



CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA ZONA DE TRANSIÇÃO DE
TUBOS DE AÇO 9%Ni REVESTIDOS COM SUPERLIGA DE NÍQUEL 625 COM
PROCESSO DE SOLDAGEM GTAW-HW

Francisco Werley Cipriano Farias

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Rio de Janeiro

Março de 2019

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA ZONA DE TRANSIÇÃO DE
TUBOS DE AÇO 9%Ni REVESTIDOS COM SUPERLIGA DE NÍQUEL 625 COM
PROCESSO DE SOLDAGEM GTAW-HW

Francisco Werley Cipriano Farias

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. João da Cruz Payão Filho, Dr.-Ing.

Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.

Prof. Hector Reynaldo Meneses Costa, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2019

Farias, Francisco Werley Cipriano

Caracterização Microestrutural da Zona de Transição de Tubos de Aço 9%Ni Revestidos com Superliga de Níquel 625 com Processo de Soldagem GTAW-HW/ Francisco Werley Cipriano Farias. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XV, 94 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 84-94.

1. Soldagem de revestimento. 2. Zona de transição. 3. Caracterização microestrutural. I. Payão Filho, João da Cruz. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Aos meus pais (Maria Eldilene Cipriano e Edilvan Duarte Farias) e à minha irmã (Anny Kerley)

Agradecimentos

Aos meus pais (Eldilene e Dilvinha), pelo apoio, carinho e confiança ao longo desses anos, atuando como pilares nessa caminhada.

À minha irmã (Kerley), pelo apoio e confiança, estando sempre ao meu lado.

À Thalita Thaís pelo apoio, confiança, paciência e por todos os bons momentos compartilhados.

Ao Alex Duarte pelo acolhimento, amizade e companheirismo.

Aos companheiros de república (Adna Melo, Walter Jhameson e Amanda Campos) por toda a amizade desenvolvida.

Aos amigos Arthur Ribeiro, Carlos Henrique, Emanuel Seixas, Luiz Maurício, Erick Assis, Paulo Dornelas, Mara Rios, Davi Oliveira, Alexandre, Pedro Ribeiro, Mahyar Fazeli, Carol, Marcelli, Ketly e Bianca pelo conhecimento e companheirismo.

Ao Professor e orientador João Payão pela oportunidade, amizade e conhecimentos passados.

Aos amigos do Laboratório Nacional de Tecnologia da Soldagem (LNTSold), Moura, Victor, as Julianas, Leandro, Augusto, Luana, Vinícius, Elisa e Stohler.

Aos professores Leonardo Sales Araújo e Hector Reynaldo Meneses Costa, pela disponibilidade em participar da banca de avaliação da minha dissertação.

Aos professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pelos conhecimentos passados.

À Shell Brasil, Vallourec Soluções Tubulares do Brasil, Cladtek do Bras Cladtek do Brasil Indústria e Comércio de Tubos e Revestimentos Ltda., Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial (Embrapii), SENAI-RJ e ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) por apoiar e viabilizar o desenvolvimento deste trabalho.

À Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), pela concessão da bolsa de pesquisa.

*“Nordeste é uma ficção!
Nordeste nunca houve!”
Belchior – Conheço Meu Lugar*

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA ZONA DE TRANSIÇÃO DE
TUBOS DE AÇO 9%Ni REVESTIDOS COM SUPERLIGA DE NÍQUEL 625 COM
PROCESSO DE SOLDAGEM GTAW-HW

Francisco Werley Cipriano Farias

Março/2019

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O aço 9%Ni foi usado recentemente pela primeira vez no mundo em unidades de injeção (UI) de CO₂ em poço de petróleo. Por operarem em meio com H₂S e serem susceptíveis à corrosão em presença de sulfeto, tubos de aço 9%Ni destes UIs foram revestidos com superliga de níquel 625 com gas tungsten arc welding with hot wire. A zona de transição substrato/revestimento pode ter baixas ductilidade e tenacidade. Neste trabalho, esta zona de revestimentos de uma e duas camadas foi analisada com microscopias óptica e eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por dispersão em energia e difração de elétrons retroespalhados, bem como com ensaios de microdureza Vickers, cisalhamento e dobramento. Foram identificados na análise metalográfica grãos com contornos tipo I e II com variações químicas distintas, carbeto tipo MC, eutéticos tipo Laves/ γ , macrossegregações tipo península, textura cristalográfica, deformação residual e variação de dureza do aço 9%Ni até o revestimento. Os revestimentos foram aprovados nos ensaios de cisalhamento e dobramento lateral, e a integridade do tubo revestido foi considerada boa. Este trabalho propôs um novo modo de formação dos contornos de grão tipo II nas juntas dissimilares para aços que não apresentam transformação alotrópica $\delta \rightarrow \gamma$ durante o ciclo térmico de soldagem e alteração no modo de solidificação.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE TRANSITION ZONE OF
9%NI STEEL PIPES CLADDED WITH NI-BASED SUPERALLOY 625 WITH
GTAW-HW

Francisco Werley Cipriano Farias

March/2019

Advisor: João da Cruz Payão Filho

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The 9%Ni steel was recently used for the first time on the field in the injection unit (IU) for the injection of CO₂ into oil wells. Because such steels are operated in H₂S medium and are susceptible to sulfide stress cracking, their pipes are cladded with Ni-based superalloy 625 by using gas tungsten arc welding with a hot wire to prevent this phenomenon from occurring. The transition zone of substrate/clad can have high hardness and low toughness. In this work, this transition zone was analyzed through optical and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometry and electron backscatter diffraction, as well as Vickers microhardness, shear and bend tests. Metallographic analysis identified type I and II boundaries with distinct chemical gradients, MC-type carbides, Laves/ γ eutectics, peninsulas macrosegregation, crystallographic texture close to $\langle 100 \rangle$ in the clads, residual strain, and drop of microhardness across the transition zone. The clads were approved in the shear and bend tests. This work proposes a new type II boundary formation mechanism in dissimilar welds of steels that do not exhibit the allotropic transformation $\delta \rightarrow \gamma$ during the welding thermal cycle and changes in the solidification mode.

Índice

1	Introdução.....	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Soldagem de Revestimento	3
2.1.1	Processos de Soldagem	4
2.1.2	Diluição	9
2.2	Regiões e Microestruturas na Soldagem de Revestimento.....	11
2.3	Solidificação	25
2.4	Aço 9%Ni	32
2.4	Superliga de Níquel 625	41
3	Materiais e Métodos	48
3.1	Materiais e Soldagem	48
3.2	Caracterização Microestrutural	51
3.3	Simulação Termodinâmica.....	53
3.4	Caracterização Mecânica.....	53
4	Resultados.....	54
4.1	Caracterização Microestrutural	54
4.2	Relação Cristalográfica entre o Substrato e o Revestimento	63
4.3	Textura Cristalográfica nos Revestimentos.....	67
4.4	Contorno de Grão Tipo II em Soldagem Dissimilar	70
4.5	Kernel Average Neighbor Misorientation	73
4.6	Distribuição Característica de Contornos de Grão (DCCG)	75
4.7	Propriedades Mecânicas	76
5	Conclusões.....	81
6	Sugestões para Trabalhos Futuros	83
	Referências Bibliográficas.....	84

Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática entre a soldagem de revestimento (a) e a soldagem de união (b), exemplo real da soldagem de união (c) e aplicação do revestimento a região interna de tubos na indústria de óleo e gás (d).	3
Figura 2: Comparação das taxas de deposição para diferentes processos de soldagem (adaptado de [25]).	5
Figura 3: Representação esquemática dos componentes presentes no processo GTAW (adaptado de [26]).	6
Figura 4: Representação esquemática do processo de soldagem GTAW arame quente (adaptado de [18]).	7
Figura 5: Representação esquemática para diluição em um único passe.	10
Figura 6: Variação da diluição com o aporte térmico adotado. O aporte térmico foi obtido variando-se a corrente de arco elétrico e a velocidade de soldagem (adaptado de [35]).	11
Figura 7: Diluição em função do aporte térmico para diferentes processos de soldagem (adaptado de [35]). CMT (<i>cold metal transfer</i>), refere-se ao processo GMAW com transferência por curto-circuito.	11
Figura 8: Representação esquemática das regiões para uma soldagem dissimilar (adaptado de [36]).	12
Figura 9: Representação esquemática das principais forças que agem na poça de fusão (adaptado de [38]).	13
Figura 10: Representação do perfil de velocidade de um fluido. δ – espessura da camada limite (adaptado de [38]).	14
Figura 11: Aspectos da linha de fusão a soldagem dissimilar. a) contorno de grão tipo I [10] e b) contorno de grão tipo II (Type II boundaries) [15].	15
Figura 12: Ilustração esquemática para o surgimento do contorno de grão tipo II. (a) mecanismos de WU [42] – alteração no modo de solidificação pela maior participação dos elementos de liga vindo do metal de adição e (b) mecanismo de NELSON et al. [15] de evolução microestrutural junto a linha de fusão em juntas dissimilares com projeção da ZTA para interior da poça de fusão, formando o contorno de grão tipo II.	17
Figura 13: Figuras de polo obtidas de regiões próximas a TZ-S/C para soldagem de revestimento da superliga de níquel 625 depositada sobre aço baixa liga. (a) figura de polo da ferrita (martensita) presente na ZTA e (b) figura de polo de ZTA simulada (adaptado de [10]).	17

Figura 14: Diagrama Schaeffler indicando a formação de martensita com austenita retida (região em amarelo) em soldagem de revestimento entre aços baixa e média liga com ligas à base de níquel para os níveis de diluição encontrados na TZ-S/C. As linhas em vermelho e azul delimitam a faixa de composição química dos aços comumente revestido com superligas à base de níquel e aços inoxidáveis austeníticos.	19
Figura 15: Morfologia das macrossegregações encontradas em soldagem dissimilar. (a) praia, (b) península e (c) ilha [49].	20
Figura 16: Mecanismos I de formação de macrossegregação (adaptado de [48]).....	22
Figura 17: Micrografias da interface de cordões de solda entre metias dissimilares. a) para o primeiro passe e b) em uma posição interpasse (adaptado de [50]).	23
Figura 18: Solidificação de liga com difusão negligenciada no sólido: (a) diagrama de equilíbrio e (b) distribuição de soluto (adaptado de [38]).	26
Figura 19: Solidificação em regime fora do equilíbrio. (a) distribuição de soluto (b) variação de T_e com a composição (adaptado de [57]).	27
Figura 20: Influência dos parâmetros de solidificação no modo de solidificação (adaptado de [58]).	28
Figura 21: Variação da energia necessária a ser vencida para iniciar o processo de solidificação em junta soldada similar/autógena.	29
Figura 22: Esquema da nucleação e crescimento da poça de fusão (a) correlação cristalográfica entre o MA e MB e (b) crescimento competitivo, privilegiando os grãos com orientações próximas à direção $\langle 100 \rangle$ (adaptado de [37]).....	30
Figura 23: Mudança do mecanismo de nucleação em função da composição química e estrutura cristalina do substrato. Metais com estrutura cristalina diferente em altas temperatura (esquerda) e metais com mesma estrutura cristalina, direita (adaptado de [15]).	31
Figura 24: Figura de polo inversa da região da poça de fusão para correntes de soldagem de 500 A (a), 570 A (b) e 620 A (c) indicando a forte tendência de formação de textura com o aumento do aporte térmico (adaptado de [23]). ND, RD e WD significam, respectivamente, a direção normal, radial e paralela à direção de soldagem.	32
Figura 25: Variação da energia de impacto em função do teor de níquel (adaptado de [36]).	33
Figura 26: Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Ni obtido pelo software Thermo-calc. A linha tracejada em vermelho representa a composição química do aço 9%Ni e suas respectivas transformações de fase, desde o líquido até a temperatura ambiente.	34

Figura 27: Tratamentos térmicos aplicados ao aço 9%Ni [65].	35
Figura 28: Fatores que afetam a quantidade de austenita após o revenido. (a) tempo de revenido (a escala das abscissas é logarítmica) [69], (b) taxa de aquecimento [70] e (c) representação esquemática do acúmulo de carbono na interface entre α/γ durante o aquecimento.....	37
Figura 29: micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das regiões externas (a) e internas (b) as bandas de segregação (adaptado de [6])......	38
Figura 30: Representação esquemática para o mecanismo de variação da concentração de carbono durante o ciclo de reaquecimento no constituinte M-A (esquerda) e micrografia do constituinte M-A, direita (adaptado de [75])......	40
Figura 31: Microestrutura encontrada na zona termicamente afetada pelo calor com grãos grosseiros (a) [64] e perfil de microdureza dessa região e da poça de fusão (b) [77]. ...	40
Figura 32: Diagrama de tempo-temperatura-transformação para os revestimentos de da superliga de níquel 625 depositados sobre aço baixa liga (adaptado de [84]).	43
Figura 33: Micrografias da ocorrência de trincas a quentes em soldagem de ligas à base de níquel. (a) trinca de liquefação nucleada em eutético, (b) propagação intergranular e (c) trincas de solidificação (adaptado de [93]).	47
Figura 34: Representação esquemática do tubos sem costura de aço 9%Ni (ASTM A333 Gr. 8)revestidos com uma e duas camadas de superliga de níquel 625 (AWS ER NiMoCr-3) (a); microestrutura dos tubos como recebidos (temperados e revenidos) (b); Região de interesse do trabalho com local on foram realizadas as indentações de microdureza Vickers (HV0.01) (c); Configuração dos corpos de prova para ensaio de cisalhamento (d) e dobramento lateral (e), onde $a = 3.1$ mm (clad I) e 4.7 mm (clad II), $t = 25.4$ mm, seguindo as especificações da ASTM A265 – 12 (d) e da seção IX do código da ASME (e).....	49
Figura 35: Micrografias obtidas por MO da região de transição da soldagem de revestimento. a) região que apresenta contorno de grão tipo I (BT I), ZTA composta de martensita e região de crescimento planar (planar growth solidification - PSG). b) região que apresenta contorno de grão tipo II (BT II), c) macrossegregação com morfologia de península (Pe) presente na transição substrato/revestimento e com grande região de crescimento celular (cellular growth solidification - CGS). d) macrossegregação com morfologia de península entre a primeira e a segunda camada de revestimento.....	55
Figura 36: Microscopia eletrônica de varredura da zona de transição revestimento/substrato: a) solidificação da solda no metal de base (BM) passando de	

crescimento planar (PGS) para celular (CGS), e deste para dendrítico (DGS), no revestimento de uma camada; b) martensita (M) na ZTA, precipitados (Pr), e solidificações de crescimento planar, celular e dendrítica (PGS, CGS e DGS, respectivamente); c) grão com contorno tipo II (BT II) com precipitados (Pr), ZTA de grãos grosseiros com ripas de martensita (M), e solidificações de crescimento planar e dendrítico (PGS e DGS, respectivamente); d) macrossegregação na forma de península (Pe) com solidificação de crescimento celular (CGS) e zona parcialmente diluída (PMZ); e) zona de mistura parcial (PMZ) e ripas de martensita (M); f) zona de mistura parcial com martensita e austenita retida ($M+\gamma_{ret}$) e ripas de martensita (M) na solda, ferrita com carbonetos ($\alpha+C$) e pequenas ilhas de austenita reversa (γ_{ver}). As figuras (a) a (e) são do Clad I; a (f), do Clad II. 57

Figura 37: Diagrama de Schaeffler mostrando as regiões de formação de martensita e de martensita e austenita na zona de transição substrato/revestimento (TZ-S/C) quando se tem elevadas diluições. 58

Figura 38: Microscopia eletrônica de varredura mostrando precipitados (carbetos do tipo MC e eutético Laves/ γ) na região interdendrítica do revestimento (a), espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) do ponto 4 e mapeamento da composição química destes precipitados (c).

Figura 39: Microscopia eletrônica de varredura (modo de elétrons secundários) da zona de transição revestimento/substrato (ZT-R/S) mostrando grãos com contorno tipo I (a) e tipo II (e), variações das quantidades de Fe, Mo e Nb nestes grãos com CT I ((b), (c) e (d), respectivamente) e CT II ((f), (g) e (h), respectivamente). 62

Figura 40: Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia de varredura de linha da zona de fusão revestimento/substrato (ZF-R/S) com grãos com contornos tipo I (a) e II (b) – BT I e BT II – identificando os pontos de inflexão com as respectivas mudanças no modo de solidificação. 63

Figura 41: Figuras de polo (FPs) dos grãos próximos à linha de fusão da martensita (esquerda) e da matriz CFC do revestimento (direita), bem como os variantes da transformação martensítica rotacionados em relação à direção apresentada pelo revestimento; onde a) e b) são FPs de uma região contendo contorno de grão tipo I, e c) de uma região contorno de grão tipo II. 65

Figura 42: Mapas de difração de elétrons retroespalhados da zona de transição substrato/revestimento com contornos de grão tipo I (a) e tipo II (b). Reconstrução da austenita presente no momento da solidificação (austenita prévia) da zona termicamente

afetada pelo calor de grãos grosseiros para as regiões com contornos de grão tipo I (c) e tipo II (d) pelo algoritmo desenvolvido por Nyysönen [96]. Magnificação: (a, c) 1000× e (b, d) 1500×. Work distance: (a) 17.7 mm e (b) 17.5 mm.	66
Figura 43: Figuras de polo inversa para os revestimentos com uma e duas camadas, (a) e (b), respectivamente.	68
Figura 44: Figuras de polo (FP) para as camadas de revestimentos. a) uma camada, b) duas camadas região inferior e c) duas camadas região superior.	69
Figura 45: Distribuição do tamanho de grão dos revestimentos de uma e duas camadas pelo método do raio equivalente. C I – Cald I, 1° C C II – primeira camada do Clad II e 2° C C II – segunda camada do Clad II, respectivamente.	70
Figura 46: Simulação termodinâmica das fases presentes no aço 9%Ni em função da temperatura (a) e simulação termodinâmica da solidificação (modelo de Scheil-Gulliver com difusão rápida para o C) na zona de transição substrato/revestimento para os níveis de diluição encontrados nesta região (b).	72
Figura 47: Kernel average neighbor misorientation (KANM) distribuição para o substrato, zona termicamente afetada para os clad I e II (ZTA C I e ZTA C II, respectivamente), clad I e para a primeira e a segunda camada do clad II (1° C C II e 2° C C II).	74
Figura 48: Frequência relativa do ângulo de desorientação (misorientation) do substrato, região de grãos grosseiros da zona termicamente afetada para o clad I e II (ZTA C I e ZTA C II), clad I (C I) e primeira e a segunda camada do clad II (1° C C II e 2° C C II) - (a), e frequência relativa dos contornos de grão especiais (coincidente site lattice) dos clads I e II (b).	Erro! Indicador não definido.
Figura 49: Mapas de dureza da região de transição dos clad I (superior) e II (inferior). O valor zero no eixo Y refere-se à linha de fusão.	77
Figura 50: Macrografias de umas das amostras do ensaio de dobramento.	80

Lista de Tabelas

Tabela 1: Faixa de composição química especificada para a superliga de níquel 625 a temperatura ambiente (ASTM 446–03).....	42
Tabela 2: Propriedades mecânicas da superliga de níquel 625 (ASTM 446–03).....	42
Tabela 3: Sequência de solidificação em função da composição para a liga 625 [85,86].	44
Tabela 4: Composição química analisada e especificada para o metal de base, metal de adição e das camadas do revestimento.	50
Tabela 5: Características dos tubos sem costura de aço 9%Ni revestidos com superliga de níquel 625 pelo processo GTAW-HW.	50
Tabela 6: Parâmetros de soldagem adotados na soldagem de revestimento dos tubos de aço 9%Ni com superliga de níquel 625 pelo processo GTAW-HW.	51
Tabela 7: Sequência de preparação metalográfica para revelação microestrutural dos tubos sem costura de aço 9%Ni revestido com superliga de níquel 625.	52
Tabela 8: Microdureza Vickers média (HV0,01) da zona de mistura completa (ZMC) da zona de transição substrato/clad (TZ-S/C) e da região de grãos grosseiros da zona termicamente afetada pelo calor (CGZTA), como também a resistência ao cisalhamento e o resultado do ensaio de dobramento lateral.....	78

1 Introdução

A exploração de petróleo e gás no pré-sal brasileiro representa um grande desafio tecnológico devido as condições operacionais únicas no mundo, sendo realizada em águas ultraprofundas (com lâmina d'água entre 1.000 m e 2.000 m), com grandes distâncias dos reservatórios abaixo do leito do mar (de 4.000 m a 6.000 m) e por operarem em pressões elevadíssimas (cerca de 550 bar). Além disso, o óleo bruto contém alto teor de água, elevada razão óleo/gás (acima de $200 \text{ m}^3/\text{m}^3$), grande volume de gás carbônico (CO_2 , entre 8-12%) e contaminantes (sulfeto de hidrogênio, H_2S) dissolvidos [1].

O CO_2 dissolvido é separado dos demais fluidos e injetado no reservatório, proporcionando uma redução da viscosidade do óleo, manutenção da pressão elevada (aumento da rentabilidade) [2], bem como por mitigar sua emissão para a atmosfera (gás causador do efeito estufa) [3]. No entanto, devido à possibilidade de despressurização nos sistemas de injeção de CO_2 , e a conseqüente variação abrupta de temperatura (expansão adiabática, efeito Joule-Thomson), os tubos utilizados devem ser confeccionados de materiais que possuam elevada resistência mecânica (alta pressão) com manutenção da tenacidade à fratura em temperaturas criogênicas (despressurização), além de elevada resistência à corrosão (meio de exploração marítimo e elevado teor de H_2S dissolvido no óleo).

Em consequência do exposto acima, o aço 9%Ni (ASTM A333 Gr. 8) foi selecionado por atender aos requisitos mecânicos do projeto. Contudo, este aço foi utilizado apenas uma vez na indústria de óleo e gás, falhando em serviço após 6 dias, por ser propenso à fratura sob tensão na presença de sulfeto (*sulfide stress cracking* – SSC) decorrente de sua microestrutura suscetível (ferrita com carbeto e austenita retida) [4,5]. Além disso, EMYGDIO *et al.* [6] indicam que ação conjunta da presença de CO_2 e H_2S pode intensificar a suscetibilidade ao meio do aço 9%Ni. Para solucionar esta dificuldade e fomentar viabilidade econômica aos componentes do sistema de injeção de CO_2 , os tubos foram revestidos internamente pelo processo de soldagem *gas tungsten arc welding* com alimentação por arame quente (GTAW-HW) utilizado como metal de adição a superliga de níquel 625. Este componente bimetálico garante uma ação sinérgica entre os materiais unidos, agregando rigidez, resistência mecânica e tenacidade à fratura do substrato (aço 9%Ni) às propriedades específicas desenvolvidas em suas superfícies pelo revestimento (superliga de níquel 625).

O substrato e o revestimento comumente possuem composição química, estrutura cristalográfica, microestrutura e propriedades (químicas, físicas e mecânicas) bem distintas [7-10]. Isto origina uma zona de transição substrato/revestimento (TZ-S/C) localizada entre a zona de mistura completa (CMZ), ou seja, a solda de revestimento, e a zona termicamente afetada (ZTA) do metal de base (BM). Esta zona é caracterizada pelo gradiente de composição química entre os metais unidos [9,10]. A TZ-S/C pode ter espessura, morfologia e gradiente de composição química diferentes ao longo da linha de fusão [8], bem como elevados níveis de tensão e deformação residual [11]. Além disso, esta região pode apresentar elevada dureza (acima de 350 HV) pela presença de martensita [12], precipitação de carbeto [7,13] e presença de macrossegregações [14]. Ademais, na TZ-S/C podem surgir grãos com contornos de alto ângulo que crescem paralelos à zona de transição [15], que atuam como locais favoráveis à nucleação e propagação de trincas. Este conjunto de características possibilita a separação entre o revestimento e o substrato em serviço [16], expondo o material suscetível (zona afetada pelo calor com grãos grosseiros) ao meio de produção, o que catalisa a ação do mesmo e põe em risco a integridade dos componentes presentes nos sistemas de injeção de CO₂.

Tendo em vista as características microestruturais e o comportamento mecânico ainda desconhecidos que podem ocorrer na TZ-S/C desenvolvida na soldagem de revestimento entre o aço 9%Ni e a superliga de níquel 625 pelo processo GTAW-HW, e da importância técnica e econômica de sua compreensão, o presente trabalho realizou um estudo acurado da TZ-S/C. Para isso foi utilizado microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS) e difração de elétrons retroespalhados (*electron backscatter diffraction*, EBSD), assim como foram realizados ensaios mecânicos de microdureza Vickers, dobramento lateral e cisalhamento. Os revestimentos apresentaram carbeto tipo MC e eutéticos Laves/ γ nas regiões interdendríticas, microestrutura parcialmente orientada próximo a direção de crescimento facilitado ($\langle 100 \rangle$), contornos de grão tipo II junta a TZ-S/C, uma zona termicamente afetada (ZTA) composta de quase que exclusivamente de martensita (para uma camada) e de ferrita com carbeto e austenita reversa (duas camadas). Quanto ao comportamento mecânico, a TZ-S/C apresentou uma queda contínua de dureza, com níveis mais elevados na ZTA, onde a TZ-S/C também foi aprovada nos ensaios de cisalhamento e dobramento.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Soldagem de Revestimento

A soldagem de revestimento é caracterizada pela deposição de camadas de um metal de solda com propriedades desejadas não intrínsecas ao substrato, comumente aplicado em substratos de aço baixo liga ou aços inoxidáveis. A soldagem de revestimento difere da soldagem de união não apenas pelo objetivo ao se realizar a operação de soldagem, proporcionar propriedades específicas e continuidade mecânica entre as peças unidas, respectivamente, como também pelas condições de soldagem, parâmetros de processo e materiais adotados serem comumente distintos, mesmo usando processos de soldagem equivalentes. A Figura 1 representa de maneira esquemática esta diferença. O substrato proporciona na maioria das aplicações o comportamento mecânico necessário ao componente, enquanto o revestimento confere à peça características especiais para a necessidade de projeto, como resistência à corrosão e ao desgaste, garantindo, assim, um consenso entre propriedades desejadas e o custo de projeto, visto que o metal mais caro (revestimento) corresponde a cerca de 10 % do componente revestido.

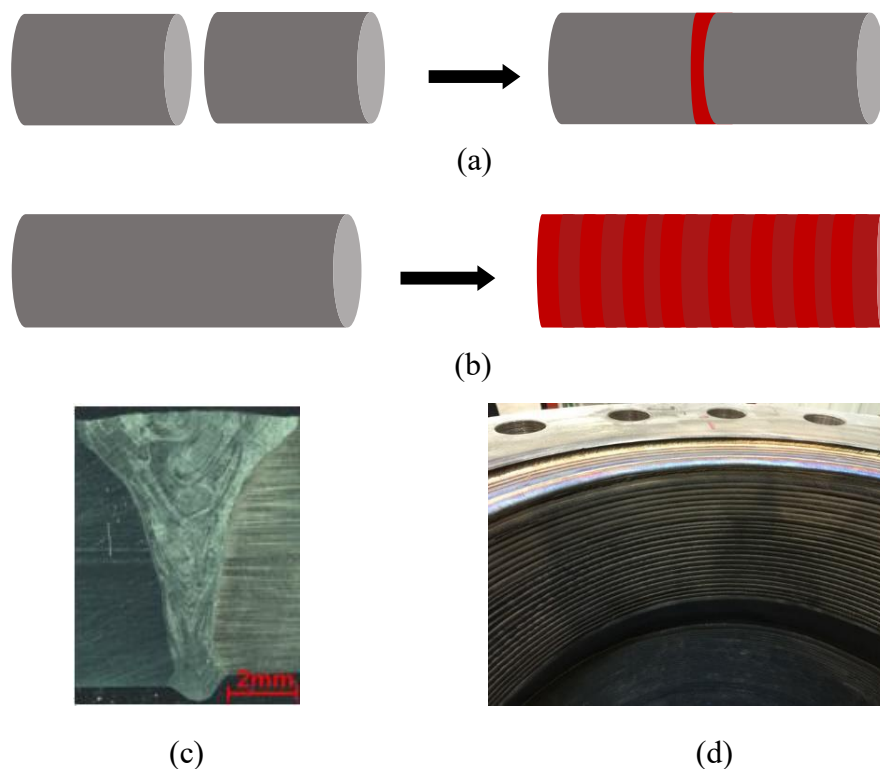


Figura 1: Representação esquemática de soldagem de união (a) e de soldagem de revestimento (b), exemplo real da soldagem de união (c) e aplicação do revestimento a região interna de tubos na indústria de óleo e gás (d).

DAVIS [17] definiu quatro tipos de revestimento em função de suas características e funcionalidades, dividindo-os em *hardfacing*, soldagem de reparo, cladeamento e amanteigamento. Onde *hardfacing* refere-se à aplicação de revestimento com o propósito de reduzir a perda de material por desgaste, abrasão, impacto, erosão ou cavitação sofrida pelo componente. A soldagem de reparo dissimular se refere aos processos que visão restaurar a funcionalidade e integridade de uma peça que foi deteriorada. O cladeamento é utilizado quando o revestimento aplicado aumento a resistência à corrosão do componente, e amanteigamento quando se aplica uma ou mais camadas de metal de adição na parede do chanfro de uma junta a ser soldada, objetivando reduzir as complicações metalúrgicas dos ciclos térmicos posteriores (proporcionando soldabilidade à junta). Os principais materiais utilizados como metais de adição para o *hardfacing* incluem as ligas à base de cobalto e à base de níquel, além dessas, partículas duras como carbetos de tungstênio (WC) e óxido de alumínio (Al₂O₃) são usados. Para os demais tipos de revestimentos destacam-se como metal de adição ligas com boa soldabilidade e formadoras de filme de passivação, como os aços inoxidáveis austeníticos e as superligas à base de níquel 625, 600 e 182. Quanto ao metal de base, estes são tipicamente aços baixa e média liga e aços inoxidáveis [17].

2.1.1 Processos de Soldagem

A seleção do processo de soldagem é um passo importante em operações de aplicação de revestimentos e deve ser baseada nos fatores estabelecidos durante o projeto, como o tipo e a composição do metal de adição, as propriedades necessárias ao revestimento, requisitos de qualidade da camada depositada, aspectos metalúrgicos do substrato, compatibilidade metalúrgica entre revestimento e o substrato, geometria, tamanho e peso da peça de trabalho a ser revestida, custo operacional, mão de obra oferecida, dentre outros [18].

Vários processos de soldagem foram utilizados em aplicações de revestimento, para qual apresentam suas próprias vantagens e particularidades, dentre eles destacam-se o eletrodo revestido (*shielded metal arc welding* – SMAW) [7], MIG/MAG (*gas metal arc welding* – GMAW) [19], *gas tungsten arc welding* (GTAW) [20], arco submerso (*submerged arc welding* – SAW) [21], arame tubular (*flux core arc welding* – FCAW) [22], eletro escória (*electroslag welding* – ESW) [23], *plasma arc welding* (PAW) [24], dentre outros. Contudo, não somente processos a arco elétrico são utilizados para esta aplicação, como no caso da soldagem por explosão (*explosion welding* – EXW), que se baseia na união através do impacto entre duas superfícies com movimentos relativos,

aspersão térmica (sopro de partículas semifundidas sem fusão do metal de base), laminação (*rolling cladding*) e processos de pintura. No Brasil o processo GTAW-HW ganha destaque pela sua popularidade e qualidade dos revestimentos, sendo requisitado por empresas do setor de óleo e gás, como a Petrobras, por conseguir os requisitos da norma Petrobras N-133. A Figura 2 apresenta os principais processos de soldagem e sua respectiva taxa de deposição.

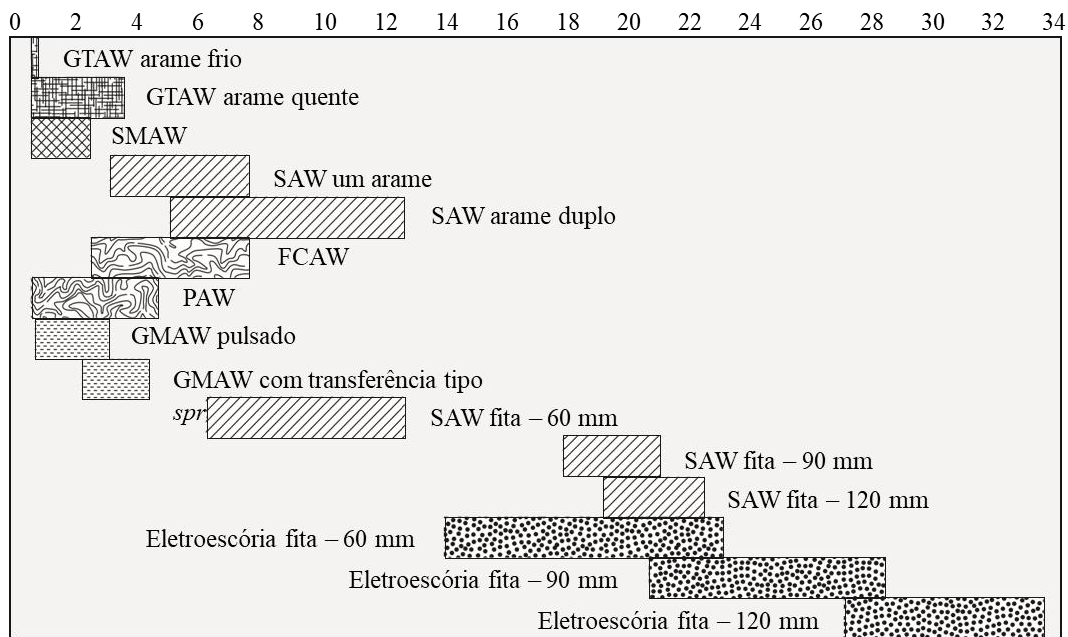


Figura 2: Comparação das taxas de deposição para diferentes processos de soldagem (adaptado de [25]).

2.1.1.1 Gas Tungsten Arc Welding (GTAW)

O processo de soldagem *gas tungsten arc welding* (GTAW) caracteriza-se como um processo a arco elétrico, o qual é estabelecido entre um eletrodo não consumível (em sua maioria ligas à base de tungstênio) e a peça de trabalho. O GTAW utiliza um gás de proteção inerte (argônio, hélio ou mistura destes), onde é realizado sem a aplicação de pressão e comumente com eletrodo com polaridade negativa (exceto para ligas que formam filmes refratários, como às ligas de alumínio), o mesmo também pode ser executado com ou sem (autógeno) a presença de metal de adição [26]. Este processo está representado de forma esquemática na Figura 3.

Uma característica importante no GTAW é a independência entre a fonte de calor (arco elétrico) e o metal de adição, possibilitando ao operador um amplo controle sobre as características da junta, sendo muito empregado na realização de passes de raiz decorrente da qualidade das soldas produzidas. Estas são limpas (isentas de respingos),

livres de resíduos ou escória, além de utilizar um baixo aporte térmico, que permite a soldagem de chapas fina, e proporciona baixos níveis de tensões residuais e ZTA estreita. Em função disso, o mesmo é aplicado nos mais variados setores indústrias, incluindo o aeroespacial, nuclear, marinho e petroquímico [26, 27]. Suas principais desvantagens são a baixa taxa de deposição e a dificuldade de soldagem em ambientes abertos (dificuldade de proteção gasosa).

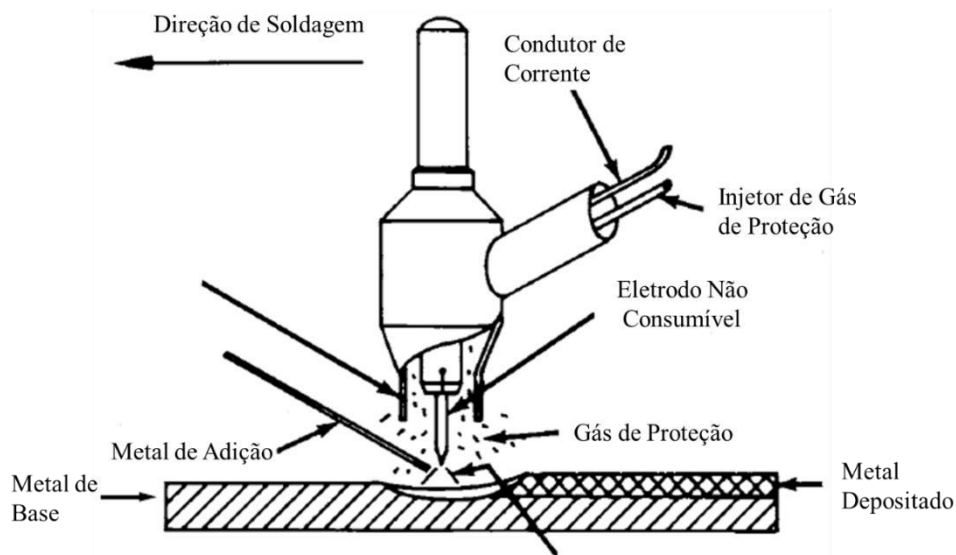


Figura 3: Representação esquemática dos componentes presentes no processo GTAW (adaptado de [26]).

Uma variação do processo GTAW é o GTAW arame quente (GTAW-HW), onde o metal de adição (arame) é preaquecido por meio da passagem de uma corrente elétrica (efeito Joule) próximo a sua temperatura de fusão, para isso, o arame toca a poça de fusão, ainda sólido, fechando o circuito elétrico, permitindo seu aquecimento. O metal de adição deve ser protegido por um sistema de gás de proteção auxiliar, evitando assim, sua contaminação antes de ficar sobre a proteção do arco elétrico ao entrar na poça de fusão. A configuração deste sistema está mostrada na Figura 4.

O processo com arame quente aumenta a energia do arco disponível para fundir o metal de base, uma vez que o metal de adição necessita de pouca energia para atingir sua temperatura de fusão, possibilitando um aumento na taxa de deposição e sendo geralmente executado em maiores velocidades que o processo GTAW convencional [27]. O GTAW-HW vem sendo utilizado com grande sucesso em aplicações de revestimento para uma vasta gama de materiais, tais como aços ARBL, aços inoxidáveis, superligas de níquel, ligas de cobre e metais reativos como o titânio [18]. O sucesso da camada de solda depositada por este processo depende de vários parâmetros, além da corrente de arco

elétrico e do aporte térmico que controlam o processo GTAW convencional, como o comprimento do arco elétrico, a geometria do eletrodo de tungstênio, geometria do arame, comprimento do arame, taxa de alimentação, temperatura e corrente no arame [26,27].

