram realizadas após os ensaios de DL-EPR e polarização potenciodinâmica cíclica.

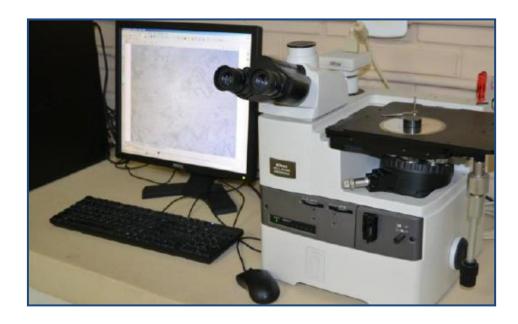


Figura 18 Microscópio Ótico utilizado na caracterização microestrutural.



Figura 19 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) utilizado na caracterização microestrutural.

3.4 Avaliação da resistência à corrosão

Com o objetivo de avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos da liga Iconel 625 depositados, bem como o efeito da diluição (variável de resposta dos parâmetros de soldagem), foram realizados ensaios eletroquímicos segundo a norma ISO 12732, para determinar a susceptibilidade à corrosão intergranular, utilizando a técnica de reativação eletroquímica potenciodinâmica de duplo ciclo (DL-EPR), e também ensaios para determinar a susceptibilidade à corrosão por pite, utilizando a técnica de polarização potenciodinâmica cíclica, de acordo com a norma ASTM G61-83, (2003).

Os ensaios foram realizados no Laboratório TRICORRMAT da UFES com um potenciostato digital Autolab, modelo PGSTAT 302N, utilizando-se uma célula eletroquímica para posicionamento dos eletrodos e retenção da solução, um computador para aquisição de dados e utilização do software NOVA 1.8, conforme ilustrado na Figura 20.

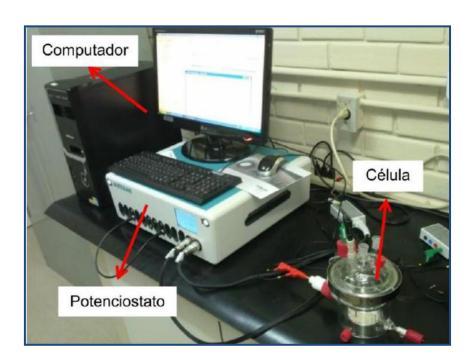


Figura 20 Equipamentos utilizados nos ensaios de corrosão.

3.4.1 Ensaios de reativação eletroquímica potenciodinâmica de duplo ciclo (DL-EPR)

O ensaio DL-EPR foi realizado em solução aquosa de 0,1M de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e 0,001M de tiocianato de potássio (KSCN) (RODRIGUEZ *et al.*, 1998), mantida em temperatura ambiente e desaerada com argônio 99,999% de pureza, de modo a assegurar que o experimento fosse realizado em um ambiente isento de oxigênio.

A presença de H₂SO₄ na solução do ensaio gera o filme passivo durante a polarização anódica enquanto que o KSCN tem o papel de destruir este filme durante a polarização reversa. Caso o material esteja comprometido, o KSCN destruirá o filme preferencialmente nas regiões empobrecidas em cromo.

Utilizou-se uma célula eletroquímica convencional, com aproximadamente 350ml de solução, com três eletrodos, um eletrodo de trabalho (metal a ser estudado), um eletrodo auxiliar (eletrodo de platina) e um eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado - SCE), e um tubo para purga do gás conforme Figura 21.

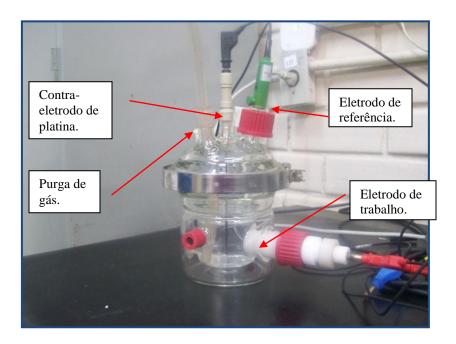


Figura 21 Configuração da célula eletroquímica utilizada no ensaio de DL-EPR.

O eletrodo de trabalho foi retirado da superfície do revestimento após a remoção do sobremetal, Figura 22, com espessura de 2 mm de altura.

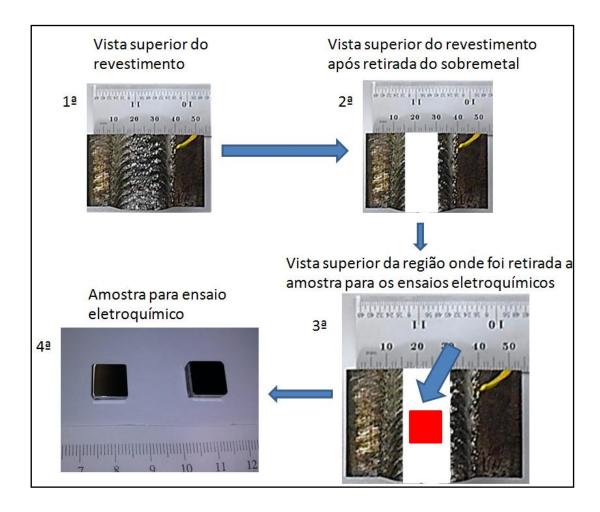


Figura 22 Esquemático para retirada das amostras utilizadas no ensaio DL-EPR, adaptado de Vidal (2014).

Os ensaios foram realizados em triplicata em cada amostra. A solução foi desaerada antes do início dos ensaios por 45 min e foi contínua durante o experimento. A amostra ficou imersa na solução por 30 minutos, tempo necessário para que o potencial de corrosão fosse estabilizado. O potencial medido no último segundo foi adotado como potencial de corrosão ou Potencial de circuito aberto (OCP - *Open Circuit Potencial*).

Após a determinação do OCP, o corpo de prova foi polarizado anodicamente a partir do potencial de corrosão até atingir 700 mV acima do potencial medido (zona de passivação). Este processo é denominado ativação. Após atingi-lo foi realizada a polarização reversa na direção catódica até o OCP novamente, este processo é denominado reativação. Tanto na ativação como na reativação a velocidade de varredura de potencial aplicada foi de 1,67 mV/s.

A partir da curva obtêm-se os valores de densidade de corrente anódica máxima I_a (processo de ativação), e a densidade de corrente anódica I_r (processo de reativação). O grau de sensitização é obtido pelo quociente entre os dois máximos de densidade de corrente, I_r/I_a .

3.4.2 Ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica

Após a realização do corte das amostras elas foram embutidas em resina acrílica e ligadas a um fio de cobre para manter contato elétrico com o potenciostato para que os ensaios fossem realizados. Após este processo, as amostras foram lixadas e polidas com pasta de alumina 0,3 µm. As bordas entre a amostra e a resina foram cobertas com esmalte incolor para evitar a ocorrência de corrosão por fresta, além de definir a área exposta do revestimento, como mostra a Figura 23.

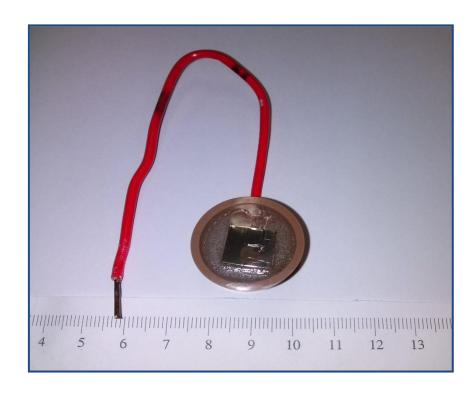


Figura 23 Amostra utilizada no ensaio de polarização cíclica.

Utilizando a mesma célula eletroquímica descrita anteriormente, foram realizados em triplicata os ensaios de polarização cíclica das três amostras. Desaeração por 40 min, e contínua durante o experimento, logo após polarização catódica por 10 minutos a -1 V para eliminação dos óxidos da superfície do material. A polarização foi iniciada após 30 minutos de imersão, partindo de 200 mV abaixo do potencial de circuito aberto (ou de corrosão) e realizando varredura contínua e ascendente do potencial, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s, revertendo o sentido de varredura quando a densidade de corrente anódica atingisse 5 mA/cm², o ensaio encerrou-se quando atingiu o potencial 200 mV abaixo do potencial de início.

Inicialmente, diferentes teores de tiossulfato de sódio foram testados para identificar uma solução que levasse à redução do potencial de pite do material para ficar afastado do potencial de evolução do oxigênio (da água), e que também fosse possível encontrar potencial de pite diferente entre os revestimentos estudados.

As concentrações de tiossulfato testadas neste trabalho foram as mesmas utilizadas por Tsai *et al.*, (2000). Estes autores avaliaram a susceptibidade à corrosão localizada da liga 690 em diferentes concentrações de tiossulfato de sódio. Os autores encontraram menores valores de potencial de pite com a adição de tiossulfato em soluções desaeradas com 1% de NaCl. O potencial de corrosão por pite reduziu com a adição de 0,001 ou 0,01 M de tiossulfato, indicando a diminuição da resistência à corrosão por pite. Maior área de histerese positiva também foi observada. Quando os autores aumentaram a concentração de tiossulfato para 0,1 M, curiosamente, valores mais altos de potencial de corrosão por pite foram encontrados.

As soluções empregadas neste ensaio foram:

- ➤ Solução 1 = 3,5% NaCl;
 - Soluções testadas com diferentes concentrações, de acordo com Tsai *et al.*, (2000);
- > solução 2 = 3.5%NaCl + 0.001M tiossulfato de sódio (Na₂S₂O₃).
- > solução 3 = 3.5%NaCl + 0.01M tiossulfato de sódio (Na₂S₂O₃).
- > solução 4 = 3.5%NaCl + 0.1M tiossulfato de sódio (Na₂S₂O₃).

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Perfis de microdureza

As Figuras 24, 25 e 26 apresentam os perfis de microdureza das três linhas medidas para cada amostra. As posições negativas são relacionadas ao metal de base, enquanto as positivas relacionadas ao revestimento.

Os três perfis apresentam várias similaridades: ambos apresentaram dureza entre 240 e 260 HV no topo do revestimento. As durezas na interface metal/solda não foram elevadas e seus valores são intermediários à dureza do metal base e revestimento. Os perfis de dureza dos revestimentos tendem a convergir para valores menores à medida que se afastam da interface metal/solda. Pode-se observar também que houve uma tendência de maior dureza no substrato e menor dureza no revestimento.

Abioye at al., (2015) encontraram valores de microdurezas no topo do revestimento semelhantes aos resultados encontrado neste trabalho. Eles avaliaram a microdureza do revestimento Inconel 625 depositados sobre um aço inoxidável. A microdureza encontrada no substrato foi menor do que no metal de solda e os perfis de dureza encontrados pelos autores tendem a convergir para valores menores à medida que se afastam da interface metal/solda.

Magalhães (2008) também encontrou valores semelhantes de microdureza no topo do revestimento ao avaliar uma liga de niquel depositado em aço estrutural pelo processo MIG/MAG. O autor encontrou elevadas diferenças de dureza entre o revestimento e o metal base. A microdureza do metal base foi inferior à microdureza do metal de solda.