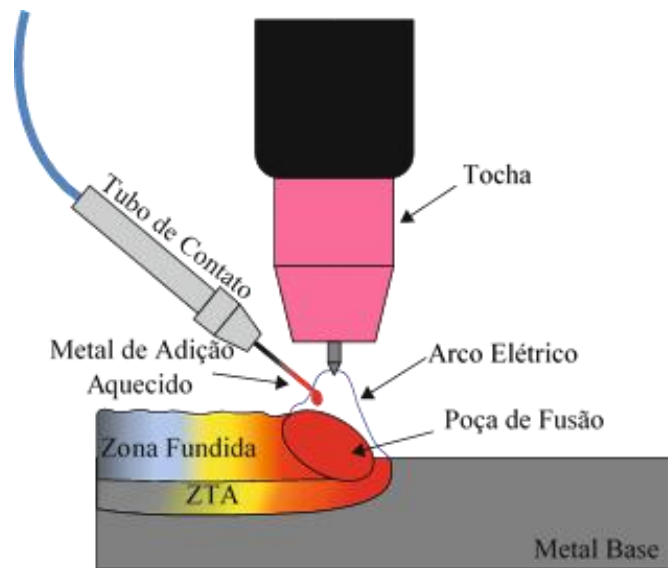


Figura 4: Representação esquemática do processo de soldagem GTAW arame quente (adaptado de [18]).

O ajuste da corrente no arame (I_{hot}) é feito com base na temperatura que o arame deve encontrar a poça de fusão, devendo esta ser a mais próxima possível de sua temperatura de fusão. Contudo, o arame ainda deve ter estabilidade dimensional, sendo possível seu manuseio e contato no fundo da poça de fusão sem ocorrência de flambagem. O comprimento do arame (l) está relacionado a resistência à passagem de corrente, e também influi diretamente na temperatura que o arame encontra a poça, assim esses dois parâmetros, I_{hot} e l , estão interligados, sendo expressos matematicamente da seguinte maneira:

$$P = \frac{I_{hot}^2 \rho l}{\pi r^2} \quad (1)$$

Onde P , ρ e r representam, respectivamente, a potência transferida ao arame, sua resistividade e o raio do arame, respectivamente.

No processo GTAW convencional, o MA é fundido dentro da poça de fusão, absorvendo energia desta para encontrar a temperatura de fusão, assim, passando um maior período sólido em contato com a poça. Desta forma, a taxa de deposição do arame frio é limitada pelo aporte térmico (HI) [28]. Em consequência disso, para se aumentar taxa de deposição seria necessário aumentar HI, o que pode trazer consigo inconvenientes, como maior diluição, ZTA mais larga e tensões e deformações residuais elevadas. O processo GTAW-HW possui uma vantagem quanto assim, uma vez que é

possível alterar a energia fornecida ao arame sem interferir no comportamento elétrico do arco (variando a corrente e/ou a tensão do arco elétrico). Além disso, o arame quente sólido passa menos tempo em contato com poça de fusão, o que possibilita o aumento na velocidade de alimentação, velocidade de processo, além de uma microestrutura refinada.

PADMANABAN *et al.* [29] ao estudarem a relação entre a tensão e a corrente de arco elétrico com a I_{hot} e a taxa de alimentação do arame, indicam que os mesmos tem baixíssima correlação, ou seja, o aporte térmico no processo GTAW arame quente é função, quase que exclusiva, da tensão, da corrente de arco elétrico e da velocidade de soldagem. Assim, após ser estabelecidos parâmetros ótimos para o arco elétrico, evitando problemas como falta de fusão e falta de penetração, os demais parâmetros usados para o arame podem ser alterados independentemente, sem comprometer a qualidade da união/revestimento. No entanto, HORI *et al.* [30] destacam que a presença de uma segunda corrente (corrente para aquecer o arame) gera um campo magnético próprio, que poderá interferir no campo magnético presente no arco elétrico, causando sua deflexão, sendo este outro fator limitante para I_{hot} .

Há uma dificuldade no uso do processo GTAW arame quente para soldagem de materiais com baixa resistividade elétrica (alumínio e cobre) que necessitam de grande I_{hot} para encontrarem a poça de fusão próxima temperatura de fusão, o que produz excessiva deflexão do arco. Na tentativa de contornar essa dificuldade, se tornou prática cada vez mais comum no meio industrial o uso de I_{hot} alternada. Além disso, também se popularizou o uso de corrente de arco elétrico pulsante, o que torna possível o uso de elevadas correntes de pico com baixas correntes de base, obtendo assim, para um mesmo aporte térmico, baixos níveis de diluição [30].

MIDAWI *et al.* [31] realizaram um estudo comparativo entre as características microestruturais de juntas soldadas com GTAW-HW e *gas metal arc weld* (GMAW) para a mesma taxa de alimentação, onde indicaram que no processo GMAW ocorria maior diluição, zona fundida com grãos colunares, menor razão de aspecto (grãos mais largos e compridos) e maiores ângulos de contato (geometria do cordão), além de ZTA mais larga e microestrutura grosseira quando comparado ao processo GTAW-HW. Posteriormente, ARUNKUMAR *et al.* [32] verificaram que as juntas soldadas por GTAW-HW possuem menor contração de soldagem (e menores níveis de tensão e deformação residual), dendritas refinadas na poça de fusão, maior limite de escoamento e tenacidade à fratura que juntas produzidas por GMAW. Esses dois trabalhos trazem em comum os benefícios metalúrgicos e operacionais da independência da fonte de alimentação (arame aquecido)

e do arco elétrico para o processo GTAW-HW, fato que não se verifica para o GMAW, onde estes são interligados. Desta forma, para uma mesma taxa de alimentação (como usado pelos autores) o aporte térmico é distinto entre os processos, o que dá origem a juntas com características microestruturais distintas entre esses processos, onde as juntas produzidas por GTAW-HW tendem a apresentar microestrutura mais refinada e melhores propriedades mecânicas. Esta avaliação pode ser estendida aos demais processos de alimentação contínua, o que justifica a popularidade do processo GTAW-HW na soldagem de revestimento.

2.1.2 Diluição

A diluição é definida como a quantidade de metal de base presente na composição final da poça de fusão de juntas dissimilares. Ela pode ser determinada através de duas metodologias: por análise química da distribuição dos elementos de liga que compõem o metal de adição (MA) e o metal de base (MB) ou por estudos metalográficos, medindo-se as dimensões individuais da região fundida de MB e quantidade de reforço (MA fundido), como mostrado na Figura 5. Onde verifica-se convergência entre as metodologias com correlação de 1:1 [7,18,33,34]. As relações para determinação da diluição estão expressas a seguir, onde A_{MB} e A_{MA} representam as áreas das seções transversais do cordão de solda composto por MB e MA, respectivamente. A partir das Equações (2) ou (3) é possível determinar a quantidade de cada elemento em solução utilizando a Equação (4). Esta expressa uma regra das misturas direta que é função da composição de cada fonte de metal fundido e do grau de participação desses.

$$D = \frac{C_{MP} - C_{MA}}{C_{MB} - C_{MA}} \quad (2) \quad D = \frac{A_{MA}}{A_{MA} + A_{MB}} \quad (3)$$

$$C_{MP} = C_{MA}(1 - D) + C_{MB}D \quad (4)$$

C_{MP} , C_{MA} , C_{MB} e D , representam a composição química da poça de fusão, do MA, do MB e a diluição do processo adotado, respectivamente.

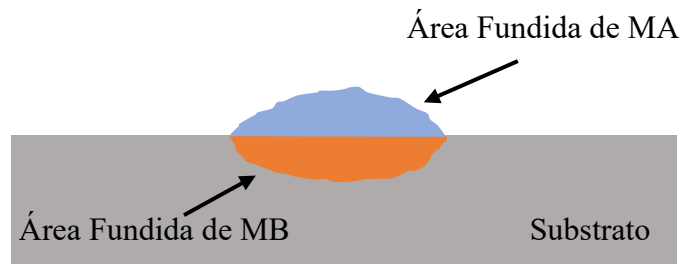


Figura 5: Representação esquemática para diluição em um único passe.

Além dos métodos experimentais, DuPONT e MARDER [19] desenvolveram uma relação analítica entre os parâmetros de processo, as características dos materiais utilizados e a diluição final do processo, a qual é expressa por:

$$D = \left[1 + \frac{LA_{MA}E_{MB}}{\eta_a\eta_mVI - LA_{MA}E_{MA}} \right]^{-1} \quad (5)$$

onde η_a e η_m representam a eficiência térmica e do arco elétrico, respectivamente, V a tensão do arco elétrico, I a corrente de arco elétrico, L o comprimento da junta, e E_{MB} e E_{MA} as energias necessárias para fundir 1 mm^3 de MB e MA, respectivamente.

Conforme a Equação (5), qualquer parâmetro de processo que aumente tanto a eficiência como a quantidade de energia do arco elétrico irá aumentar a diluição. Dentre estes parâmetros destacam-se: I , que tornará o arco mais quente, fundindo mais MB; velocidade de soldagem (v), onde pela sua redução, menos MB será fundido; taxa de alimentação, cujo aumento eleva a quantidade de MA presente na junta.

Apesar de I e v serem tratadas separadamente, elas podem vir compiladas no aporte térmico (HI), induzindo conclusões errôneas sobre o nível de diluição, uma vez que é possível obter o mesmo HI para diferentes valores de I e v , permanecendo constante sua razão. Assim, para um mesmo HI, valores maiores de I resultaram maiores níveis de diluição, como também para HI com baixos v induziram menores níveis de diluição, conforme indicado na Figura 6.

O controle da diluição é algo de grande importância, pois a mesma influencia diretamente nas propriedades do revestimento, tais como resistência à corrosão, resistência ao desgaste mecânico, presença de fases deletérias (eutéticos), morfologia dos grãos da poça de fusão, dureza e soldabilidade do processo [34]. KUMAR *et al.* [35] realizam várias medidas a respeito da influência dos parâmetros de processo sobre as características dos revestimentos de superliga de níquel 625 adotando os processos de soldagem convencionais usado na soldagem de revestimento, onde demonstraram que apesar de cada processo apresentar suas características operacionais próprias, eles podem se sobrepor quanto ao grau de diluição e de produtividade (Figura 7).

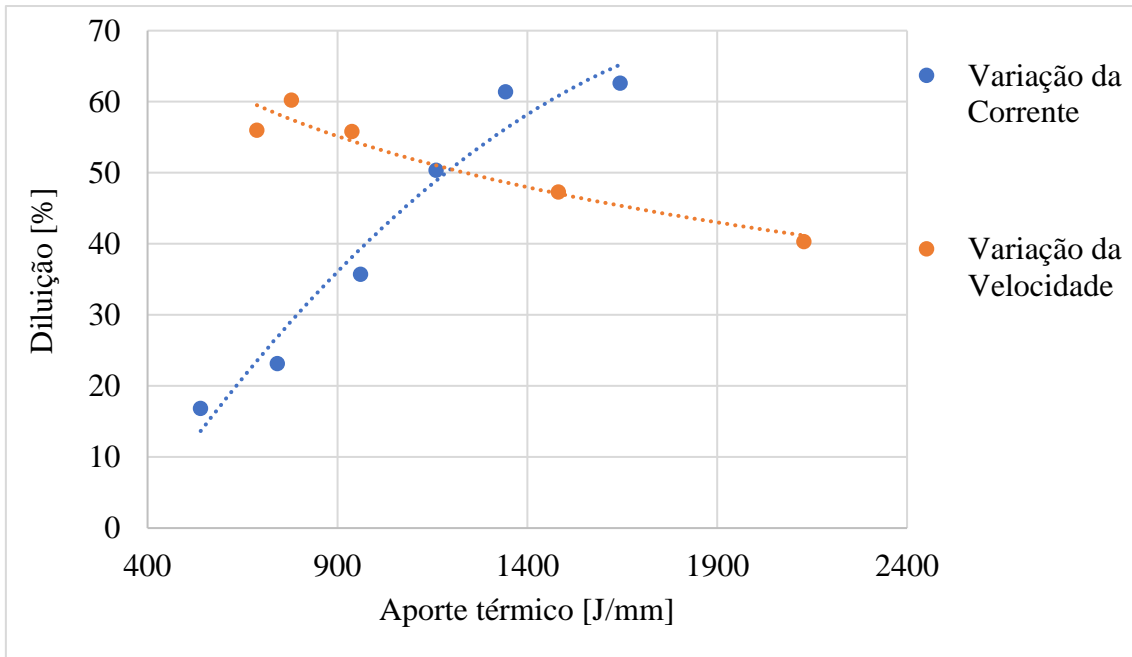


Figura 6: Variação da diluição com o aporte térmico adotado. O aporte térmico foi obtido variando-se a corrente de arco elétrico e a velocidade de soldagem (adaptado de [35]).

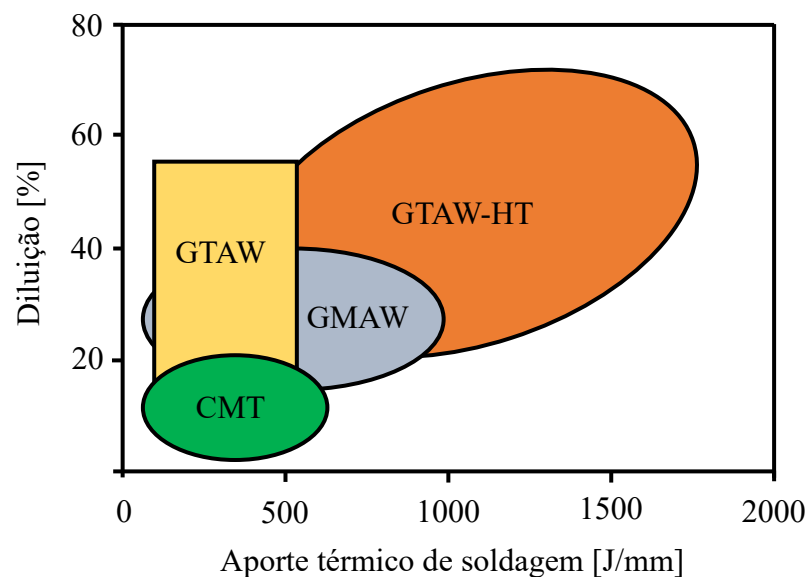


Figura 7: Diluição em função do aporte térmico para diferentes processos de soldagem (adaptado de [35]). CMT (*cold metal transfer*), refere-se ao processo GMAW com transferência por curto-circuito.

2.2 Regiões e Microestruturas na Soldagem de Revestimento

A soldagem de revestimento é classificada como um procedimento de soldagem dissimilar. Estas são caracterizadas pela união de componentes que apresentam diferentes composições químicas, como por exemplo, na soldagem de revestimento entre aço 9%Ni e a superliga de níquel 625. Entretanto, este conceito pode ser ampliando aos materiais

que apresentem diferentes microestruturas (aço inoxidáveis matensíctos soldados com aços inoxidáveis autênticos), propriedades físico-mecânicas, resistência à corrosão e trabalhabilidade (ligas à base de alumínio ou níquel com diferentes mecanismos de endurecimento) em relação aos processos de soldagem adotados. Decorrente dessas diferenças de características, podem surgir regiões na solda com composições químicas, microestrutura e propriedades físico-mecânicas que diferem fortemente de MB e MA.

LIPPOLD *et al.* [36] definem cinco regiões na soldagem de juntas dissimilares em função das temperaturas alcançadas e do grau de homogeneidade química encontrado, sendo elas: Zona de Mistura Completa (ZMC), Zona de Transição entre os Substrato e o Revestimento (TZ-S/C), Zona Não Misturada (ZNM), Zona Parcialmente Fundida (ZPF) e Zona Termicamente Afetada (ZTA), como mostrado na Figura 8.

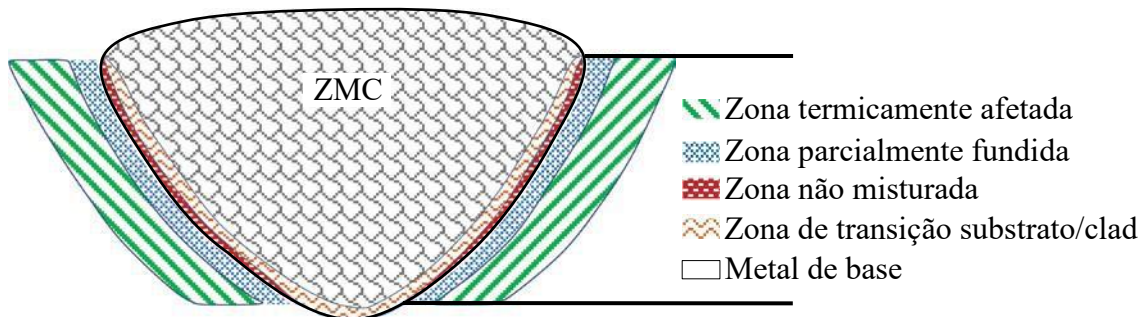


Figura 8: Representação esquemática das regiões de uma junta soldada dissimilar (adaptado de [36]).

Os processos de soldagem que possuem como fonte de energia um arco elétrico geram junto à poça de fusão um fluxo magnético (forças de Lorentz) que, em conjunto com as forças convectivas de arraste (convecção de Marangoni), gradientes térmicos e de densidade (forças de Buoyancy), diferença de tensões superficial (forças cisalhantes superficiais) e de potencial químico, criam um poderoso mecanismo de mistura, garantindo a formação de uma região de mistura total (ZMC) com distribuição macroscopicamente homogênea dos elementos químicos na poça de fusão, mesma que os metais unidos apresentem diferenças marcantes de composição química [36,37]. A Figura 9, faz uma representação esquemática dos mecanismos de mistura apresentados acima, e que são encontrados na ZMC.

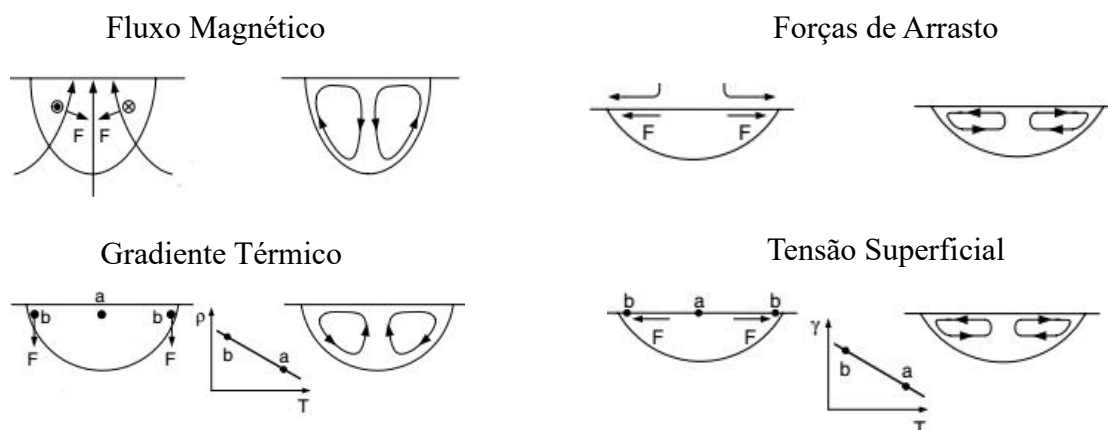


Figura 9: Representação esquemática das principais forças que agem na poça de fusão (adaptado de [38]).

A Zona Parcialmente Fundida (ZPF) forma-se nas regiões que alcançam durante o ciclo térmico temperaturas compreendidas entre a temperatura *liquidus* e *solidus*, conhecida como região bifásica (*mushy region*). Esta região é comumente formada pela fusão dos contornos de grão que crescem durante o ciclo térmico de soldagem e segregam elementos químicos em seus contornos, como o enxofre, fosforo e carbono, que reduzem sua temperatura de fusão em relação ao núcleo do grão, ou pela fusão de eutéticos de baixo ponto de fusão oriundos dos instantes finais de solidificação, como carbetos tipo MC e fases topologicamente compactas [36].

A Zona Não Misturada (ZNM) é caracterizada como uma pequena região do MB que fundiu durante o processo de soldagem e não sofreu alteração composicional. Esse fato é explicado com auxílio de uma das teorias da mecânica dos fluidos, a teoria da camada limite. Esta teoria estabelece que, quando um fluido escoar sobre uma superfície sólida, o fluido imediatamente em contato com as paredes adere à superfície da mesma, formando uma região estagnada de baixa velocidade (Figura 10) [39]. Nesta camada estreita (δ), as forças de atrito são dominantes sobre as forças convectivas (citadas acima), desacelerando o fluido de sua velocidade externa, criando um gradiente de velocidade em relação à parede. Essa queda na velocidade de escoamento reduz a ação convectiva na poça de fusão, impedindo a mistura completa de MA e MB, criando-se assim, uma região com composição similar ao MB que fundiu e não sofreu alteração composicional.

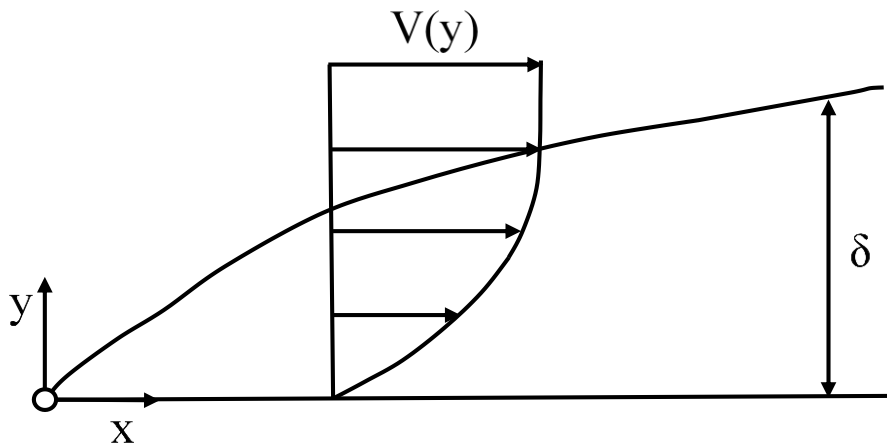


Figura 10: Representação do perfil de velocidade de um fluido. δ – espessura da camada limite (adaptado de [38]).

A Zona de Transição Substrato/Clad (TZ-S/C) está compreendida entre a ZNM e ZMC, sendo formada a partir da região estagnada de MB fundido que sofreu difusão e convecção durante o ciclo térmico [40]. Esta zona é caracterizada por ser uma região que contém um gradiente químico entre o MB e a composição da poça de fusão, onde a mesma pode também apresentar variações microestruturais e diferentes modos de solidificação ao longo da linha de fusão [9]. A ZTA consiste na região onde a temperatura alcançada está abaixo da temperatura *solidus*, ou seja, não apresenta componentes líquidos, sofrendo apenas alterações metalúrgicas no estado sólido, como as transformações alotrópicas que ocorrem nos aços baixa liga durante o ciclo térmico de soldagem. As demais regiões da peça compõem o metal de base que não sofreu alterações metalúrgicas durante o ciclo térmico de soldagem.

A literatura científica indica que entre metais que apresentam diferentes estruturas cristalinas durante o resfriamento, a partir do líquido, possa surgir dois tipos de TZ-C/S, uma caracterizada pela correlação cristalográfica entre MB e MA e outra onde isso não se apresenta, sendo identificados como regiões que ocorrem nucleação heterogênea por epitaxia e nucleação heterogênea independente, respectivamente [41]. Além disso, existe grãos que crescem de forma perpendicular e paralela à TZ-S/C, com contornos de alto ângulo, sendo denominados tipo I e II (Figura 11), respectivamente. O contorno de grão tipo I surge da nucleação epitaxial e do crescimento competitivo na região fundida, ocorrendo tanto em soldagem dissimilar como similares. Existem dois principais mecanismos que tentam explicar o surgimento do contorno de grão tipo II em soldagens dissimilares, propostos por WU [42] e o de NELSON *et al.* [15].

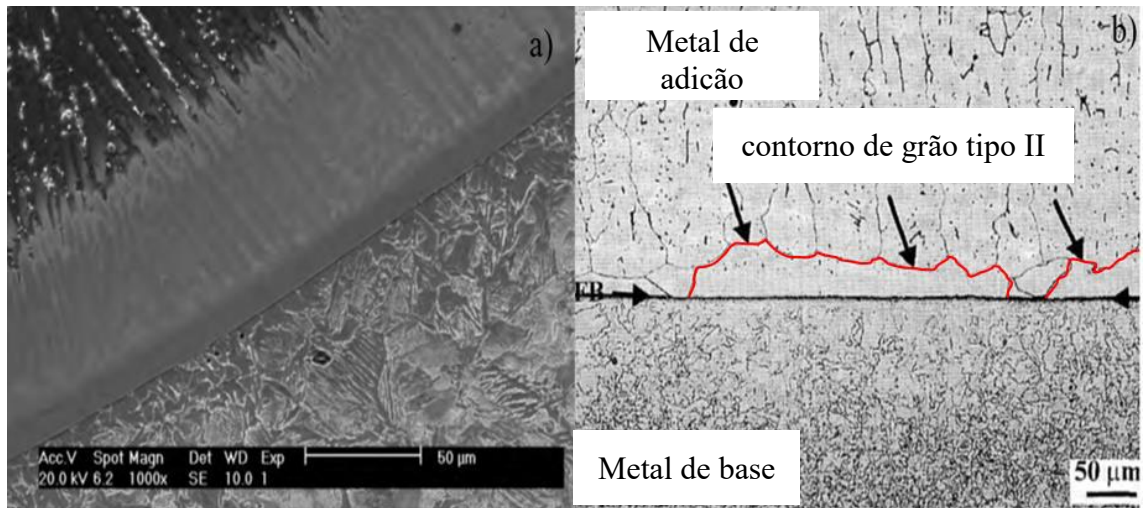


Figura 11: Aspectos da linha de fusão a soldagem dissimilar. a) contorno de grão tipo I [10] e b) contorno de grão tipo II [15].

WU [42] relata que na poça de fusão podem ocorrer variações no modo de solidificação decorrente do gradiente composicional existente na região da TZ-S/C. Isto resultará na formação de uma incoerência (*mismatch*) entre a estrutura cristalina anterior e posterior à mudança no modo de solidificação, gerando um contorno de grão de alto ângulo. Exemplo desse fenômeno ocorre na soldagem dos aços inoxidáveis ferríticos com ligas à base níquel. O aço, solidifica-se inicialmente como ferrita- δ . Contudo, com a maior participação dos elementos de liga estabilizadores da austenita, o modo de solidificação é alterado para γ , o que resultará na formação de um contorno de grão de alto ângulo no interior da dendrita (Figura 12 (a)). Este é chamado de contorno de grão tipo II. O autor também indica que para revestimentos com modo de solidificação γ , os elementos minoritários (fósforo, enxofre, carbono, dentre outros) podem se concentrar na interface sólido/líquido e gerar partículas de segunda fase que impedem o crescimento da γ primária. A nova γ nucleada nessa interface poderá apresentar uma rotação na direção de crescimento suficiente para ser considerado um contorno de grão de alto ângulo, sem correlação cristalográfica com a γ primária.

No entanto, segundo NELSON *et al.* [15] a evolução do contorno de grão tipo II é resultante de transformações alotrópicas no MB que ocorrem no resfriamento e alteram a natureza da linha de fusão, ou seja, uma transformação no estado sólido, o que difere fortemente do que foi estabelecido por WU [42]. Quando a composição da região fundida é suficiente para promover a solidificação com fase primária γ , os primeiros núcleos formados crescem a partir dos grãos da ferrita- δ da ZTA com correlação cristalográfica entre as células unitárias CCC e CFC, tais como a relação de Bain, $\{011\}_{CCC} // \{001\}_{CFC}$ e

$\langle 111 \rangle_{\text{CCC}} // \langle 110 \rangle_{\text{CFC}}$, de Nishiyama-Wassermann, $\{011\}_{\text{CCC}} // \{111\}_{\text{CFC}}$ e $\langle 111 \rangle_{\text{CCC}} // \langle 110 \rangle_{\text{CFC}}$, e a de Kurdjumov-Sachs $\{011\}_{\text{CCC}} // \{111\}_{\text{CFC}}$ e $\langle 100 \rangle_{\text{CCC}} // \langle 110 \rangle_{\text{CFC}}$. À medida que a solidificação prossegue e o MA e o MB adjacente são resfriados, as isothermas que delimitam as regiões de transformações de δ/γ e γ/α na ZTA movem-se em direção à linha de fusão (Figura 12 (b)). Quando o limite da interface entre δ/γ é atingindo, a ferrita- δ é completamente consumida pela transformação $\delta \rightarrow \gamma$ existente na linha de fusão. Como agora tanto MB como MA apresentam microestrutura austenítica, formar-se-á uma interface CFC/CFC, que será móvel, e estará livre para migrar dentro do campo de fase completamente austenítica que existe nas proximidades da linha de fusão. Esta região que se projeta no interior da poça solidificada, constituirá o contorno de grão tipo II na microestrutura à temperatura ambiente [15]. Um elemento-base na formação do contorno de grão de tipo II para essa teoria é a capacidade da interface γ/γ formada durante o resfriamento de migrar. Isso pode ocorrer mesmo durante o período de resfriamento relativamente rápido experimentado na maioria dos processos de soldagem, porque apenas será necessária uma difusão de curto alcance para que o contorno migre.

Muito embora essas duas teorias apliquem-se à maioria dos casos observados, elas não conseguem explicar o surgimento do contorno de grão tipo II em juntas soldadas dissimilares compostas por materiais com microestrutura primária austenítica, como também o surgimento dos mesmos sob condições de exposição às altas temperaturas por períodos prolongados [9]. Além disso, existem regiões preferenciais ao longo da linha de fusão para a ocorrência dos contornos de grão tipo II, sendo estas principalmente as regiões próximas ao limite entre dois passes laterais, nos pontos onde a TZ-S/C tem espessura mínima e variações abruptas de composição química.

As condições expostas por NELSON *et al.* [15] e WU [42] são, na realidade, condições necessárias, mas não suficientes para se observa o contorno tipo II. Uma vez que SILVA *et al.* [10] não observou a presença deles na soldagem de revestimento entre um aço baixa liga e a superliga de níquel 625, que atendem ao que foi acima citado. Os autores propuseram que para o caso de ligas com estruturas cristalinas CFC unidas com aços de matriz ferrítica, a continuidade cristalográfica (epitaxia) observada na interface advém da diferença de temperatura de fusão entre eles, pois os aços geralmente possuem temperatura de fusão maior que ligas de níquel. Na ZNM, o aço fundido inicia sua solidificação, onde com a redução da temperatura a ferrita- δ transforma-se em γ . A partir

desse ponto, a poça de fusão pode solidificar-se através da nucleação epitaxial, garantindo sua continuidade e a não formação do contorno de grão tipo II. Esses autores coletaram dados cristalográficos por EBSD do substrato (aço) e do revestimento (superliga de níquel 625) próximo a TZ- S/C e traçaram as figuras de polo para o substrato na temperatura ambiente e para o “substrato” que deveria ter a mesma orientação cristalográfica que o revestimento no momento da solidificação, obtendo curvas bastante semelhantes, como indicado pela Figura 13.

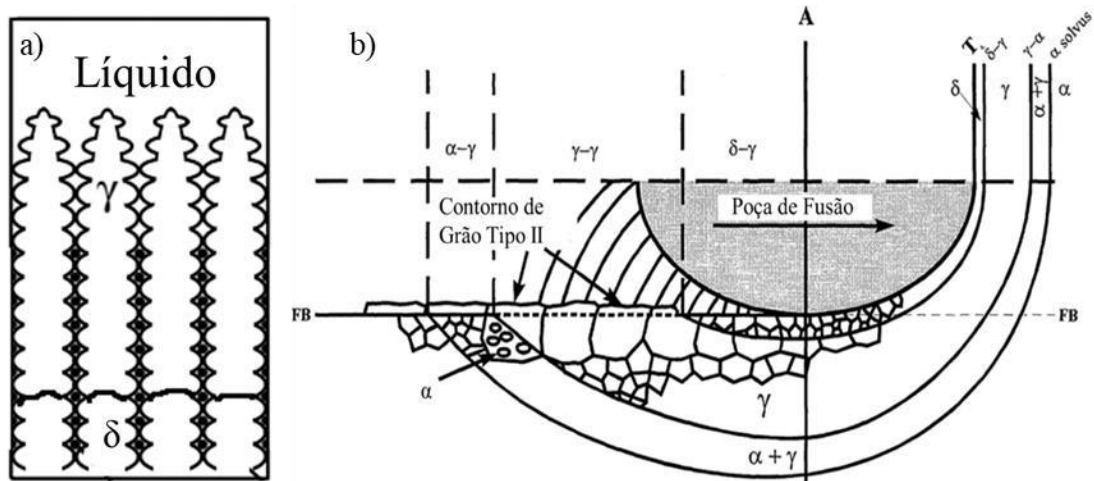


Figura 12: Ilustração esquemática para o surgimento do contorno de grão tipo II. (a) mecanismos de WU [42] – alteração no modo de solidificação pela maior participação dos elementos de liga vindo do metal de adição e (b) mecanismo de NELSON *et al.* [15] de evolução microestrutural junto a linha de fusão em juntas dissimilares com projeção da ZTA para interior da poça de fusão, formando o contorno de grão tipo II.

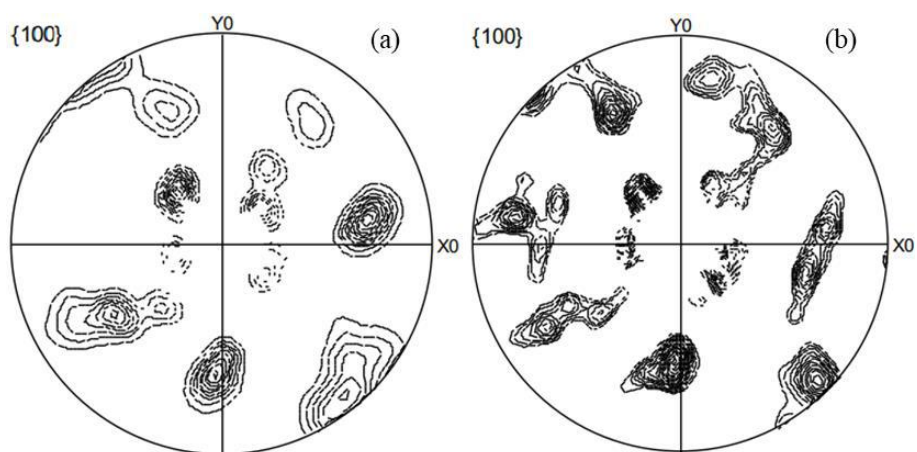


Figura 13: Figuras de polo obtidas de regiões próximas a TZ-S/C para soldagem de revestimento da superliga de níquel 625 depositada sobre aço baixa liga. (a) figura de polo da ferrita (martensita) presente na ZTA e (b) figura de polo de ZTA simulada (adaptado de [10]).

ROZMUS-GÓRNIKOWSKA *et al.* [12] ao analisarem com microscopia eletrônica de transmissão (MET) a região adjacente à linha de fusão da soldagem de revestimento entre o aço 16Mo3 e a superliga de níquel 625 depositada pelo processo *Cold Metal Transfer* (CMT), constataram a existência de duas regiões, dentro da TZ-S/C, que não tinham sido reportadas por análise de MEV em pesquisas anteriores. Essas regiões apresentam uma variação de composição abrupta, formadas por uma pequena faixa de martensita e outra de austenita, indicando que dentro da região de transição ocorrem variações químicas e microestruturais. Os resultados observados condizem com a microestrutura prevista pelo diagrama de Schaeffler para grandes níveis de diluição encontrados próximo na TZ - S/C (Figura 14) para revestimentos de ligas à base de níquel sobre aços média liga.

CHEN *et al.* [43], também utilizando MET, observaram que a martensita presente na TZ-S/C pode se formar em regiões que apresentem temperatura de início da transformação martensítica abaixo da temperatura ambiente, ou seja, onde austenita deveria está estável. A partir disso, CHEN *et al.* [43] indicaram que a formação de martensita na TZ-C/S pode se originar não só pela variação de composição química, mas também desestabilização da austenita pelas deformações e tensões residuais intrínsecas aos processos de soldagem, fenômeno conhecido como transformação martensítica induzida por deformação. Posteriormente, DONG *et al.* [44] obtiveram resultados que corroboram com CHEN *et al.* [43], onde observaram que nas regiões da TZ-S/C com maior intensidade de *kernel average neighbor misorientation* (KANM) continham martensita. DONG *et al.* [44] relatam ainda que devido as deformações próximas à TZ-S/C e ao aquecimento dos passes laterais (*side by side*) podem surgir contornos de grão de alto ângulo especiais, que dificultam a propagação intercrystalina de trincas nesta região.

Em consequência da presença de martensita, a TZ-C/S pode apresentar inconvenientes inerentes à formação de regiões de alta dureza (300-425 HV) [12, 43, 44], ocasionado falhas ao longo da fusão linha. Tais regiões duras e frágeis podem tornar a união de metais dissimilares suscetíveis a ataques de corrosão localizados, fragilização por hidrogênio, *sulfide stress cracking* (SSC), e fratura por deformação. Este último muito importante na conformação mecânica dos tubos e no processo de produção de tubos com costura (calandragem com posterior soldagem de união).