Comparando as médias dos valores de microdurezas dos revestimentos, Figura 27, observa-se que a amostra de menor diluição, Revestimento C, apresenta valores sutilmente mais elevados de dureza à medida que se afasta da interface metal/solda, se

comparado com os revestimentos A e B. Aguiar (2010) em seu trabalho encontra resultados semelhantes e atribui a redução da microdureza com o aumento da diluição. O aumento da diluição em decorrência do aumento da energia de soldagem, faz com que o ferro substitua elementos como nióbio, molibdênio e tungstênio, os quais endurecem a matriz por solução sólida e que, ao mesmo tempo, favorecem a precipitação de fases secundárias. O resultado é uma diminuição da dureza do metal soldado devido uma menor matriz de precipitados e uma matriz mais dúctil.

Antoszczyszyn (2014) ao avaliar a microdureza de revestimentos de liga de níquel Inconel 625 por plasma com arco transferido sobre aços API 5L x70 e AISI 316, justifica que quanto maior a corrente de deposição utilizada no processo de soldagem maior a redução na microdureza do material. A corrente de deposição influencia mais significativamente a dureza em decorrência do seu efeito sobre a diluição e fração de carbonetos.

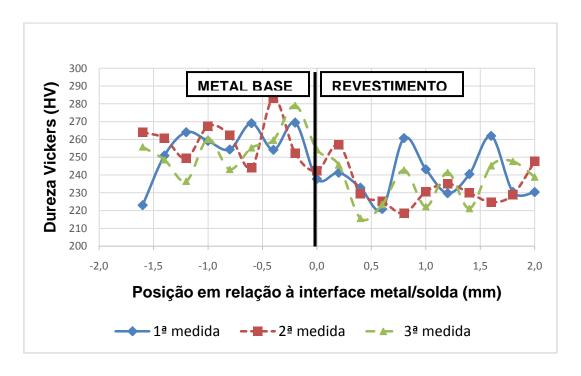


Figura 24 Perfil de microdureza da seção transversal do Revestimento A.

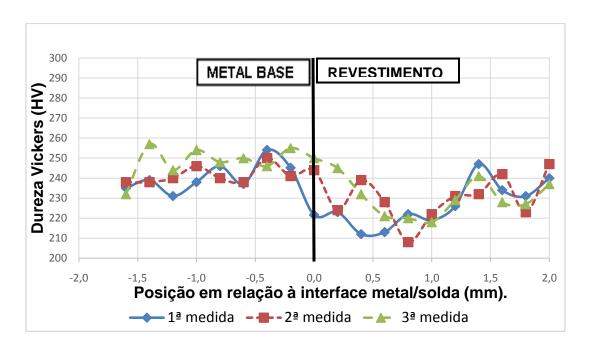


Figura 25 Perfil de microdureza da seção transversal do Revestimento B.

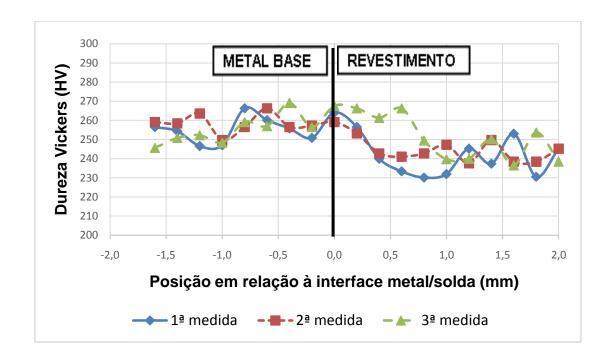


Figura 26 Perfil de microdureza da seção transversal do Revestimento C.

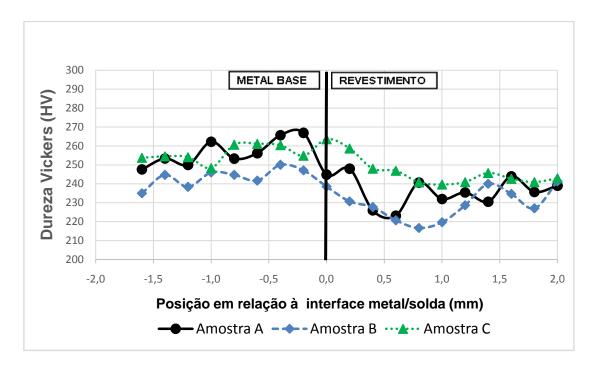


Figura 27 Perfil de média das microdurezas da seção transversal dos Revestimentos A, B e C.

4.2 Caracterização microestrutural dos revestimentos

Esta etapa consistiu da caracterização metalúrgica dos revestimentos através de técnicas de análise com o objetivo de avaliar os efeitos da diluição sobre as microestruturas dos revestimentos. A avaliação das microestruras foi realizada tanto na interface revestimento/substrato como no metal de solda. A seguir são apresentados os principais resultados obtidos nesta etapa.

4.2.1 Caracterização da microestrutura da interface revestimento/substrato (seção transversal)

A interface revestimento substrato constitui uma região de grande interesse, por ser um local onde existe uma significativa mudança de microestrutura, um considerável gradiente químico e a presença de regiões críticas em termos de propriedades mecânicas (SAVAGE et al., 1976). É também nesta região que se inicia o processo de solidificação do metal líquido. Esta região de transição é resultante da incompleta mistura entre materiais com diferença significativa de composição química (OMAR, 1998).

Pode-se observar no metal de solda que as dendritas resultantes possuem orientações diferentes em algumas regiões do corpo de prova, ocasionando uma direção de crescimento diferente. De acordo com Kou (2003) isso se deve principalmente pelo fato dos grãos se nuclearem e crescerem na direção de gradiente térmico, e como o fluxo de calor não possui uma direção contínua na poça de fusão, então aqueles grãos que tiverem uma orientação mais favorável irão bloquear o crescimento dos outros, chamado crescimento competitivo, este fenômeno pôde ser observado em todos os três revestimentos estudados, conforme as Figuras 28, 29 e 30.

Não foram constatadas, no entanto, diferenças microestruturais muito significativas entre as diluições estudadas.



Figura 28 Imagem de Microscopia ótica da interface metal de solda substrato do Revestimento

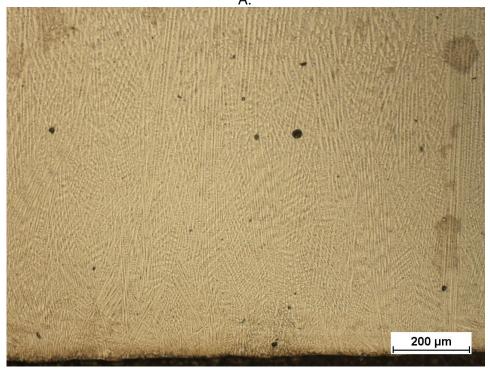


Figura 29 Imagem de Microscopia ótica da interface metal de solda substrato do Revestimento B.



Figura 30 Imagem de Microscopia ótica da interface metal de solda substrato do Revestimento C.

Nas Figuras 31, 32 e 33 é possível observar nitidamente a região da interface entre o revestimento e o substrato. Observa-se também que no interior do metal de solda há uma zona de transição, constiuída de uma faixa clara, da ordem de algumas dezenas de mícrons (SILVA, 2010). O autor relata que esta zona de transição é composta por duas regiões distintas: uma lisa, na qual não são observadas a presença tanto de contornos de grão como de interfaces entre células ou dendritas e cuja morfologia sugere ter solidificado de forma planar; e posteriormente existe uma segunda zona, desta vez com características de crescimento celular e por fim, tem-se o volume do metal de solda cuja morfologia varia entre celular dendrítico e colunar dendrítico.

A zona de transição predominou nas interfaces revestimento/substrato de todos os revestimentos. O modo de solidificação planar pode ser visualizado a partir de uma microestrutura monofásica, que devido à segregação de elementos de liga, como o cromo, nióbio e molibdênio podem mudar o modo de solidificação para celular e, em

seguida para colunar dendrítica e dendrita equiaxial. Esta mudança, quanto ao modo de solidificação, pode ser observada pela Figura 33, que mostra a interface revestimento/substrato, na qual é possível observar as etapas referentes ao modo de solidificação originados a partir de uma região aparentemente monofásica.

A ocorrência dessas estruturas foi reportada por Kou (2003). Nesse trabalho foi mostrado que o metal de solda solidifica com diferentes gradientes de temperatura e velocidades de resfriamento no seio da poça de solda, o que leva à formação de estruturas de solidificação diversificada com modos planares, celulares, colunar dendrítico ou equiaxial dendrítico.

Abioye *et al.*, (2015) também apontaram a ocorrência dessas estruturas na avaliação da microestrutura da soldagem de revestimento da liga Inconel 625. Foi concluído que durante a solidificação, os grãos tendem a crescer perpendicularmente ao contorno da poça de fusão e seguindo direções cristalinas preferenciais, assim dendritas colunares e células, cuja direção preferencial é perpendicular ao contorno da poça de fusão, irão crescer mais facilmente, gerando assim um crescimento competitivo.

Na sequência das análises, observa-se através das imagens de MEV que o Revestimento A apresentou menor fração volumétrica de fases secundárias. Stockdale et al., (2008) estudaram a influência dos parâmetros de soldagem na microestrutura de um aço superaustenítico com 6% de molibdênio e concluíram que a fração volumétrica das fases secundárias que se forma nas regiões interdendríticas, aumenta ligeiramente com a redução do nível de diluição, o que foi justificado pelo aumento do teor de molibdênio no metal de solda à medida que a diluição foi reduzida.

Como o Revestimento A apresenta maior diluição e portanto, aumento do teor de ferro, ocorre redução do percentual de elementos disponíveis para a precipitação, o que favorece a diminuição do percentual de fases secundárias.

Hou et al., (2009) estudaram revestimentos de ligas de Níquel e concluíram que o decréscimo do teor de Molibdênio, que é consequência da maior diluição, pode alterar a dinâmica de nucleação e/ou a composição da liga, resultando na redução das regiões

interdendríticas. Fernandes *et al.*, (2011) também relatam que o Molibdênio muda a taxa de nucleação heterogênea durante a solidificação. Este elemento normalmente segrega para os contornos de grão, retardando o seu crescimento. Portanto, a diluição e o aporte térmico na soldagem (corrente de deposição) ditam o espaçamento dendrítico ou grau de refinamento da microestrutura.

Antoszczyszyn (2014) reportou um aumento do espaçamento de braços dendríticos como consequência do aumento na corrente de deposição. O autor observou também que uma maior diluição leva à redução de elementos de liga endurecedores por solução sólida e, adicionalmente, leva à redução da fração de carbonetos.

Todos estes fatores interagem conjuntamente e justificam a redução da fração volumétrica observada no Revestimento A.

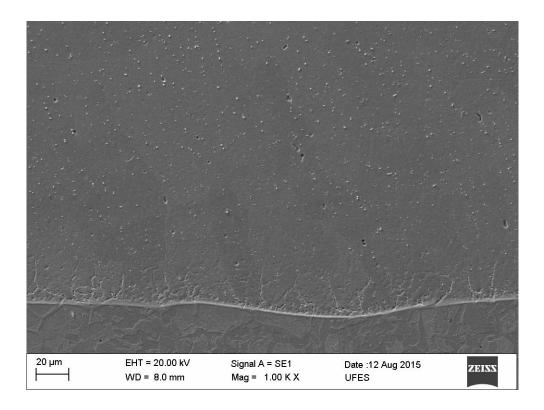


Figura 31 Imagem de MEV da interface revestimento/substrato do revestimento A.