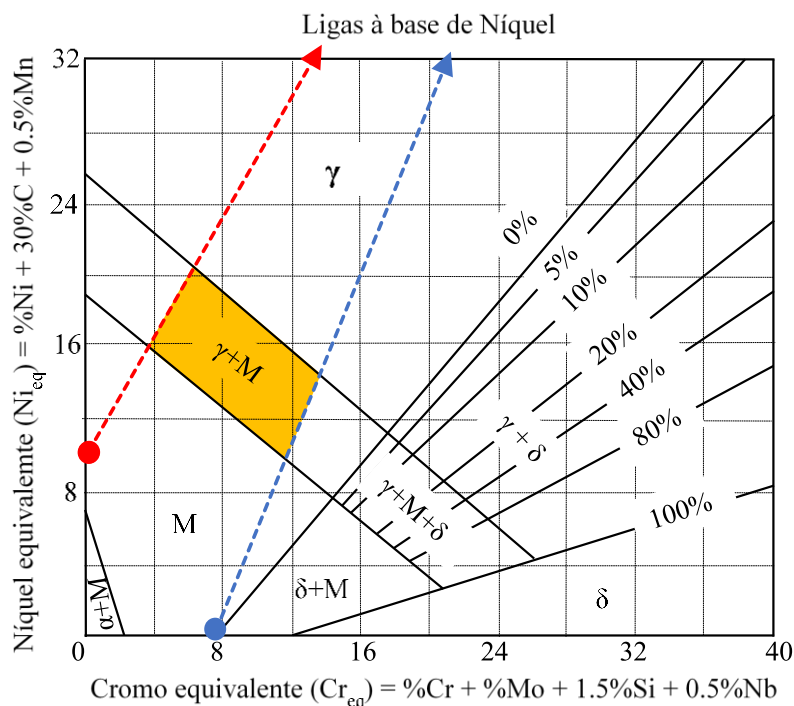


Figura 14: Diagrama de Schaeffler indicando a formação de martensita com austenita retida (região em amarelo) em soldagem de revestimento de aços baixa e média liga com ligas à base de níquel para os níveis de diluição encontrados na TZ-S/C. As linhas em vermelho e azul delimitam a faixa de composição química dos aços comumente revestidos com superligas à base de níquel e aços inoxidáveis austeníticos.

YANG e KOU [45-48] relatam que, não somente microsegregações ocorrem junto à linha de fusão de soldagem dissimilar, mas também macrosegregações. Eles distinguiram a macrosegregação e microsegregação em função da escala que ocorre a variação composicional. Para a escala da ordem de 10^1 μm , equivalente aos espaçamentos interdendríticos, atribui-se como microsegregação. Já para escalas da ordem de 10^2 μm , são designadas macrosegregação. Essas macrosegregações (Figura 15) são subdivididas em função da morfologia apresentada em estruturas tipo praia (pequenas faixas finas e estreitas ao longo da linha de fusão ou em regiões dispersas na linha de fusão), península (áreas parcialmente circundadas pelo metal de adição ressolidificado, a qual usualmente apresentam dureza elevada) e ilha (regiões inteiramente envolvidas pelo metal de adição, desprendidas do metal de base).

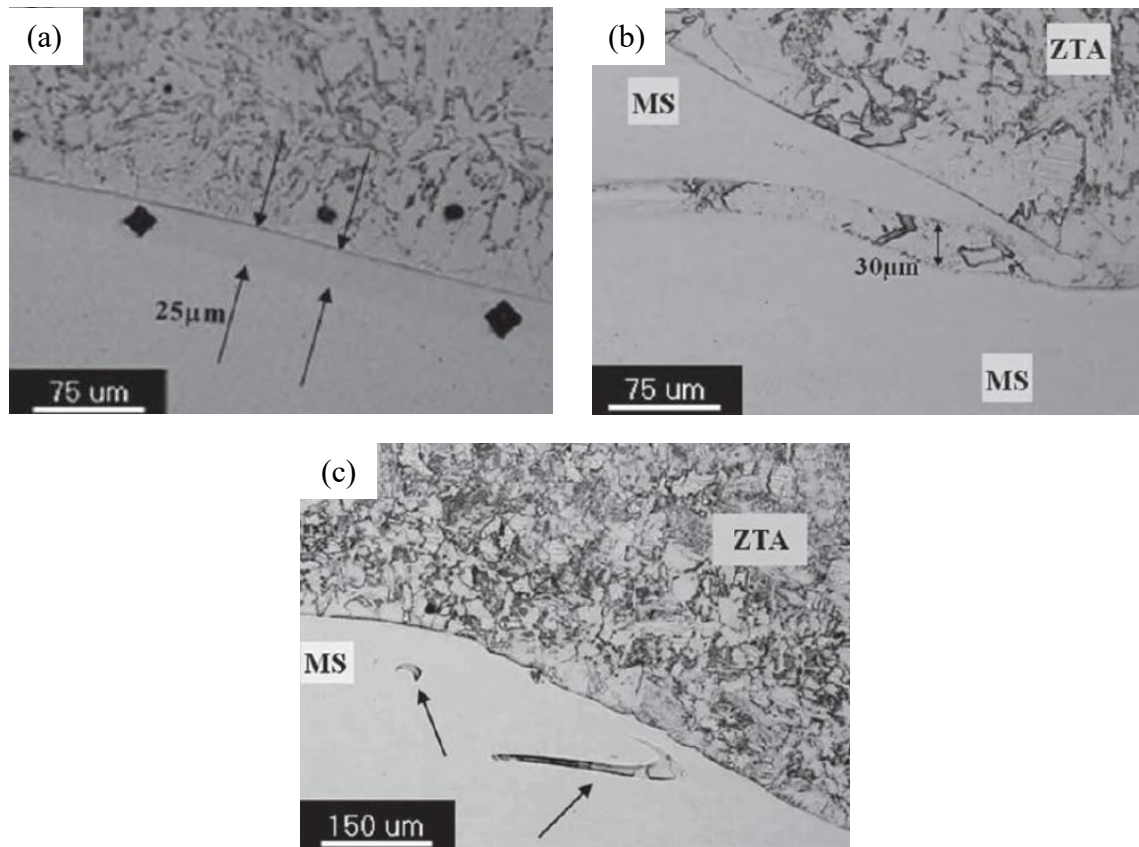


Figura 15: Morfologia das macrosegregações encontradas em soldagem dissimilar. (a) praia, (b) península e (c) ilha [49].

No passado havia certa divergência sobre a origem das macrosegregações que ocorrem em soldagem de materiais dissimilares, onde acreditava-se que elas poderiam ser formadas pelo desprendimento do metal de base parcialmente fundido (grão com contorno fundido ou pela *mushy zone*), que é levado pelas forças convectivas que atuam na poça de fusão [49]. Contudo, não havia uma explicação plausível para a microestrutura fundida das macrosegregações. YANG e KOU [45-48] publicaram um conjunto de artigos que sanam essa dificuldade, apresentando quatro mecanismos de formação para as macrosegregações em função da diferença de temperatura de fusão e composição do MA e MB, onde estes são apresentados a seguir:

- Tipo I: Temperatura de solidificação do MB (T_{MB}) > Temperatura de solidificação da poça de fusão (T_{CF}) – Esse mecanismo baseia-se no rápido resfriamento do MB que é arrastado para o interior da poça de fusão pelas forças convectivas e o impacto turbulento do arco elétrico junto ao MB fundido e estagnado (camada limite). Como $T_{MB} > T_{CF}$, o MB irá perder energia rapidamente, baixando sua temperatura, solidificando-se sem muita alteração na sua composição, uma vez que o tempo para

difusão é mínimo, formando uma morfologia tipo praia ou península deficiente em metal de adição;

- Tipo II: $T_{MB} < T_{CF}$ – observa a formação de intrusões decorrente da perturbação da camada de MB fundida pela MA, onde o metal MB solidifica-se no interior da poça sem a ocorrência de alteração composicional, formando uma morfologia de praia pobre em metal de adição;
- Tipo III: semelhante ao tipo I, no entanto, adicionado da ação do rápido resfriamento próximo a linha de fusão, onde o MA consegue alcançar a camada estagnada fundida do MB, formando uma camada rica de MA próxima a linha de fusão. Novamente decorrente das forças convectivas, essa camada de MA pode penetrar na camada de MB estagnada, causando um contato direto do MB aquecido com o MA resfriado, gerando um grande número de ilhas deficiente em MA próximas a linhas de fusão;
- Tipo IV: semelhante ao tipo II, com resfriamento do MA próximo da linha de fusão com mínima mistura com o MB, formando uma camada rica de MA, que resfria rapidamente quando entra em contato com a camada estagnada de MB fundido, pois $T_{MB} < T_{CF}$, conjunto a isso ocorre turbulência nessa região decorrente do fluxo convectivo, causando a geração de muitas intrusões de MB e ilhas com composição próximas ao metal de base.

Uma representação esquemática desses mecanismos de formação das macrossegregações está desmontada na Figura 16. YANG e KOU [45-48] ainda relatam que podem ocorrer alterações entre os mecanismos I e III e II e IV, depende da diferença de temperatura de solidificação entre MA e MB (ΔT) e da composição do MA utilizado. Essas mudanças acontecem quando ocorre um aumento em ΔT (por exemplo em camadas subsequentes de revestimento, onde o nível de diluição é reduzido entre cada camada), alterando o mecanismo I para III e II para IV, respectivamente. SOYSAL *et al.* [14] acrescentam aos mecanismos descritos acima, que para o mecanismo I, a direção de arraste da camada de MB fundido deve ser contrária à de soldagem, uma vez que caso o mesmo encontrasse a fonte de calor seria superaquecimento, impedido o resfriamento rápido e misturando-se completamente com a poça. Além disso, SOYSAL *et al.* [14] indicam que para os mecanismos II e IV poderá ocorrer difusão entre o MA e MB em função da diferença de temperatura, que permite grandes tempos até a solidificação, formando estruturas tipo praias e ilhas “parcialmente misturadas”.

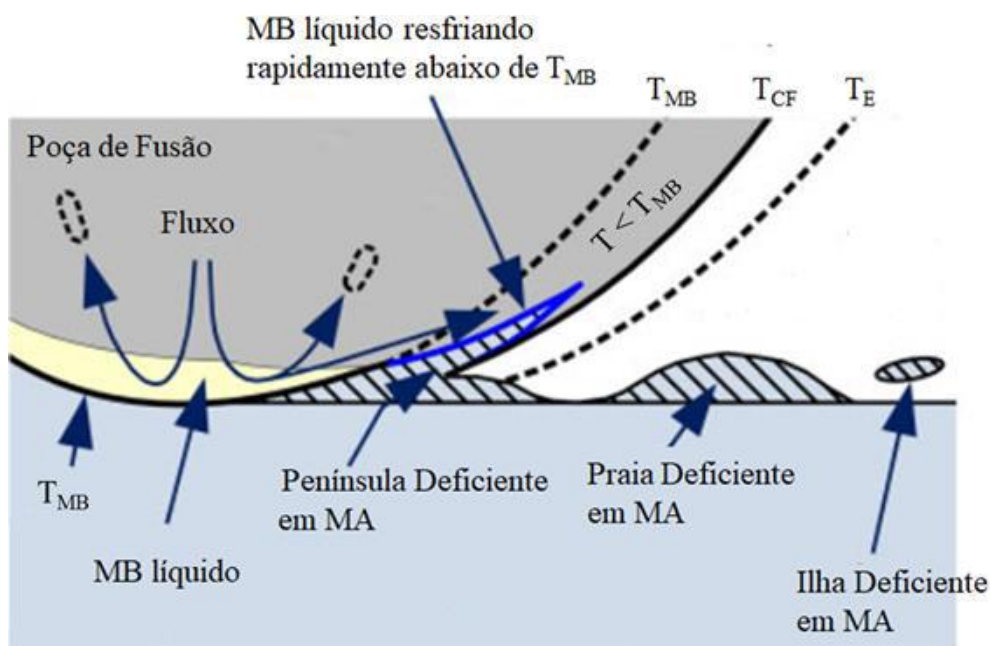


Figura 16: Mecanismos I de formação de macrossegregação (adaptado de [48]).

BEAUGRAND *et al.* [50], analisaram as características metalúrgicas nas regiões próximas à linha de fusão, para uma junta dissimilar entre aço baixa liga 8630M e a superliga de níquel 625. Eles indicaram a formação de seis zonas distintas, sendo estas não necessariamente presentes em toda a extensão da linha de fusão, mas quando presentes, possuem uma ordem de ocorrência, onde suas características estão demonstradas na Figura 17. As mesmas são descritas da seguinte forma:

- Metal base que apresenta uma microestrutura ferrítica fina, com formação de “infiltrações” ocasionadas pelo metal de adição altamente diluído que penetra entre os contos de grão parcialmente fundidos;
- Zona Δ - Estreita zona descarbonetada, imediatamente adjacente à linha de fusão, que contém carbeto precipitados tipo MC e M_7C_3 ;
- Zona M - Imediatamente posterior a linha de fusão, na TZ-S/C, caracterizada pela presença de ripas de martensita com alta concentração de Fe que se estendem em uma pequena faixa;
- Zona Φ – Região com ausência de característica (*featureless zone*), imediatamente adjacente à linha de fusão, exibindo microestrutura aparentemente monofásica e homogeneidade química em escala microscópica, comumente atribuída à solidificação planar experimentada pelo revestimento;

- Zona II - Uma região que contém um número elevado precipitadas, com composição formada majoritariamente por átomos de número atômico elevado (Ni, Cr e Mo). Possui uma distribuição interdendrítica que advém da segregação de soluto durante o processo de solidificação., que consiste principalmente em Mo e Nb.
- Região constituída pelo metal de adição solidificado, com composição muito próxima à original, sendo influída pela diluição durante o processo de deposição. Apresentando menores quantidade de solutos na região interdendríticas.

SILVA *et al.* [10] adicionaram uma outra microestrutura (Zona Ω) que pode ocorrer na interface de juntas dissimilares caracterizada pelo crescimento planar e baixa quantidade de elementos químico do metal de adição, onde essa região planar posteriormente transforma-se em martensita durante o ciclo térmico, diferindo da Zona Φ por apresentar composição química muito próxima ao metal de base.

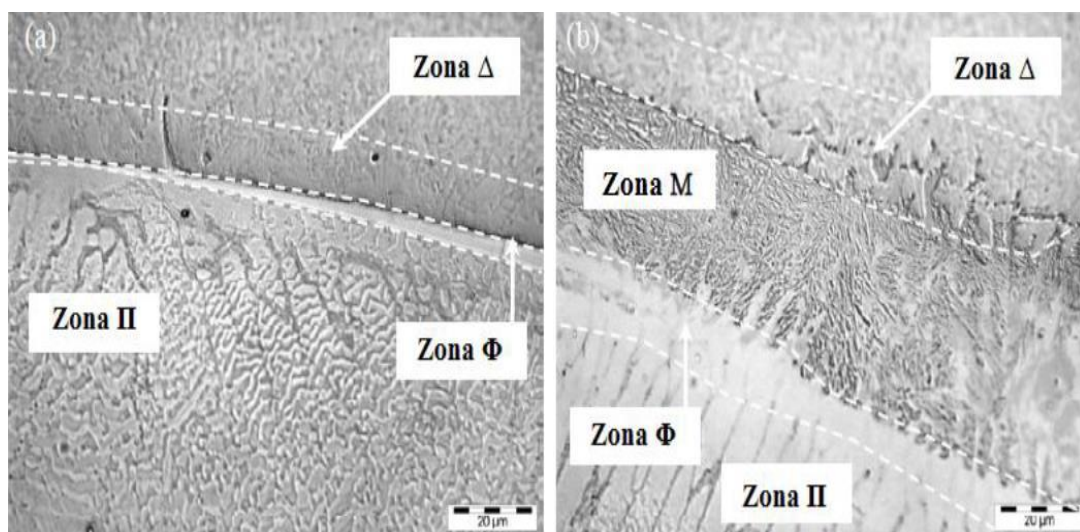


Figura 17: Micrografias da interface de cordões de solda entre metias dissimilares. a) para o primeiro passe e b) em uma posição interpasse (adaptado de [50]).

WU *et al.* [51] realizaram soldagem de união dissimilar entre o aço inoxidável 18- 8 e o aço 9%Ni pelo processo *laser*, onde relataram a formação de uma camada de alta dureza próxima à linha de fusão, caracterizada pela presença da TZ-S/C e, conseqüentemente, martensita (dureza de 360 HV). Decorrente da rápida velocidade de solidificação conferida pelo baixo aporte térmico do processo a *laser*, essa região apresenta composição química bem próxima à do aço 9%Ni, com grãos de austenita retidos entre as ripas de martensita. Em trabalho posterior, WU *et al.* [52] observaram que, durante a realização de ensaios Charpy, a fratura tenderia a ocorrer nas regiões da

junta próximas à TZ-S/C do aço 9%Ni. Essa região possui menor tenacidade à fratura em relação ao metal de adição pois é constituída de martensita não revenida com grande concentração de soluto.

A tenacidade à fratura da TZ-S/C mostra-se inferior à do metal de adição pela possível características metalúrgicas presentes nessa região, como macrossegregações [14], bandas de martensita de elevada dureza [43,44] e precipitação de carbeto [8], além de ser uma região com variação abrupta de comportamento mecânica, que possibilita a geração de estado triaxial de tensões. Buscando elevar a tenacidade dessa região GITTOS e GOOCH [53] realizaram tratamentos térmico pós-soldagem (TTPS) e notaram um aumento considerável do CTOD da região de transição de 0,186 mm para 0,423 mm ocorrida pela mudança da microestrutura e alívio das deformações residuais.

ARAÚJO e CASTRODEZA [54] quantificaram o CTOD da interface de revestimentos, para isso depositaram várias camadas da superliga de níquel 625 na superfície interna de um tubo, com o intuito de conseguir volume de material suficiente para retirada dos corpos de prova (CPs) do ensaio. Os autores obtiveram resultados que indicam que a TZ-S/C apresenta a maior tenacidade à fratura na temperatura ambiente em relação ao MB e à região da poça de fusão. Entretanto, para esse estudo, o revestimento realizado foi muito espesso, o que não condiz com o observado em condições operacionais devido aos múltiplos ciclos térmicos sofridos para se alcançar a espessura necessária para confecção dos CPs.

Apesar de GITTOS e GOOCH [53] terem obtido bons resultados pela aplicação do TTPS, este pode acarretar o desenvolvimento de microestruturas suscetíveis a outros problemas de origem metalúrgica na região de interface. ALEXANDROV *et al.* [55] conduziram experimentos e simulações termodinâmicas sobre a influência do TTPS nas características da TZ-S/C em amantecimento de juntas entre o aço AISI 8630 e a superliga de níquel 625. Os autores observaram que durante o TTPS ocorria a formação de uma região próxima à linha de fusão empobrecida em carbono, com baixa dureza, pela sua difusão do substrato para o revestimento. Isto advém do gradiente de potencial químico gerado em função da diferença de concentração e solubilidade do carbono entre as partes unidas. O carbono tenderia a combinar-se junto ao Nb e Cr, ocasionando um ganho de dureza (acima de 500 HV) considerável dessa região pela precipitação de carbeto tipo MC e M_7C_3 . Além disso, FREI *et al.* [56] observaram que devido à grande temperabilidade da TZ-S/C a martensita presente na mesma permanece mesmo após o TTPS. Assim, apesar do TTPS ser prática comum em juntas que formam, após o processo

de soldagem, zonas muito duras ou para aliviar as tensões residuais, o mesmo pode acarretar o desenvolvimento de microestruturas indesejáveis na soldagem de revestimento, aumentando a susceptibilidade à ocorrência de trincas assistidas pelo hidrogênio e comprometer a funcionalidade do componente revestido.

2.3 Solidificação

O processo de solidificação caracteriza-se por ser uma transformação de fase com mudança de estado físico. Esta ocorre quando uma parcela de líquido, um estado de ordem estrutural de curto alcance, se organiza em arranjos de ordem estrutural de grande alcance (cristalinidade). Para isso, o líquido deve experimentar um super-resfriamento (ΔT) necessário para encontrar condições termodinâmicas favoráveis à formação dos primeiros embriões (*clusters*), que, caso vençam a barreira energética gerada pela criação de uma nova interface (sólido/líquido), poderão crescer e transforma-se em núcleos estáveis (raio maior que o que raio crítico). A partir desse ponto, o avanço da transformação líquido \rightarrow sólido é energeticamente favorável, reduzindo a energia livre de Gibbs total do sistema conforme a transformação se processa [57].

Essa transformação é acompanhada da queda na solubilidade na região cristalina (solidificada) em relação ao líquido remanescente. Isto resulta em um contínuo enriquecimento do líquido com soluto conforme a interface sólido/líquido avança. Assim, como a solubilidade, a difusão de soluto no sólido é menor que no líquido. Isto resulta do pequeno volume livre (quando comparado ao tamanho do raio atômico) dos sítios na estrutura cristalina e ao menor número de defeitos cristalinos (vacâncias em especial) presente no sólido. Em função disso, o soluto tende a se acumular próximo à interface sólido/líquido no transcorrer da transformação [38,57], conforme mostrado na Figura 18.

Os primeiros cristais sólidos gerados apresentam composição kC_0 , sendo k o coeficiente de redistribuição de soluto, dado pela relação entre a composição do líquido para essa condição de solidificação e a composição do cristal sólido. A partir disso, tem-se que a composição do cristal gerado possui menor quantidade de soluto, o que tenderá a enriquecer o líquido concomitante ao processo de solidificação. Desta forma, existirá um gradiente de composição entre o núcleo da dendrita e sua região mais externa, uma vez que a composição do líquido é continuamente alterada, originando uma estrutura tipo “zonada”. O último líquido apresentará composição bastante diferente da inicial [38], o que possibilita a origem de fases que não constam para as condições de equilíbrio durante o processo de solidificação, como ocorre em processos de fundição e de soldagem de ligas

com elevada concentração de elementos de liga, por exemplo, as liga endurecidas por solução sólida à base de níquel.

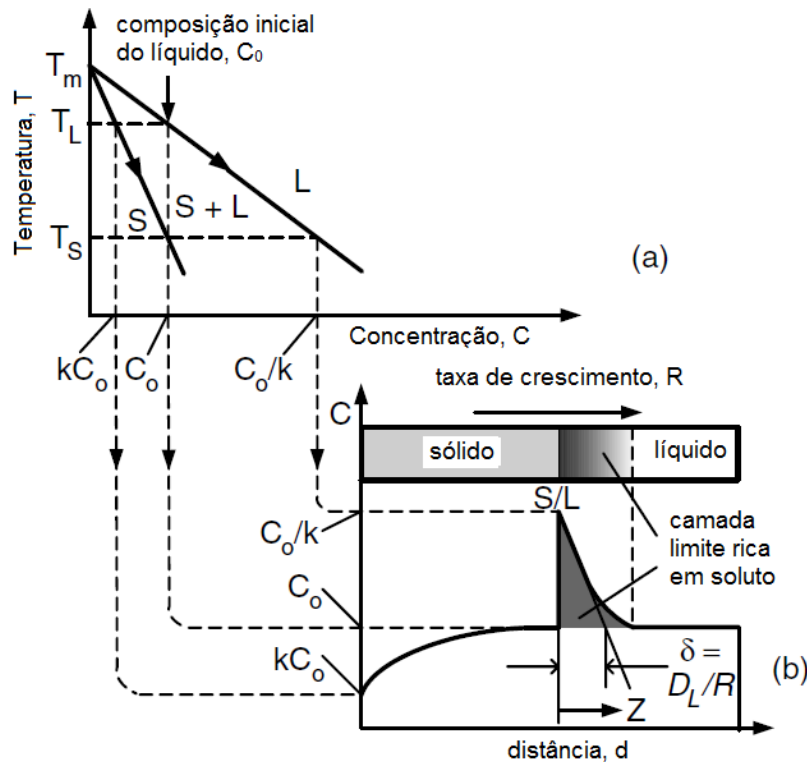


Figura 18: Solidificação de liga com difusão negligenciada no sólido: (a) diagrama de equilíbrio e (b) distribuição de soluto (adaptado de [38]).

Como resultado da concentração de soluto na frente de solidificação, há uma variação correspondente da temperatura de solidificação de equilíbrio, isto é, da temperatura *liquidus*, conforme dado pela linha T_e na Figura 19 (a). Todavia, além da temperatura da interface, que é preenchida pelos requisitos de equilíbrio local, a temperatura real do líquido pode seguir qualquer linha, como T_L , possibilitando níveis de gradientes térmicos variáveis. Se o gradiente de temperatura do líquido for inferior ao valor crítico mostrado na Figura 19 (b), ou seja, $\frac{\partial T_L}{\partial x} \geq \frac{\partial T_e}{\partial x}$, o líquido na frente de solidificação existirá abaixo de sua temperatura de solidificação de equilíbrio, na condição super-resfriado. Dado que esse super-resfriamento surge de efeitos composicionais, o mesmo é denominado super-resfriamento constitucional, sendo indicado pela coloração laranja na Figura 19 (b) [57].

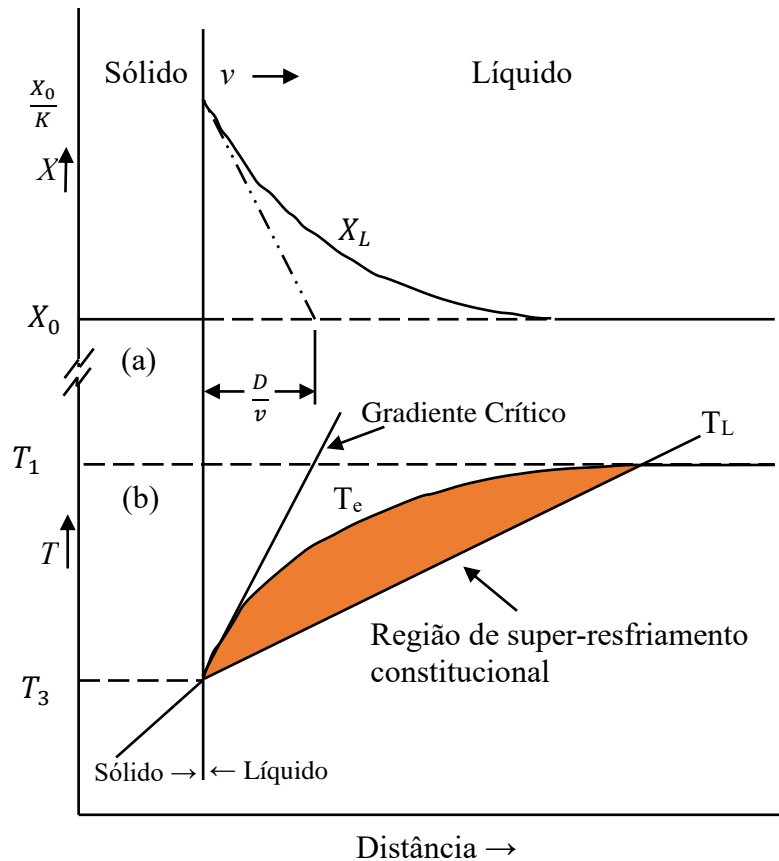


Figura 19: Solidificação em regime fora do equilíbrio. (a) distribuição de soluto (b) variação de T_e com a composição (adaptado de [57]).

Decorrente do exposto acima, poderão ocorrer perturbações na morfologia da interface de crescimento, desestabilizando a interface sólido/líquido e, conseqüentemente, alterar o modo de solidificação. Quando algum ponto da interface apresenta a situação de $T_e > T_L$, possibilita o crescimento do sólido em uma região de menor temperatura, sendo favorável energeticamente e com maior cinética em relação às demais posições adjacentes na interface sólido/líquido, iniciando o processo de formação das primeiras protuberâncias no interior do líquido. Esta modificação da interface altera o crescimento de formar planar para: celular, celular dendrítico, colunar dendrítico ou equiaxial dendrítico. Onde esta mudança é função dos parâmetros de solidificação, como o gradiente térmico no líquido (G), velocidade de avanço da interface (R) e velocidade de difusão do soluto no líquido (D_L) [36,57], para qual estão correlacionados pela Equação (6).

$$\frac{G}{R} \geq \frac{\Delta T}{D_L} \quad (6)$$

De acordo com a Equação (6), quanto maior o gradiente de temperatura e menor a taxa de crescimento, mais fácil será para a interface se manter estável na forma plana. Isto é

observado próximo à região de transição em revestimentos em função da forte extração de calor promovida pelo MB e pela abrupta variação de composição [9]. A Figura 20 representa todas as possibilidades de crescimento em função das condições supracitadas e suas influências na microestrutura final.

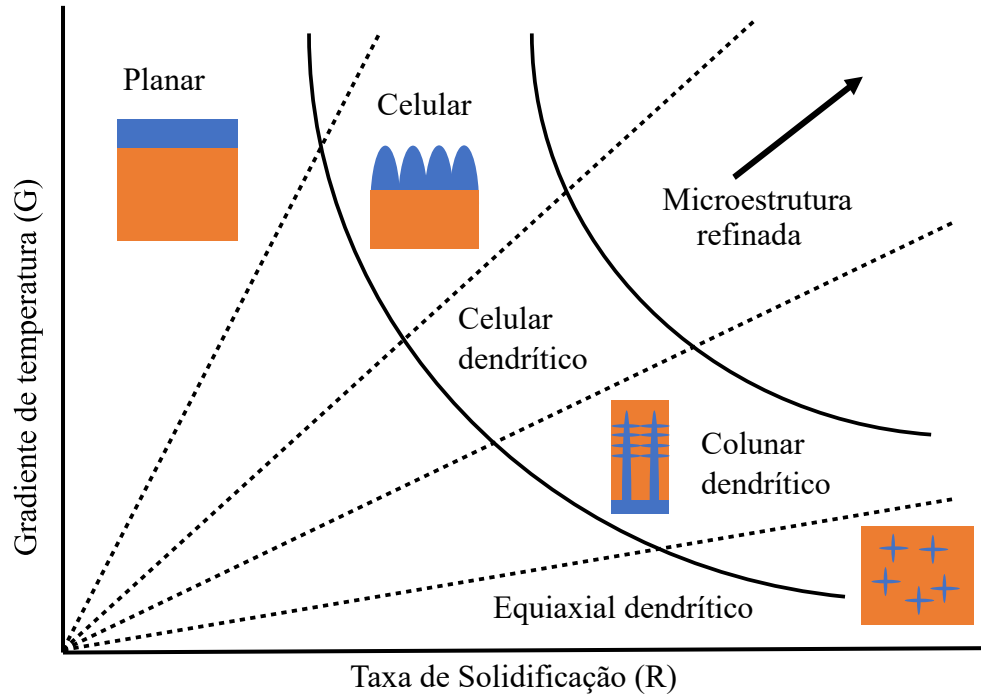


Figura 20: Influência dos parâmetros de solidificação no modo de solidificação (adaptado de [58]).

Os aspectos acima discutidos podem ser estendidos para a compreensão da solidificação na poça de fusão de processos de soldagem, uma vez que esta é considerada como uma fundição em pequena escala. No entanto, o processo de soldagem apresenta características que o distingue de uma fundição propriamente dita, como maiores velocidades de resfriamento, mecanismo de nucleação distinto e alteração dinâmica da interface sólido/líquido. A partir disso, faz-se necessário um estudo particular para a solidificação da poça de fusão, baseando-se nos princípios metalúrgicos supracitados.

Em função dos tipos de materiais que estão sendo soldados, bem como de suas espessuras e propriedades físicas, o MB comumente se comporta como um dissipador de calor muito eficiente. Devido a isso, os primeiros núcleos de solidificação surgem em sua superfície. Para juntas similares e/ou autógenas, o MA (caso exista) e MB apresentam aproximadamente a mesma composição, possibilitando o molhamento do MB pelo líquido em ângulos (θ) pequenos (Equação 7), o que tende a reduzir drasticamente a barreira energética necessária a ser vencida para iniciar a nucleação da solidificação, sendo

esta próxima à zero (Figura 21). Este fenômeno proporciona que a transformação ocorra com o mínimo de super-resfriamento, uma vez que ΔG_v é inversamente proporcional a ele [37, 57,58]. Nesta equação γ_{sl} representa a tensão superficial e ΔG_v a variação de energia livre pela variação de volume entre o sólido e o líquido.

$$\Delta G_{HET} = \left[-\frac{1}{3} r^3 \pi \Delta G_v + \pi \gamma_{sl} r^2 \right] f(\theta) \quad (7)$$

$$f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (8)$$

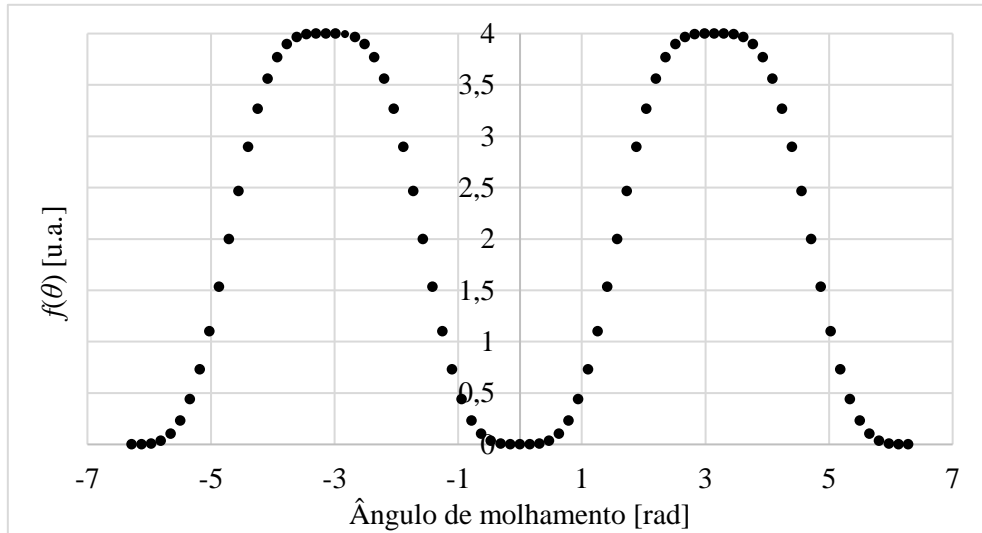


Figura 21: Variação da energia necessária a ser vencida para iniciar o processo de solidificação em junta soldada similar/autógena.

Este modo de solidificação é classificado como epitaxial, ou seja, os núcleos terão a mesma estrutura e orientação cristalográfica do metal de base, crescendo quase que perpendicularmente à linha de fusão, como mostrada na Figura 22 (a). Quando a composição química da solda é sensivelmente diferente (soldagem dissimilar) da composição do MB, ou quando eles apresentam estruturas cristalinas diferentes nas temperaturas de solidificação (por exemplo, aços carbonos com diferentes teores de carbono), a nucleação por epitaxial pode ser inibida e a solidificação, neste caso, pode se iniciar pela nucleação de novos grãos (independentemente), utilizando o MB como sítios de nucleação heterogênea, contudo, sem correlação cristalográfica [37,41].

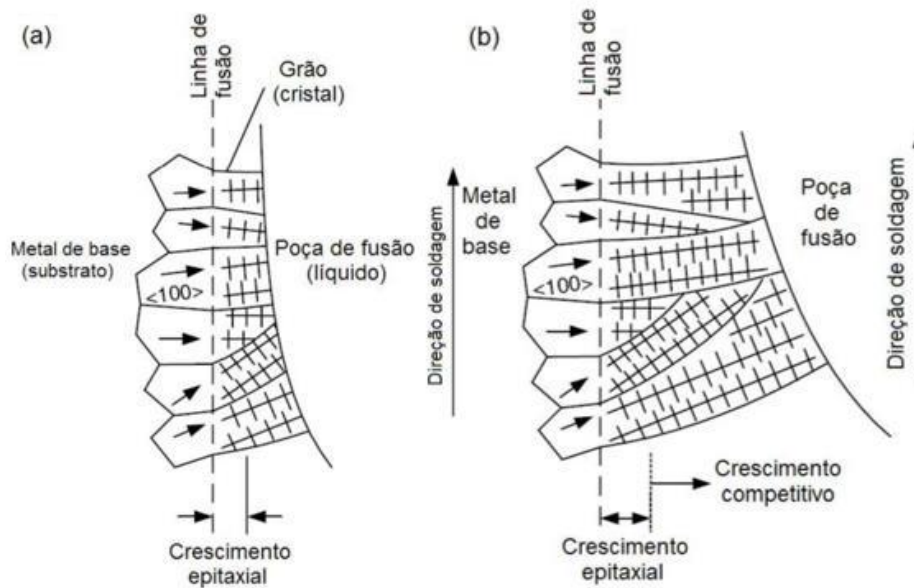


Figura 22: Esquema da nucleação e crescimento da poça de fusão (a) correlação cristalográfica entre o MA e MB e (b) crescimento competitivo, privilegiando os grãos com orientações próximas à direção $\langle 100 \rangle$ (adaptado de [37]).

NELSON *et al.* [41] destacam que podem existir duas formas de nucleação para soldagens dissimilares, que resultam principalmente da estrutura cristalina que os grãos da ZTA e os primeiros núcleos gerados apresentam. Estes autores estudaram o processo de nucleação e as características cristalográficas da zona de transição de materiais dissimilares que não variam sua estrutura cristalina com a temperatura (aço inoxidável ferrítico e liga Ni-Cu). Eles indicaram que, diferentemente do que ocorre em soldagens similares, não existia correlação cristalográfica entre os grãos da ZTA e os da região fundida. Além disso, os grãos próximos à interface apresentaram morfologia muito próxima aos grãos observados em processos de fundição na região de coquilha (Figura 23), onde concluíram que o MB agiu como dissipador de calor e sítio de nucleação heterogênea para o MA. Diferentemente do exposto acima, para os materiais que possuem mesma estrutura cristalina nas temperaturas de solidificação e marcante diferença de composição, como o aço AISI 1080 e liga Ni-Cu, o processo de solidificação inicia-se pela extensão dos grãos da ZTA, que são molhados pelo líquido. Nestas condições, ambos os materiais apresentaram estrutura CFC na temperatura de solidificação, permitindo que o líquido se rearranje e inicie o processo de crescimento, caracterizando a epitaxia (Figura 23) [41]. A partir disso, indica-se que o modo de nucleação em juntas dissimilares é fortemente influenciado pela estrutura cristalina dos metais do que pela sua composição química propriamente dita.