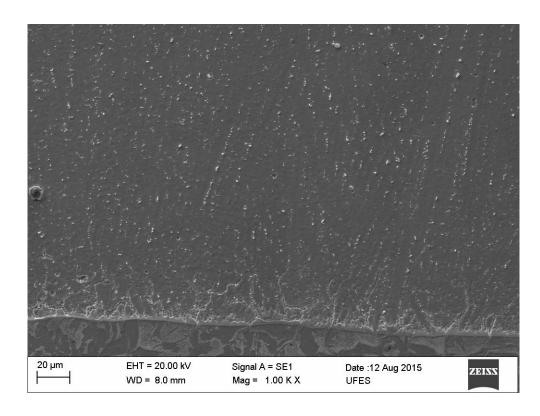


Figura 32 Imagem de MEV da interface revestimento/substrato do revestimento B.

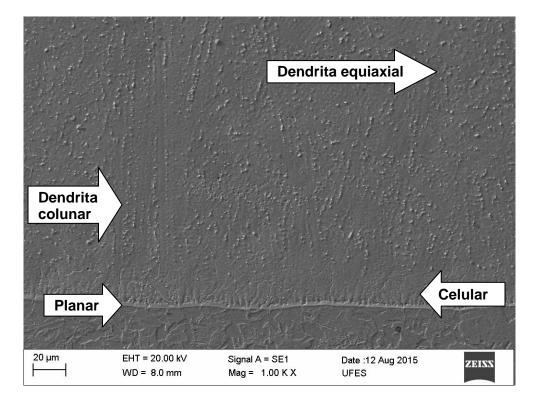


Figura 33 Imagem de MEV da interface revestimento/substrato do Revestimento C.

A composição química realizada por EDS nos três revestimentos estudados pode ser visualizada nas Figuras 34, 35 e 36. Algumas observações podem ser feitas acerca dessas análises:

Todas as amostras apresentaram comportamento de composição química similar na interface metal de solda/substrato. Os componentes químicos do substrato, em particular o ferro, reduziram de forma acentuada a partir da interface, comportamento semelhante com os componentes químicos do revestimento também pode ser observado;

No Revestimento A (Revestimento de maior diluição) é possível perceber que, da interface ao longo do metal de solda o teor de ferro foi maior se comparada com os Revestimentos A e B. Isso pode ser explicado pela maior diluição do Revestimento, já que neste caso os elementos do substrato estão presentes no metal de solda.

O Revestimento B (Revestimento de média diluição) apresentou comportamento intermediário, em relação à quantidade de ferro entre os Revestimentos A e C.

No Revestimento C (Revestimento de menor diluição) percebe-se que a quantidade de ferro, ao longo do metal de solda, é a menor entre os três revestimentos, apresentando comportamento característico de revestimentos com baixa diluição.

Nos Revestimentos B e C ocorre uma redução de níquel e cromo ao longo do metal de solda. Isto se deve à formação de fases com estes elementos. Estes revestimentos possuem maior fração volumétrica de precipitados do que o Revestimento A, como explicado na seção 4.2.1.

Silva (2010) ao avaliar os aspectos metalúrgicos em revestimentos de Inconel 625 depositados pelo processo TIG, encontrou uma variação da ordem de 5% de cromo em função da diluição, sendo observado 14,8% de Cr em uma amostra, cujo teor de Fe foi de 17,9, enquanto em outra amostra, alcançou um teor de Cr de 21,2 para 8% de Fe. Este resultado corrobora com os resultados encontrados neste trabalho.

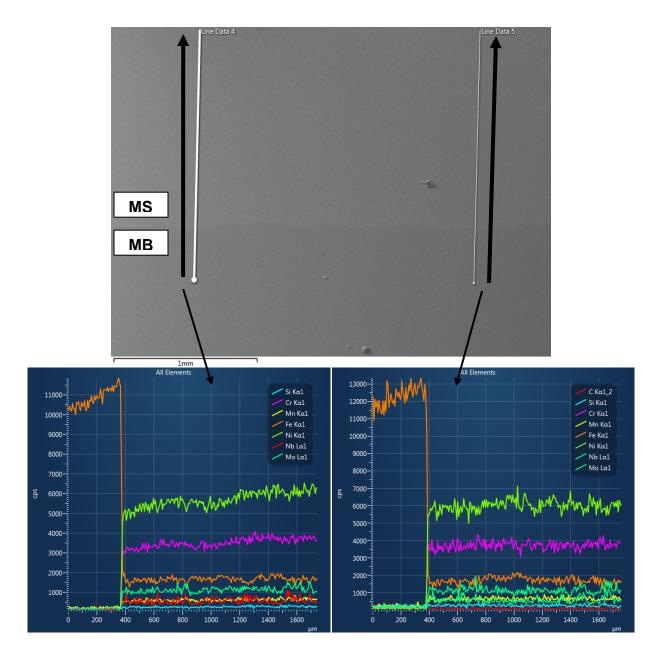


Figura 34 Imagem de MEV da interface revestimento/substrato e EDS da região da interface ao longo do metal de solda, Revestimento A.

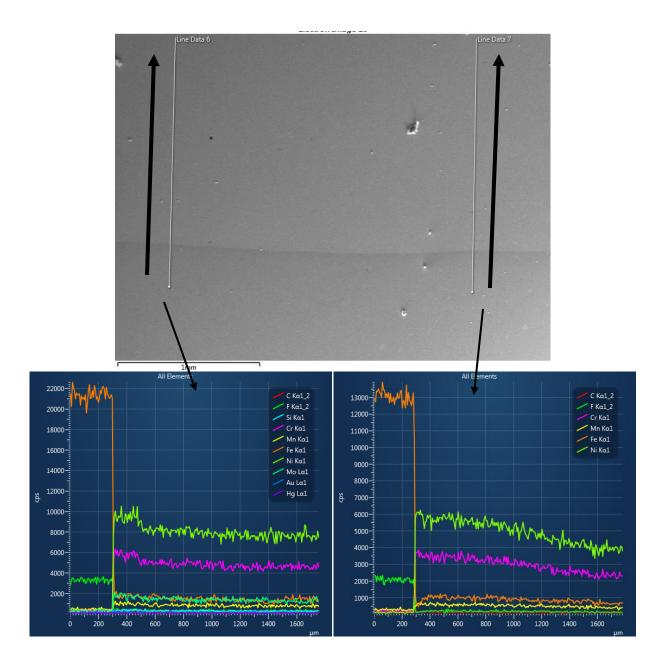


Figura 35 Imagem de MEV da interface revestimento/substrato e EDS da região da interface ao longo do metal de solda, Revestimento B.

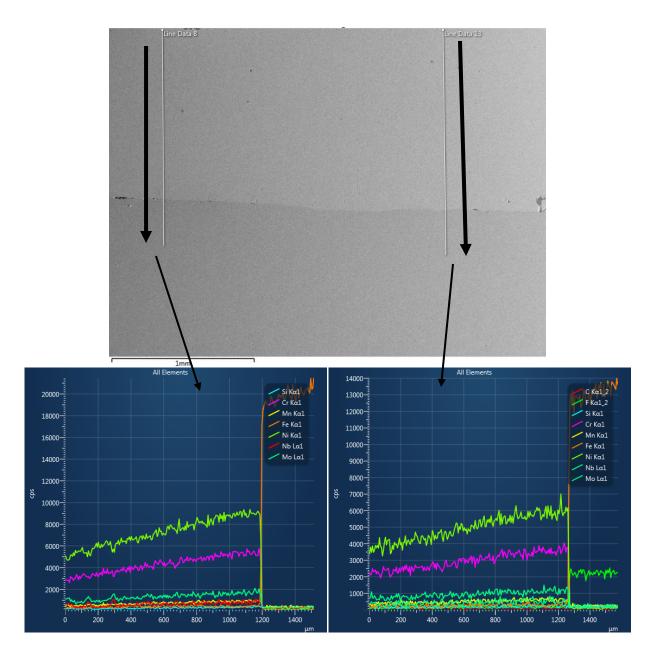


Figura 36 Imagem de MEV da interface revestimento/substrato e EDS da região da interface ao longo do metal de solda, Revestimento C.

4.2.2 Caracterização da microestrutura do metal de solda da liga IN 625

Os resultados das análises nas superfícies dos revestimentos a 2 mm da interface revestimento/substrato são apresentados nessa seção.

As microestruturas dos revestimentos de solda estudados apresentaram características similares, independente dos parâmetros de soldagem empregados, apresentaram uma matriz γ com presença de fases secundárias precipitadas nas regiões interdendríticas, como mostram as microestruturas obtidas no MEV, Figuras 37, 38 e 39.

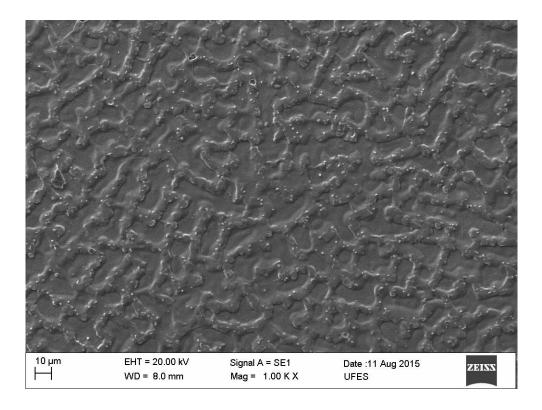


Figura 37 Imagem de MEV da microestrutura do metal de solda da liga Inconel 625, Revestimento A.

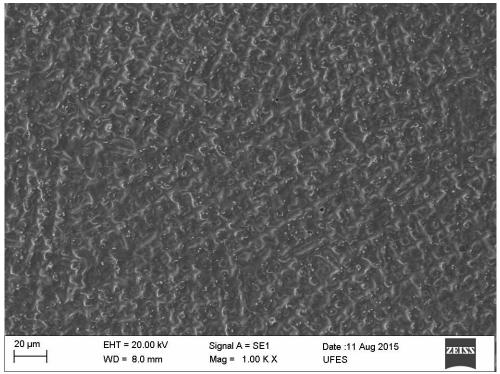


Figura 38 Imagem de MEV da microestrutura do metal de solda da liga Inconel 625, Revestimento B.

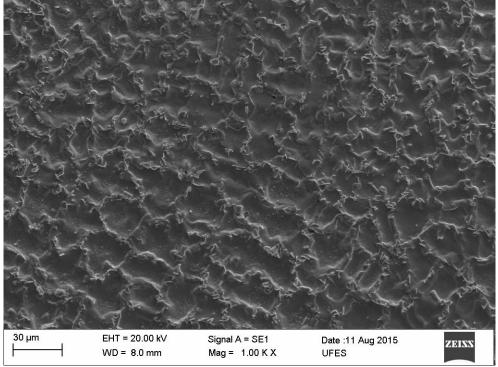


Figura 39 Imagem de MEV da microestrutura do metal de solda da liga Inconel 625, Revestimento C.