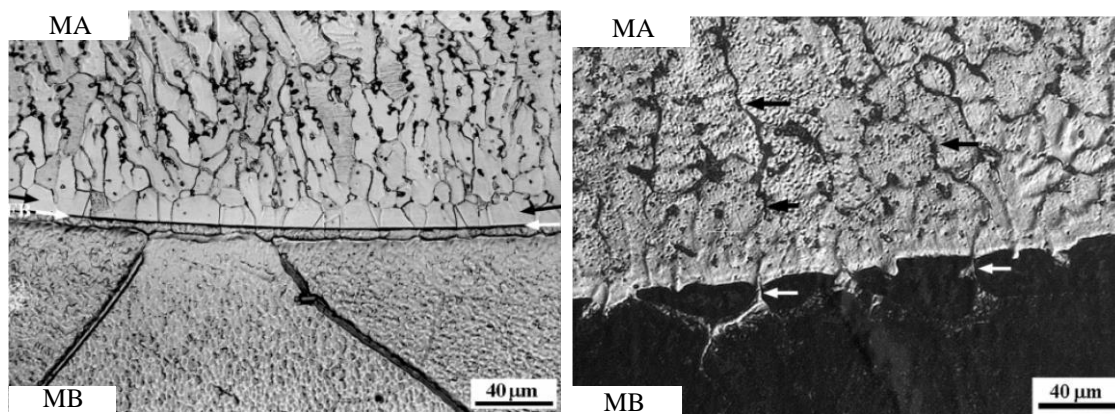


Figura 23: Mudança do mecanismo de nucleação em função da composição química e estrutura cristalina do substrato. Metais com estrutura cristalina diferente em altas temperatura (esquerda) e metais com mesma estrutura cristalina, direita (adaptado de [15]).

De maneira geral, o crescimento dos grãos na poça de fusão ocorre de forma competitiva, ou seja, os grãos que apresentam maiores velocidades de crescimento impedem o crescimento dos demais. O movimento dos átomos do líquido para o sólido relaciona-se com o índice do plano cristalino que está em contato com o líquido. Planos cristalinos com menor densidade planar apresentam maiores probabilidades de um átomo do líquido se acoplar a eles, uma vez que possuem menores fatores de empacotamento planar, e conseqüentemente, menor número de sítios ocupados. Assim, para as ligas com estrutura cristalina CFC, a família de planos $\{100\}$ demonstra-se favorável ao crescimento [59]. Comportamento semelhante se observa quanto à direção de crescimento, que tende a ocorrer nas direções de menor densidade linear, ao longo da família de direções $\langle 100 \rangle$ para o sistema cúbico. Desta forma, os grãos que apresentarem menores ângulos entre o vetor gradiente térmico e o sistema de crescimento fácil ($\{100\}\langle 100 \rangle$), crescerão com maiores velocidades, impedido seus vizinhos, como mostrado na Figura 22 (b). Esse fato possibilita o aparecimento de textura em peças fundidas ou soldadas [23]. Além disso, como os processos de soldagem apresentam comumente grandes velocidades de solidificação, a transição para formação de uma região equiaxial é desfavorecida [37,57,58,59], sendo observado em quase toda a poça de fusão grãos alongados e inclinados na direção de soldagem.

KIM e LEE [23] estudaram a influência dos parâmetros de processo de soldagem na taxa de nucleação e crescimento na poça de fusão de revestimentos da superliga de níquel 625 depositados por eletroescória, para isso, os autores variaram o aporte térmico

adotado através do aumento da corrente de arco elétrico. Eles observaram que, com o aumento do aporte térmico tem-se uma redução da velocidade de resfriamento e, conseqüentemente, redução da cinética de nucleação e aumento no tamanho de grão médio da poça de fusão, como mostrada na Figura 24. Além disso, foi verificado uma maior tendência dos grãos se alinharem próximos à direção de crescimento facilitado, contribuindo para formação de acentuada textura com fibra $\langle 100 \rangle$, típica de peças fundidas. Os autores ainda destacam que ocorreu alteração na direção de crescimento próximo à superfície resultante da ação de outros mecanismos de extração de calor mais eficientes que o substrato aquecido, como perda de calor para o fluxo e para o meio externo.

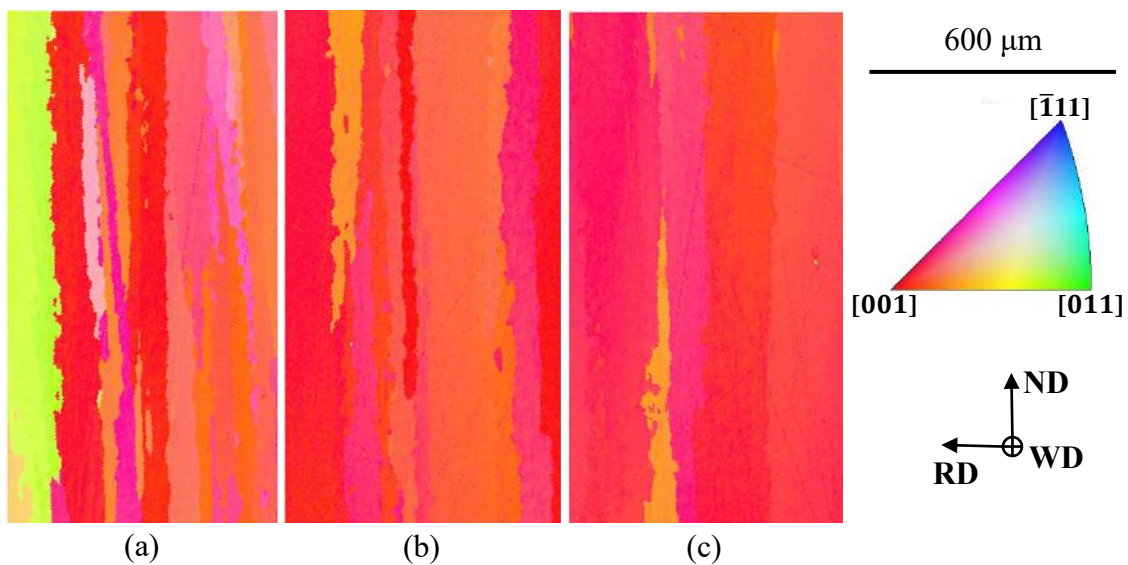


Figura 24: Figura de polo inversa da região da poça de fusão para correntes de soldagem de 500 A (a), 570 A (b) e 620 A (c) indicando a forte tendência de formação de textura com o aumento do aporte térmico (adaptado de [23]). ND, RD e WD significam, respectivamente, a direção normal, radial e paralela à direção de soldagem.

2.4 Aço 9%Ni

O aço 9%Ni apresenta microestrutura ferrítica com carbeto dispersos e austenita retida (entre 3–9%), sendo comumente aplicado em funções estruturais sob condições criogênicas. Ele é comumente selecionado para projetos de construção de tanques de armazenamento de gás natural liquefeito (GNL) e tubulações para transporte de gases devido à sua excelente tenacidade à fratura em temperaturas próximas à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, mesmo com microestrutura ferrítica, e elevada resistência mecânica [60]. O encontro de tenacidade à fratura e resistência mecânica em um único material possibilitou a redução

da espessura e pesos dos componentes, antes constituídos de aços inoxidáveis austeníticos que, apesar da manutenção de tenacidade, tem resistência mecânica inferior, sendo necessário paredes espessas para suportar os carregamentos impostos em operação. Apesar de ter sido desenvolvido na década de 1940 [61], o uso do aço 9%Ni é constantemente ampliado, sendo recentemente selecionado para confecção de tubos sem costura para aplicações em sistema de injeção de CO₂ pela indústria óleo e gás.

Conforme indica a Figura 25, para concentrações acima de 13% Ni, os aços não apresentam temperatura de transição dúctil-frágil, isto surge da estabilização da fase austenita (γ) nos aços pelo níquel (gamagênico), que apresenta estrutura cristalina CFC, possibilitando a esse material acomodar as tensões impostas através da deformação localizada de γ , quando solicitada [62,63]. Além disso, a microestrutura refinada (ferrita fina) e o baixo teor de carbono tendem a elevar a tenacidade e baixar a temperatura de transição dúctil-frágil. Essas características microestruturais conforme ao aço 9%Ni o comportamento mecânico suprecitado.

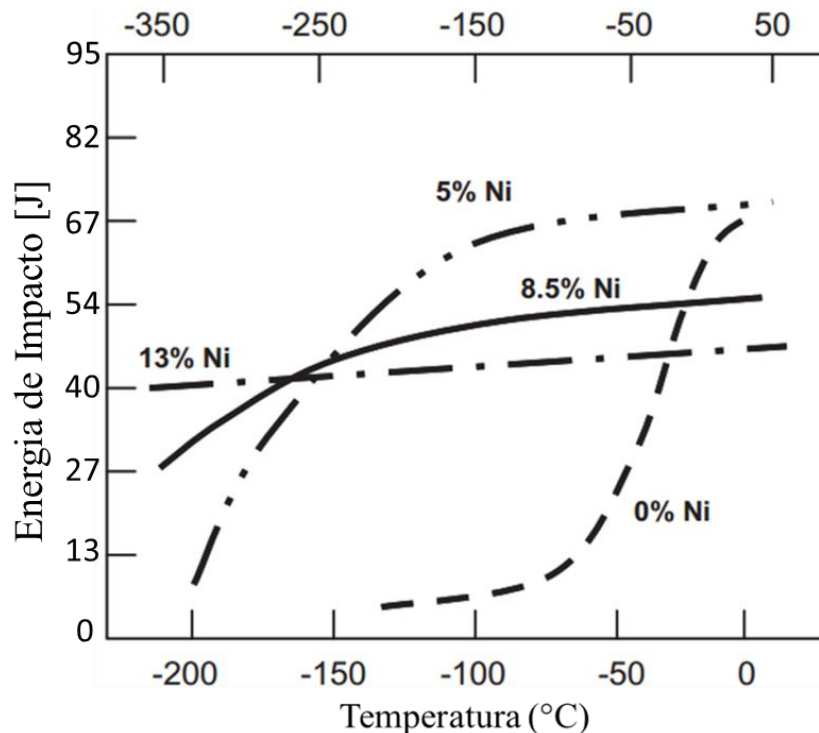


Figura 25: Variação da energia de impacto em função do teor de níquel (adaptado de [36]).

Em virtude do alto teor de elementos de liga, o aço 9%Ni não apresenta transformação peritética durante a solidificação, ou seja, uma reação líquido + ferrita- δ originado austenita, diferindo fortemente dos aços baixa liga. O aço 9%Ni inicia sua

solidificação pelo modo austenítico e a preserva até todo o líquido ser consumido (Figura 26). Após o térmico na solidificação (~1509 °C) existe uma grande faixa onde a austenita permanece estável, possibilitando o crescimento de grão até atingir a temperatura de 687 °C, quando se inicia a transformação para a ferrita primária (ferrita alotriomorfa), posteriormente, em consequência da baixa solubilidade de carbono da ferrita, inicia-se a nucleação dos primeiros carbeto (568 °C). Ademais, esses aços possuem grande temperabilidade, pois os elementos em solução sólida tendem a deslocar o cotovelo da curva TTT (tempo, temperatura, transformação) para a direita e para baixo, reduzindo a taxa de resfriamento crítica necessária para suprimir as transformações de fases difusionais. Isto desfavorece a ocorrência de transformações de fases reconstitutivas, com redução da cinética de formação de ferrita pro-eutetóide em sua forma livre e favorece a ocorrência de transformações displacivas, como a formação de estruturas martensíticas e bainíticas [64].

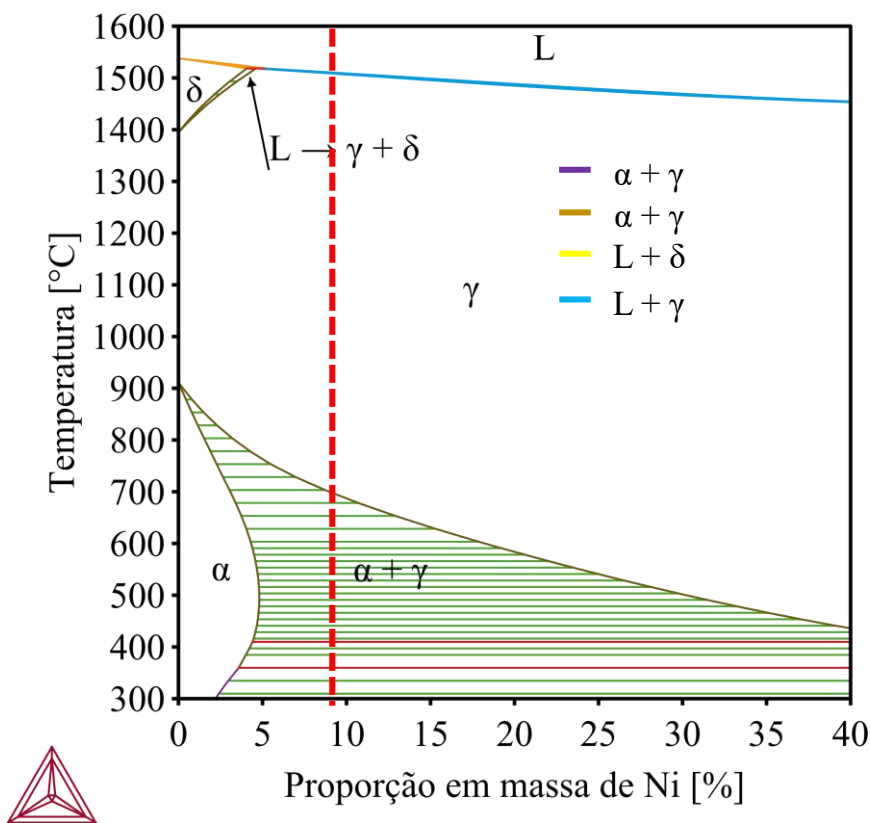


Figura 26: Diagrama de equilíbrio do sistema Fe-Ni obtido pelo software Thermo-calc. A linha tracejada em vermelho representa a composição química do aço 9%Ni e suas respectivas transformações de fase, desde o líquido até a temperatura ambiente.

As propriedades e métodos de produção do aço 9%Ni são padronizadas pela ASTM A 353, como tratamento térmico de dupla normalização e revenido (DRN), e pela

ASTM A 553, como tratamento térmico de têmpera e revenido (TR). O aço 9%Ni também é classificado quanto a forma que se apresenta: em tubos (ASTM A 333 Gr. 8), acessórios de tubulação (ASTM A 420 Gr. 8), e forjados (ASTM A 522 tipo I). Um outro tratamento térmico comumente aplicado aos aços 9%Ni consiste em têmpera, lamerização (têmpera intercrítica) e revenido, chamado de TLM [65]. Um resumo das rotas de aquecimento e resfriamento está mostrado na Figura 27.

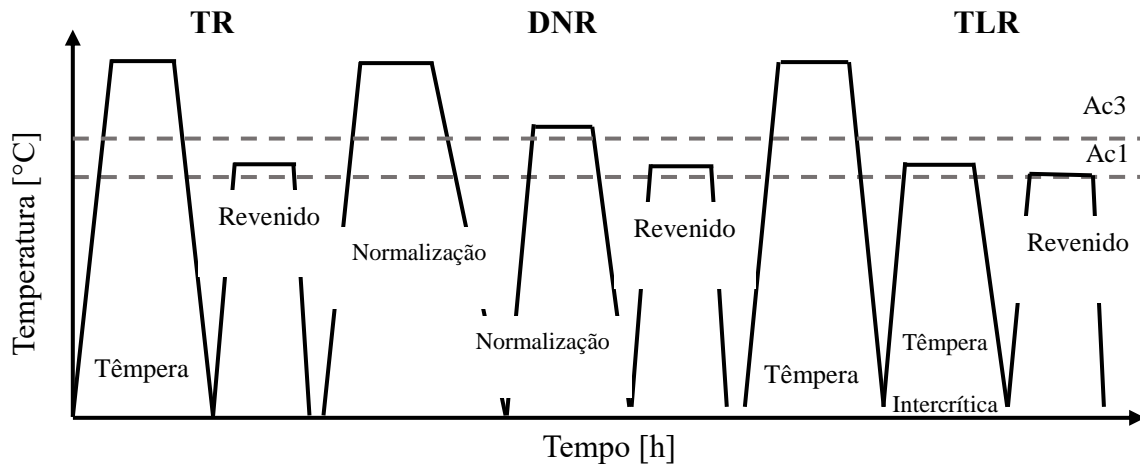


Figura 27: Tratamentos térmicos aplicados ao aço 9%Ni [65].

A principal característica microestrutural dos aços 9%Ni é presença de alguma austenita retida na temperatura ambiente após o tratamento térmico de têmpera. Uma vez que a transformação martensítica traz consigo uma deformação plástica intrínseca, a austenita presente entre suas ripas fica tensionada, estabilizando-a. Posterior à têmpera, comumente é realizado o tratamento térmico de revenido intercrítico, que possibilita a formação de austenita reversa, ou seja, oriunda das antigas ripas de martensita que atingiram a temperatura A_1 . Neste processo é gerado um gradiente de potencial químico entre a martensita e a austenita recém gerada, o que proporciona a difusão do carbono que estava em solução sólida para a austenita. O carbono atua com forte estabilizador da austenita, garantindo sua estabilidade, após o revenido, na temperatura ambiente.

ZHAO *et al.* [66] realizam estudos sobre a influência da temperatura de têmpera intercrítica nas propriedades mecânicas do aço 9%Ni, constatando que o limite de resistência à tração (σ_{LRT}) e o limite de escoamento (σ_{LE}) aumenta com o aumento da temperatura intercrítica. No entanto, sua tenacidade em temperaturas criogênicas aumenta apenas na faixa de temperatura entre 620°C e 660°C, sendo reduzida para maiores temperaturas. Os autores relatam que a morfologia da austenita reversa gerada pode mudar em função da temperatura adotada, apresentando duas morfologias distintas,

quando tratado em temperaturas intercríticas de 680°C e 580°C. Para essas temperaturas, a austenita reversa com morfologia granular, com tamanho compreendido entre 100 - 400 nm, forma-se nos contornos de grãos das ripas de martensita, enquanto a austenita reversa semelhante a um filme, com espessura de 100-150 nm, forma-se entre placas de martensita adjacentes. Além disso, a nucleação da austenita granular ocorre de forma homogênea durante o aquecimento contínuo das regiões que se transformaram em martensita após a têmpera. No entanto, austenita na forma de filme cresce da austenita retida anteriormente, de forma semelhante à que ocorre na nucleação por epitaxia [37].

Ao analisar a influência da temperatura de revenido na microestrutura dos aços 9%Ni, ZHAO *et al.* [67] demonstram que, para baixas temperaturas de revenido (540°C), a austenita reversa e os carbeto absorvem o carbono e os demais elementos de liga em solução da matriz ferrítica, influenciando a efetividade do mecanismo de endurecimento por solução sólida na resistência final, o que resulta na queda do limite de escoamento e, conseqüentemente, na razão de tensão ($\sigma_{LE} / \sigma_{LRT}$). No entanto, o revenido realizado à 600°C ocorre o crescimento de grão da austenita reversa, aumentando sua temperabilidade (redução da área total de contorno de grão). Isto resulta na redução da quantidade de austenita estável à temperatura ambiente, elevando o limite de resistência à tração e reduzindo a tenacidade à fratura nas condições criogênicas (77 K) pela formação de martensita não revenida mesmo após o tratamento térmico. Porém, WOJCIESZYNSKI *et al.* [68] indicaram que a queda na tenacidade para maiores temperaturas de revenido advém da espessura das placas de martensita e do tamanho dos pacotes que são formadas em temperaturas maiores de revenido e não da quantidade de austenita retida.

STRIFE E PASSOJA [69] investigaram a influência da temperatura e do tempo de revenido na quantidade de austenita retida final da microestrutura, constatando que para maiores temperaturas o tempo necessário para se obter a concentração máxima de austenita retida era reduzido (Figura 28 (a)). Além disso, para grandes tempos de revenido, a concentração de austenita tende a reduzir pela sua desestabilização gerada pelo crescimento de grão, como indicado anteriormente. ZHANG *et al.* [70] destacam ainda que a quantidade de austenita retida/revertida é influenciada pela taxa de aquecimento durante o revenido (Figura 28 (b)), onde observa-se o aumento e posterior decréscimo da quantidade de austenita com o aumento da taxa de aquecimento. Os autores atrelam esse comportamento a difusão de carbono para o contorno de grão da ferrita e

pela precipitação de carbeto que o consome (Figura 28 (c)), desta forma, a austenita gerada quando se alcança a temperatura de revenido desejada apresenta baixo carbono (instável).

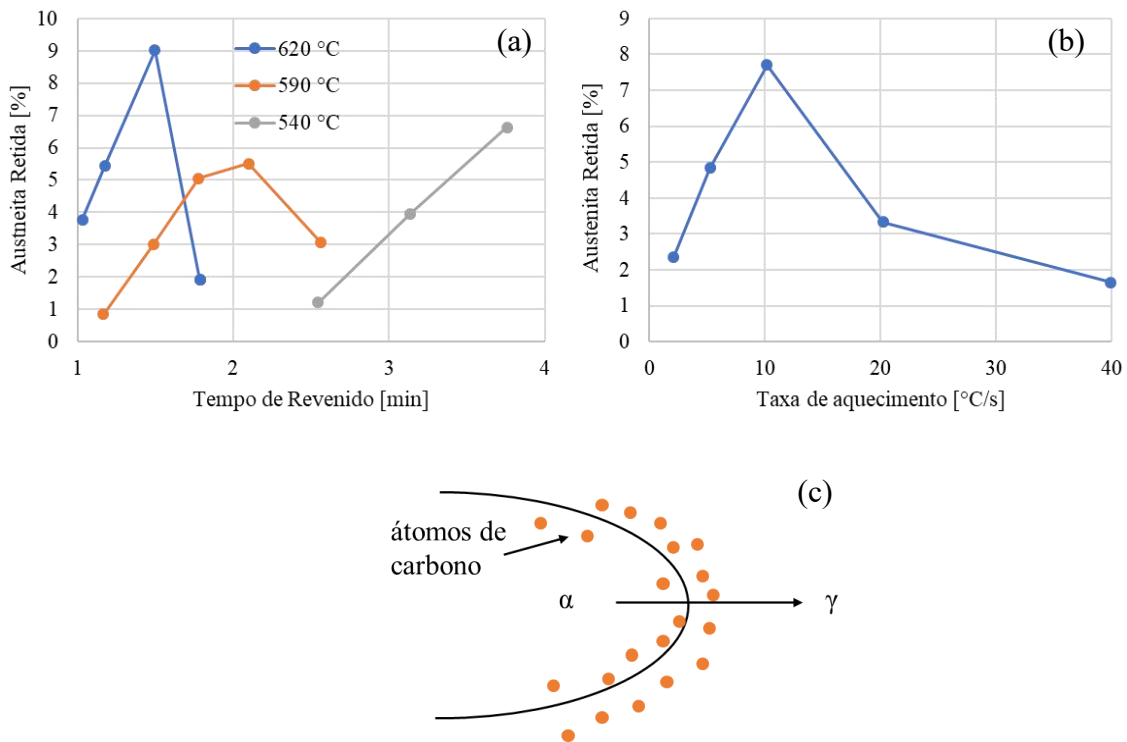


Figura 28: Fatores que afetam a quantidade de austenita após o revenido. (a) tempo de revenido (a escala das abscissas é logarítmica) [69], (b) taxa de aquecimento [70] e (c) representação esquemática do acúmulo de carbono na interface entre α/γ durante o aquecimento.

O aço 9%Ni pode apresentar microestrutura bandada, ou seja, regiões com diferença de composição química, microestrutura e comportamento mecânico, gerando um material heterogêneo. O bandamento pode originar-se após os processamentos termomecânicos de laminação ou forjamento, como ocorrem na confecção de tubos sem costura pelo processo Mannesmann ou durante a solidificação pela queda na solubilidade do sólido e contínuo enriquecimento do líquido remanescente em soluto, criando um gradiente de composição entre as regiões dendríticas e interdendríticas. Este último mecanismo é bastante pronunciado em ligas ferrosas que não apresentam a transformação peritética, desta forma, o bandamento de origem mecânica e de solidificação podem atuar juntos nos tubos de aço 9%Ni [71]. Isto gera uma microestrutura “periódica” com composição química e comportamento mecânico oscilando entre os valores macroscópicos [72]. EMYGDIO *et al.* [6] ao analisarem o surgimento do bandamento

nos aços 9%Ni indicaram que nas regiões dentro da banda segregada apresentava distribuição e morfologia da austenita reversa diferente da região externa (Figura 29). Além disso, regiões dentro e fora da banda de segregação tiveram dureza de $263,7 \pm 1,5 \text{ HV}_{0,05}$ e $243,7 \pm 1,5 \text{ HV}_{0,05}$, respectivamente. Os mesmos autores ainda sugerem que as bandas de segregação podem atuar como regiões favoráveis para a nucleação e propagação de trincas em meio contendo H_2S . Além disso, ZEEMANN *et al* [73] destacam que a seleção do aço 9%Ni para aplicações em meios contendo H_2S apresenta riscos iminentes, visto que o mesmo não é pré-qualificado pela NACE MR 0175 e apresenta microestrutura suscetível.

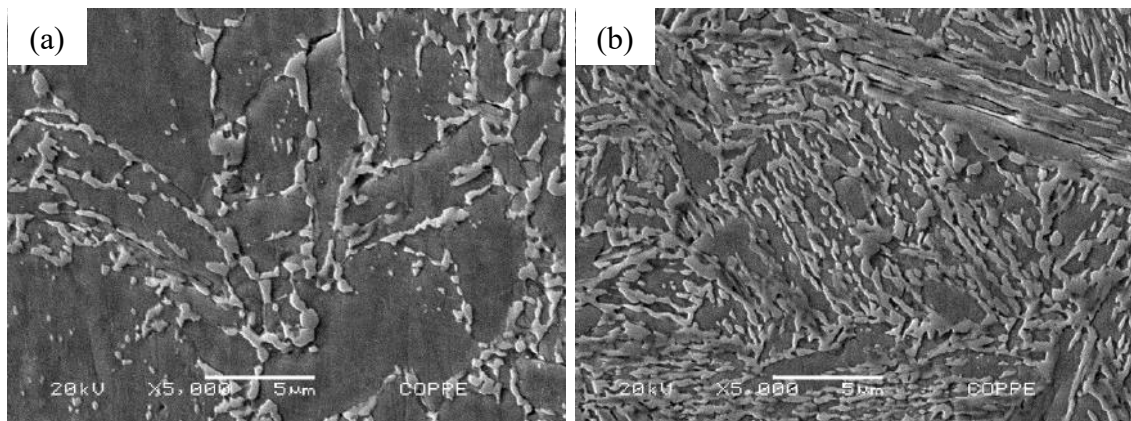


Figura 29: micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das regiões externas (a) e internas (b) as bandas de segregação (adaptado de [6]).

Apesar do aço 9%Ni ser considerado de boa soldabilidade, por não ser exigido tratamento térmico posterior às soldagens em juntas de espessuras menores que 50 mm pela norma Petrobras N-133, sua elevada temperabilidade poderá gerar durante os ciclos térmicos de soldagem uma ZTA composta de martensita não revenida de levada dureza (acima de 350 HV), tornando essa região frágil e suscetível a fragilização na presença de sulfeto [73]. NIPPES e BALAGUER [74] investigaram o efeito dos ciclos térmicos de soldagem na absorção de energia de impacto da ZTA do aço 9%Ni em temperaturas criogênicas, constatando que as regiões que alcançaram temperaturas de pico inferiores à 500°C não apresentaram crescimento de grão em relação ao material de base. No entanto, estas regiões apresentam uma queda na quantidade de austenita retida de 9,4% para 3,9% e conseqüentemente redução da energia de impacto. Para temperaturas de pico de 1000°C , ocorre refino de grão, reaustenitização e resfriamento rápido, formando uma microestrutura com pacotes pequenos de martensita e redução do teor de austenita retida. Muito embora, tenha ocorrido o refino de grão, a queda na tenacidade foi atribuída à

formação de martensita não revenida. Já as regiões que alcançaram temperaturas iguais ou superiores à 1300°C, ocorreu um intenso crescimento do grão austenítico e consequente geração de grandes pacotes de martensita, obtendo-se os menores valores de energia de impacto [73].

JANG *et al.* [75] ao estudarem processos de soldagem multipasses em soldagem de união para o aço 9%Ni, observaram a existência de uma região no interior da ZTA com maior susceptibilidade a propagação de trincas, a qual chamaram de LBZ (*Local Brittle Zone*). Esta região surge do aquecimento no passe posterior a temperaturas intercríticas, ocorrendo a nucleação da austenita. Contudo, como o ciclo térmico é rápido, dificulta a ocorrência de difusão de longo alcance, gerando uma austenita saturada em carbono e elementos substitucionais, como o Ni e Mn. Esses elementos em solução tendem a estabilizar a austenita, produzindo, no posterior resfriamento, a formação do constituinte M-A (martensita e austenita em lamelas). Esse microconstituente possui elevada dureza e atua como caminho de propagação de trincas pela interface formada entre a martensita e a austenita. Sua morfologia e mecanismo de formação são mostrados na Figura 30. YOON *et al.* [76] aos realizarem soldagem de união entre o aço 9%Ni usando como metal de adição a superliga de níquel 625, onde obtiveram ZTA composta exclusivamente de martensita, com dureza máxima de 373 HV superior à região fundida 280 HV (Figura 31b), resultados também encontrados posteriormente por BARRICK *et al.* [64] utilizando simuladores termomecânicos (simulador termomecânico *Gleeble*) para diferentes taxas de aquecimento e temperaturas de pico. Além disso, YOON *et al.* [76] destacam que as tensões residuais oriundas do processo de soldagem tiveram grande influência no comportamento a fadiga da ZTA, sendo essa inferior ao metal de base não afetado pelo calor.

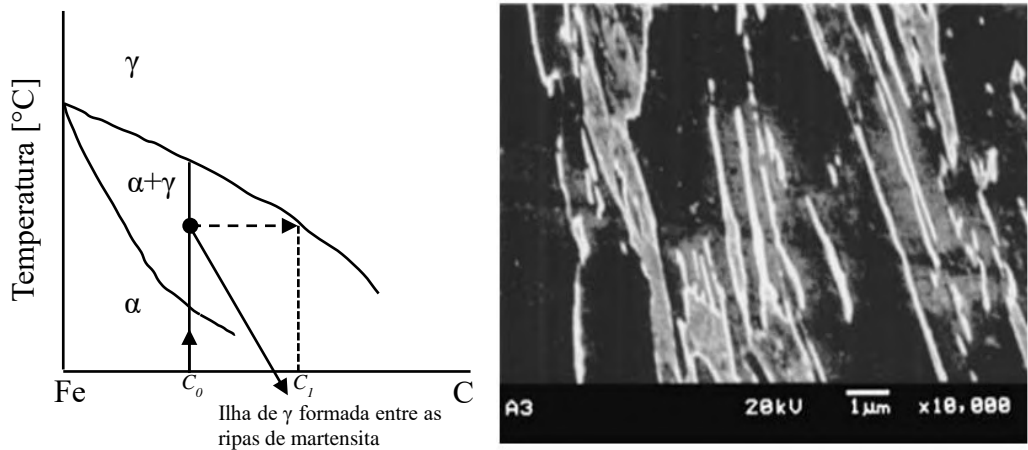


Figura 30: Representação esquemática para o mecanismo de variação da concentração de carbono durante o ciclo de reaquecimento no constituinte M-A (esquerda) e micrografia do constituinte M-A, direita (adaptado de [75]).

Apesar de sua versatilidade e conjunto de propriedades mecânica excepcionais, as consequências de rápidos ciclos térmicos na microestrutura dos aços 9%Ni impossibilitam a sua utilização em meios agressivos, como os que são encontrados no pré-sal brasileiro. Assim, na busca de contornar essa dificuldade, o uso de revestimentos metálico de ligas resistentes à corrosão depositados por processos de soldagem demonstra-se uma alternativa viável, por atrelar o comportamento mecânico do aço 9%Ni às propriedades específicas requeridas para resistir as condições do meio de produção.

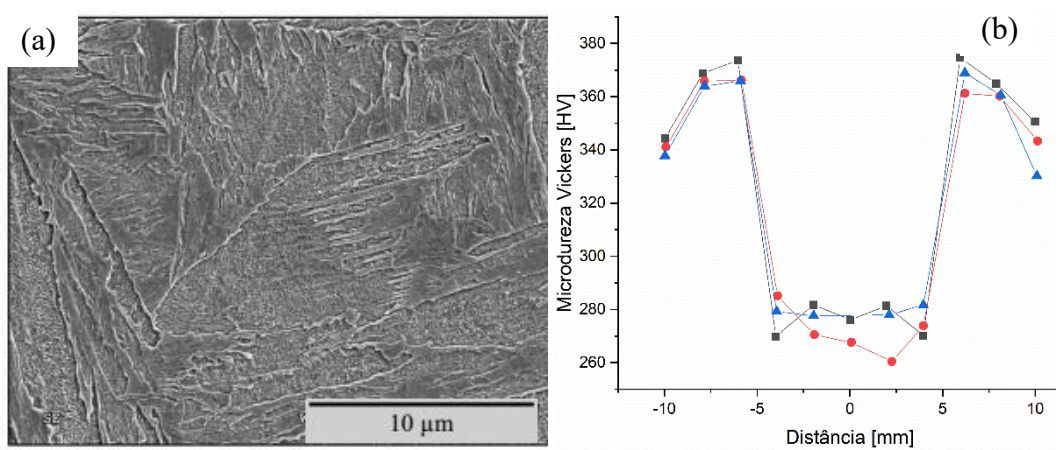


Figura 31: Microestrutura encontrada na zona termicamente afetada pelo calor com grãos grosseiros (a) [64] e perfil de microdureza dessa região e da poça de fusão (b) [77].

2.4 Superliga de Níquel 625

A superliga de níquel 625 (UNS N06625) foi desenvolvida por Herbert Eiselstein em 1964. Esta liga faz parte da primeira geração das ligas de níquel que utiliza o mecanismo de aumento de resistência por solução sólida, por meio da adição dos elementos de liga cromo, molibdênio e nióbio. Ela é frequentemente utilizada em temperaturas abaixo de 700 °C. Uma de suas características é conciliar alta resistência ao envelhecimento com boa soldabilidade e trabalhabilidade [78], sendo comumente utilizada como metal de adição na soldagem dissimular entre aços baixa ligas e aços inoxidáveis e em soldagem de revestimento. SHANKAR *et al.* [79] destacam o emprego da superliga de níquel 625 em uma vasta gama de aplicações, tais como: aeronáutica, espacial, marinha, química e petroquímica.

O endurecimento por solução sólida é conceituado como a interação mútua entre os campos de distorções elásticas produzidas pelos átomos de soluto e os campos de distorções elásticas geradas pelas discordâncias. Como geralmente os átomos de soluto possuem raios atômicos e configuração eletrônica diferentes daqueles da matriz, ocorrem alterações no tamanho médio das ligações na rede cristalina, o que gera distorções elásticas na mesma. Em decorrência disto, os átomos de soluto tendem a se localizar em regiões com presença de campos de tensões de sinais contrários aos que produzem, tendendo a neutralizá-los. Desta forma, ocorre redução da energia de distorção elástica total do sistema. Essa interação interfere no movimento das discordâncias, restringindo o movimento delas e ocasionando ganho de resistência mecânica. A magnitude desse ganho será função da concentração do soluto e da interação destes com o movimento das discordâncias [80]. A presença de elementos de liga em solução sólida também se relaciona com a queda da energia de falha de empilhamento. Isto dificulta a mudança de plano de deslizamento (deslizamento cruzado) para as discordâncias em hélice que se movimentam, decorrente do aumento da distância entre suas discordâncias parciais, dificultando a constrição das mesmas [62].

Segundo a norma ASTM 446–03, a superliga de níquel 625 pode ser fornecida de duas formas: grau I (recozido) e grau II (solubilizado). A de grau I é empregada em temperaturas de serviço de até 593°C, enquanto a de grau II, em temperaturas de serviço superiores, quando houver necessidade de resistência à ruptura por fluência. Sua faixa de composição química está apresentada na Tabela 1. A Tabela 2 mostra um resumo das principais propriedades mecânicas da superliga de níquel 625.

Tabela 1: Faixa de composição química especificada para a superliga de níquel 625 a temperatura ambiente (ASTM 446–03).

Elemento	Composição [% massa]	Elemento	Composição [% massa]
C	0,10 máx.	Nb+Ta	3,15-4,15
Mn	0,50 máx.	Mo	8,0 - 10,0
Si	0,50 máx.	Fe	5,0 máx.
P	0,015 máx.	Al	0,40 máx.
S	0,015 máx.	Ti	0,40 máx.
Cr	20,0 - 30,0	Ni	58,0 mín.

Tabela 2: Propriedades mecânicas da superliga de níquel 625 (ASTM 446–03).

Propriedades mecânicas	Valor Mínimo
Limite de resistência à tração	824 [MPa]
Limite de escoamento	412 [Mpa]
Alongamento percentual após ruptura em 50 mm	30 (%)

As ligas à base de níquel podem desenvolver um tipo especial de fase, denominada fases topologicamente compactas (*topologically close-packed phase*, TCP). As fases TCPs comumente encontradas nas ligas de níquel são: σ (FeCr, FeCrMo, CrFeMoNi) com estrutura tetragonal; Laves ((Ni,Cr,Fe)₂(Nb,Mo,Ti)) com estrutura hexagonal; e fase μ ((Fe,Co)₇(Mo,W)₆) com estrutura romboédrica. Estas fases apresentam como característica marcante sua correlação cristalográfica com a matriz (fase γ). Sendo formadas por camadas compactas de átomos paralelas aos planos {111} da matriz γ [81- 83]. As fases TCPs apresentam morfologias que decorrem de sua origem. Quando elas advêm do processo de solidificação, geralmente apresentam morfologia eutética, com lamelas alternadas entre a fase TCP e a γ . Elas também podem evoluir diretamente de γ , como uma reação no estado sólido que geralmente ocorre por exposição do material a temperaturas elevadas por tempos prolongados, apresentando a morfologia de plaquetas [82,83].

A presença dessas fases contribui de forma negativa nas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e na soldabilidade das ligas de níquel. Além dessas fases deletérias, a superliga de níquel 625 pode precipitar a γ'' (Ni₃Nb), uma fase metaestável de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC), a fase δ (Ni₃Nb), que se origina a partir de γ'' ou de forma direta de γ com estrutura cristalina ortorrômbica, incoerente com a matriz γ e normalmente observada em condições de superenvelhecimento, e carbeto tipo

MC[(Nb,Ti)C] com estrutura cúbica, com morfologia globular/cuboidal, concentrando-se principalmente nos contornos de grão [81].