Na Figura 40 pode-se visualizar a microestrutura do Revestimento A. É possível observar as principais morfologias das fases secundárias precipitadas preferencialmente nas regiões interdendríticas do metal de solda do Revestimento A. Estas morfologias podem ser classificadas da seguinte maneira: em bloco com aspecto cúbico, eutética e/ou com forma variada. A classificação da morfologia seguida foi a mesma de Aguiar (2010).

De acordo com Silva (2010) os elementos níquel, cromo e molibdênio são os constituintes principais da liga e podem aparecer com teores relativamente altos devido à interação de elétrons do feixe com a matriz, mesmo quando o ponto de análise esteja sobre o precipitado.

Na Figura 40 é possível observar que se trata de precipitados ricos em Ni, Cr, e Nb, principais elementos da liga Inconel 625, na qual indica se tratar de fases do tipo Laves.

Trabalhos como o de Aguiar (2010) e Silva (2010) mostraram que as fases secundárias encontradas nas microestruturas da liga Inconel 625 eram constituídas de fases Laves e carbonetos primários do tipo MC, sendo comum seu aparecimento com a fase γ com consequente formação de eutéticos. Pode-se destacar também o elevado teor de nióbio, o que indica se tratar de um provável carboneto do tipo NbC.

O teor de Nb dos precipitados aumenta com o aumento da diluição dos revestimentos, isto certamente é favorecido pela participação de carbono do substrato, formando carbonetos.

Banovic et al., (2002) aponta que com o aumento da diluição, aumenta-se a participação do ferro no metal de solda e com isso ocorre a redução da solubilidade de elementos, como o nióbio e o molibdênio, então, naturalmente ocorre a segregação destes elementos para o líquido interdendrítico durante o processo de solidificação do metal de solda. Esta conclusão condiz com o resultado da análise de EDS deste material, que possui a maior diluição entre os três materiais.

Os resultados de EDS indicam que os precipitados são ricos em nióbio e também é observada a presença de titânio, o qual é um elemento forte formador de carbonetos e nitretos.

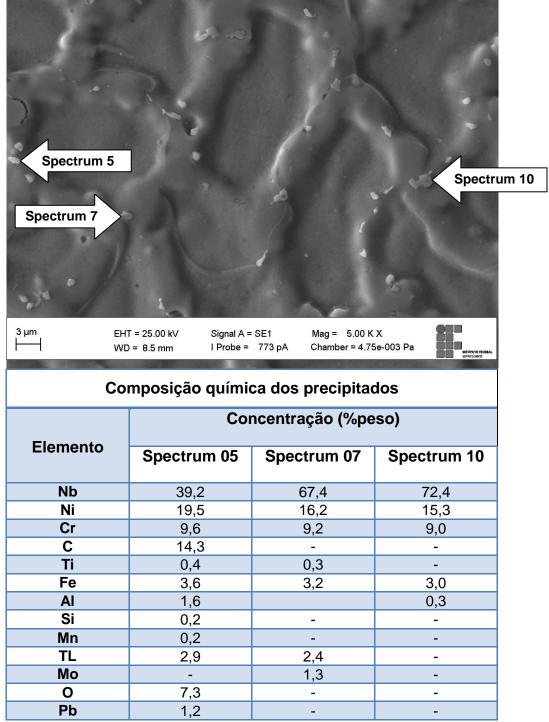


Figura 40 Imagem de MEV e composição química por EDS das fases precipitadas nas regiões interdendríticas, Revestimento A.

Na Figura 41 pode-se visualizar a microestrutura do Revestimento B. É possível observar as principais morfologias das fases secundárias precipitadas preferencialmente nas regiões interdendríticas do metal de solda do Revestimento B. Estas morfologias podem ser classificadas da seguinte maneira: em bloco com aspecto cúbico e com forma variada. A classificação da morfologia seguida foi a mesma de Aguiar (2010).

Na Figura 41 é possível observar que se trata de um precipitado rico em Ni, Cr, Mo e Nb, principais elementos da liga Inconel 625, na qual indica se tratar de fases do tipo Laves. Neste revestimento, assim como no Revestimento A, destaca-se o elevado teor de nióbio e também a presença de titânio, e que seja provável a formação de carbonetos devido à presença desses elementos.

Observa-se que ocorreu a segregação de nióbio e molibdênio para o líquido interdendrítico durante a solidificação, o que se encontra em consonância com os estudos realizados com este material.

A análise da Figura 41, seta *Spectrum 27,* mostra o EDS da região dendrítica, a composição química desta região é a mistura dos elementos do metal base e metal de solda.

Neste revestimento observa-se a formação de precipitados finos na região dendrítica.

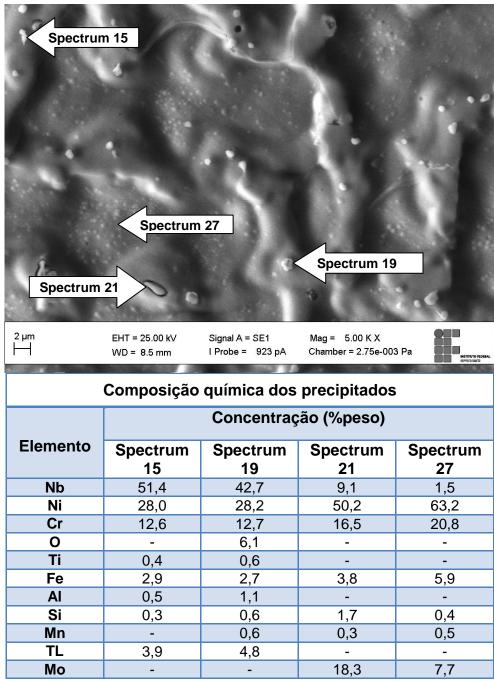


Figura 41 Imagem de MEV e composição química por EDS das fases precipitadas nas regiões interdendríticas, Revestimento B.

Na Figura 42 pode-se visualizar a microestrutura do Revestimento C. É possível observar as principais morfologias das fases secundárias precipitadas preferencialmente nas regiões interdendríticas do metal de solda do Revestimento C.

Estas morfologias podem ser classificadas da seguinte maneira: aspecto agulhado e morfologia cruciforme. Esta classificação seguiu a mesma feita por Silva (2010).

Estes precipitados parecem ser formados por um precipitado central com estruturas agulhadas crescendo a partir do núcleo com uma orientação bem definida (SILVA, 2010).

Em seu trabalho, Silva (2010) encontrou precipitados com morfologia semelhante no metal de solda Inconel 625, em análise de EDS. O autor aponta este precipitado como sendo um carboneto, devido às condições termodinâmicas da poça de fusão e à presença de nióbio.

Neste revestimento observa-se a formação de precipitados na região dendrítica. A análise da Figura 42, seta *Spectrum 32*, mostra o EDS da região dendrítica, a composição química desta região é a mistura dos elementos do metal base e metal de solda.

A análise com EDS indica também altas concentrações de Nióbio e Molibdênio. A alta concentração desses elementos leva a crer que se trata de uma fase Laves. Como foi visto anteriormente na revisão, esse precipitado é encontrado principalmente nessas ligas a base de nióbio e está sempre presente em estruturas como soldadas.

Pode-se constatar de maneira geral que a concentração de Nb e Mo é maior em regiões interdendríticas, onde estão presentes os precipitados, sejam fases Laves ou carbonetos.

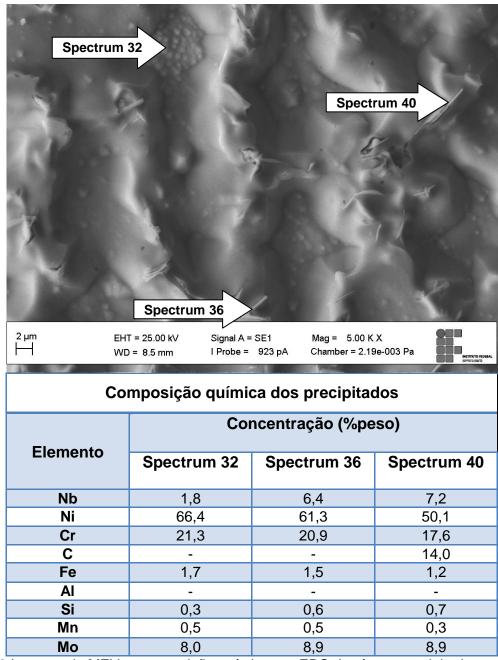


Figura 42 Imagem de MEV e composição química por EDS das fases precipitadas nas regiões interdendríticas, Revestimento C.

Observa-se nas Figuras 40, 41 e 42, que as regiões interdendríticas reduzem com o aumento da diluição dos revestimentos, isto é resultado do decréscimo do teor de molibdênio, que é consequência de maiores diluições.

Em trabalhos como de Dupont (1996) que avaliou a formação de fases secundárias no Inconel 625 soldado, Banovic *et al.*, (2002) que avaliou a diluição e microsegregação em solda dissimilar utilizando a liga Inconel 625 e Aguiar (2010) que aplicou o revestimento da liga Inconel 625 pelo processo MIG/MAG, foram encontradas fases secundárias, Laves e carbonetos, através de análises de difração de raios-X. As fases encontradas pelos autores corroboram com as fases encontradas neste trabalho.

Na sequência das análises, pode-se visualizar, nas Figuras 43, 44 e 45, o perfil de composição química ao longo de algumas dendritas realizado por EDS no topo dos revestimentos.

Observa-se que os picos das contagens por segundo (cps), tanto de aumento quanto de redução, de alguns elementos como níquel, cromo, molibdênio, nióbio e ferro correspondem aos espaços interdendríticos da microestrutura dos revestimentos. Os picos de aumento das cps do molibdênio e nióbio e os picos de redução das cps do níquel, cromo e ferro são respectivos dos espaços interdendríticos e as cps com tendência estável é característica do centro da dendrita. Silva (2010) em seu trabalho encontrou composição de elementos químicos semelhantes a este trabalho, tanto no centro das dendritas como nos espaços interdendríticos.

Com base nas análises de Dupont (1996) os elementos níquel, cromo e ferro tendem a segregar para o centro da dendrita, enquanto que o nióbio e molibdênio, tendem a segregar para o líquido interdendrítico. O autor encontrou esses resultados avaliando os coeficientes de redistribuição do soluto dos principais componentes do Inconel 625. Estes coeficientes foram determinados para avaliar a tendência de segregação de cada componente da liga revelando a intensidade e a direção da microsegregação esperada para um dado elemento durante a solidificação de uma liga.

Vale ressaltar que os picos diminuem a distância um do outro com a redução da diluição dos revestimentos, Tabela 7, portanto o revestimento que apresenta maior diluição possui maior fração volumétrica de dendritas.

Tabela 7 Distância das regiões interdendríticas dos revestimentos.

	Revestimento	Revestimento	Revestimento
	A	B	C
Distância (µm)	27,3	16,8	14,8

Observa-se também que as cps do elemento ferro aumentam com o aumento da diluição.

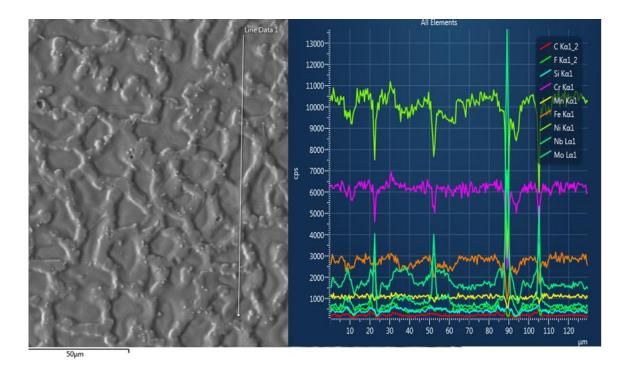


Figura 43 Imagem de MEV indicando a região de análise e perfil de composição química do Revestimento A.

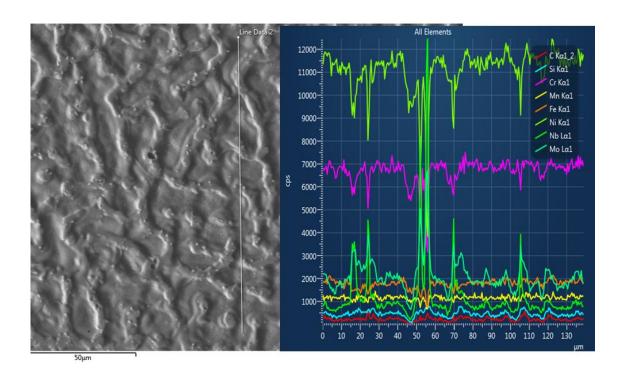


Figura 44 Imagem de MEV indicando a região de análise e perfil de composição química do Revestimento B.

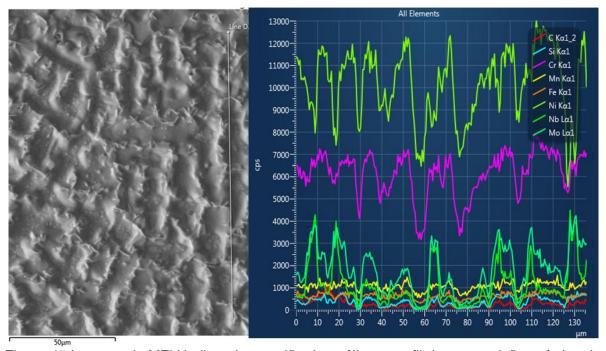


Figura 45 Imagem de MEV indicando a região de análise e perfil de composição química do Revestimento C.

Foi realizada uma análise semiquantitativa dos espectros de EDS, os teores de ferro se encontram na Tabela 7.

Tabela 8 Análise semiguantitativa do teor Ferro nos revestimentos.

Amostra	% Ferro	
Revestimento A	14	
Revestimento B	9	
Revestimento C	5	

4.3 Ensaios eletroquímicos

4.3.1 Análise através de DL-EPR

A seguir são apresentadas as curvas dos ensaios de DL-EPR em solução de 0,1M de ácido sulfúrico + 0,001M de tiocianato de potássio em temperatura ambiente e desaerada com argônio 99,999% de pureza. Foram realizados três ensaios para cada Revestimento, com velocidade de varredura de 1,67mV/s. A amostra ficou submersa na solução por 30 minutos, tempo necessário para estabilização do potencial de corrosão.

Os Revestimentos apresentaram comportamento semelhante nas curvas de DL-EPR, obtendo valores aproximados para a máxima corrente de ativação (Ia) e não apresentaram corrente de reativação como pode ser visualizado na Figura 46.

PROHASKA *et al.*, (2010) estudaram a resistência à corrosão intergranular da liga Inconel 625 forjada e tratada termicamente através do método DL-EPR. O material apresentou diferenças no Grau de Sensitização em relação às temperaturas de tratamento térmico. Sugere-se que os resultados diferenciam dos encontrados neste trabalho devido ao tratamento térmico realizado no material do autor

Os resultados encontrados no ensaio de DL-EPR sugerem que não houve o rompimento do filme passivo que protege o material em nenhum dos revestimentos na condição estudada. A variação da diluição não alterou o comportamento dos revestimentos em relação à sensitização.

RODRIGUEZ et al., (1998) avaliaram a resistência à corrosão intergranular da liga Inconel 601 tratada termicamente através de DL-EPR, utilizando a mesma concentração da solução deste trabalho. Os autores encontraram maiores valores de grau de sensitização para maiores tempos de exposição do material nas temperaturas de tratamento térmico. O autor justifica o resultado devido a sensitização ocorrida no material no tratamento térmico.

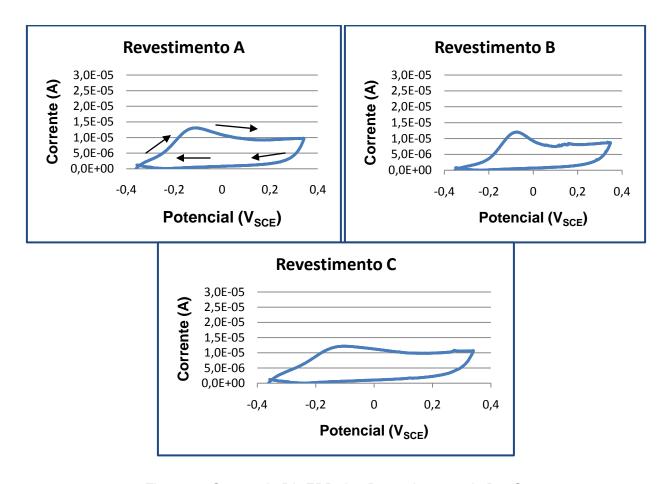


Figura 46 Curvas de DL-EPR dos Revestimentos A, B e C.

As superfícies dos corpos de prova após os ensaios de DL-EPR foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, e os resultados destas análises podem ser visualizados na Figura 47, onde é possível observar que o material não sofreu ataque intergranular.

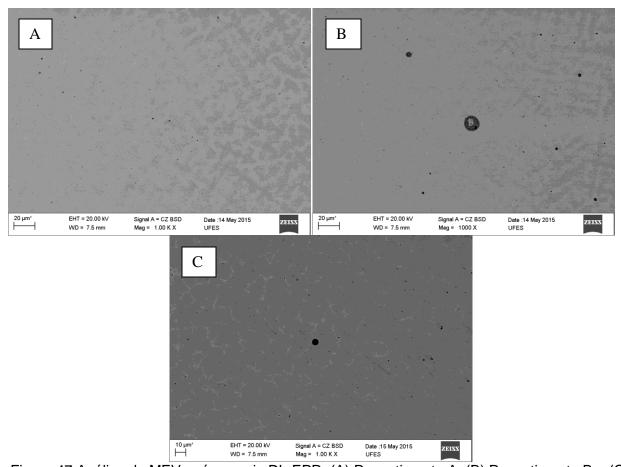


Figura 47 Análise de MEV após ensaio DL-EPR: (A) Revestimento A, (B) Revestimento B e (C) Revestimento C.

4.3.2 Análise através de polarização potenciodinâmica cíclica

A fim de avaliar os efeitos produzidos pelas diferentes concentrações de tiossulfato no potencial de corrosão por pite da liga Inconel 625, os ensaios testes foram realizados nas seguintes concentrações:

- → 3,5%NaCl + 0,001M tiossulfato de sódio (Na₂S₂O₃);
- ➤ 3,5%NaCl + 0,01M tiossulfato de sódio (Na₂S₂O₃);
- ➤ 3,5%NaCl + 0,1M tiossulfato de sódio (Na₂S₂O₃).

A seguir, Figuras 48, 49 e 50, estão apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica dos testes com diferentes concentrações de tiossulfato. Todos os ensaios testes foram realizados com revestimentos de alta diluição.

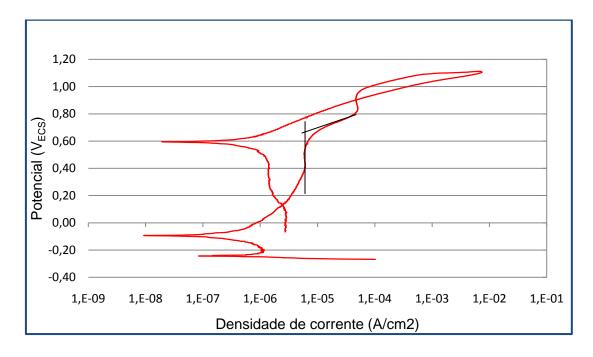


Figura 48 Curva de polarização do ensaio teste, solução desaerada 3,5% NaCl + 0,001M $Na_2S_2O_3$.

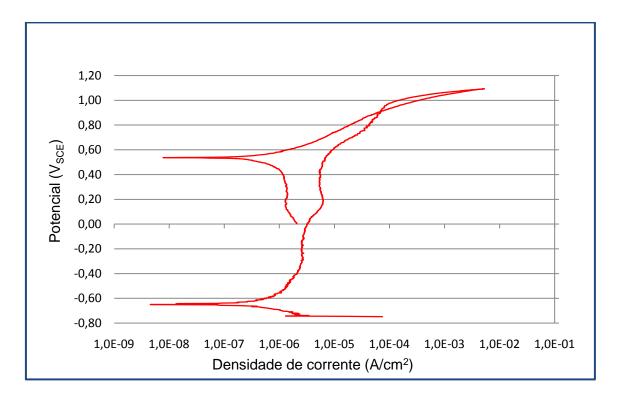


Figura 49 Curva de polarização do ensaio teste, solução desaerada 3,5% NaCl + 0,01M $Na_2S_2O_3$.

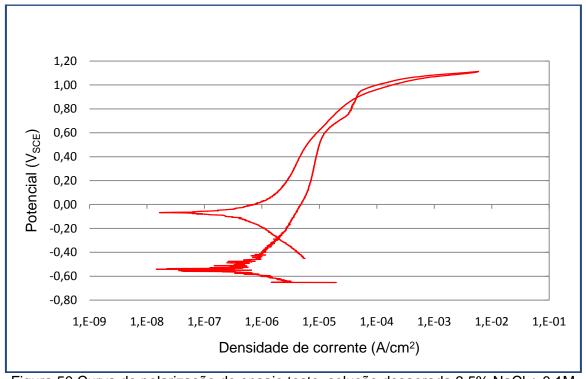


Figura 50 Curva de polarização do ensaio teste, solução desaerada 3,5% NaCl + 0,1M $Na_2S_2O_3$.

Os valores de potencial de corrosão por pite obtidos através dos ensaios testes estão na Tabela 8. A solução que apresentou o menor potencial de corrosão por pite foi a solução com teor de 0,01M de tiossulfato.

Este comportamento não está em consonância com o encontrado nos resultados de Tsai *et al.*, (2000). Estes autores avaliaram a susceptibidade à corrosão localizada da liga Inconel 690 em diferentes concentrações de tiossulfato de sódio.

A divergência de resultados pode ser devido a composição da liga Inconel 690 ser diferente da liga Inconel 625.

Tabela 9 Valores de Epite das curvas de polarização com solução desaerada com diferentes concentrações de Na₂S₂O₃.