Originalmente, esta liga foi designada como endurecida por solução sólida. Porém, suas propriedades mecânicas podem mudar devido à precipitação de compostos intermetálicos acima citados. Quando exposta a temperaturas na faixa de 823 – 1023 K, ela torna-se susceptível à precipitação da fase γ'' . Caso seja submetida à exposição nessa faixa de temperatura por tempos excessivos, poderá ocorrer a evolução de γ'' em fase δ . Em temperaturas compreendidas entre 1033 – 1253 K, esta superliga é propensa à precipitação de carbeto dos tipos MC, M_6C e $M_{23}C_6$, que também podem surgir de processos envolvendo rápido ciclo térmico, como ocorre na soldagem [80].

SILVA *et al.* [84] após a realização de tratamentos térmicos em revestimento depositados pelo processo GTAW da superliga de níquel 625 indicaram que a presença de acentua quantidade de ferro (efeito o nível diluição) aumenta a cinética de precipitação das fases γ'' e δ , a expensas da dissolução da fase Laves, como indicada pela Figura 32. Desta forma, os componentes revestidos podem sofrer alterações microestruturas em serviço, com queda de tenacidade e ganho de dureza. Contudo, a morfologia dos grãos colunarem resultante do processo de solidificação permanece inalterada, mesmo após o tratamento térmico.

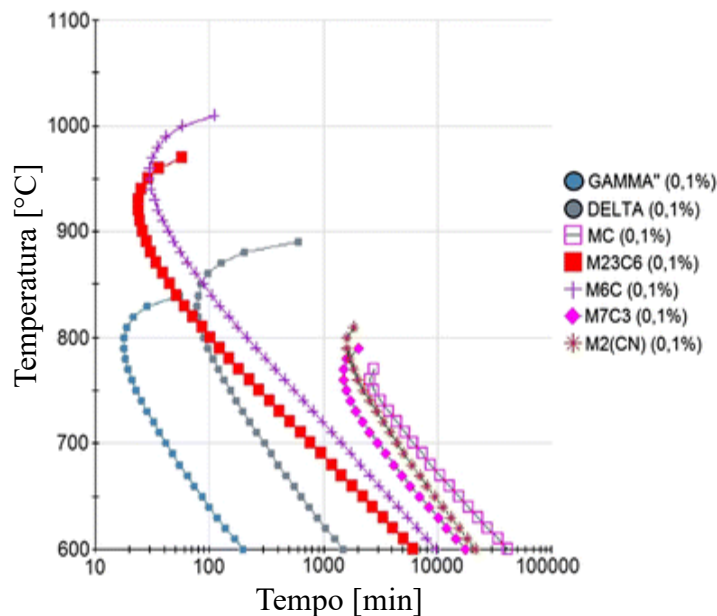


Figura 32: Diagrama de tempo-temperatura-transformação para os revestimentos de da superliga de níquel 625 depositados sobre aço baixa liga (adaptado de [84]).

A solidificação da superliga de níquel 625 é complexa, devido à grande proporção de elementos de ligas dissolvido e ao grande número de fases possíveis de ocorrer. Desta

forma, a literatura científica apresenta inúmeros mecanismos de solidificação para a mesma, que variam em função de alterações na composição e modos de obtenção da liga. CIESLAK *et al.* [85] analisaram a influência dos elementos de liga no modo de solidificação da superliga de níquel 625 através do uso da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Eles observaram que a concentração de Nb tem papel primordial no modo de solidificação, onde verificaram que para ligas com concentração de Nb próximo à zero a morfologia final seria inteiramente grãos colunares da fase γ , sem precipitados interdendríticos. Contudo, com o aumento de sua concentração, o Nb tenderia a se segregar continuamente para o líquido interdendrítico, induzindo a formação de carbonetos e de fases TCPs. A solubilidade de Nb na matriz γ é reduzida fortemente pela presença de Cr, Mo, C e Si, com uma redução de k de 0,75 para 0,54. Decorrente disto, o aumento na concentração de carbono tende a aumentar a concentração de Nb no líquido interdendrítico, favorecendo a formação de carbonetos tipo MC (NbC). Apesar do Si estar presente como elemento minoritário, ele comporta-se como um forte formador da fase de Laves com estequiometria Ni_3SiNb_2 , além de proporcionar a formação de carbonetos tipo M_6C [85,86]. Um resumo dos principais mecanismos de solidificação proposto por [85,86] está apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Sequência de solidificação em função da composição para a liga 625 [85,86].

Composição [% em peso]	Modo de Solidificação
C [0,009], Si [0,03] e Nb [3,61]	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + MC \rightarrow L + \gamma + MC + Laves \rightarrow \gamma + MC + Laves$
C [0,038], Si [0,03] e Nb [3,60]	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + MC \rightarrow \gamma + MC$
C [0,008], Si [0,38] e Nb [3,57]	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + MC \rightarrow L + \gamma + MC + M_6C \rightarrow L + \gamma + MC + M_6C + Laves \rightarrow \gamma + MC + M_6C + Laves$
C [0,035], Si [0,46] e Nb [3,53]	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + MC \rightarrow L + \gamma + MC + Laves \rightarrow \gamma + MC + Laves$

DuPONT *et al.* [87] analisaram a influência dos mesmos elementos de liga que CIESLAK *et al.* [85] acrescido da presença do Fe. Os autores indicaram que esse elemento aumenta a tendência de formação da fase de Laves durante a solidificação. Além disso, estabelecem uma sequência formada por três passos para a solidificação da superliga de níquel 625, dada por:

- $L \rightarrow \gamma$, líquido interdendrítico se torna enriquecido em Nb e C;
- Reação eutética $L \rightarrow \gamma + NbC$, que reduz a concentração de C no líquido interdendrítico;

- Reação eutética final da solidificação, $L \rightarrow \gamma + \text{Laves}$, que consome o restante do Nb no líquido remanescente.

Nesta sequência de reações não se verifica a formação de carbonetos tipo M_6C , como citado anteriormente. DuPONT *et al.* [87] também relatam que a influência de Nb depende da concentração de carbono da liga. Quando esta for baixa, a adição de Nb promoverá a formação de γ/Laves . Para o caso contrário, Nb promoverá a formação do componente γ/NbC [87]. Porém, DuPONT [88], em trabalhos anteriores, ao analisar a solidificação de revestimentos produzidos com a superliga de níquel 625 depositada pelo processo GTAW, relatou que o nível de diluição apresenta grande influência na sequência de solidificação, pois uma maior concentração de Fe estará presente no líquido. Este elemento químico tende a reduzir o coeficiente de partição do Nb, resultando no aumento de sua segregação. Isto favorecerá a formação do eutético tipo γ/Laves nos últimos instantes da solidificação com estequiometria rica em ferro, Fe_2Nb . A partir disso, o autor sugere a seguinte sequência de reação para a solidificação de revestimentos:

- $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \text{Laves} \rightarrow \gamma + \text{Laves}$.

Não ocorrendo a formação de carbonetos para os revestimentos analisados.

SILVA *et al.* [89] realizaram análise química em precipitados com morfologia cuboidal encontrados em revestimentos da superliga de níquel 625 e indicaram que esses apresentam concentrações elevadas de Ti e Nb, anterior a eles, este tipo de precipitado era identificado como carbonetos tipo MC - $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$. Contudo, quando efetuaram um mapeamento composicional, observaram uma distribuição heterogênea entre Ti e Nb. Os autores verificaram que esses precipitados seriam complexos, formados inicialmente de nitreto de titânio (TiN). Durante a solidificação, o TiN atuou como inoculante, pois se encontrava no estado sólido durante o processo de deposição, propiciando a formação de carbonetos tipo $(\text{Nb,Ti})\text{C}$ em sua superfície. Os autores também relatam a formação de braços de carbeto tipo MC que se ligam aos eutéticos tipo γ/Laves . Por se tratar de revestimentos em substratos de aços, a presença de Fe seria inevitável, induzindo a formação de fase Laves com morfologia eutética nos últimos instantes da solidificação. A partir disso, os autores propuseram o seguinte mecanismo de solidificação:

- $L + (\text{TiN}) \rightarrow L + \gamma + (\text{TiN}) \rightarrow L + \gamma + (\text{TiN}) + (\text{Nb,Ti})\text{C}[\text{superfície}] \rightarrow L + \gamma + (\text{TiN}) + (\text{Nb,Ti})\text{C}[\text{superfície}] + \text{Laves} \rightarrow \gamma + \text{inoculante}/(\text{Nb,Ti})\text{C} + \text{Laves}$

Ao realizar simulações computacionais pelo *software* Thermo-Calc[®] sobre as fases geradas durante a solidificação de revestimentos da superliga de níquel 625, SANDES *et al.* [90] indicaram a formação das fases σ , δ e do carboneto M_6C (aparece

novamente assim com indicado por [86,87]) nos últimos instantes de solidificação, como indicado a seguir:

- $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + NbC \rightarrow L + \gamma + NbC + Laves \rightarrow L + \gamma + NbC + Laves + \sigma \rightarrow L + \gamma + NbC + Laves + \delta \rightarrow L + \gamma + Laves + \delta + M_6C + \sigma$

Por último, mas não menos importante, SOLECKA *et al.* [91] indicaram outros tipos de precipitados complexos possam existir, além do (TiN)/(Nb,Ti)C proposto por SILVA *et al.* [89]. Onde SOLECKA *et al.* [91] verificaram presença de óxido de alumínio e silício (Al_2O_3 e SiO_2 , respectivamente). Como demonstrado nesta revisão, a solidificação da liga 625 é um processo complexo de ser previsto, apresentando divergência entre as pesquisas aqui referenciadas. No entanto, ambos os mecanismos indicados são muito influenciados pela composição química da liga, condições de solidificação e diluição sofrida.

Em função da complexibilidade, grande faixa de solidificação e presença de eutéticos de baixo ponto de fusão, a superliga de níquel 625 é susceptível à trinca a quente quando submetida aos ciclos térmicos de processos termomecânicos, soldagem e fundição. DuPONT [87] relatou que alguns elementos tendem a se segregar nas regiões interdendríticas (Nb e Mo) e formar precipitados de baixo ponto de fusão, como a fase Laves e carbeto tipo MC. YOON *et al.* [76] observaram o aumento da susceptibilidade à trinca de liquefação da ZTA com a redução da razão C/Nb (proporção em massa). Essa redução amplifica a quantidade de Nb que estaria presente nos últimos instantes da solidificação, favorecendo a formação de eutéticos do tipo γ /Laves. Além disso, o excesso de Nb amplia a faixa de solidificação para as ligas de níquel.

GUO *et al.* [92] relatam que devido à difusão do Nb presente nos carbeto tipo MC para os contornos de grão durante o aquecimento do ciclo térmico de soldagem, estes apresentariam baixo ponto de fusão em relação ao centro do grão, assim, seria formado um filme líquido no contorno de grão. Devido a este fato, no resfriamento, esta região líquida inicia sua contração, solidificando-se inicialmente como γ , antes de atingir a temperatura eutética que dará início à formação de carbeto tipo MC (sequência de transformação supracitadas). Isto provoca uma diferença de volume, que atrelado as tensões residuais geradas nos processos de soldagem, induzem a formação de trincas junto à ZTA que se propagam de forma intergranular (Figura 33). Esse mecanismo de ocorrência de trincas a quente de liquefação na ZTA é observado em soldagem multipasse, uma vez que o próximo passe usa o anterior como ZTA [93]. Além disso, em

processos de baixo aporte térmico, como a soldagem a *laser*, esse risco de trincas pode aumentar, visto que as tensões residuais podem ser ampliadas.

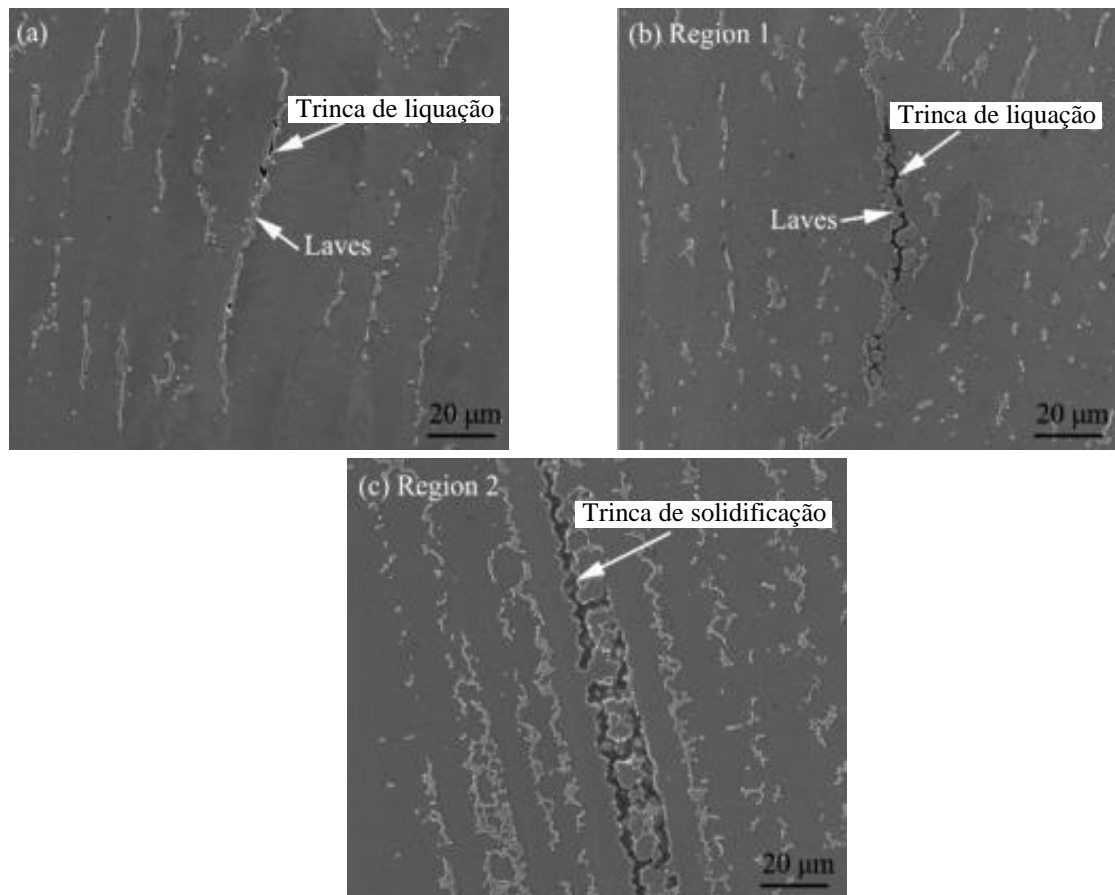


Figura 33: Micrografias da ocorrência de trincas a quentes em soldagem de ligas à base de níquel. (a) trinca de liquefação nucleada em eutético, (b) propagação intergranular e (c) trincas de solidificação (adaptado de [93]).

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais e Soldagem

Neste trabalho foram revestidos dois tubos de aço 9%Ni (ASTM A333 Gr 8), temperados e revenidos, com uma e duas camadas de superliga de Ni 625, denominados clad I e II, respectivamente, com *gas tungsten arc welding* arame quente (GTAW- HW). A Figura 34 mostra esquematicamente a disposição desses revestimentos no interior dos tubos. A Tabela 4 apresenta as composições químicas especificadas e analisadas do substrato, do metal de adição, assim como as analisadas dos revestimentos. As composições químicas foram determinadas com espectroscopia de emissão óptica em um equipamento Foundry Master Pro-Oxford Instruments localizado no Instituto SENAI de Tecnologia Solda. A Tabela 5 mostra as características dos tubos adotados e dos revestimentos e as condições de soldagem. A Tabela 6 apresenta os parâmetros de soldagem usados no revestimento dos tubos. O cálculo do aporte térmico de soldagem foi realizado conforme a Equação (9).

$$HI = \frac{I_{hw}^2 R}{W_{FR}} + \eta \frac{VI_w}{WS} \quad (9)$$

Onde HI, I_{hw} , R, W_{FR} , η , V, I_w e WS representam, respectivamente, o aporte térmico, a intensidade de corrente do arame, a resistência elétrica do arame, a velocidade de alimentação do arame, a eficiência térmica do processo (0.7), a tensão de arco elétrico, a intensidade de corrente média (média aritmética das intensidades de correntes de pulso e de base) do arco elétrico e a velocidade de soldagem. O R foi calculado com base na resistividade (ρ) da superliga de níquel 625 ($3,2158 \times 10^{-5} \Omega m$), bem como no comprimento (15 mm, L_{hw}) e área da seção reta transversal ($1,0028 \text{ mm}^2$, A_{hw}) do arame, conforme mostra a Equação (10).

$$R = \frac{\rho L_{hw}}{A_{hw}} \quad (10)$$

Os tubos sem costura de aço 9%Ni tinham microestrutura composta de ferrita fina e carbeto finamente dispersos, com cerca de 3% de austenita reversa (dados do fornecedor), como indicado na Figura 34b. O metal de adição utilizado foi o AWS ER NiCrMo-3, com composição química semelhante à da superliga de níquel 625. A Figura 34c mostra esquematicamente a região de estudo desse trabalho.

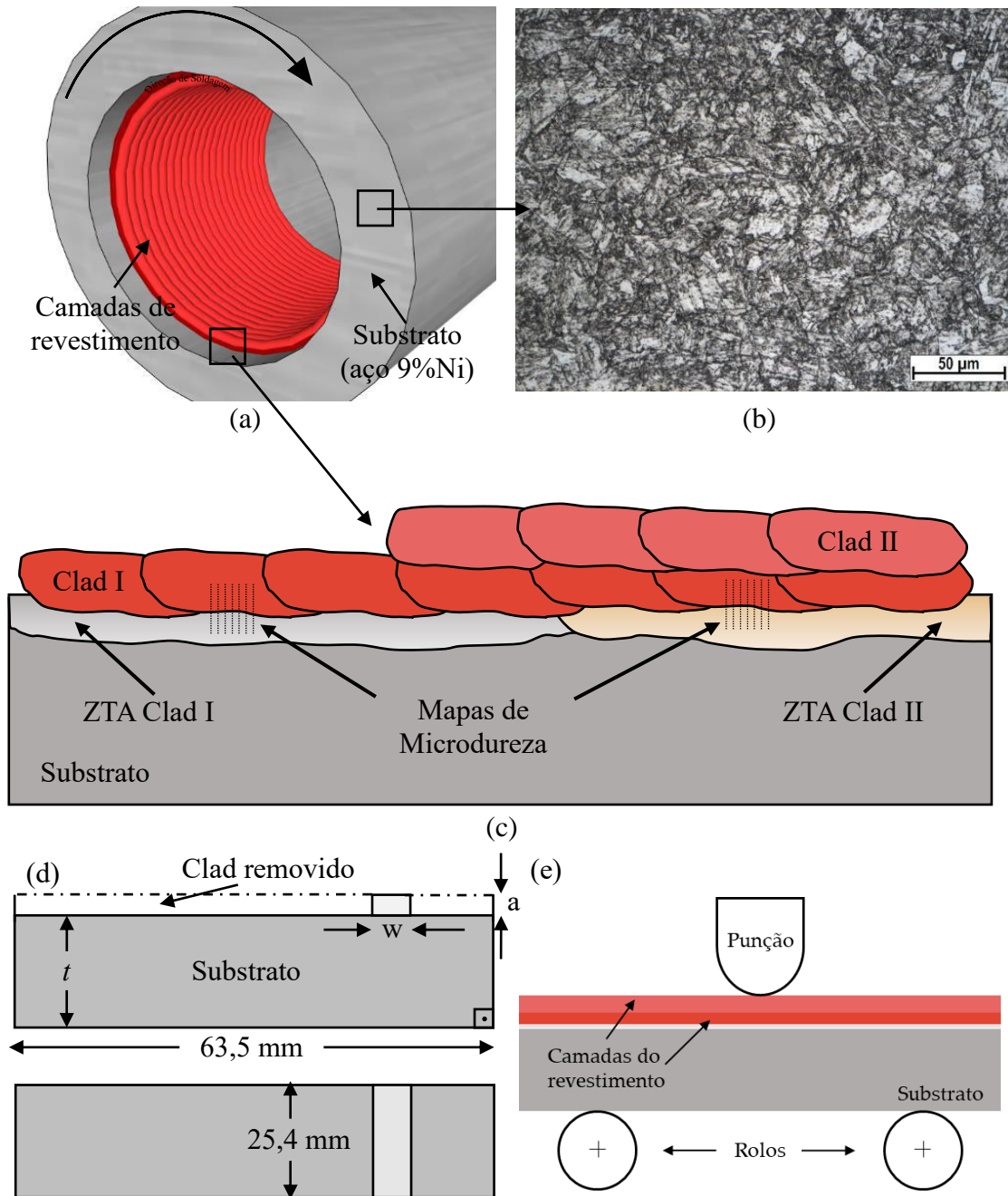


Figura 34: Representação esquemática do tubos sem costura de aço 9%Ni (ASTM A333 Gr. 8) revestidos com uma e duas camadas de superliga de níquel 625 (AWS ER NiMoCr-3) (a); microestrutura dos tubos como recebidos (temperados e revenidos) (b); Região de interesse do trabalho com local on foram realizadas as indentações de microdureza Vickers (HV0.01) (c); Configuração dos corpos de prova para ensaio de cisalhamento (d) e dobramento lateral (e), onde $a = 3.1$ mm (clad I) e 4.7 mm (clad II), $t = 25.4$ mm, seguindo as especificações da ASTM A265 – 12 (d) e da seção IX do código da ASME (e).

Tabela 4: Composição química analisada e especificada para o metal de base, metal de adição e das camadas do revestimento.

Composição química (prop. em peso %)						
Elemento	Substrato		Metal de adição		Clad*	
	ASTM A333 Gr. 8		AWS ER NiCrMo-3			
	Aço 9%Ni		Superliga de níquel 625			
	Especificado (máx.)	Analisado	Especificado (máx.)	Analisado	Analisado	
					1ªcamda	2ª camada
C	0,13	0,067	0,1	0,028	0,038	0,031
Mn	0,90	0,614	0,5	0,234	0,326	0,26
Si	0,13–0,32	0,271	0,5	0,242	0,249	0,244
P	0,025	0,007	0,02	0,001	0,002	0,001
S	0,025	0,004	0,015	0,003	0,003	0,003
Ni	8,4–9,6	9,231	> 58	63,414	51,9	61,6
Cu	N. A.	0,004	0,5	0,024	0,019	0,023
Ti	N. A.	0,013	0,4	0,212	0,164	0,198
Cr	N. A.	0,032	20–23	20,1	13,5	16,8
Mo	N. A.	0,012	8–10	9,111	7,43	9,09
Fe	Balanço	89,671	5	2,619	23,7	8,56
Pb	N. A.	0,004	0,5	0,041	0,032	0,038
Al	N. A.	0,025	0,4	0,097	0,080	0,092
Nb+Ta	N. A.	0,004	3,15–4,14	3,375	2,13	2,75

Onde: N. A. significa que os valores encontrados não se aplicam

*A composição química do Clad I é a mesma que a da primeira camada do Clad II.

Tabela 5: Características dos tubos sem costura de aço 9%Ni revestidos com superliga de níquel 625 pelo processo GTAW-HW.

	Substrato	Clad I	Clad II
Diâmetro externo [mm]	219,1	-	-
Espessura [mm]	31,7	1,64	4,57
Tipo de tubo	Tubo sem costura	-	-
Classificação	ASTM A333 Gr. 8	AWS ER NiCrMo-3	
Nome comercial	Aço 9%Ni	Superliga de níquel 625	
Microestrutura	Temperado e revenido	Estrutura bruta de fusão	
Tratamento térmico	Têmpera e revenido	-	-
Diluição [%]	-	24,2	6,3
Especificação para Soldagem		ISO 8501-1	
Inspeção pós-soldagem	Aprovado de acordo com a seção IX do código ASME		

Tabela 6: Parâmetros de soldagem adotados na soldagem de revestimento dos tubos de aço 9%Ni com superliga de níquel 625 pelo processo GTAW-HW.

Parâmetros		Clad	
		I	II*
Tipo de corrente de arco elétrico/polaridade		DC / direta	
Corrente de soldagem [A]	Base	178	
	Pulse	260	
Tempo de corrente de soldagem [s]	Base	0,3	
	Pulse	0,3	
Frequência do pulso de corrente de soldagem [Hz]		3	
Tensão de arco elétrico [V]		13	
Distância peça eletrodo [mm]		15	
Velocidade de soldagem** [mm/min]		300	320
Metal de adição (arame)	Diâmetro [mm]	1,113	
	Tipo de corrente/polaridade	DC / +	
	Intensidade da corrente [A]	40	
	Tensão [V]	12,5	
	Velocidade de alimentação [m/min]	1,5	2,5
	Comprimento do arame [mm]	15	
Aporte térmico [kJ/mm]		0,654	0,611
distância entre dois cordões consecutivos [mm]		3,5	
sobreposição [%]		33	
Eletrodo	Tipo	EW-La2	
	Diâmetro [mm]	3,2	
Gás de proteção	Tipo	Ar (99,98%)	
	Fluxo [m ³ /s]	3,2 x 10 ⁻⁴	
Temperatura	De pré-aquecimento [°C]	25	
	Entre camadas [°C]	-	100
Posição de soldagem		1G	

*Todos os parâmetros de processo usados para o Clad I foram adotados para a primeira camada do Clad I.

**A velocidade de soldagem foi medida pela velocidade angular do tubo.

3.2 Caracterização Microestrutural

A microestrutura da TZ-S/C foi analisada com MO e MEV em seção perpendicular à direção de soldagem (paralela à direção de laminação do tubo). As amostras metalográficas foram lixadas (sequência lixas de 100#, 200#, 400#, 600#, 1200# e 2200#) e polidas com pasta de diamante (sequência de pastas de diamante de 6 µm, 3 µm, 1 µm). A microestrutura foi revelada com dois ataques químicos consecutivos, conforme mostrado na Tabela 7. A MO foi feita com um microscópio Zeiss modelo Axios Imager M2m localizado no Laboratório Nacional de Tecnologia da Soldagem (LNTSold-UFRJ); a SEM, com dois microscópios, sendo um FEI™ modelo Quanta 450 e outro

Tescan modelo Vega3, no modo elétron secundário localizados no Instituto Nacional de Tecnologia e na Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE, respectivamente. A análise semiquantitativa dos principais elementos químicos foi feita com um espectrômetro de dispersão em energia Bruker modelo XFlash Detector 5010 acoplado ao MEV FEI™ modelo Quanta 450.

Tabela 7: Sequência de preparação metalográfica para revelação microestrutural dos tubos sem costura de aço 9%Ni revestido com superliga de níquel 625.

Ataque	Método	Solução	Condição	Objetivo
Primeiro	Eletroquímico	10% em peso de ácido oxálico (HO ₂ CCO ₂ H·2H ₂ O) em água destilada	6 V, 15 s e substrato pintado com esmalte	Revelar a microestrutura do revestimento
Segundo	Imersão	2% de ácido nítrico (HNO ₃) em 98% de etanol (CH ₃ CH ₂ OH)	25 s	Revelar a microestrutura da ZTA

O preparo das amostras para análise com EBSD foi o mesmo daquelas para OM e SEM acrescido de uma etapa adicional de polimento mecanizado com sílica coloidal de 0,04 µm por 2 horas, considerada muito importante por reduzir as deformações superficiais inseridas no polimento manual prévio, que influencia bastante a qualidade dos resultados. Para maximizar a difração dos elétrons retroespalhados, as amostras foram posicionadas na câmara do MEV com ângulo de 70° em relação ao feixe de elétrons. A EBSD foi feita com um equipamento Bruker modelo e⁻ Flash com 20 kV, com matriz de dados quadrada, *step size* entre 0.6 µm e 1 µm e *work distance* de 17.7 mm. O pós-processamento dos dados foi realizado com a extensão MTEX – *Free and Open Source Software Toolbox* [94] versão 5.0.1 acoplada ao *software* MATLAB®. Grãos menores que 5 pixels foram desconsiderados.

A reconstrução da austenita prévia foi automatizada com algorítmico desenvolvido por Nyssönen [95] utilizando 1.6 como *inflation operator* e desorientação (*mismatch*) mínima de 3° entre as ripas de martensita como critério para um contorno de grão. Vale ressaltar que esse algoritmo não necessita de austenita retida para reverter a martensita para austenita prévia. As figuras de pole (PF) com os variantes da transformação austenita/martensita foram geradas com o software PTCLab [96].

3.3 Simulação Termodinâmica

As simulações termodinâmicas foram feitas com o *software* Thermo-Calc® versão 2018.b usando o modelo de solidificação de Scheil-Gulliver com rápida difusão para o carbono [97]. Os bancos de dados termodinâmicos utilizados foram o TCFE9 e o TTNI8.

As composições químicas para os níveis de diluição de 95%, 90%, 70% e 50% foram estimadas a partir da composição química do aço 9%Ni e da superliga de Ni 625 indicadas na Tabela 1 através do uso da regra das misturas direta (Equação (11)), como sugerido por BANOVIC *et al.* [33].

$$C_{clad} = C_{arame} \cdot (1 - D) + C_{substrato} \cdot D \quad (11)$$

Onde C_{clad} , C_{arame} e $C_{substrato}$ são as composições químicas do revestimento, do arame e do substrato, respectivamente, e D representa os possíveis níveis de diluição encontrado.

3.4 Caracterização Mecânica

As propriedades mecânicas da TZ-S/C e suas adjacências foram avaliadas através de ensaios de microdureza Vickers, cisalhamento e dobramento lateral. Os mapas de microdureza Vickers foram realizados com um equipamento Digimes HV-1000 (LNTSold) no entorno da TZ-S/C, como indicado na Figura 34c. As distâncias médias entre as indentações nas direções Y e X (perpendicular e paralela à TZ-S/C) foram de 20 μm e 40 μm , respectivamente, compondo uma área 570 μm x 240 μm . As indentações foram feitas com carga de 0.01 kgf e tempo de permanência de 20 s. Os ensaios de cisalhamento (DMCJ Inspeções e Ensaios de Materiais), cuja configuração do corpo de prova está mostrada na Figura 34d, foram feitos em dois corpos de prova seguindo as especificações da norma ASTM A265 – 12, sendo um corpo de prova para o clad I e outro para o clad II. Foram feitos 8 ensaios de dobramento lateral (DMCJ Inspeções e Ensaios de Materiais), quatro para cada revestimento, com raio de curvatura de 180° em corpos de prova transversais à direção de soldagem e seguindo as especificações do código ASME seção IX. Ademais, todos os ensaios mecânicos foram realizados à temperatura ambiente (~ 25°C).

4 Resultados

4.1 Caracterização Microestrutural

Foram realizadas microscopias ópticas na TZ-S/C e suas adjacências para os clads I e II (Figura 35). A Figura 35a mostra uma nucleação heterogênea por epitaxia com contorno de grão tipo I (BT I) crescendo aproximadamente perpendicular à interface da TZ-S/C, bem como uma região de solidificação com crescimento planar (PGS) devida à intensa extração de calor pelo substrato no início da solidificação, o que estabiliza a interface líquido/sólido. Visto que a composição química da região de PGS varia gradativamente, como indicado por SILVA *et al.* [10], somente uma parcela desta região é revelada pelo ataque químico.

O substrato, imediatamente adjacente à TZ-S/C (zona afetada pelo calor de grão grosseiro, ZTAGG), é constituído principalmente de ripas de martensita com pequena quantidade de austenita retida [64]. A Figura 35b mostra grãos com contornos tipo II (BT II) [15] paralelos à TZ-S/C. Adentrando no revestimento, verifica-se o crescimento celular-dendrítico, que surge da desestabilização da interface sólido/líquido causada pelo super-resfriamento constitucional e pela redução da velocidade de resfriamento, comprovado pelos grãos com contorno grão tipo I. As Figuras 35c e 35d mostram macrossegregações do tipo península próximas à TZ-S/C e à interface entre as camadas do revestimento no clad II, respectivamente. Para que ocorra macrossegregação entre dois materiais, eles precisam ter temperaturas de fusão diferentes [45], como no caso do presente trabalho. Com relação à península que se formou na TZ-S/C, o revestimento e o substrato têm temperaturas de fusão diferentes (1.501°C e 1.363°C, respectivamente, ambas determinadas com simulação computacional – Thermo-Calc®).

O metal líquido oriundo da ponta do arame, devido à turbulência do arco elétrico, se choca com alta velocidade contra o substrato fundido e parcialmente estagnado, deslocando-o para o interior da poça de fusão sem que haja grande mistura entre eles (mecanismo tipo I de formação de macrossegregações sugerido por Yang e Kou [45]). Como o substrato líquido deslocado está a temperatura mais elevada que o metal líquido que o envolve, ele resfria e solidifica bruscamente, formando regiões de crescimento planar e celular mais espessas que aquelas formadas onde não há macrossegregação.

A nucleação heterogênea por epitaxia também ocorre entre as camadas de revestimento (Figura 35d). Na interface entre as duas camadas do revestimento, as

dendritas da segunda camada são mais finas que as da primeira, visto que a velocidade de resfriamento no final da solidificação das dendritas desta é muito menor que a do início de solidificação das dendritas daquela. Também foi verificado que podem ocorrer macrosegregações entre as camadas de revestimento, uma vez que o aumento do teor de Fe em função da diluição, cerca de 24,8% para primeira camada, influência diretamente sua temperatura de fusão [98], possibilitando a ocorrência dos mecanismos de formação de macrosegregação propostos por SOYSAL *et al.* [14] e YANG E KOU [45-48].

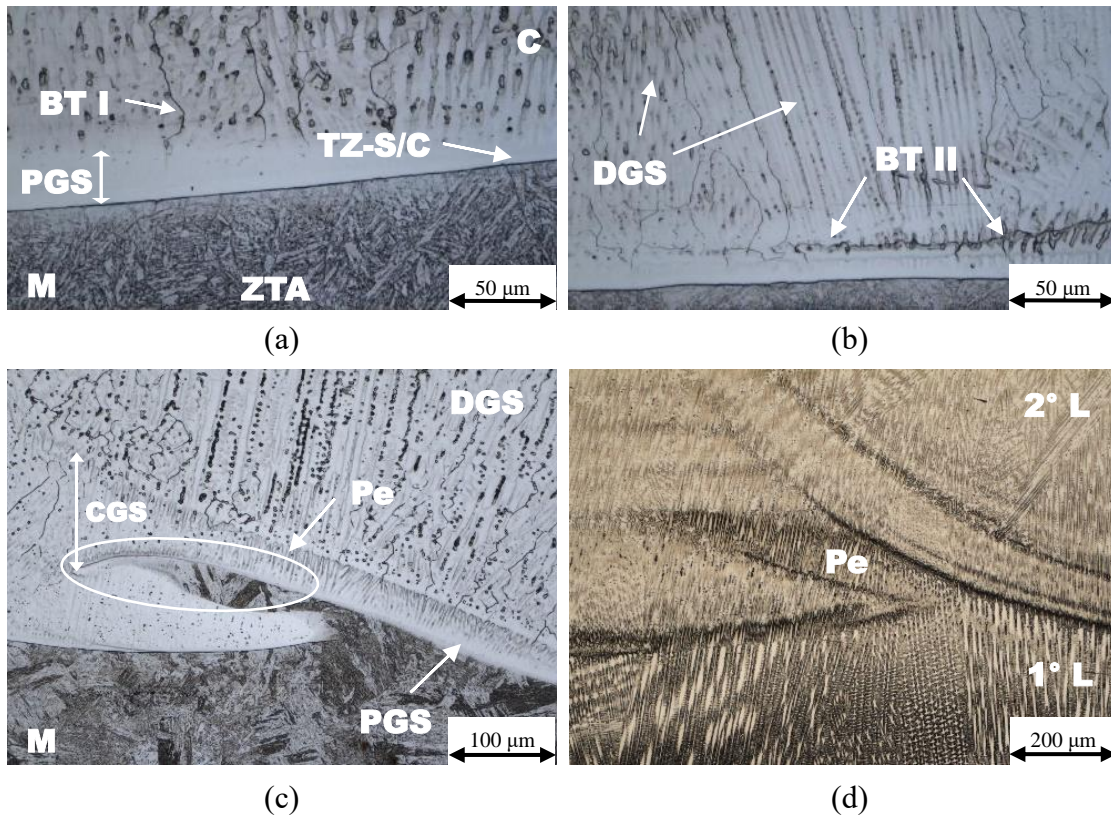
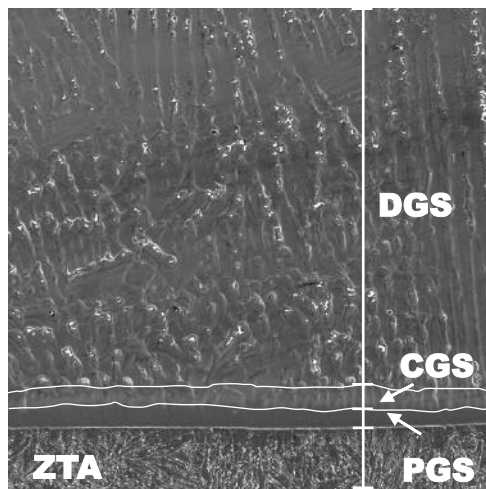


Figura 35: Micrografias obtidas por MO da região de transição da soldagem de revestimento. a) região que apresenta contorno de grão tipo I (BT I), ZTA composta de martensita e região de crescimento planar (*planar growth solidification* - PSG). b) região que apresenta contorno de grão tipo II (BT II), c) macrosegregação com morfologia de península (Pe) presente na transição substrato/revestimento e com grande região de crescimento celular (*cellular growth solidification* - CGS). d) macrosegregação com morfologia de península entre a primeira e a segunda camada de revestimento.