SOLUÇÃO	E _{pite} (V)
3,5% NaCl + 0,001M Na ₂ S ₂ O ₃	0,620
3,5% NaCl + 0,01M Na ₂ S ₂ O ₃	0,560
3,5% NaCl + 0,1M Na ₂ S ₂ O ₃	0,630

Portanto, de acordo com os ensaios teste, a concentração escolhida para os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica da liga Inconel 625 foi a de 3,5% NaCl + 0,01M Na₂S₂O_{3.}

A seguir estão apresentadas as curvas de polarização, obtidas pelo método de polarização potenciodinâmica cíclica, para as condições impostas.

As soluções empregadas foram:

- ➤ Solução 1 = 3,5% NaCl;
- ➤ solução 2 = 3,5%NaCl + 0,01M tiossulfato de sódio (Na₂S₂O₃).

As Figuras 51, 52 e 53 apresentam as curvas de polarização obtidas para a solução de 3,5% NaCl, as setas indicam o sentido de varredura.

As curvas de polarização cíclica dos revestimentos estudados apresentaram comportamentos semelhantes, onde os principais pontos de interesse são: potencial de corrosão (E_{corr}), o potencial de pite (E_{pite}) onde ocorre o rompimento do filme passivo e o potencial de proteção (E_{prot1 2}).

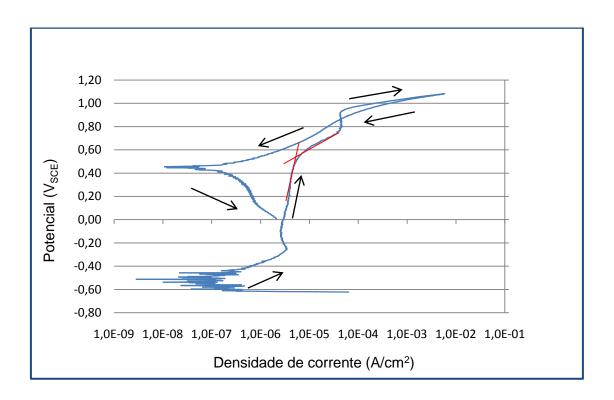


Figura 51 Curva de polarização do Revestimento A, solução desaerada 3,5% NaCl.

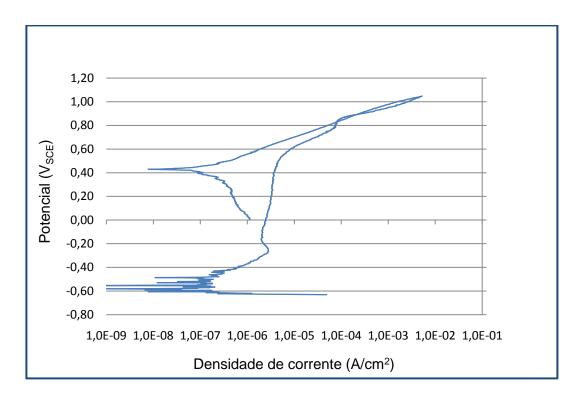


Figura 52 Curva de polarização do Revestimento B, solução desaerada 3,5% NaCl.

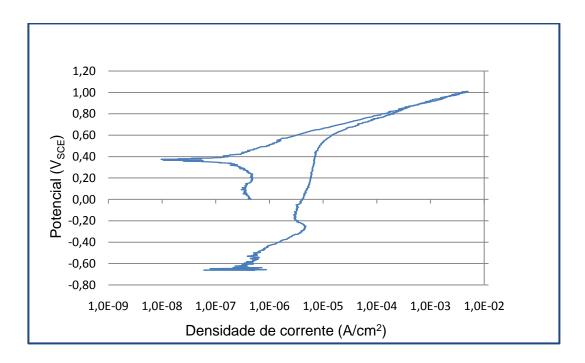


Figura 53 Curva de polarização do Revestimento C, solução desaerada 3,5% NaCl.

Observa-se que não há diferença relevante entre as curvas de polarização dos três Revestimentos analisados quanto ao potencial de pite (E_{pite}) e corrente de passivação (I_{pass}). Menor potencial de corrosão (E_{corr}) foi observado no Revestimento C, assim também como menor potencial de proteção (E_{prot}), Tabela 9.

Diferença significativa entre as curvas de polarização se refere ao fenômeno da histerese. Na curva do Revestimento A observa-se histerese positiva, como pode ser visto na Figura 51. A histerese positiva ocorre quando a camada passiva danificada não é recomposta e ocorre formação de pite.

No Revestimento B observa-se histerese negativa e no revestimento C não se observa histerese. A histerese negativa, típica de estado passivo, ocorre quando um filme passivo danificado repara-se e os pites não se iniciam.

Aguiar (2010) ao avaliar a susceptibilidade à corrosão por pite da liga Inconel 625 depositada pelo processo MIG/MAG, encontrou valores altos de potencial de pite (em torno de 0,6V) e as curvas de polarização cíclica não apresentaram histerese.

Aguero (2015) ao avaliar a resistência à corrosão de revestimentos soldados com ligas de níquel, encontrou valores de potencial de pite (em torno de 0,55V) e as curvas de polarização cíclica apresentaram pouca ou nenhuma histerese, o autor atribui este comportamento à alta resistência à corrosão localizada da liga. Os resultados encontrados pelos autores são semelhantes aos resultados deste trabalho.

O aumento da espessura do filme reduz a região de histerese do material, dando uma indicação de que há uma maior facilidade da repassivação dos pites formados, consequentemente aumentando a resistência ao processo de corrosão por pite. Ligas mais nobres e não susceptíveis a pites não exibem histerese.

Avaliando-se os revestimentos pelo comportamento da histerese, pode-se atribuir maior resistência do filme passivo ou maior facilidade de repassivação ao Revestimento C, que não apresentou histerese.

Tabela 10 Valores de E_{corr} médio, I_{pass} médio, E_{pit} médio, E_{prot1} médio, E_{prot2} médio e desvio padrão (σ) das curvas de polarização com solução de 3,5 de NaCl.

	Revestimento	Revestimento	Revestimento
	A	В	С
E _{corr} médio (V)	-0,583	-0,577	-0,660
σ_{Ecorr} (V)	0,057	0,064	0,017
I _{pass} médio (A/cm²)	6,00X10 ⁻⁶	5,33X10 ⁻⁶	6,00X10 ⁻⁶
σ_{lpass} (A/cm ²)	1,00X10 ⁻⁶	1,53X10 ⁻⁶	1,00X10 ⁻⁶
E _{pit} médio (V)	0,560	0,557	0,557
σ_{Epit} (V)	0,000	0,006	0,006
E _{prot1} médio (V)	0,893	0,917	
σ_{Eprot1} (V)	0,012	0,029	
E _{prot2} médio (V)	0,483	0,430	0,410
σ _{Eprot2} (V)	0,042	0,050	0,026

As Figuras 54, 55 e 56 apresentam as curvas de polarização obtidas para a solução de 3,5% NaCl + 0,01 M Na₂S₂O₃.

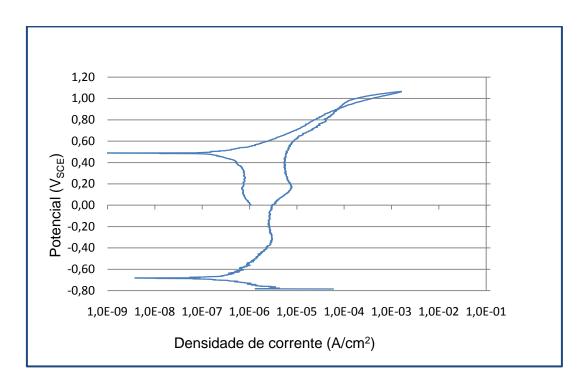


Figura 54 Curva de polarização do Revestimento A, solução desaerada 3,5% NaCl + 0,01 M $Na_2S_2O_3$.

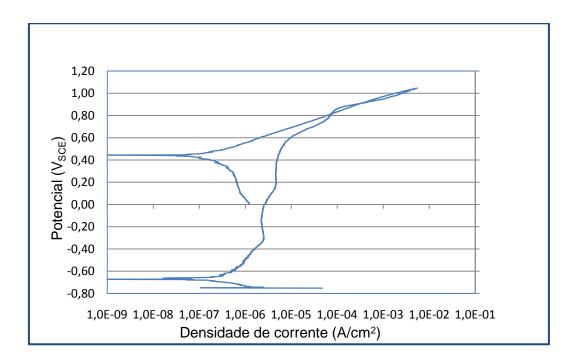


Figura 55 Curva de polarização do Revestimento B, solução desaerada 3,5% NaCl + 0,01 M $Na_2S_2O_3$.

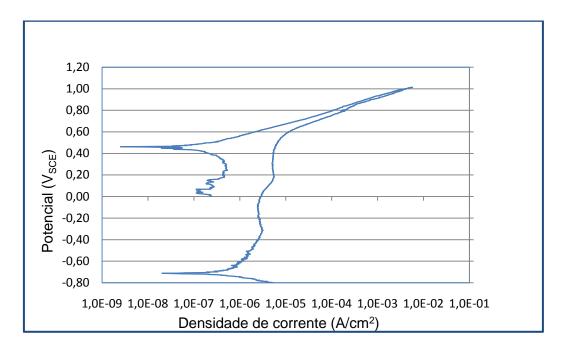


Figura 56 Curva de polarização do Revestimento C, solução desaerada 3,5% NaCl + 0,01 M Na₂S₂O₃.

Observa-se que nesta condição de ensaio também não ocorreu diferença relevante entre as curvas de polarização dos três Revestimentos analisados quanto ao potencial de pite (E_{pite}). Menor potencial de corrosão (E_{corr}) foi observado no Revestimento C, assim também como menor potencial de proteção (E_{prot}), Tabela 10.

Abioye *et al.*, (2015) avaliaram a corrosão da liga Inconel 625 revestida através do método *Laser Cladding*, utilizando o ensaio de polarização potenciodinâmica. Estes autores encontraram valores de potencial de pite diferentes para revestimentos com diluições diferentes. O valor do potencial de pite encontrado por estes autores no revestimento de menor diluição é similar ao encontrado pelos revestimentos estudados neste trabalho.

Diferenças nas histereses das curvas foram observadas. Na curva do Revestimento A observa-se histerese positiva. No Revestimento B observa-se histerese negativa e no revestimento C não se observa histerese, apresentando comportamento semelhante às

curvas dos ensaios em solução de 3,5% de NaCl. Portanto, pode-se atribuir maior resistência do filme passivo ou maior facilidade de repassivação ao Revestimento C, que não apresentou histerese.

O aumento da diluição (Revestimentos A e B), faz com que o ferro substitua elementos como o molibdênio, sendo esse responsável pelo aumento da resistência à corrosão por pites, através de sua atuação na camada passivadora.

Não foi possível verificar diferenças quanto ao comportamento à susceptibilidade de corrosão por pite, quando se compara o comportamento dos revestimentos nas duas condições de ensaio, já que os potenciais de pite e histereses das curvas de polarização apresentaram comportamentos semelhantes.