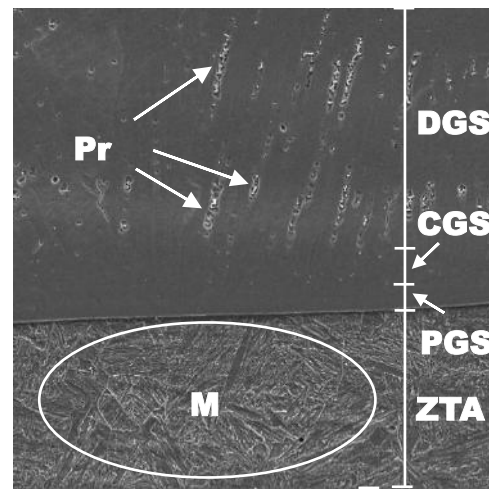
As Figuras 36a e 36b mostram nucleação epitaxial e crescimento competitivo de grãos imediatamente adjacentes ao substrato. À medida que a temperatura diminui e o revestimento líquido se solidifica, a queda de solubilidade dos elementos de liga nos cristais formados enriquece o líquido remanescente com Mo e Nb, o que possibilita a

formação de precipitados (Pr) nas regiões interdendríticas [88]. A Figura 36c mostra esses precipitados nos contornos de grão tipo II, bem como martensita na forma de ripas na ZTA. A Figura 36d comprova que as macrossegregações realmente advêm do substrato fundido, visto que elas têm morfologia celular e extremidades parcialmente diluídas (*partial mixed zones* - PMZ), resultante do rápido resfriamento pelo líquido circunvizinho, assim como indicado por SOYSAL *et al.* [14]. Não foram observadas, na TZ-S/C de aço 9%Ni revestido com superliga de Ni 625, outros tipos macrossegregações.

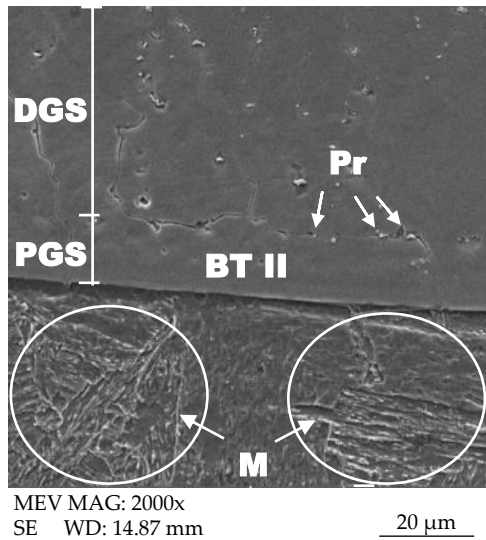
As Figuras 36e e 36f mostram a presença de PMZ com ripas de martensita e região mista com austenita e martensita, cuja formação pode ser prevista pelo diagrama de Schaeffler (Figura 37) para os altos níveis de diluição (acima de 84.6%) encontrados na PMZ [12]. A Figura 36f mostra que a martensita permanece após a soldagem da segunda camada devido ao seu alto teor de elementos de liga resultante da participação contínua dos elementos químicos do metal de adição, como Ni, Cr e Mo, e conseqüentemente sua elevada temperabilidade que tende a estabilizar parcialmente a austenita, fato também observado por FREI *et al.* [56], mesmo após tratamento térmico pós-soldagem.



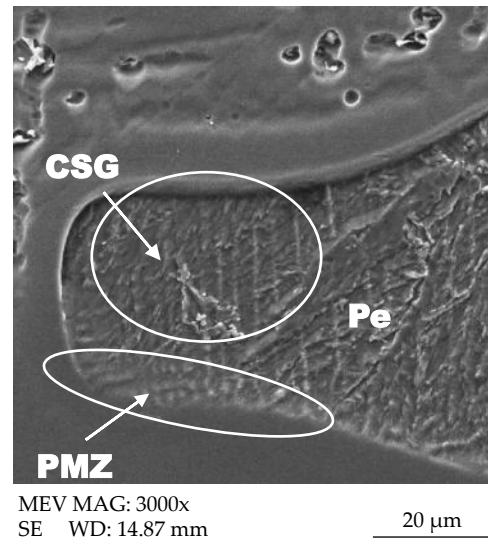
(a)



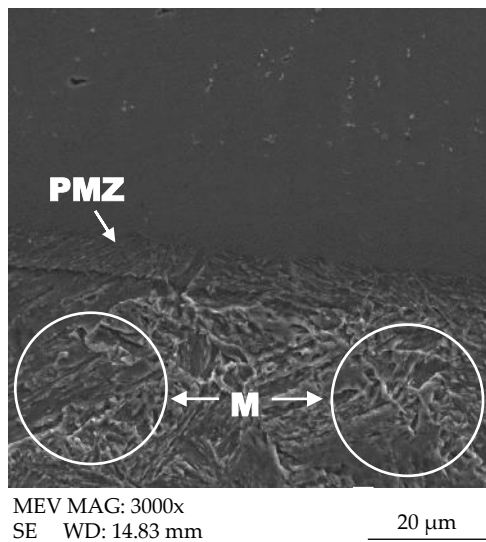
(b)



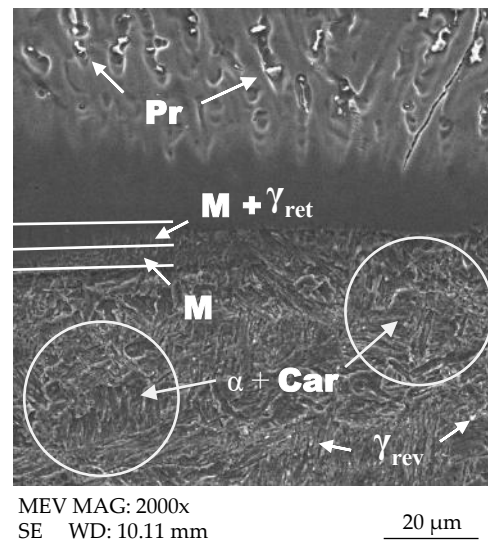
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 36: Microscopia eletrônica de varredura da zona de transição revestimento/substrato: a) solidificação da solda no metal de base (BM) passando de crescimento planar (PGS) para celular (CGS), e deste para dendrítico (DGS), no revestimento de uma camada; b) martensita (M) na ZTA, precipitados (Pr), e solidificações de crescimento planar, celular e dendrítica (PGS, CGS e DGS, respectivamente); c) grão com contorno tipo II (BT II) com precipitados (Pr), ZTA de grãos grosseiros com ripas de martensita (M), e solidificações de crescimento planar e dendrítico (PGS e DGS, respectivamente); d) macrossegregação na forma de península (Pe) com solidificação de crescimento celular (CGS) e zona parcialmente diluída (PMZ); e) zona de mistura parcial (PMZ) e ripas de martensita (M); f) zona de mistura parcial com martensita e austenita retida ($M + \gamma_{ret}$) e ripas de martensita (M) na solda, ferrita com carbonetos ($\alpha + C$) e pequenas ilhas de austenita reversa (γ_{rev}). As figuras (a) a (e) são do Clad I; a (f), do Clad II.

A presença de deformação residual intrínseca ao processo de soldagem pode desestabilizar a austenita prévia e favorecer a transformação martensítica nesta região, sendo possível observar a martensita adentrando o revestimento, como sugerido por CHEN *et al.* [43]. Apesar da pouca influência na PMZ, o calor da segunda camada altera a microestrutura da ZTA do substrato, constituída de aproximadamente 100% de martensita (NIPPES e BALAGUER [73] sugerem que ainda persistem pequena quantidade de austenita retida após o ciclo térmico), para ferrita com carbeto finamente dispersos e pequenas ilhas de austenita reversa, como indicado por BARRICK *et al.* [64]. Conforme se vê na Figura 36f, a concentração e o tamanho médio dos precipitados interdendríticos no revestimento próximo ao substrato aumentou durante a soldagem da segunda camada. Isto indica que por mais que o ciclo térmico de soldagem seja rápido, o mesmo pode proporcionar o coalescimento dos precipitados interdendríticos devido as elevadas temperatura alcançadas (acima de 1000°C [74]).

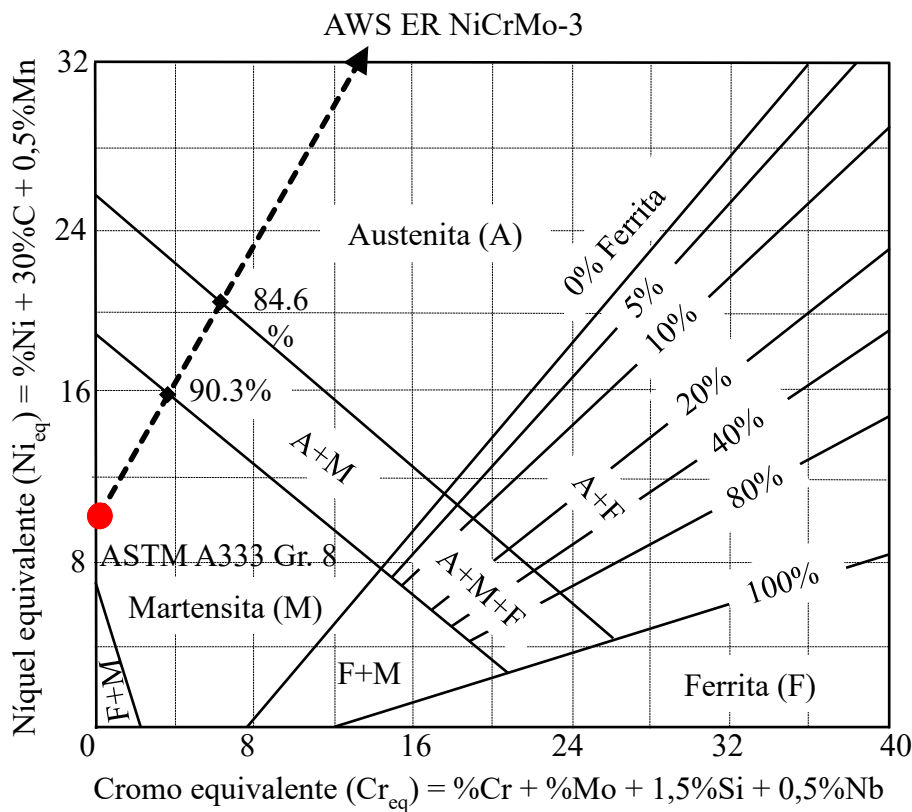


Figura 37: Diagrama de Schaeffler mostrando as regiões de formação de martensita e de austenita na zona de transição substrato/revestimento (TZ-S/C) quando se tem elevadas diluições.

A microscopia eletrônica de varredura e a análise de EDS dos precipitados interdendríticos (Figura 38) mostraram, com base na geometria e nos espectros deles, respectivamente, que eles são carbeto tipo MC com alta concentração de Nb (carbeto de Nb). Em seu entorno foram identificados eutéticos Laves/ γ [89] com elevado teor de Nb, Mo, Ni, Cr e Fe (Figura 38b). Os carbeto tipo MC e os eutéticos Laves/ γ formaram-se seguindo a sequência de solidificação descrita por SOLECKA *et al.* [91]: formação inicial de γ (eixo da dendrita) e, em seguida, de carbeto do tipo MC devido ao aumento da quantidade de Nb e Mo no líquido remanescente; nos instantes finais da solidificação, formação do eutético Laves/ γ na vizinhança do carbeto MC preexistente.

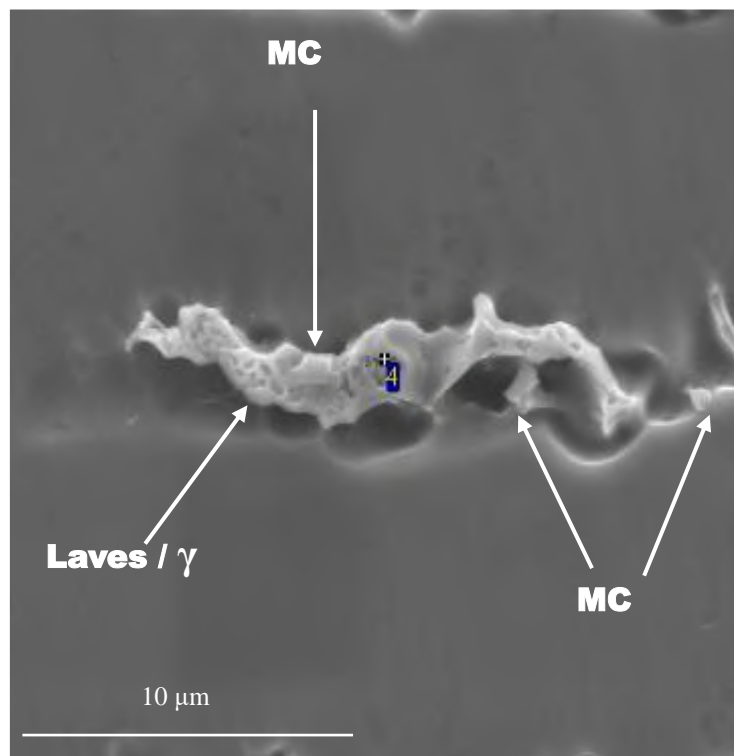
A Figura 39 mostra o mapeamento da composição química em locais da TZ-S/C com grãos com BT I e II. A composição química dos grãos que crescem perpendicularmente à TZ-S/C (BT I) varia gradualmente (Figuras 39b, 39c e 39d); a dos grãos paralelos a ela (BT II), abruptamente (Figuras 39f, 39g e 39h), sugerindo que a nucleação deles foi independente. Além disso, o Mo e o Nb se concentram mais nas regiões interdendríticas (Figura 39c e 39d, respectivamente), enquanto o Fe tende a se concentrar no eixo da dendrita (Figura 39b). Esta diferença de gradiente de composição química também foi constatada com o “*line scan*” EDS de grãos com BT I e II (Figura 40, onde se vê variação abrupta de composição química no grão com BT II). Mais ainda, há três pontos de inflexão da composição química no BT I (Figura 40a), relacionados às mudanças do modo de solidificação planar para celular e, posteriormente, deste para dendrítico (PGS, CGS e DGS, respectivamente), como indicado por SILVA *et al.* [10]. No caso do BT II, não foi observado ponto de inflexão da composição química para a região de crescimento celular, indicando este tipo de contorno só é encontrado na região de crescimento planar, como relatado por NELSON *et al.* [15].

A energia liberada (intensidade, em unidade arbitrária) por elementos químicos na espectroscopia de raios X por dispersão em energia de varredura em linha na região com crescimento dendrítico é ondulada, comportamento este que é atribuído à passagem do feixe de elétrons por várias dendritas do revestimento, uma vez que na solidificação delas há contínua segregação de elementos químicos. Segundo SOLECKA *et al.* [91], na solidificação da superliga de Ni 625, o Mo, o Nb, o Al, o Si e o C têm coeficientes de partição (k) menores que um, de modo que o Mo e o Nb são continuamente segregados para o líquido, resultando grande concentração deles na região interdendrítica após a solidificação, o que pode ser constatado pela maior intensidade destes elementos nestas

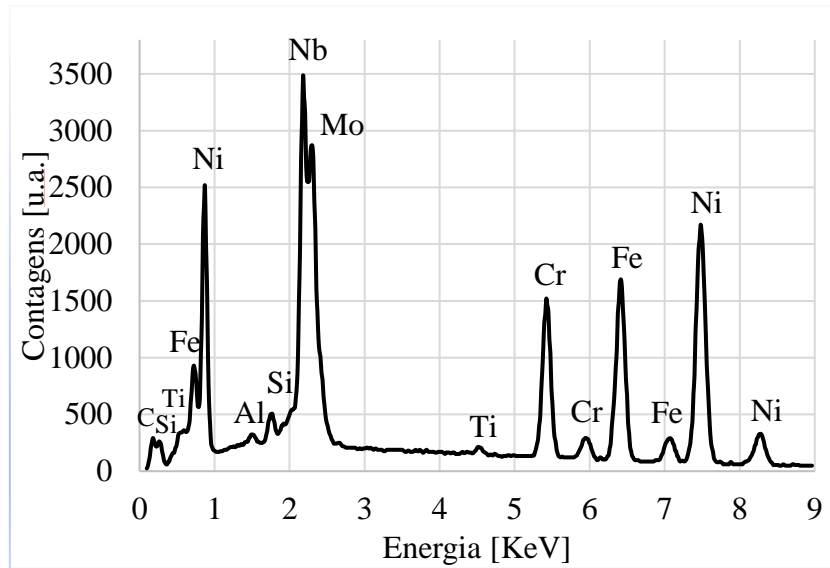
regiões (Figura 40). Além disso, o aumento do teor de Fe em solução sólida reduz o coeficiente de partição do Mo e do Nb, intensificando a segregação deles no líquido. O contrário ocorre com o Fe e o Ni, que têm $k > 1$ e se concentram no eixo dendrítico. O Cr tem $k \approx 1$, porém maior que a unidade, de modo que sua distribuição é aproximadamente homogênea na solidificação. Isto explica a defasagem entre as intensidades dos elementos químicos com $k > 1$ e $k < 1$, onde para um pico dos elementos com $k > 1$ há um vale para os elementos com $k < 1$, e vice-versa.

Os precipitados encontrados nos BT II (Figura 36c) foram indicados como carbetos tipo MC, pois a intensidade de Mo e Nb neles é elevada (Figuras 39g e 39h), o teor de Fe próximo à região de crescimento planar é pequeno quando comparado com o deste elemento próximo ao BT I, e, além disso, estes precipitados aparecem no início da transição do modo de solidificação planar para celular-dendrítico [88].

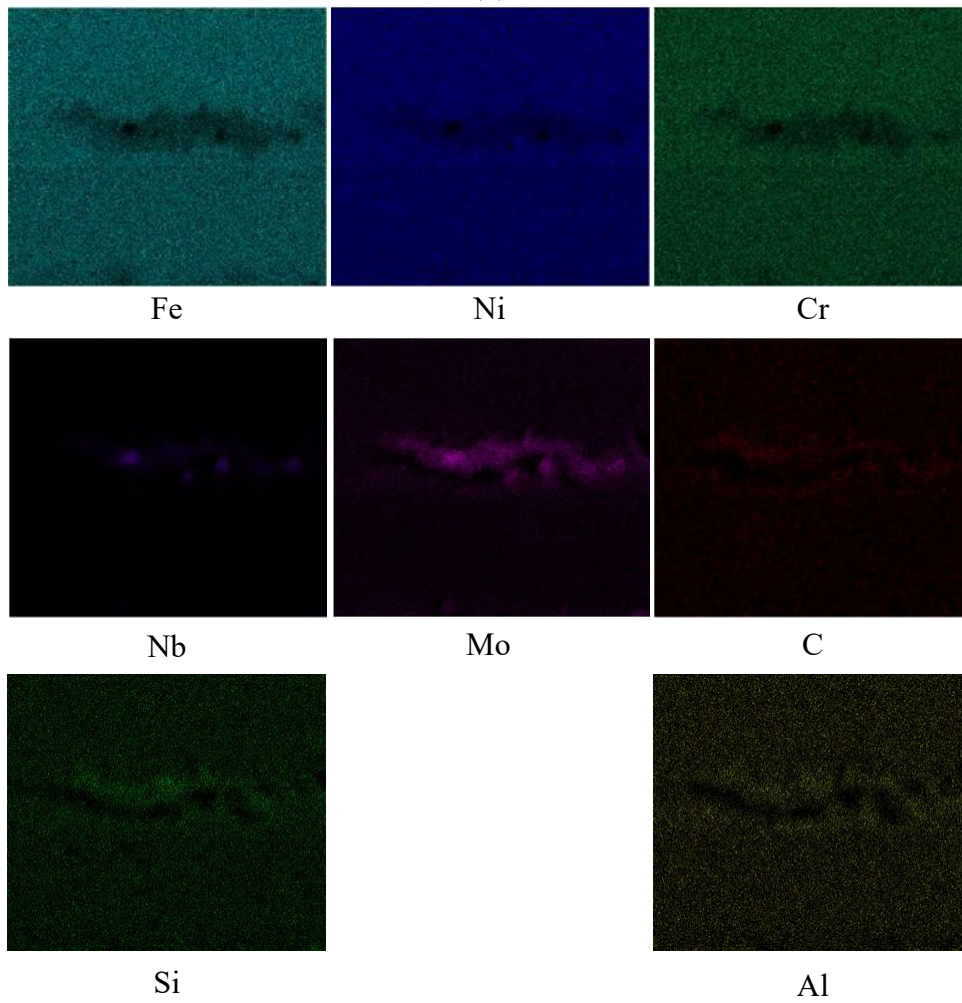
Apesar da presença de carbetos tipo MC e de eutéticos Laves/ γ , promotores da trinca a quente [99], não houve nem trinca de solidificação nos clads I e II nem de liquefação na primeira camada do clad II, sugerindo que a soldabilidade de revestimento de superliga de Ni 625 sobre aço 9%Ni usando o processo GTAW-HW é boa.



(a)



(b)



(c)

Figura 38: Microscopia eletrônica de varredura mostrando precipitados (carbeto do tipo MC e eutético Laves/ γ) na região interdendrítica do revestimento (a), espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) do ponto 4 e mapeamento da composição química destes precipitados (c).

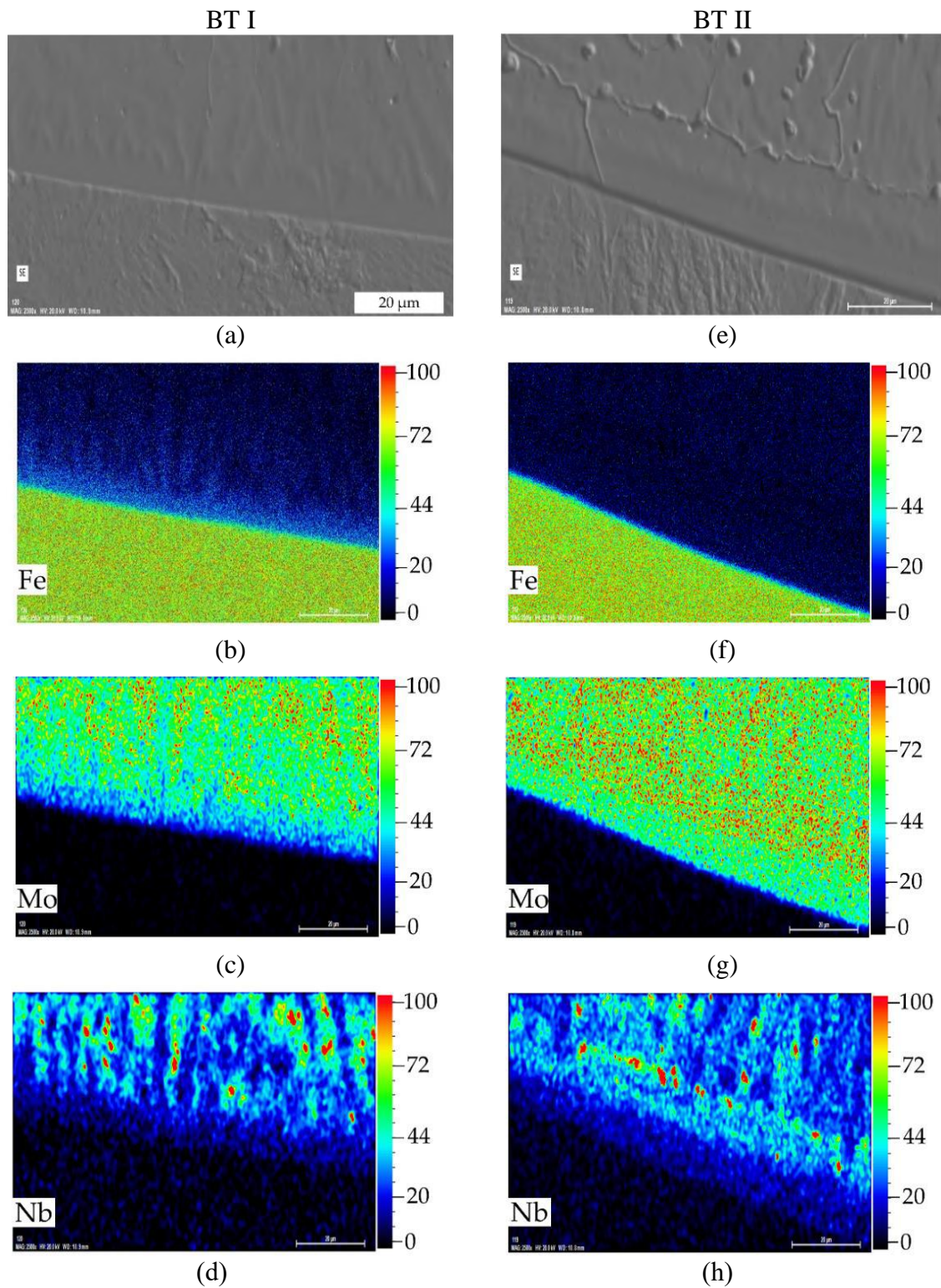


Figura 39: Microscopia eletrônica de varredura (modo de elétrons secundários) da zona de transição revestimento/substrato (ZT-R/S) mostrando grãos com contorno tipo I (a) e tipo II (e), variações das quantidades de Fe, Mo e Nb nestes grãos com CT I ((b), (c) e (d), respectivamente) e CT II ((f), (g) e (h), respectivamente).

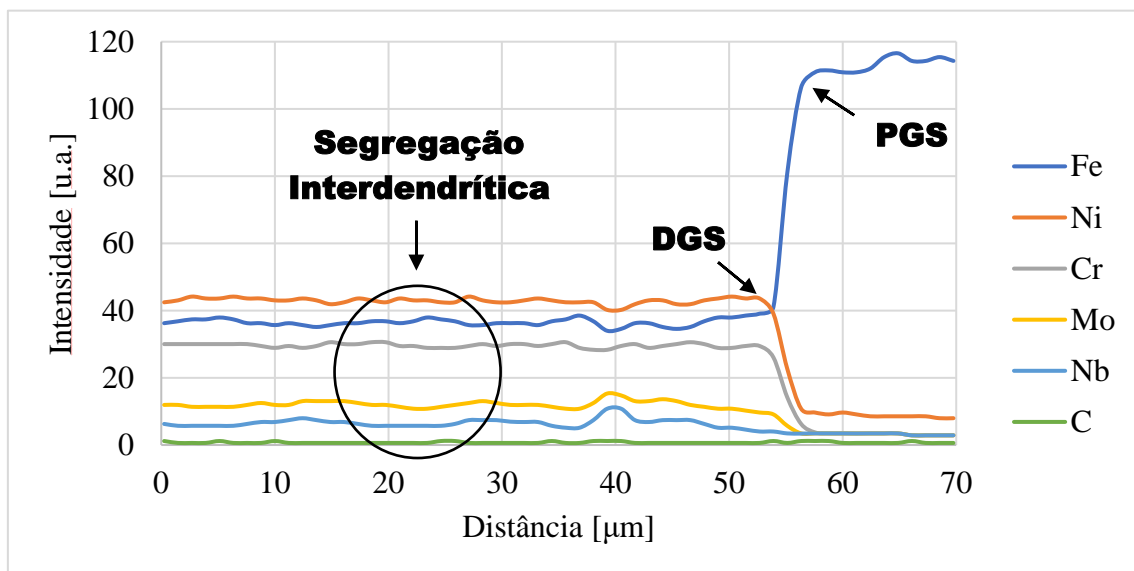
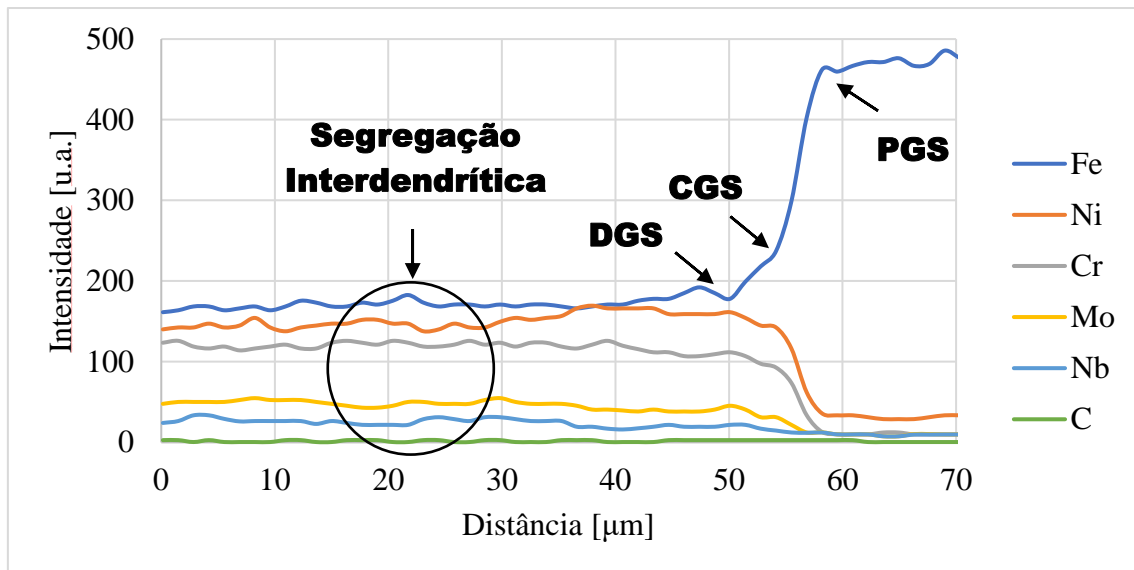


Figura 40: Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia de varredura de linha da zona de fusão revestimento/substrato (ZF-R/S) com grãos com contornos tipo I (superior) e II (inferior) – BT I e BT II – identificando os pontos de inflexão com as respectivas mudanças no modo de solidificação.

4.2 Relação Cristalográfica entre o Substrato e o Revestimento

Como visto na Figura 36, houve continuidade metalúrgica entre o substrato e o revestimento, bem como grãos com dois tipos de contornos na TZ-S/C: o tipo I e o tipo II. Foi realizado um mapeamento com EBSD nesta zona e suas adjacências para correlacionar cristalograficamente os grãos do substrato (ZTAGG) com os grãos do revestimento que apresentavam contornos tipo I e II. Neste mapeamento, todavia, não foi possível detectar austenita retida na ZTAGG, visto que ela era bem menor que o *step size* adotado [52], de modo que ela não foi correlacionada diretamente com os grãos do

revestimento. A microestrutura do substrato imediatamente adjacente ao revestimento é constituída de aproximadamente 100% de martensita com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC), indexada na EBSD com a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) devido à pequena diferença entre os parâmetros de rede destas duas estruturas cristalinas para aços com baixo carbono, como para o aço 9%Ni (0,067%C, conforme a Tabela 4).

As transformações bainíticas e martensíticas são displacivas, de modo que as relações cristalográficas entre fases mãe e filha são bem estabelecidas. Há, nestas transformações, deformação e plano de hábito associados, conforme estabelecido pela teoria fenomenológica da martensita. Além disso, elas são governadas pela energia associada à deformação, o que impede a variação de orientação cristalográfica independente entre fases mãe e filha [100,101]. Dentre as possíveis relações cristalográficas existentes entre martensita e austenita prévia, destacam-se a de Kurdjumov-Sachs (KS), $\{011\}_{CCC} // \{111\}_{CFC}$ e $\langle 100 \rangle_{CCC} // \langle 110 \rangle_{CFC}$, e a de Nishiyama-Wassermann (NW), $\{011\}_{CCC} // \{111\}_{CFC}$ e $\langle 111 \rangle_{CCC} // \langle 110 \rangle_{CFC}$. No caso do aço com 9%Ni, como indicado por KINNEY *et al.* [102], a relação KS é a que prevalece.

A parti do exposto acima, como as austenitas na ZTA de grãos grosseiros do substrato e da superliga de Ni 625 têm estrutura cristalina CFC, espera-se que o revestimento mantenha a mesma orientação cristalográfica do substrato no início da solidificação, o que caracterizaria sua nucleação por epitaxia, assim como ocorre na solidificação de poça de fusão de juntas soldadas similares e autógenas. Desta maneira, ao se correlacionar a orientação cristalográfica do revestimento com a de um conjunto de ripas de martensita na ZTA do substrato que pertenciam ao mesmo grão austenítico prévio, verifica-se a nucleação epitaxial. Com este objetivo, foram obtidas as figuras de polos (FP) nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ tanto do revestimento como da martensita do substrato (Figuras 41a e 41b). Como a região analisada não apresentou as 24 possíveis variantes da transformação martensítica [103], não houve encaixe perfeito entre as FPs. No entanto, foi possível constatar, com base na semelhança entre elas, que o revestimento a altas temperaturas (início da solidificação) usa o substrato como sítio de nucleação epitaxial, crescendo a partir deste com a mesma orientação cristalográfica, o que também foi constatado por MAS *et al.* [104] utilizando metodologia semelhante. Como já constatado, o revestimento também tem grãos que crescem paralelamente à TZ-S/C. A análise destes grãos com contorno tipo II com o procedimento descrito acima (Figura 43c)

mostrou que não há compatibilidade entre as FPs obtidas, diferentemente do que ocorre no caso dos grãos com contorno tipo I.

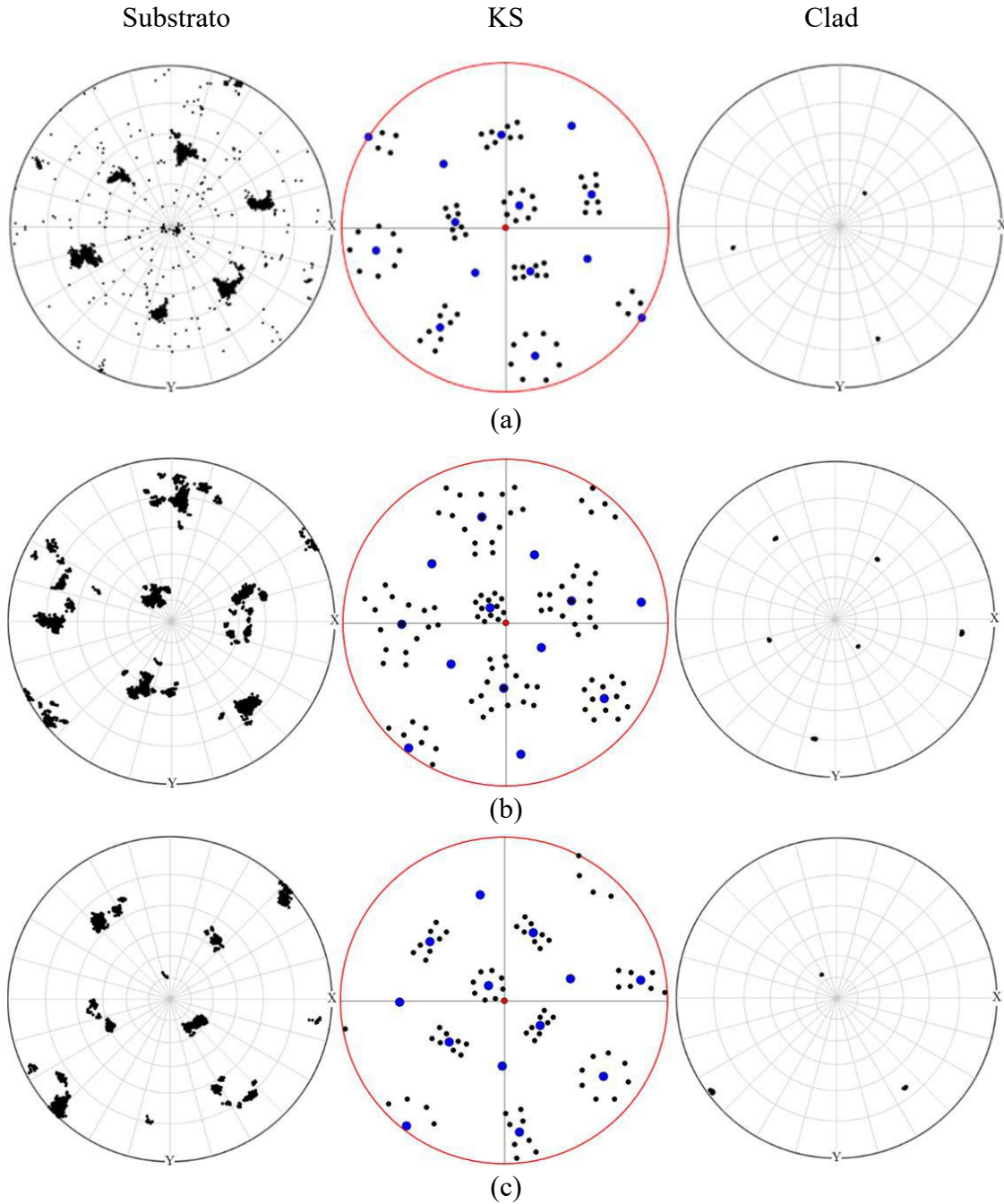


Figura 41: Figuras de polo (FPs) dos grãos próximos à linha de fusão da martensita (esquerda) e da matriz CFC do revestimento (direita), bem como os variantes da transformação martensítica rotacionados em relação à direção apresentada pelo revestimento; onde a) e b) são FPs de uma região contendo contorno de grão tipo I, e c) de uma região contorno de grão tipo II.

A austenita prévia na ZTA do substrato durante a soldagem de revestimento nas regiões com e sem correlação cristalográfica (contornos de grão dos tipos I e II, respectivamente) foi determinada por reversão da transformação martensítica empregando o algoritmo desenvolvido por NYSSÖNEN [95]. Os resultados obtidos (Figura 42) corroboram o exposto na Figura 41, isto é, que há continuidade cristalográfica dos grãos na TZ-S/C com contorno tipo I a partir daqueles do substrato (Figuras 42a e 42c); os grãos com contorno tipo II, não, pois cada um deles faz limite com mais de um grão de austenita prévia do substrato sem continuidade cristalográfica (Figuras 42b e 42d).

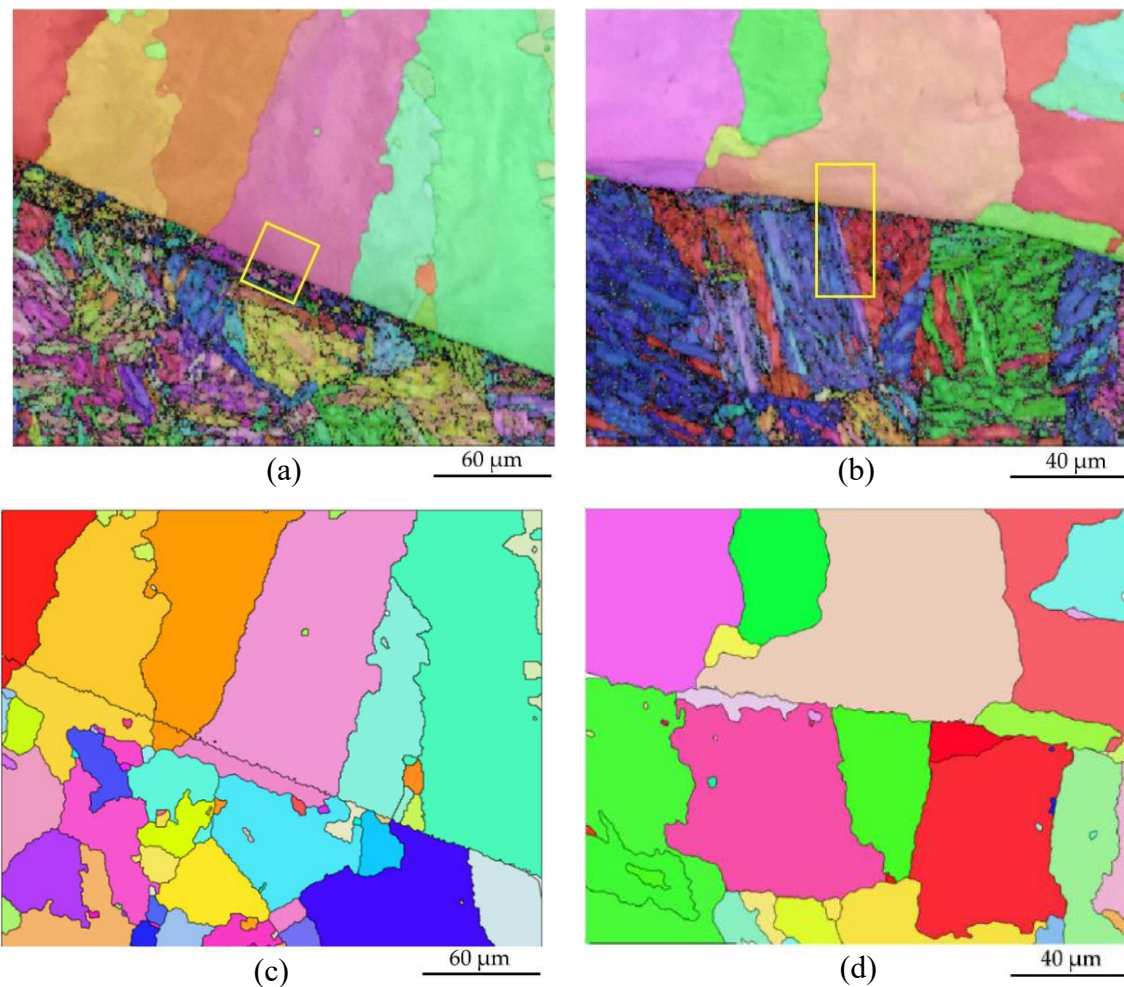
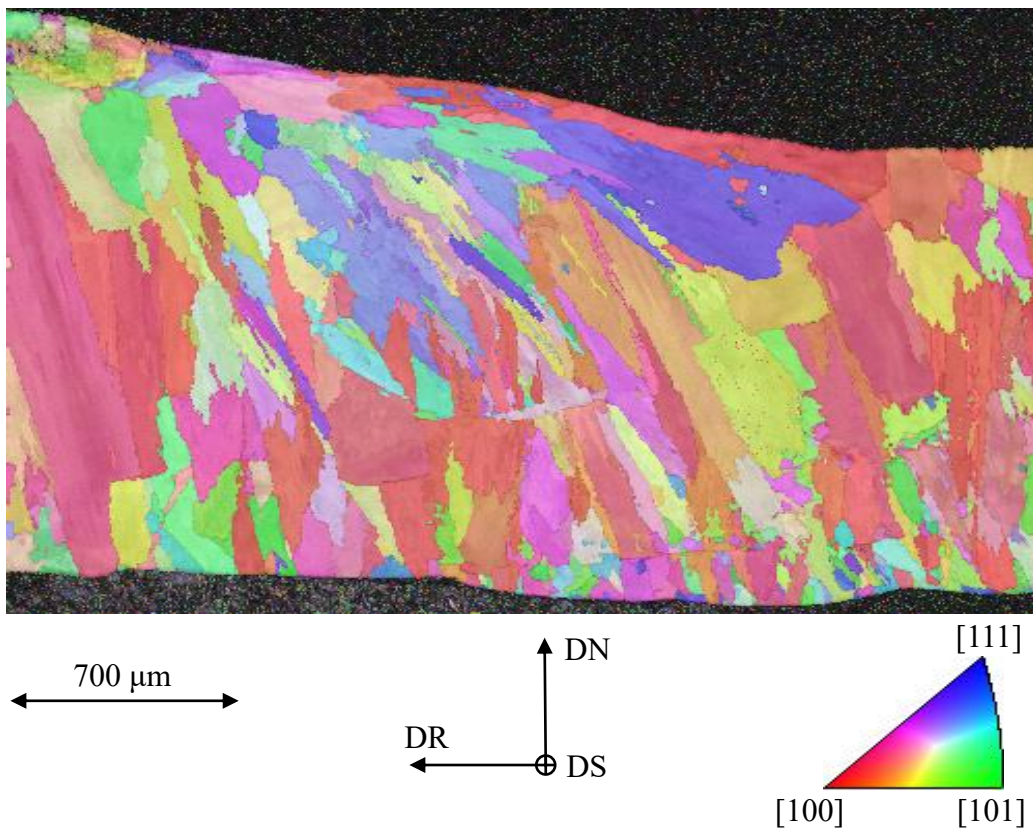


Figura 42: Mapas de difração de elétrons retroespalhados da zona de transição substrato/revestimento com contornos de grão tipo I (a) e tipo II (b). Reconstrução da austenita presente no momento da solidificação (austenita prévia) da zona termicamente afetada pelo calor de grãos grosseiros para as regiões com contornos de grão tipo I (c) e tipo II (d) pelo algoritmo desenvolvido por Nyysönen [96]. Magnificação: (a, c) 1000× e (b, d) 1500×. Work distance: (a) 17,7 mm e (b) 17,5 mm.

4.3 Textura Cristalográfica nos Revestimentos

A Figura 43 mostra que os grãos do revestimento são alongados e inclinados em relação à linha de fusão, seguindo a direção de movimento da poça de fusão (i. e., direção de soldagem), havendo intensa nucleação heterogênea de grãos a partir do substrato devido à elevada velocidade de resfriamento nesta região. Alguns grãos mudam suas direções de crescimento próximo à superfície (face) do revestimento por causa de outras fontes de extração de calor mais eficientes que o substrato aquecido, como ocorre nos últimos instantes da solidificação deles, conforme observado por KIM *et al.* [23].

As figuras de polo (FP, Figura 44) mostram a presença de textura cristalográfica, com grãos orientadas na direção $\langle 100 \rangle$, comumente encontrada em peças fundidas e juntas soldadas, tanto no clad I como nas duas camadas do clad II, que se relaciona com a direção de crescimento facilitado para metais com estrutura cristalina cúbica. O desvio da textura cristalográfica do revestimento em relação aos eixos x e y (perpendicular à direção de soldagem e radial do tubo, respectivamente) se deve ao posicionamento da amostra metalográfica no MEV, fato este também constatado por OCELÍK *et al.* [105].



(a)

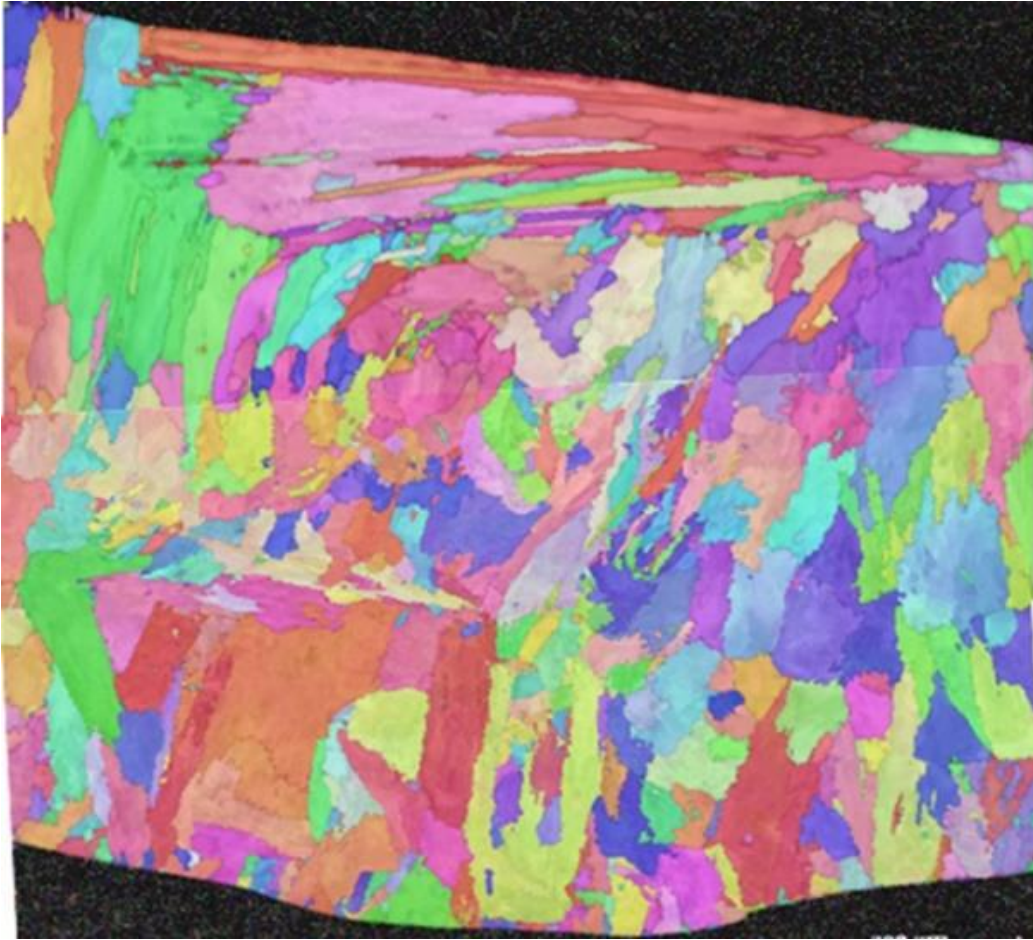
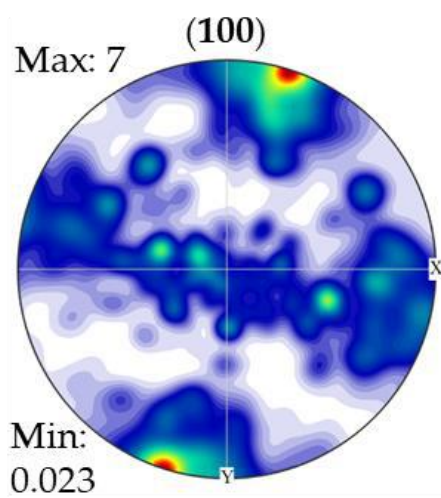
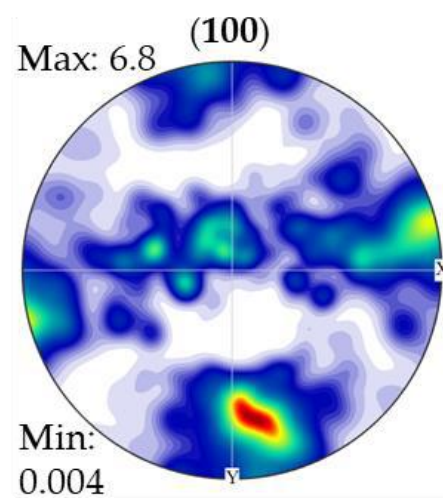


Figura 43: Figuras de polo inversa para os revestimentos com uma e duas camadas, (a) e (b), respectivamente. Onde DR, DN e DS representam as direções radial, normal e de soldagem, respectivamente.



(a)



(b)

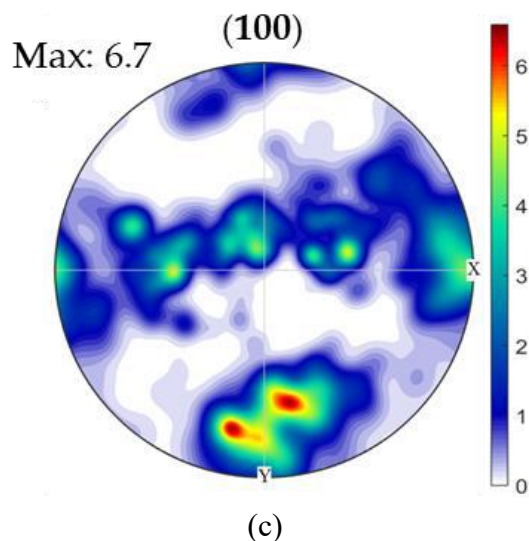


Figura 44: Figuras de polo (FP) para as camadas de revestimentos. a) uma camada, b) duas camadas região inferior e c) duas camadas região superior.

Ao se solidificar, a região do revestimento líquido que está em contato com o substrato apresenta uma intensa nucleação heterogênea, de modo que, à temperatura ambiente, o revestimento tem grãos menores nela que nas suas regiões mais afastadas. Na TZ-S/C, os grãos com menores ângulos entre a direção de crescimento facilitado ($\langle 100 \rangle$) e o máximo gradiente de temperatura na poça de fusão crescem mais rapidamente que aqueles com maiores ângulos, fenômeno denominado crescimento competitivo de grãos [38]. Em vista disso, os grãos do revestimento em contato com o substrato têm distribuição aleatória de orientação; os do revestimento mais afastado, desenvolvem textura cristalográfica acentuada. Todavia, alguns grãos do revestimento em contato com o substrato, por nuclearem com orientação cristalográfica de crescimento facilitado, crescem ininterruptamente da TZ-S/C à superfície do revestimento.

Com relação ao clad II, a segunda camada tem tamanho grão médio maior que a primeira (Figura 45). Enquanto esta nucleia em substrato (aço 9%Ni) com tamanho de grão médio de $7,8 \mu\text{m}$ e distribuição aleatória de orientação cristalográfica, aquela nucleia sobre a primeira camada, cujo tamanho de grão médio é $52,8 \mu\text{m}$ e cujos grãos são parcialmente orientados em relação ao máximo gradiente de temperatura. Assim, o número de grãos que crescem de forma facilitada na solidificação da segunda camada é maior que o da primeira, o que conduz a um tamanho de grão médio daquela seja maior que o desta. Além disso, a taxa de nucleação dos grãos e a velocidade de crescimento deles na segunda camada são, respectivamente, menor e maior que as da primeira, visto que ligas de níquel endurecidas por solução sólida (no caso, o revestimento em questão)

têm baixa condutividade térmica e, conseqüentemente, menor velocidade de resfriamento que o aço 9%Ni (substrato da primeira camada).

Os fatos supracitados indicam que o tamanho dos grãos do revestimento e a distribuição de orientação cristalográfica deles dependem fortemente do tamanho de grão, da orientação cristalográfica e das propriedades físicas do substrato [105], além dos parâmetros de soldagem. Vale ressaltar que a presença de textura cristalográfica confere propriedades anisotrópicas ao revestimento, e pode, dependendo da finalidade do componente revestido, comprometer seu desempenho, principalmente em situações que requerem resistência à fadiga [106], como em tubos revestidos localizados próximo ao leito do mar.

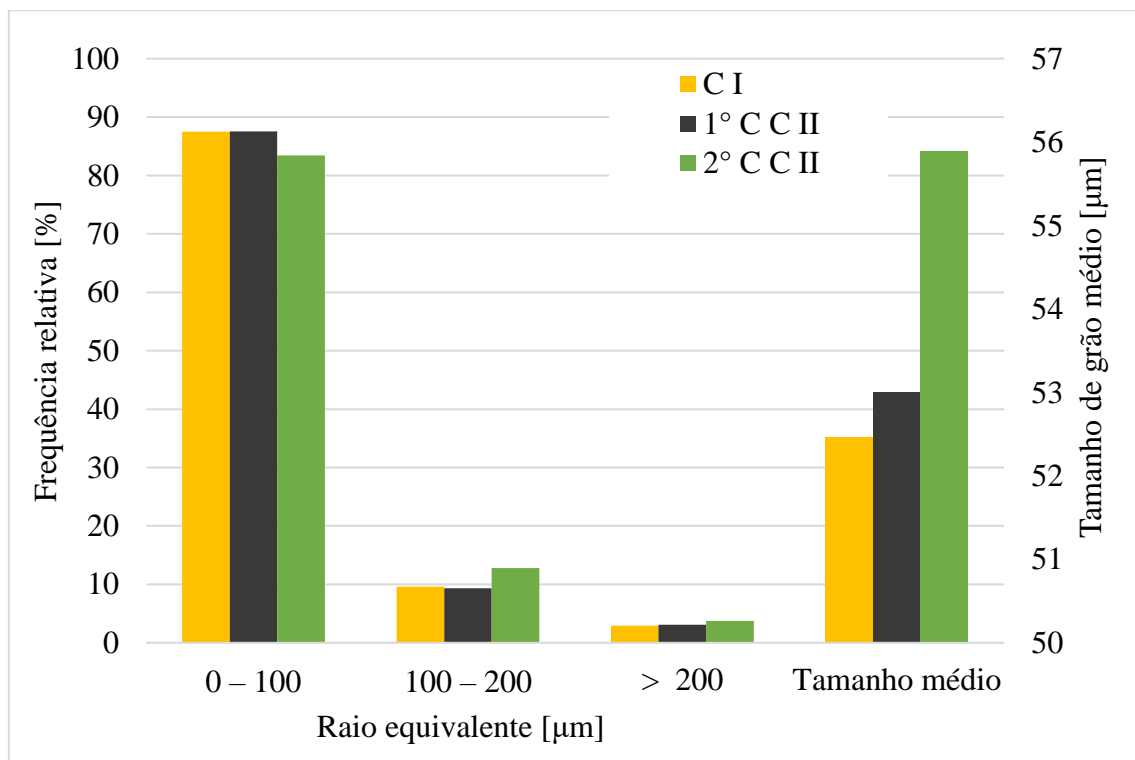


Figura 45: Distribuição do tamanho de grão dos revestimentos de uma e duas camadas pelo método do raio equivalente. C I – Cald I, 1° C C II – primeira camada do Clad II e 2° C C II – segunda camada do Clad II, respectivamente.

4.4 Contorno de Grão Tipo II em Soldagem Dissimilar

Como mencionado, o revestimento do aço 9%Ni com uma superliga de níquel 625 apresentou contorno de grão Tipo II. No entanto, segundo WU [42] e NELSON *et al.* [15], o BT II se forma ou quando a solidificação primária muda abruptamente, como, por exemplo, de δ para γ em certos aços inoxidáveis, ou quando no início da solidificação de um revestimento austenítico sobre um aço C-Mn ou baixa liga,

a ZTA do substrato é composta de ferrita δ ; com o resfriamento, ocorre a transformação $\delta \rightarrow \gamma$, gerando uma interface CFC/CFC, que pode se mover para o interior da região fundida, criando um contorno de grão de alto ângulo paralelo à linha de fusão (BT-II). Com base somente nestes dois casos apresentados por estes pesquisadores, é impossível explicar a formação de BT II na TZ-S/C de revestimento de superliga de níquel 625 soldado sobre aço 9%Ni, não só porque a superliga de níquel 625 se solidifica sempre como γ e não altera sua microestrutura durante o ciclo térmico de soldagem [91], como também porque o aço 9%Ni tem comportamento semelhante, não sofrendo transformação alotrópica $\delta \rightarrow \gamma$ (Figura 46a) e alteração no modo de solidificação para as diluições encontradas na TZ-S/C (Figura 47b).

O presente trabalho contesta o mecanismo de Wu [42] e expande o de NELSON *et al.* [15], indicando que a condição necessária para haver grão com contorno tipo II em soldagem dissimilar é a existência de interface móvel CFC/CFC, não sendo necessário ocorrer transformação $\delta \rightarrow \gamma$ ou alteração do modo de solidificação. Além disso, quando se tem BT II, a composição química varia abruptamente do substrato para o revestimento (Figura 39), podendo facilitar o movimento da interface CFC/CFC e, conseqüentemente, a formação de BT II, pois os diversos elementos químicos (Cr, Mo, Nb e Fe) em solução sólida no níquel distorcem muito a rede cristalina neste local [107], o que, junto com a alta densidade de discordâncias geradas pela deformação de soldagem e pela incoerência (*mismatch*) entre os parâmetros de rede das estruturas CFCs [9], dificultaria o movimento efetivo da interface CFC/CFC durante o rápido ciclo térmico de soldagem. Além disso, acredita-se que os precipitados (Figura 36c) presentes no momento de alteração do modo de solidificação de planar para celular-dendrítico bloqueiem (*Zenner pinning effect*) o movimento dessa interface móvel, impedido que o BT II avance para o interior da CMZ.

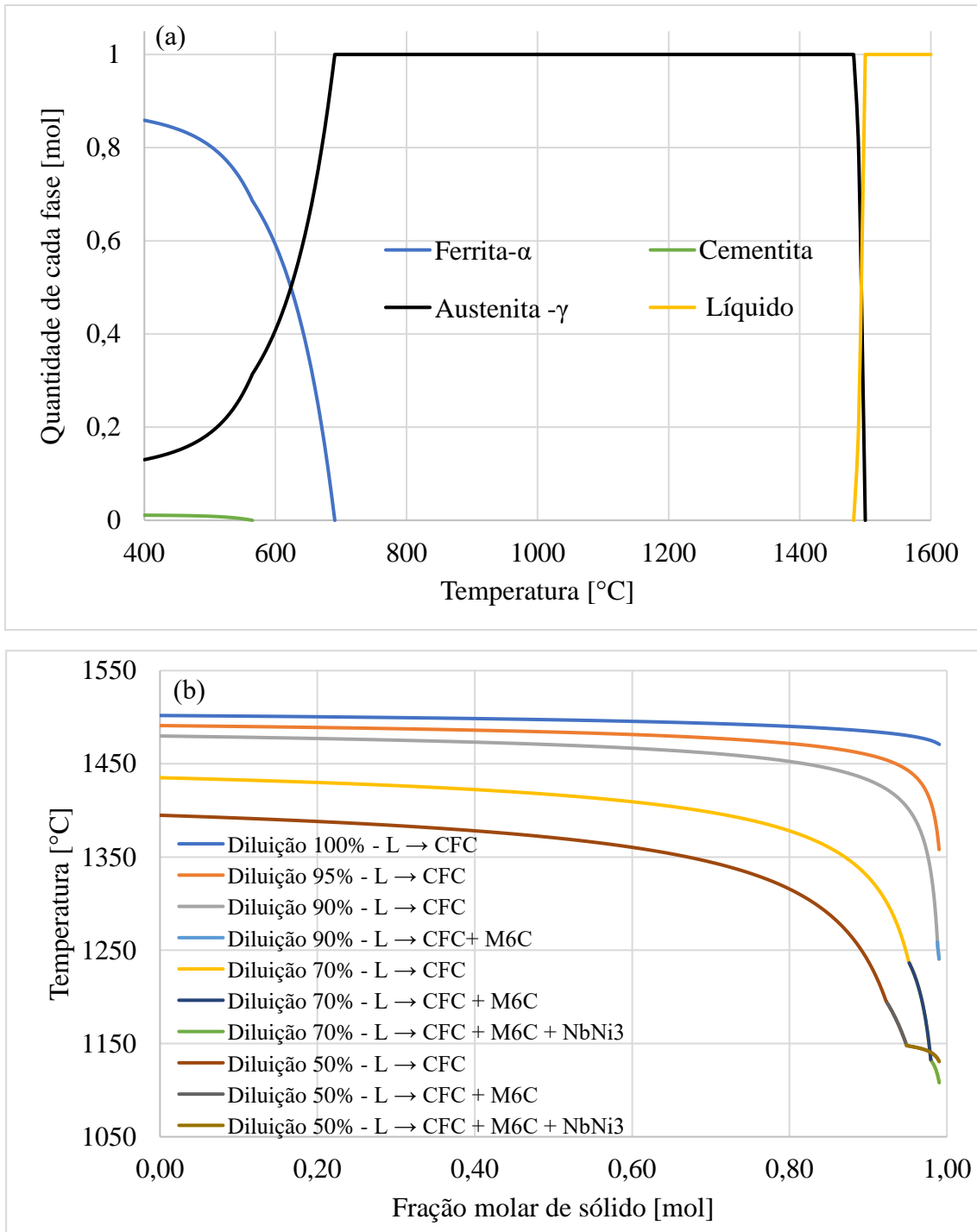


Figura 46: Simulação termodinâmica das fases presentes no aço 9%Ni em função da temperatura (a) e simulação termodinâmica da solidificação (modelo de Scheil-Gulliver com difusão rápida para o C) na zona de transição substrato/revestimento para os níveis de diluição encontrados nesta região (b), onde NbNi₃ representa a fase σ .

4.5 Kernel Average Neighbor Misorientation

A *kernel average neighbor misorientation* (KANM), indicada na Figura 47, mais frequente do substrato não afetado pelo calor de soldagem foi de aproximadamente 0.6° ; as das ZTAs nos substratos dos clads I e II, cerca de 0.8° e 0.9° , respectivamente (Figura 47). A KANM das ZTAs dos substratos, ou a quantidade de deformação local gerada, que é proporcional ao número de discordâncias geometricamente necessárias, se acumulam durante a soldagem, ou seja, aumenta com o número de camadas de revestimento, independente das mudanças microestruturais da ZTA durante os ciclos térmicos de soldagem (se austenitizando e transformando em martensita no resfriamento, durante a soldagem da primeira camada, e posteriormente em ferrita com carbeto dispersos e austenita retida, durante a soldagem da segunda camada). A deformação em soldagem de revestimento é atribuída à diferença de comportamento físico-mecânico dos materiais dissimilares (substrato e revestimento) e à rápida velocidade de resfriamento que ocorre durante o ciclo térmico de soldagem. EGHLIMI *et al.* [108], ao revestirem tubo API 5L X65M com aço inoxidável (AWS ER 2594), também observaram acúmulo de deformação durante a soldagem das camadas de revestimento com GTAW-CW (*gas tungsten arc welding with cold wire*). Mais ainda, SHAMANIAN *et al.* [109] constataram que a deformação residual diminui quando se amanteiga o substrato com aço inoxidável 309L, cujas propriedades físicas estão entre as dos aços API 5L X65 e inoxidável duplex (AWS ER 2594) estudados por EGHLIMI *et al.* [108]. Estes fatos juntos indicam que a quantidade de deformação residual é fortemente influenciada pelos materiais utilizados.

Assim como no substrato, a KANM do revestimento também se acumula com o número de ciclos térmicos de soldagem. A 2° C C II tem a menor KANM por ter experimentado só um ciclo térmico de soldagem. Além disso, as propriedades do seu substrato (1° C C II) são próximas às suas, visto que a 1° C C II e a 2° C C II têm composições químicas (Tabela 4) e microestruturas (Figura 36) semelhantes, acarretando baixos níveis de deformação e, conseqüentemente, KANMs com picos em baixos ângulos, como indicado anteriormente [108, 109]. O clad I, por ter como substrato o aço 9%Ni, mesmo tendo experimentado só um ciclo térmico de soldagem, tem KANM deslocada para maiores ângulos que o 2° C C II. O 1° C C II, por experimentar dois ciclos térmicos de soldagem e o mesmo substrato que o clad I, tem a maior deformação residual entre os revestimentos analisados. A KANM do substrato é sempre maior que as dos revestimentos, mesmo sendo submetidos aos mesmos ciclos térmicos de soldagem. Este

fato é atribuído às transformações alotrópicas do aço 9%Ni que mudam abruptamente seu volume e comportamento mecânico [11], fato este que não se observa em ligas à base de níquel.

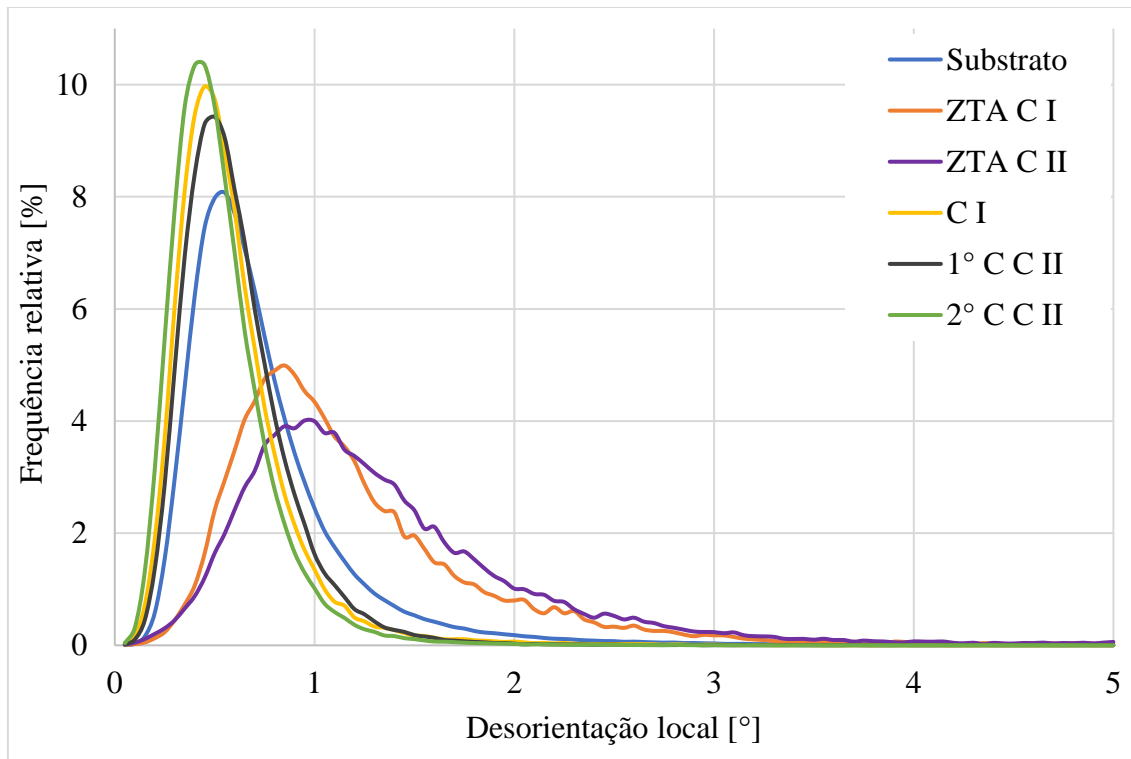
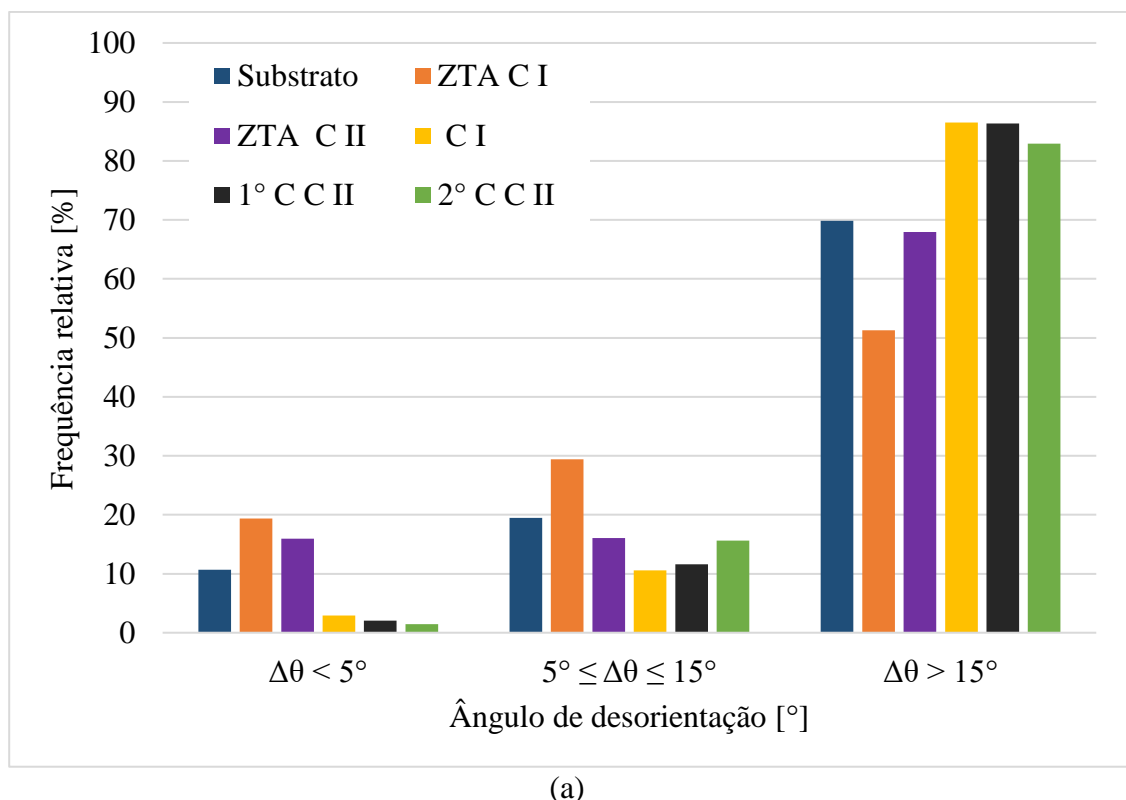


Figura 47: Kernel average neighbor misorientation (KANM) distribuição para o substrato, zona termicamente afetada para os clad I e II (ZTA C I e ZTA C II, respectivamente), clad I e para a primeira e a segunda camada do clad II (1°C C II e 2°C C II).

Por mais que o tubo de aço 9%Ni revestido com superliga de níquel 625 tenha deformação residual, suas KANMs têm ângulos de maior frequência pequenos, o que demonstra que a densidade de discordâncias geometricamente necessárias, a deformação local e as tensões residuais são baixas [108, 109]. Apesar disso, a ZTA do aço 9%Ni é mais propensa à *stress corrosion cracking* (SCC) e queda da tenacidade à fratura que o metal de base não afetado pelo calor, visto que seus maiores níveis de deformação residual e sua microestrutura susceptível favorecem a ocorrência deste tipo falha [110]. Isto não pode ser desconsiderado no projeto e uso de tubos de aço 9%Ni revestido com superliga de níquel 625 para a indústria de óleo e gás, visto que eles operam em ambiente com H₂S. Desta foram, qualquer tipo de falha no revestimento de origem operacional (desgaste) poderá expor diretamente a ZTA do substrato susceptível ao meio, catalisando a ação da SSC [6,73].

4.6 Distribuição Característica de Contornos de Grão (DCCG)

Neste trabalho, os contornos de grão foram divididos em função de suas desorientações ($\Delta\theta$): baixo ângulo (LAB), quando $\Delta\theta < 5^\circ$, médio ângulo (MAB), quando $5^\circ \leq \Delta\theta \leq 15^\circ$; alto ângulo (HAB), quando $\Delta\theta > 15^\circ$. Ao se comparar DCCG do aço 9%Ni com as das ZTAGG s dos clads I e II (Figura 48), percebe-se que o primeiro ciclo térmico de soldagem aumenta o número de LAB e MAB, e reduz o de HAB; o segundo, por outro lado, reduz o LAB e o MAB, mas aumenta a quantidade de HAB. Os maiores valores de LAB e MAB (ZTAGG clad I) se devem à formação de pares de variantes (V) específicos decorrentes da auto-acomodação das deformações oriundas da transformação martensítica, tais como o V_1 e V_4 , V_2 e V_5 e V_3 e V_6 , com $\Delta\theta$ de 10.5° , e aos pares de variantes equivalentes dentro do mesmo bloco com $\Delta\theta \approx 5^\circ$ [102,103]. O aumento de HAB (ZTAGG do clad II) foi atribuído à austenitização durante à soldagem da segunda camada, e posteriormente transformação do tipo reconstrutiva, originando uma microestrutura constituída de ferrita e carbeto dispersos com austenita retida (Figura 36.f), onde as relações entre os variantes da transformação martensítica (ZTAGG do clad I) são parcialmente perdidos, resultando em HAB próximo ao do substrato não afetado pelos ciclos térmicos.



As DCCGs dos clads I e II não variaram muito por não ocorrer transformação de fase neles após a solidificação. No entanto, o número de LAB na 1° C C II, que sofreu dois

ciclos térmicos de soldagem, diminuiu e o de MAB aumentou. Isto foi atribuído ao aumento da deformação residual (Figura 47) e rearranjo de discordâncias, uma vez que em metais de baixa energia de falha de empilhamento, como superligas de níquel, é difícil ocorrer recristalização dinâmica, e as discordâncias, que antes se agrupavam em arranjos de LAB, evoluem para MAB, fato também indicado por EGHLIMI *et al.* [108]. Além disso, a variação de HAB foi mínima entre 1° C C II e o clad I. A menor frequência de HAB na 2° C C II foi atribuída à nucleação por epitaxia dela, o que reduz a intensa nucleação de grãos aleatórios (com HAB) que ocorre na TZ-S/C. Mais ainda, o clad II, por ter a menor deformação, apresentou a menor frequência de LAB. Como não foi observada trinca a quente de liquefação na 1° C C II, acredita-se que isto esteja relacionado à presença de HAB próximo a TZ-S/C, o que contribui para a boa soldabilidade do revestimento, fato este já reportado por DONG *et al.* [44].

4.7 Propriedades Mecânicas

Os mapas de microdureza Vickers (HV0,01) da TZ-S/C e suas adjacências (ZTAGG e zona de mistura completa – CMZ) dos clads I e II mostram uma queda contínua desta propriedade do substrato em direção ao revestimento (Figura 49). As microdurezas médias nas três regiões do clad I são maiores que aquelas do clad II (Tabela 8). Além disso, não foram observados picos de microdureza na TZ-S/C, como ocorre nesta região para aço baixa liga revestido com aço inoxidável austenítico [8].