Os pequenos picos apresentados em potenciais próximos de 0,2 V nas curvas dos três revestimentos, possivelmente são picos de ativação da região interdendrítica, que como pode ser observado nas Figuras 60, 61 e 62 sofreram ataque preferencial nesta região.

Tabela 11 Valores de E_{corr} médio, E_{pass} médio, E_{pite} médio, E_{prot1} médio, E_{prot2} médio e desvio padrão (σ) das curvas de polarização com solução de 3,5 de NaCl + 0,01 M Na₂S₂O₃.

	Revestimento	Revestimento	Revestimento
	A	В	С
E _{corr} médio (V)	-0,660	-0,626	-0,716
σ _{Ecorr} (V)	0,062	0,102	0,015
I _{pass} médio (A/cm²)	7,33X10 ⁻⁶	7,00X10 ⁻⁶	7,33X10 ⁻⁶
σ_{lpass} (A/cm ²)	0,58X10 ⁻⁶	1,00X10 ⁻⁶	1,73X10 ⁻⁶
E _{pit} médio (V)	0,577	0,563	0,560
σ_{Epit} (V)	0,006	0,021	0,000
E _{prot1} médio (V)	0,893	0,880	
σ_{Eprot1} (V)	0,030	0,04	
E _{prot2} médio (V)	0,467	0,447	0,417
σ _{Eprot2} (V)	0,081	0,025	0,047

As superfícies dos corpos-de-prova após os ensaios de polarização cíclica foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, para avaliar a extensão dos danos causados pela possível corrosão por pite, e os resultados destas análises podem ser observados nas Figuras a seguir.

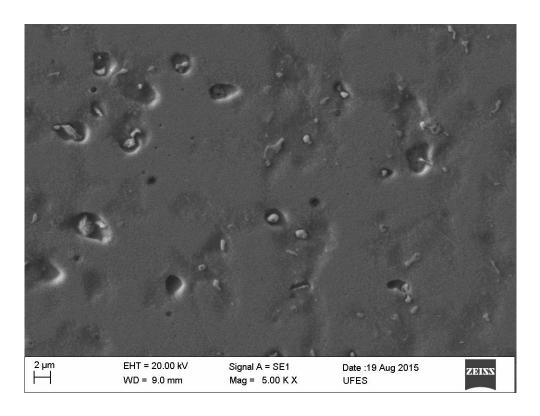


Figura 57 Imagem de MEV após ensaio de polarização cíclica, solução de 3,5% NaCl, Revestimento A.

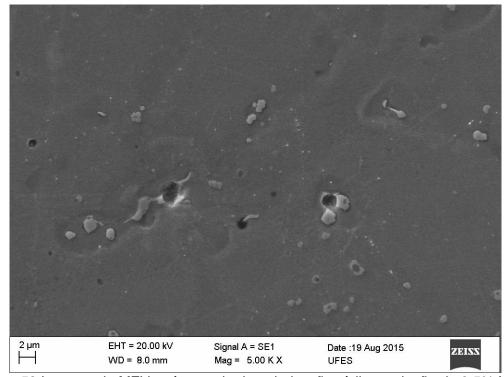


Figura 58 Imagem de MEV após ensaio de polarização cíclica, solução de 3,5% NaCl, Revestimento B.

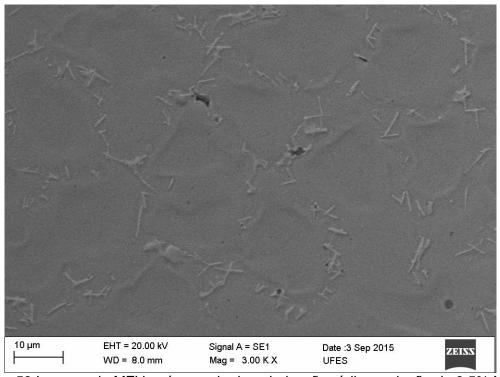


Figura 59 Imagem de MEV após ensaio de polarização cíclica, solução de 3,5% NaCl, Revestimento C.

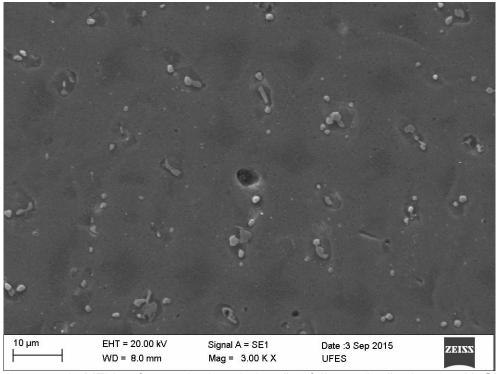


Figura 60 Imagem de MEV após ensaio de polarização cíclica, solução de 3,5% NaCl + 0,01 M Na₂S₂O₃, Revestimento A.

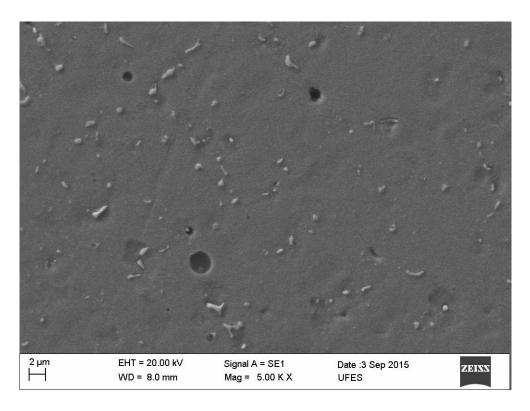


Figura 61 Imagem de MEV após ensaio de polarização cíclica, solução de 3,5% NaCl + 0,01 M $Na_2S_2O_3$, Revestimento B.

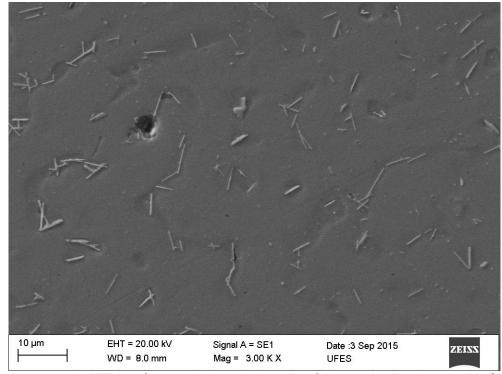


Figura 62 Imagem de MEV após ensaio de polarização cíclica, solução de 3,5% NaCl + 0,01 M Na₂S₂O₃, Revestimento C.

Observa-se nas Figuras 57 e 60, que o ataque ocorreu preferencialmente na interface matriz/precipitado, isto pode ser justificado pelo empobrecimento de molibdênio na interface, ficando esta região vulnerável.

Acredita-se que o efeito da diluição e as condições de ensaio não foram suficientes para obter diferentes valores de potencial de pite.

De acordo com os ensaios de polarização realizados, o teor de ferro presente no metal de solda decorrente do fenômeno da diluição, não afetou a resistência à corrosão do revestimento, Tabela 11, uma vez que, em situações de diluições e soluções diferentes o potencial de pite foi praticamente o mesmo.

Tabela 12 Potencial de pite para os revestimentos com respectivo teor de ferro.

	E _{pite} médio (3,5 % NaCl). (V)	E _{pite} médio (3,5 % NaCl + 0,01 M Na ₂ S ₂ O ₃). (V)	Diluição (%)
Revestimento A	0,560	0,577	14,84
Revestimento B	0,557	0,563	7,95
Revestimento C	0,557	0,560	2,69

Alguns trabalhos como os de Abioye *et al.*, (2015), Gittos et al., (1996) e Chubb *et al.*, (1984) abordam o efeito da diluição na resistência à corrosão de metais de solda à base de níquel:

Abioye et al., (2015) avaliaram a corrosão da liga Inconel 625 revestido através do método Laser Cladding, utilizando o ensaio de polarização potenciodinâmica. Estes

autores encontraram valores de potencial de pite diferentes para revestimentos com diluição diferentes. O valor do potencial de pite encontrado por estes autores no revestimento de menor diluição é similar ao encontrado pelos revestimentos estudados neste trabalho.

Gittos et al., (1996) utilizando ensaios de imersão em solução aquosa com cloreto de ferro para determinação da temperatura crítica de pite, recomendaram que o teor de ferro na soldagem de revestimentos dissimilares entre a liga Inconel 625 e um substrato de C-Mn, fosse limitado a 5% para garantir um bom desempenho com relação à resistência à corrosão por pites.

Chubb *et al.*, (1984) através de ensaios de polarização eletroquímica, com solução aquosa de 3,5% de NaCl, apontaram que o comportamento da resistência à corrosão dos revestimentos de solda da liga Inconel 625 não apresentaram mudança significativa em função do nível de diluição, para teores de ferro até 20%. Estes resultados estão em consonância com os encontrados neste trabalho.

Os resultados encontrados neste trabalho e os encontrados por CHUBB *et al.*, (1984) contradizem a Norma ISO 10423, que é destinada à construção de equipamentos para o setor de petróleo e gás, que recomenda um teor ótimo de ferro inferior a 5% na superfície de revestimentos realizados com ligas de níquel. Ainda segundo a Norma, para algumas aplicações, são aceitos teores entre 5 e 10%.

5 CONCLUSÕES

A revisão da literatura e a análise dos resultados adquiridos permitiram as seguintes conclusões referentes à avaliação da resistência à corrosão de revestimentos da liga Inconel 625 depositados pelo processo PTA-P sobre um substrato de aço carbonomangânes.

- Maiores níveis de diluição proporcionaram menores níveis de microdureza no metal de solda, devido à substituição de elementos de liga na matriz pelo ferro prevalecer sobre o endurecimento causado pela precipitação de fases secundárias;
- A microestrutura dos revestimentos depositados com a liga Inconel 625 foi constituída por uma matriz γ com fases secundárias preferencialmente interdendríticas;
- A morfologia dos precipitados interdendríticos sugerem formação de fases laves e carbonetos:
- A fração volumétrica de fases secundárias aumenta com a redução da diluição;
- Através da análise por EDS foi possível verificar a redução do teor de ferro com a redução da diluição dos revestimentos soldados;
- Não ocorreu sensitização nos revestimentos na condição estudada, a variação da corrente de soldagem não foi suficiente para alterar o comportamento em relação à sensitização;
- Não foi observada influência da diluição na corrosão intergranular nos revestimentos estudados:
- O potencial de pite dos revestimentos não sofreu alteração nas condições ensaiadas para diferentes teores de diluição;
- Foi observada histerese positiva nas curvas de polarização cíclica para o revestimento de maior diluição.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Quantificar o percentual de fases presente, assim como a fração volumétrica das dendritas e espaços interdendríticos;
- Avaliar a temperatura crítica de pite dos revestimentos;
- Analisar o efeito de tratamentos térmicos, em termos de tempo e temperatura nas condições de: grau de sensitização, microestrutura e comportamento frente à corrosão por pite, considerando as diferentes diluições;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOYE, T. E.; MCCARTNEYB, D. G.; CLAREA, A. T. Laser cladding of Inconel 625 wire for corrosion protection. 2015.

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

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, 2014.

ASM. Nickel and nickel alloys. Properties and selection of nonferrous alloys and special-purpose materials. 10. ed. Ohio: ASM International, v. 1, 1990.

ASM. Corrosion. [S.I.]: American Society for Metals, v. 13, 1992.

ASM. Properties and Selections: Irons, Steels and High Performance Alloys. Ohio: ASM International, v. 1, 1993.

ASM. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. American Society for Metals - Metals Handbook. v. 13, 2003.

ASTM. **Corrosion Tests and Standards:** application and interpretation. Baltimore: ASTM International, 2005.

AWS. Welding Handbook, Material and Aplications. Miami: v. 3, 1996.

AWS. **The Welding Encyclopedia**. 8^a. ed. Miami: American Welding Society, v. 2, 1997.

AWS, W. H. **Materials and Applications**. 8. ed. USA: (AWS) American Welding Society, v. 3, 1991.

BANOVIC, S. W.; DUPONT, J. N. Dilution and Microsegregation in Dissimilar metal Welds Between Super Austenitic Stainless Steel and Nickel Base Alloys. [S.I.]: Science and Technology of Welding and Joining, v. 7, 2002.

BHADESHIA, H. K. D. H. Recrystallisation of Practical Mechanically Alloyed Iron–Base and and Nickel–Base Superalloys. Cambridge: Materials Science and Engineering. University of Cambridge, 1997.

CALISTER, J. W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais:** Uma Introdução. 5ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

- CANAL, A.; COUTINHO, L. Estudo e Análise Multivariada Robusta de Parâmetros do Processo de deposição a Plasma por arco Trannsferido (PTA-P) em Soldagem Overlay dissimilar à Base de Inconel 625. Vitória: Projeto de Graduação, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.
- CHUBB, J. P.; BILLINGHAN, J. Effect of Iron on the performance of in 625 Weld Deposits. Cranfield Institute of Technology, 1984.
- CÍHAL, V. . S. R. On the development of the electrochemical potentiokinetic method. Electrochimica Acta, 2001.
- COUTINHO, C. B. **Materiais metálicos para Engenharia**. Belo Horizonte: Ottoni, Fundação Cristiano, 1992.
- D'OLIVEIRA, A. S. C. M.; VILAR, R.; SILVA, P. S. C. P. **Microstructural features of consecutive layers of Stellite 6 deposited by laser cladding**. Surface and Coatings Technology, v. 153, 2002.
- DÍAS, V. V.; DUTRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S. S. C. M. **Uma Contribuição ao Processo de Soldagem Plasma de Arco Transferido (PTA) para Posições Forçadas**. Artigo. Soldagem & Inspeção. SCIELO, Piracicaba, 2009.
- DÍAZ, V. M. V. Inovação do equipamento e avaliação do processo plasma de arco transferido alimentado com pó (PTA-P) para soldagem fora de posição. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- DUPONT, J. N. **Solidification of an Alloy 625 Weld Overlay**. [S.I.]: Metallurgical and Materials Transactions, 1996.
- DUPONT, J. N.; BANOVIC, S. W.; MARDER, A. R. Microstructural Evolution And Weldability Of Dissimilar Welds Between A Superaustenitic Stainless Steel And Nickel-Based Alloys. Welding Research Suppement to the Welding Journal, 2003.
- DURRAND, C. M. **The Microstructure of Superalloys**. Amsterdam: Gordon and Breach Science, 1997.
- FERNANDES, F. et al. **Effect of arc current on microstructure and wear characteristics of a Ni-based coating deposited by PTA on gray cast iron**. [S.I.]: Surface and Coatings Technology, 2011.
- FERREIRA, L. S. Microestrutura e propriedades de revestimentos de liga hastelloy C276 (nicrmow) obtidos por plasma com arco transferido sobre aços API 5I e AISI 316L. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- FLOREEN, S.; FUCHS, G. E.; YANG, W. J. The Metallurgy of Alloy 625. **The Minerals, Metals & Materials Society, E.A. Loria**, New York, 1994.

- FOLTRAN, B. B. Comparação dos revestimentos de superligas à base de Cobalto (Co-Cr-W-C) depositados por eletrodo revestido, plasma por arco transferido e laser. Disseração de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.
- GENTIL, V. Corrosão. 6a. ed. [S.I.]: LTC, 2011.
- GITTOS, M. F.; GOOCH, T. G. Effect of Iron Dilution on Corrosion Resistance of Ni-Cr-Mo Alloy Cladding. [S.I.]: Corrosion Engineering, Science and Technology, v. 31, 1996.
- GRAF, K. Estabilidade a Alta Temperatura de Revestimentos de Hastelloy C Depositados por PTA. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná: Curitiba, 2004.
- HALLEN, H.; LUGSCHEIDER, E.; AIT-MEKIDECHE, A. **Plasma Transferred Arc Surfacing with high deposition rates**. Procedings of the Fourth National Thermal Spray Conference, USA, 1991.
- HOU, Q.; HE, Y.; GAO, J. Microstructure and properties of Fe–C–Cr–Cu coating deposited by plasma transferred arc process. [S.l.]: Surface and Coatings Technology, 2006.
- JONES, D. A. Principles and prevention of corrosion. [S.I.]: Prentice Hall, v. 2, 1996.
- KOU, S. Welding Metallurgy. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
- LIM, Y. S. Influence of laser surface melting on the susceptibility to intergranular corrosion of sensitized Alloy 600. Corrosion Science, v. 43, 2001.
- MAGALHÃES, S. G. avaliação do revestimento a base de liga de níquel em aço estrutural, empregando o metal de adição ernicrmo-3 através da soldagem MIG/MAG. Ceará: Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos materiais. Universidade Federal do Ceará, 2008.
- MAGNABOSCO, R. Estudo do comportamento eletroquímico do aço AISI M2 em NaOH utilizando técnicas de polarização potenciodinâmica e potenciostática. São Paulo: Dissertação. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade de São Paulo, 1996.
- MAGNABOSCO, R. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205). São Paulo: Tese. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade de São Paulo, 2001.
- MIRANDA, E. C. Revestimentos de Ligas de Níquel depositados pelo Processo Plasma Pó para aplicações na Indústria do Petróleo e Gás. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

- NELSON, T.; LIPPOLD, J.; MILLS, M. Nature and Evolution of the Fusion Boundary in Ferritic-Austenitic Dissimilar Metal Welds—Part 2: On-Cooling Transformations. [S.I.]: Weld Res Suppl, 2000.
- OGBORN, J. S.; OLSON, D. L.; CIESLAK, M. J. Influence of solidification on the microstructural evolution of nickel base weld metal. Materials Science and Engineering, 1995.
- OMAR, A. A. Effects of Welding Parameters on Hard Zone Formation At Dissimilar Metal Welds. Welding Journal, v. 87, 1998.
- PANOSSIAN, Z. Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas. São Paulo: IPT, v. 2, 1993.
- POTGIETER, J. H. Influence of δ phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steels. British Corrosion Journal, 1992.
- PROHASKA, M. et al. On the Substitution of conventional corrosion tests by an electrochemical potentiokinetic reactivation test. Corrosion Science, v. 52, 2010.
- RAMIREZ, A. J.; LIPPOLD, J. C. **High Temperature behavior of Ni-base weld metal:** Part II Insight into the mechanism for ductility dip cracking. Materials Science and Engineering: 2004.
- RODRIGUEZ, G. J. G.; FIONOVA, L. The effect of structural evolution in INCONEL 601 on intergranular corrosion. Materials Chemistry and Physics: 1998.
- SAVAGE, W. F.; NIPPES, E. F.; SZEKERES, E. S. A Study of Fusion Boundary Phenomena in a Low Alloy Stell. Welding Journal, v. 55, 1976.
- SEDRIKS, A. J. Corrosion of Stainless Steell. 2^a. ed. New Jersey: Princeton, 1996.
- SHANKAR, V.; RAO, K. B. S.; MANNAN, S. L. **Microstructure and Mechanical Properties of Inconel 625 Superalloy**. Journal of Nuclear Materials, 2001.
- SILVA, C. C. Revestimentos de Ligas de Níquel Depositados Pelo Processo TIG com Alimentação de arame Frio Aspectos Operacionais e Metalúrgicos. Fortaleza: Tese de Doutorado. Universidade Federal do Ceará. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.
- SILVA, G. M. Estudo do efeito do aporte térmico de soldagem na corrosão sob tensão de ligas de níquel em soldas dissimilares no ambiente de reator nuclear do tipo PWR. Belo Horizonte: Tese. Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2010.
- SILVA, L. C. C.; CANAL, A.; LUZ, T. S. Estudo de Parâmetros e Processos em aço Carbono Revestidos com Inconel 625 Utilizando o Processo PTA-P. 7º Congresso

- brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás, Universidade Federal do Espírito Santo, Aracaju, 2013.
- SILVA, R. H. G.; DUTRA, J. C. Processo PTA-P Uma revisão da Literatura como base para inovações. Parte 2 de 2: Comportamento Térmico e Cinemático do Pó, Parâmetros e Consumíveis do Processo. Revista Soldagem & Inspeção, São Paulo, 2012.
- SIMS, C. T.; STOLOFF, N. S.; HAGEL, W. C. **Superalloys II**. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- SPECIAL, M. **Technical Bulletin INCONEL Alloy 625**, 2013. Disponivel em: http://www.specialmetals.com/documents/inconel%20alloy%20625.pdf. Acesso em: Abril 2015.
- STOCKDALE, A. W.; DUPONT, J. N. The Influence of Welding Parameters on the Weld Microstructure of 6 wt% Mo Superautenitic Stainless Steels. [S.I.]: Lehigh University, 2008.
- STURROCK, P. A. Plasma Physics: An Introduction to the Theory of Astrophysical, Geophysical & Laboratory Plasmas. Cambridge University Press, Inglaterra, 1994.
- TAIT, W. S. An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists. Wisconsin: Pair O'Docs Publications. Racine, 1994.
- TALBOT, D. E. J.; TALBOT, J. D. R. **Corrosion Science and Technology.** USA: CRC Press CRC Series in Materials Science and Technology, 1998.
- TANCRET, F.; BHADESHIA, H. K. D. H.; MACKAY, D. J. C. **Design of a creep** resistant nickel base superalloy for power plant applications. Part 1 Mechanical properties modelling. Materials Science and Technology: [s.n.], 2003.
- THOMAS, C.; TAIL, P. The Performance of Alloy 625 in Long-Term Intermediate Temperature Applications, 1994.
- TSAI, W. T.; WU, T. F. Pitting corrosion of Alloy 690 in thiosulfate-containing chloride solutions. [S.I.]: Journal of Nuclear Materials, 2000.
- VIDAL, F. A. **Análise Composicional em revestimentos de inconel 625 depositados por PTA-P em aço ASTM A36**. Vitória: Projeto de Graduação, Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.
- WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, v. 49, 2003.

ZAHRANI, E. M.; ALFANTAZI, A. M. High temperature corrosion and electrochemical behavior of INCONEL 625 weld overlay in PbSO4–Pb3O4–PbCl2–CdO–ZnO molten salt medium. Corrosion Science. 2014.

ZANETIC, S. T.; ALONSO-FALEIROS, N. A. **Determinação do Grau de Sensitização de Aços Inoxidáveis Austeníticos pelo método DL-EPR**. São Paulo: Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, 2001.