A variação de microdureza na CMZ dos clads pode ser atribuída à heterogeneidade decorrente da solidificação, como tipos (colunares e dendríticos) e tamanhos de grão, tipos e tamanhos de segundas fases (carbeto tipo MC e eutéticos tipo Laves/ γ) interdendríticas, e tensões e deformações residuais. ZHOU *et al.* [111] destacam que a microdureza na CMZ pode ser influenciada pela orientação cristalográfica de seus grãos; como há intensa nucleação de grãos com distintas orientações cristalinas próximo à TZ-S/C, cujas propriedades mecânicas dependem delas, uma indentação pode ocorrer em um grão e a seguinte em outro com orientação cristalográfica bem distinta, o que aumenta a dispersão de resultados na CMZ próxima à TZ-S/C. Além disso, a presença de múltiplas fases (γ , carbeto e Laves) com propriedades mecânicas distintas, pode contribuir para essa dispersão, visto que estas podem interferir no comportamento mecânico de sua vizinhança, restringindo (carbeto tipo MC e fase Laves) ou facilitando (γ) a deformação plástica [91, 112]. Mais ainda, como a carga do ensaio é muito pequena (0,01 kgf), a pirâmide de diamante pode cair em cima de um carbeto (de

elevada microdureza) e, na medida de microdureza subsequente, na matriz gama (que tem baixa microdureza). Essa dispersão da microdureza na CMZ também foi observada por WU *et al.* [51, 52], CHEN e LU [43] e SOLECKA *et al.* [91].

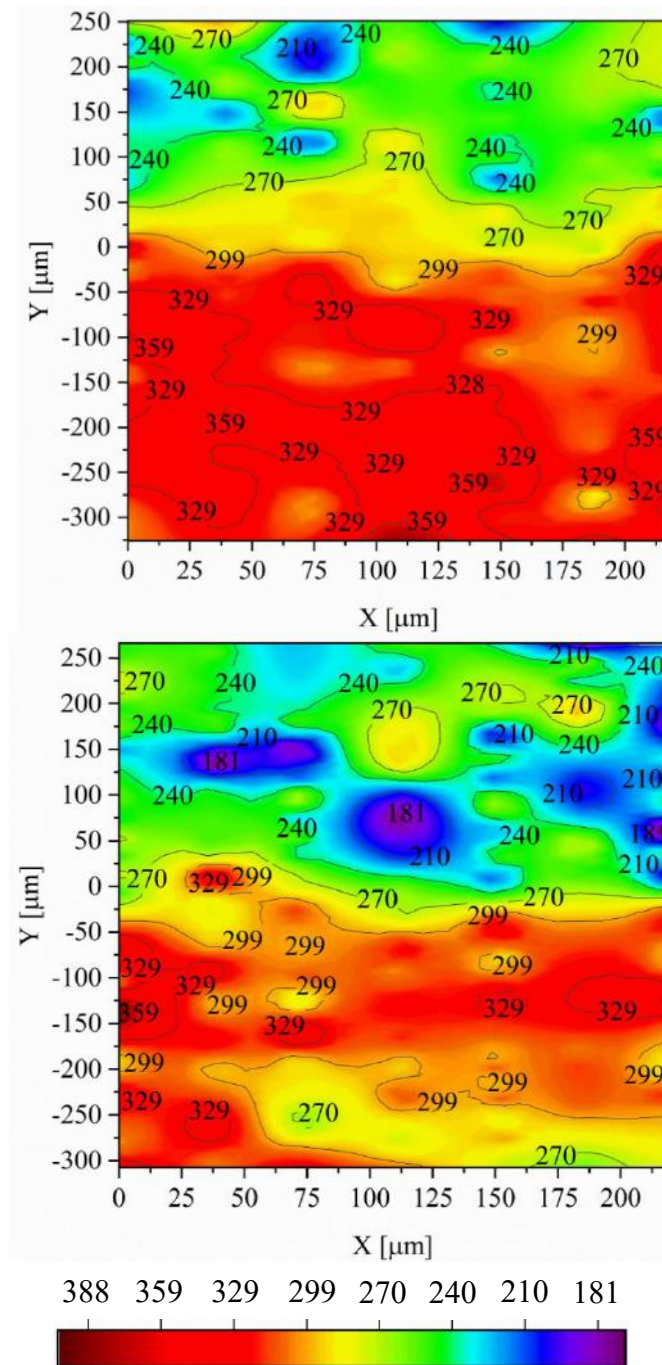


Figura 48: Mapas de dureza da região de transição dos clad I (superior) e II (inferior). O valor zero no eixo Y refere-se à linha de fusão.

Tabela 8: Microdureza Vickers média (HV0,01) da zona de mistura completa (ZMC) da zona de transição substrato/clad (TZ-S/C) e da região de grãos grosseiros da zona termicamente afetada pelo calor (ZTAGG), como também a resistência ao cisalhamento e o resultado do ensaio de dobramento lateral.

	Microdureza Vickers, [HV0,01]			Resistência ao Cisalhamento, τ [MPa]	Dobramento
	ZMC	TZ-S/C	ZTAGG		
Clad I	257 \pm 28	291 \pm 29	326 \pm 19	465	Aprovado
Clad II	237 \pm 38	247 \pm 14	307 \pm 25	485	Aprovado

A zona de crescimento planar, contrariamente à ZMC, não tem diferentes tipos de grãos e precipitados, de modo que a variação de microdureza nela não pode ser explicada com base nos mecanismos de dispersão de dureza da ZMC. WANG *et al.* [9], ao compararem o espaçamento interplanar basal (d_{hkl}) do aço inoxidável 316 com o da superliga de Ni 182, obtiveram um *mismatch* de 16%. Atrelado a isso, as deformações residuais que ocorreram na soldagem aumentaram o número de discordâncias na região de crescimento planar, conseqüentemente, sua dureza. A partir destas considerações, acredita-se que na região de crescimento planar do aço 9%Ni e da superliga de Ni 625 têm comportamento semelhante, pois além de deformação oriunda da soldagem, a diferença de d_{hkl} entre estes materiais é cerca de 21% [113]. Durante a soldagem da 2° C C II, a região de crescimento planar do clad II é reaquecida, o que poderia recuperá-la e, conseqüente, amolecê-la, como observado.

Como já citado, após a soldagem da 1° C C II, a ZTA de grãos grosseiros do aço 9%Ni é constituída quase que inteiramente de ripas de martensita não revenida [64]. NIPPES e BALAGUER [74], ao estudarem a soldagem de união deste aço com metal de adição de superliga de Ni 625, constataram a presença de pequena quantidade de austenita retida na ZTA. JANG *et al.* [75], também estudando este tipo de junta soldada, indicaram a possível formação de constituinte MA de elevada dureza neste mesmo local. No presente trabalho, a soldagem da segunda camada (2° C C II) refinou a ZTA de grãos grosseiros da primeira, e decompôs a martensita em ferrita e carbeto finamente dispersos, o que fez com que sua dureza diminuísse. Além disso, outro fator que pode ter contribuído para a queda da microdureza na ZTAGG do substrato próximo à TZ-S/C do clad II seria uma possível difusão de carbono dela para o revestimento, como relatado por ALEXANDROV *et al.* [55] e RAO *et al.* [8].

Segundo CAO *et al.* [114], a deformação de uma microestrutura influencia muito sua microdureza. Apesar de ter sido observada mais deformação local na ZTAGG do substrato do clad II que na do clad I (Figura 47), aquela é mais macia que esta, o que demonstra que o fator endurecedor preponderante na ZTAGG de um revestimento é sua microestrutura, e não o seu nível de deformação. Assim, a ZTAGG do substrato constituída de martensita não revenida (ZTAGG do clad I) é mais dura que a ferrita com carbeto dispersos e maior nível de deformação residual (ZTA de grãos grosseiros do clad II) [115]. Uma dendrita da CMZ da primeira camada do clad II amolece quando a segunda camada deste revestimento é soldada. Apesar do aumento da densidade de discordâncias, que contribui para o endurecimento, o amolecimento observado foi atribuído ao coalescimento dos precipitados (MC e Laves) interdendríticos (Figura 36f) às expensas dos elementos de liga que endureciam a matriz por solução sólida (principalmente Nb e Mo). Além de diminuir a dureza média desta região, o coalescimento destes precipitados contribui bastante para a dispersão da microdureza (Figura 49).

Os revestimentos foram aprovados pelos ensaios de dobramento lateral, realizados segundo o especificado no código ASME seção IX. Não foram encontradas, em inspeção realizada com lupa por inspetor qualificado, tanto nas superfícies externa (convexa), interna (côncava) e laterais, trincas superficiais, irregularidades superficiais, separação do revestimento ou qualquer outra forma de descontinuidade nos quatro CPs (Figura 50) ensaiados de cada um dos revestimentos (Tabela 8). NAMBU *et al.* [116] relataram que a resistência mecânica e a tenacidade da interface substrato/revestimento devem ser elevadas para inibir a separação deles durante conformação mecânica, como aquela que ocorre em ensaio de dobramento lateral. ARAÚJO *et al.* [54] quantificaram o *crack tip opening displacement* (CTOD) da TZ-S/C de revestimento de superliga de Ni 625 sobre tubo API 5L X52 indicando que à temperatura ambiente ela tem tenacidade à fratura maior que a ZTA de grãos grosseiros e a CMZ.

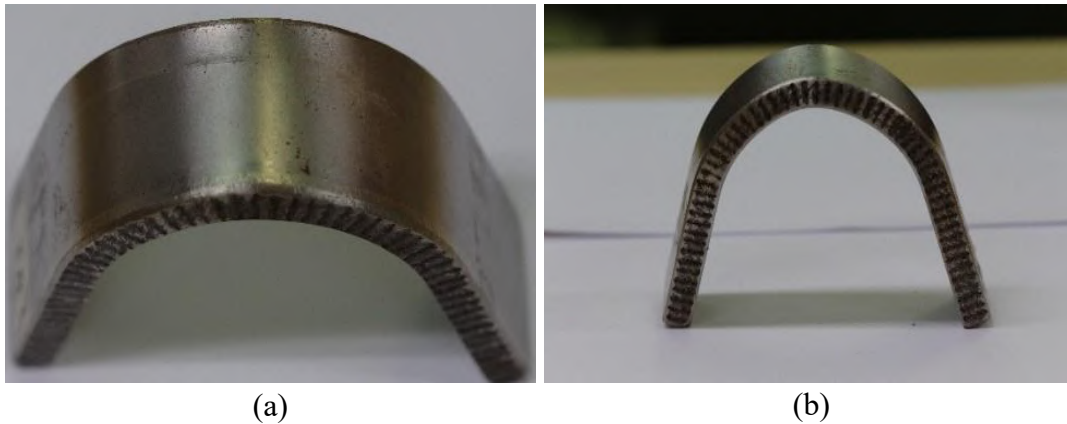


Figura 49: Macrografias de umas das amostras do ensaio de dobramento.

Os ensaios de cisalhamento (Tabela 8), realizados de acordo com o especificado na norma ASTM A265 – 12 nos dois revestimentos, corroboraram o resultado dos ensaios de dobramento lateral, visto que não houve nucleação e propagação de trinca na TZ-S/C. Os dois revestimentos foram aprovados, pois a tensão de cisalhamento mínima (τ) de 140 MPa especificada em norma foi atingida (465 MPa e 485 MPa para os clads I e II, respectivamente). Os τ obtidos são próximos daqueles observados por XIE *et al.* [117], 487 MPa, para revestimento de aço inoxidável 304 em substrato de aço a HSLA obtido por laminação em vácuo, assim como superiores aos encontrados por RAO *et al.* [8], 399 MPa, para revestimento de aço inoxidável 307 depositado com *shielded metal arc welding* sobre substrato de aço ARBL.

Apesar de o tubo de aço 9%Ni temperado e revenido e o revestimento de superliga de Ni 625 terem composições químicas, microestruturas e propriedades físico-mecânicas bem distintas, a união deles e as propriedades mecânicas da zona de transição revestimento/substrato puderam ser avaliadas de forma bastante satisfatória.

5 Conclusão

O estudo da zona de transição substrato/revestimento (TZ-S/C) de revestimento de superliga de níquel 625 sobre tubo sem costura de grande espessura de aço 9%Ni temperado e revenido depositado com *gas tungsten arc welding* arame quente (GTAW-HW), para ser empregado de modo inovador em sistema de injeção de CO₂ na indústria de óleo e gás no pré-sal brasileiro, permitiu chegar às seguintes conclusões:

- A zona de transição substrato/revestimento (TZ-S/C) apresentou contornos de grão tipo I e tipo II, que crescem perpendicular e paralelamente à interface, respectivamente, o que comprova, contrariamente ao que afirma a literatura científica consultada, que grão com contorno tipo II pode ocorrer em aço sem alteração do modo de solidificação ou que não tem transformação alotrópica durante o resfriamento, sendo necessário para a sua formação apenas haver interface móvel entre as partes soldadas.
- As propriedades mecânicas (microdureza Vickers, cisalhamento e dobramento) da zona de transição substrato/revestimento estão de acordo com as normas que regem uso de tubos revestidos no setor de óleo e gás.
- Não foi possível obter os níveis de diluição e as dimensões do revestimento requeridos pela norma Petrobras N-133 para revestimento com uma camada.
- O número de ciclos térmicos de soldagem influencia significativamente as características da zona termicamente afetada, onde a mesma muda de uma microestrutura martensítica (clad I) para composta por ferrita e carbeto dispersos com presença de austenita reversa.
- A TZ-S/C apresentou gradiente de composição química em função da localização na poça de fusão e do tipo de grão (tipo I ou II) presente, presença de macrosegregações tanto entre o metal de base e o revestimento quanto entre as camadas, regiões com martensita e austenita.
- O revestimento apresentou microestrutura parcialmente orientada próxima à direção de crescimento facilitado, com grãos grosseiros e precipitados interdendríticos (carbeto tipo MC e Laves).
- Não foram verificadas descontinuidades de origem metalúrgicas (trincas a quente e de liquação) e o de processo (falta de fusão, mordedura).
- Na TZ-S/C pode ocorrer dois tipos de nucleação de grãos, epitaxial e independente, mesmo ambos os metais possuindo estrutura cristalina FCC durante a solidificação.

- Apesar do reaquecimento e transformações de fase reconstitutivas que ocorrem na ZTA para a segunda camada, as tensões e deformações residuais oriundas da soldagem se acumulam, sendo seus maiores níveis na ZTA, devido a mudança de comportamento mecânico durante o ciclo térmico.

6 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Verificar a resistência à corrosão dos revestimentos com uma e duas camadas;
- Estudar a zona de transição por microscopia eletrônica de transmissão;
- Avaliar as demais propriedades mecânicas do revestimento, como a resistência à fadiga e ao desgaste;
- Avaliar a influência do aporte térmico e do tipo de processo de soldagem na extensão, morfologia e gradiente de composição químico na zona de transição;
- Buscar ampliar as teorias de surgimento do contorno de grão tipo II em juntas dissimilares;
- Analisar a influência da presença do contorno de grão tipo II na resistência à *sulfide stress cracking* e em outros meios operacionais;
- Simular as deformações e tensões residuais geradas na soldagem de revestimento de tubos de paredes espessas por elementos finitos;
- Avaliar a influência do número de ciclos térmicos na seleção de variantes de transformação que ocorrem na ZTA do aço 9%Ni;

Referências Bibliográficas

- [1] BELTRÃO, R. L. C., SOMBRA, C. L., LAGE, C. V. M., NETTO, J. R. F.; HENRIQUES, C. C. D., 2009, “Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil”. In: *Offshore Technology Conference*, pp. 1-11, Houston, Texas, USA, 4–7 May.
- [2] DING, M., YUAN, F., WANG, Y., XIA, X., CHEN, W., LIU, D., 2017, “Oil Recovery from a CO₂ Injection in Heterogeneous Reservoirs: The Influence of Permeability Heterogeneity, CO₂-Oil Miscibility and Injection Pattern”. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. v.44, pp.140–149.
- [3] BOWMAN, J., 1982, “The Greenhouse Effect”. *Land Use Policy*. v.16, pp.101– 108.
- [4] VOLLMER, L. W., 1952, “Hydrogen Sulphide corrosion Cracking of Steel”. *Corrosion*. v.8, pp.326–332.
- [5] ZHAO, X. Q., PAN, T., WANG, Q. F., SU, H., YANG, C. F., YANG, Q. X., 2011, “Effect of Tempering Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Steel Containing Ni of 9%”. *Journal of Iron and Steel Research International*. v.18, pp.47–51.
- [6] EMYGDIO, G. Z. P., ASSIS, K. S., ZEEMANN, N., MATTOS, O. R., 2016, “Behavior of 9Ni Steel in the Presence of Aqueous Solutions Containing CO₂ and H₂S”. *Corrosion*. v.73, pp.303–314.
- [7] GOOCH, T. G., 1996, “Effect of Iron Dilution on Corrosion Resistance of Ni-Cr-Mo Alloy Cladding”. *British Corrosion Journal*. v.31, pp.4–9.
- [8] RAO, N. V., REDDY, M. G., NAGARJUNA, S., 2011, “Weld Overlay Cladding of High Strength Low Alloy Steel with Austenitic Stainless Steel - Structure and Properties”. *Materials & Design*. v.32, pp.2496–2506.
- [9] WANG, W., LU, Y., DING, X., SHOJI, T., 2015, “Materials Characterization Microstructures and Microhardness at Fusion Boundary of 316 Stainless Steel/Inconel 182 Dissimilar Welding”. *Materials Characterization*. v. 107, pp.255–261.
- [10] SILVA, C. C., MIRANDA, H. C., FARIAS, J. P., DE ABREU, H. F. G., 2013, “Chemistry and Crystallographic Evaluation of Ni-based Alloy and Steel Dissimilar Interface”. In: *Trends in Welding Research: Proceedings of the 9Th International Conference*, pp.344–352, Chicago, Illinois, USA, June.

- [11] MIKAMI, Y., SOGABE, K., HASHIMOTO, T., NISHIKAWA, S., MOCHIZUKI, M., 2013, “Evaluation of Residual Stress Distribution in Ni Base Alloy Clad Welds by Numerical Simulation and X-Ray Stress Measurement”. *Science and Technology of Welding and Joining*. v.18, pp.114–120.
- [12] ROZMUS-GÓRNIKOWSKA, M., CIENIEK, L., BLICHARSKI, M., KUSIŃSKI, J., 2014, “TEM Microstructure and Chemical Composition of Transition Zone Between Steel Tube and an Inconel 625 Weld Overlay Coating Produced by CMT Method”. *Archives of Metallurgy and Materials*. v.62, pp. 787-793.
- [13] ALEXANDROV, B. T., LIPPOLD, J. C., SOWARDS, J. W., HOPE, A. T., SALTZMANN, D. R., 2013, “Fusion Boundary Microstructure Evolution Associated with Embrittlement of Ni-Base Alloy Overlays Applied to Carbon Steel”. *Welding in the World*. v.57, pp.39–53.
- [14] SOYSAL, T., KOU, S., TAT, D., PASANG, T., 2016, “Macrosegregation in Dissimilar-Metal Fusion Welding”. *Acta Materialia*. v.110, pp.149–160.
- [15] NELSON, B. Y. T. W., LIPPOLD, J. C., MILLS, M. J., 2000, “Nature and Evolution of the Fusion Boundary in Ferritic-Austenitic Dissimilar Metal Welds – Part 2: On-Cooling Trans”. *Welding Journal*. v.5, pp.267–277.
- [16] FENSKE, J. A., ROBERTSON, I. M., AYER, R., HUKLE, M., LILLIG, D. A. N., NEWBURY, B., 2012, “Microstructure and Hydrogen-Induced Failure Mechanisms in Fe and Ni Alloy Weldments”. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v.43, pp.3011–3022.
- [17] DAVIS, J.R., 1993, *Hardfacing, weld cladding, and dissimilar metal joining, in Welding, Brazing and Soldering*. 10 ed. Ohio, ASM International.
- [18] WANG, Q., J., CHUNG, Y-W., 2013, *Encyclopedia of Tribology*. 1 ed. New York. Springer.
- [19] DuPONT, J. N., & MARDER, A. R., 1996, “Dilution in Single Pass Arc Welds”. *Metallurgical and Materials Transactions B*. v.27, pp. 481-489.
- [20] ALEJANDRO, E., OLIVARES, G., MANUEL, V., DÍAZ, V., 2016, “Estudo do Processo TIG Arame quente com Material de Adição AISI-316L Analisando o Efeito do Sopro Magnético do Arco sobre a Diluição do Cordão de Solda”. *Soldagem & Inspeção*. v.21, pp.330–341.
- [21] CARVALHO, M.C., WANG, Y., SOUZA, J.A.S., BRAGA, E.M., LI, L., 2016, “Characterization of phases and defects in chromium carbide overlays deposited by SAW process”. *Engineering Failure Analysis*, v.60, pp.374-382.

- [22] PALANI, P.K., MURUGAN, N., 2007, “Optimization of weld bead geometry for stainless steel claddings deposited by FCAW”. *Journal of Materials Processing Technology*, v.190, pp.291-299.
- [23] KIM, J.-S., LEE, H-W., 2016, “Effect of Welding Heat Input on Microstructure and Texture of Inconel 625 Weld Overlay Studied Using the Electron Backscatter Diffraction Method”. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.47, pp.6109– 6120.
- [24] KERÄNEN, M., 2010, *Effect of Welding Parameters of Plasma Transferred Arc Welding Method on Abrasive Wear Resistance of 12v Tool*. Ph.D. Dissertation, Aalto University, School of Science and Technology. Espoo, Finlandia.
- [25] SMITH, B. L. 2012, *Engineering with CLAD STEEL.2 ed.* Toronto. Nickel Institute Technical Series.
- [26] AWS, 2004, *Welding Process – Part 1, vol. 2.* Miami. American Welding Society.
- [27] MARQUES, P. V., MODENESI, P. J., A. Q. BRACARENSE, 2014, *Soldagem – Fundamentos e Tecnologia.* 3 ed. Belo Horizonte. Editora UFMG.
- [28] CHEN, J. S., LU, Y., LI, X. R., ZHANG, Y. M., 2012, “Gas Tungsten Arc Welding Using an Arcing Wire”. *Welding Journal*. v.10, pp. 261-269.
- [29] PADMANABAN, A., NEELAKANDAN, B., KANDASAMY, D., 2017, “A Study on Process Characteristics and Performance of Hot Wire Gas Tungsten Arc Welding Process for High Temperature Materials”. *Materials Research*. v.20, pp.76-87.
- [30] HORI, K., WATANABE, H., MYOGA, T., KUSANO, K., 2004, “Development of hot wire TIG welding methods using pulsed current to heat filler wire – research on pulse heated hot wire TIG welding processes”. *Welding International*. v.18, pp.456–468.
- [31] MIDAWI, A. R. H., SANTOS, E. B. F., GERLICH, A. P., PISTOR, R., HAGSHENAS, M., 2014, “Comparison of Hardness and Microstructures Produced Using GMAW And Hot-Wire TIG Mechanized Welding of High Strength Steels”. In: *ASME International Mechanical Engineering Congress*, pp.1- 7, Montreal, Quebec, Canada, November.
- [32] ARUNKUMAR, S., RANGARAJAN, P., DEVAKUMARAN, K., SATHIYA P., 2015, “Comparative study on transverse shrinkage, mechanical and metallurgical properties of AA2219 aluminum weld joints prepared by gas tungsten arc and gas metal arc welding processes”. *Defence Technology*. v.11, pp.262-268.

- [33] BANOVIC, S. W., DUPONT, J. N., & MARDER, A. R., 2002, “Dilution and microsegregation in dissimilar metal welds between super austenitic stainless steel and nickel base alloys”. *Science and Technology of Welding and Joining*, v.7, n.6 (Dec), pp. 374–383.
- [34] MINÁ, É. M., CRUZ, Y., DILLE, J., & SILVA, C. C., 2016, “Efeito da Diluição Sobre a Microestrutura da Liga AWS ER NiCrMo-14 na Soldagem de Revestimentos pelo Processo TIG com Alimentação de Arame Frio”, *Soldagem & Inspeção*, v.21, n.3 (Ago), pp. 317–329.
- [35] KUMAR, V., LEE, C., VERHAEGHE, G., RAGHUNATHAN, S., 2010, “CRA Weld Overlay - Influence of Welding Process and Parameters on Dilution and Corrosion Resistance”. In: *Stainless Steel World America*. Houston, Texas, USA, pp.5- 7, October.
- [36] LIPPOLD, J. C., KISER S. D., DUPONT, J. N., 2009, *Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-Base Alloys*. 1 ed. New Jersey, John Wiley & Sons.
- [37] KOU, S., WANG, Y. H., 1986, “Weld Pool Convection and Its Effect”. *Welding Journal*. v.65, pp.63–70.
- [38] KOU, S., 2003, *Welding Metallurgy*. 2 ed. New York, John Wiley.
- [39] LACERDA, K. B., AMORIM, A. E. A., 2001, “Perfil de Velocidade para o Escoamento de Fluido em uma Placa Plana”. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. v.23, pp.196-199.
- [40] SAVAGE, W. F., NIPPES, E. F., SZEKERES, E. S., 1976, “A study of fusion boundary phenomena in a low alloy steel”. *Welding Journal*. v.55, pp.260- 268.
- [41] NELSON, T. W., LIPPOLD, J. C., & MILLS, M. J., 1999, “Nature and Evolution of the Fusion Boundary in Ferritic-Austenitic Dissimilar Weld Metals, Part 1 - Nucleation and Growth”. *Welding Journal*, v.99, pp.267–277.
- [42] WU, Y., 1994, *Hydrogen related disbonding of weld overlay of corrosion resistant alloys*. Ph. D Dissertation, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada.
- [43] CHEN, Z.R., LU, Y.H., 2015, “TEM Observation of Martensite Layer at the Weld Interface of an A508III to Inconel 82 Dissimilar Metal Weld Joint”. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 46, pp. 5494-5498.
- [44] DONG, L., PENG, Q., XUE, H., HAN, E-H., KE, W., WANG, L., 2018, “Correlation of microstructure and stress corrosion cracking initiation behavior of the fusion boundary region in a SA508 Cl. 3-Alloy 52M dissimilar weld joint in

- primary pressurized water reactor environment”. *Corrosion Science*, v.132, pp.9- 20.
- [45] YANG, Y. K., & KOU, S., 2008, “Macrosegregation in Cu–30Ni welds made with dissimilar filler metals”. *Science and Technology of Welding and Joining*, v.13, n.4, pp.318–326.
- [46] YANG, Y. K., KOU, S., 2010, “Macrosegregation in Al–Si welds made with dissimilar filler metals”. *Science and Technology of Welding and Joining*, v.15, n.1 (Dec), pp.1–14.
- [47] KOU, S., YANG, Y. K., 2007, “Fusion-Boundary Macrosegregation in Dissimilar-Filler Metal Al-Cu Welds”. *Welding Journal*, v.86, n.11 (Nov), pp.331–339.
- [48] YANG, Y. K., KOU, S., 2007, “Fusion-Boundary Macrosegregation in Dissimilar-Filler Metal Al-Cu Welds”. *Welding Journal*, v.86, n.11 (Dec), pp.379–387.
- [49] OLIVEIRA, W. E., 2014, *Estudo do Reparo do Revestimento de Inconel 625 Em Aços Baixa Liga Sem Tratamento Térmico Pós-Soldagem*. Tese de M. Sc, CEFET/RJ. Rio de Janeiro, Rj, Brasil.
- [50] BEAUGRAND, V. C. M., SMITH, L. S., GITTO, M. F., 2009, “Subsea dissimilar joints: failure mechanisms and opportunities for mitigation”. In: *Corrosion*, Atlanta, USA. NACE International.
- [51] WU, Y., CAI, Y., SUN, D., ZHU, J., WU, Y., 2015, “Microstructure and properties of high-power laser welding of SUS304 to SA553 for cryogenic applications”. *Journal of Materials Processing Technology*, v.225, n.1 (Nov), pp.56–66.
- [52] WU, Y., CAI, Y., WANG, H., SHI, S., HUA, X., WU, Y., 2015, “Investigation on microstructure and properties of dissimilar joint between SA553 and SUS304 made by laser welding with filler wire”. *Materials and Design*, v.87, n.1(Dec), pp.567–578.
- [53] GITTO, M. F., GOOCH, T. G., 1992, “The Interface below Stainless Steel and Nickel-Alloy Claddings”. *Welding Journal*, v.22, pp. 461-472.
- [54] ARAÚJO, A. A., BASTIAN, F. L., CASTRODEZA E. M., 2016, “CTOD-R curves of the metal-clad interface of API X52 pipes cladded with an Inconel 625 alloy by welding overlay”. *Fatigue Fracture Engineering Materials Structure*, v.39, pp.1477– 1487.
- [55] ALEXANDROV, B. T., LIPPOLD, J. C., SOWARDS, J. W., HOPE, A. T., SALTZMANN, D. R., 2013, “Fusion boundary microstructure evolution associated

- with embrittlement of Ni-base alloy overlays applied to carbon steel”. *Welding in the World*, v.57, pp.39–53.
- [56] FREI, J., ALEXANDROV, B. T., RETHMEIER, M., 2018, “Low Heat Input Gas Metal Arc Welding for Dissimilar Metal Weld Overlays Part II: The Transition Zone”. *Welding in the Word*. 2018, v.62, pp.317–324.
- [57] PORTER, D. A., EASTERLING, K. E., SHERIF, Y. M., 2009, *Phase Transformations in Metals and Alloys*. 3 ed. New York, CRC Press.
- [58] LIPPOLD, J. C., 2013, *Welding Metallurgy and Weldability*. 1 ed. New York, John Wiley.
- [59] SUWAS, S., RAY, R. K., 2014, *Crystallographic Texture of Materials*. 1 ed. London, Springer-Verlag.
- [60] AHSAN, Q., HASEEB, A. S. M. A., HUSSEIN, S. BINTI, N. I., CHANG, S. Y., 2014, “9% Nickel Steels and Their Welding Behavior”. *Comprehensive Materials Processing*. v.6, pp.135–149.
- [61] BROPHY G. R., MILLER A. J., 1948, “The metallography and heat treatment of 8 to 10% nickel steel”. In: *30th Annual Convention of the Society*, The International Nickel Co., Inc.
- [62] HULL, D., BACON, D. J., 2011, *Introduction to Dislocations*. 5 ed. Amsterdam. Butterworth-Heinemann – Elsevier.
- [63] XIE, Z., XIONG, L., HAN, G., WANG, X., SHANG, C., 2018, “Thermal Stability of Retained Austenite and Properties of a Multi-Phase Low Alloy Steel”. *Metals*. v.8, pp.807-818.
- [64] BARRICK, E. J.; JAIN, D.; DUPONT, J. N.; SEIDMAN, D. N., 2017, “Effects of Heating and Cooling Rates on Phase Transformations in 10 Wt Pct Ni Steel and Their Application to Gas Tungsten Arc Welding”. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v.48, pp.5890-5910.
- [65] RODRIGUES, C. R., 2016, *Avaliação das transformações de fase do aço com 9% de níquel e das zonas termicamente afetadas simuladas in situ com difração de raios-X síncrotron*. Tese de D.Sc., UFF, Niterói, RJ, Brasil.
- [66] ZHAO, X.Q., PANT, Q, WANG, Q.F., SU, H., YANG, C.F., YANG, Q. X., ZHANG, Y. Q., 2007, “Effect of Intercritical Quenching on Reversed Austenite Formation and Cryogenic Toughness in QLT-Processed 9%Ni Steel”. *Proceedings of Sino-Swedish Structural Materials Symposium*.v.14, p. 2–6.

- [67] ZHAO, X., PAN, T. WANG, Q., SU, H., YANG, C., YANG Q., 2011, “Effect of tempering temperature on microstructure and mechanical properties of steel containing Ni of 9%”. *Journal of Iron and Steel Research International*, v.18, pp.47–51.
- [68] WOJCIESZYNSKI A.L., GARRISON W.M., THOMPSON Jr., A.W., 1992, “The influence of grain size on the upper shelf impact energy of a 9Ni steel”. *Scripta Metallurgica et Materialia A*. v.27, pp.851-854.
- [69] STRIFE J. R., PASSOJA D. E., 1980, “The effect of heat treatment on microstructure and cryogenic fracture properties in 5Ni and 9Ni steel”. *Metallurgical Transactions A*. v.11, pp.1341-1350.
- [70] ZHANG, K., TANG, D., WU, H-B., 2012, “Effect of Heating Rate Before Tempering on Reversed Austenite in Fe-9Ni-C Alloy”. *Journal of Iron and Steel Research, International*. v.19, pp.73-78.
- [71] JÄGLE, E. A., 2007, *Modelling of Microstructural Banding during Transformations in Steel*. Dissertação de Mestrado, University of Cambridge, London, England.
- [72] GRANGE, R. A., 1971, “Effect of microstructural banding in steel”. *Metallurgical and Materials Transactions B*. v.2, pp. 417–426.
- [73] ZEEMANN, A.; EMYGDIO, G., 2014, “9%Ni Steel Alloy for H₂S Service”. In: *NACE International Corrosion*, Santo Antonio, Texas, USA, Mach.
- [74] NIPPES, E.; BALAGUER, J., 1986, “A Study of the Weld Heat-Affected Zone Toughness of 9% Nickel Steel”. *Welding Journal*. v.57, pp.237–243.
- [75] JANG, J-I.; JU, J-B.; LEE, B-W.; KWON D.; KIM W-S., 2001, “Micromechanism of local brittle zone phenomenon in weld heat-affected zones of advanced 9% Ni steel”. *Journal of Materials Science Letters*. v.20, pp.2149-2152.
- [76] YOON, B. H., AHN, Y. S., LEE, C. H., 2002, “The Effect of Dilution on HAZ Liquation Cracking in PTAW Ni-base Superalloys Overlay Deposit”. *ISIJ International*, v. 42, n. 2, p. 178–183.
- [77] KIM J. H., YOON Y. K., SHIM K. T., KIM Y. K., 2011, “Mechanical characteristics of 9% Ni steel welded joint for LNG storage tank at cryogenic”. *Advanced Materials Development and Performance*. v.6, pp. 355-360.
- [78] FARINA, A. B., 2014, *Efeito do teor de ferro e do tratamento térmico na microestrutura e propriedades da liga UNS N06625*. Tese de D.Sc., USP, São Paulo, SP, Brasil.

- [79] SHANKAR, V., RAO, K. B. S., MANNAN, S.L., 2001, “Microestrutura and Mechanical Properties of Inconel 625 Superalloy”. *Journal of Nuclear Materials*. v.288, pp.222-232.
- [80] MAY, I. L., Principles of Mechanical Metallurgy. Edward Arnold, 1983.
- [81] ARAUJO, L.S., 2012, *Processamento e caracterização de superliga de níquel 718 para aplicações nucleares*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [82] AGUIAR, W. M., 2010, *Revestimento por soldagem Mig/Mag empregando gigas de níquel para aplicações em componentes do setor de petróleo e gás natural*. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil.
- [83] SABOL, G. P, STICKLER, R., 1969, “Microstructure of Nickel-Based Superalloys”. *Physic Status Solid*, v.36, n.11, pp. 11–52.
- [84] SILVA, C. C., ALBUQUERQUE, V. H. C., MINÁ, E. M., MOURA, E. P., TAVARES, J. M. R.S., 2018, “Mechanical Properties and Microstructural Characterization of Aged Nickel-based Alloy 625 Weld Metal”. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v.49, pp 1653–1673.
- [85] CIESLAK, M.J., HEADLEY, T.J., KOLLIE, T., ROMIG, A. D., 1988, “A Melting and Solidification Study of Alloy 625”. *Metallurgical Transactions A*, v.18, pp.2319-2331.
- [86] CIESLAK, M.J., 1991, “The Welding and Solidification Metallurgy of Alloy 625”. *Welding Journal*, v.70, pp.49-56.
- [87] DuPONT, J.N., ROBINO, C.V., MICHAEL, J.R., NOTIS, M.R., MARDER, A.R., 1998, “Solidification of Nb-Bearing Superalloys: Part I. Reaction Sequences”. *Metallurgical Transactions A*, v.29, pp. 2785–2796.
- [88] DuPONT, J. N., 1996, “Solidification of an alloy 625 weld overlay”. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.27, n.11, pp. 3612–3620.
- [89] SILVA, C. C., MIRANDA, H. C., MOTTA, M. F., FARIAS, J. P., AFONSO, C. R. M., RAMIREZ, A. J., 2013, “New insight on the solidification path of an alloy 625 weld overlay”. *Journal of Materials Research and Technology*, v.2, pp.228– 237.
- [90] SANDES, S. S., ALVARÃES, C. P., MENDES, M. C., ARAÚJO, L. S., SOUZA, L. F. G., JORGE, J. C. F., 2016, “Avaliação de Revestimentos de Liga de Níquel 625 Depositados pelo Processo Eletroescória”. *Soldagem & Inspeção*, v. 21, pp.417-427.

- [91] SOLECKA, M., KOPIA, A., RADZISZEWSKA, A., RUTKOWSKI, B., 2018, “Microstructure, Microsegregation and Nanohardness of CMT Clad Layers of Ni-Base Alloy on 16Mo3 Steel”. *Journal of Alloys and Compounds*. v.751, pp.86-95.
- [92] GUO, S. Q., LI, X. H., 2011, “Numerical simulation of solidification and liquation behavior during welding of low-expansion superalloys”. *Frontiers of Materials Science*, v.5, p.146-159.
- [93] CHEN, Y., LU, F., ZHANG, K. NIE, P., REZA, S., HOSSEINI, E., FENG, K., LI, Z., 2016, “Dendritic microstructure and hot cracking of laser additive manufactured Inconel 718 under improved base cooling”. *Journal of Alloys and Compounds*. v.670, pp.312-321.
- [94] HIELSCHER, R.; SCHAEBEN, H., 2008, “A novel pole figure inversion method: specification of the MTEX algorithm”. *Journal of Applied Crystallography*. v.41, pp.1024-1037.
- [95] NYSSÖNEN T., 2017, *Quenching and Partitioning of High-Aluminum Steels*. Ph.D. thesis, Tampere University of Technology, Tampere, Finland.
- [96] GU, X. F.; FURUHARA, T.; ZHANG, W. Z., 2016, “PTCLab: Free and Open-Source Software for Calculating Phase Transformation Crystallography”. *Journal of Applied Crystallography*. v.9, pp.1099–1106.
- [97] SCHAFFNIT, P., STALLYBRASS, C., KONRAD, J., STEIN, F., WEINBERG, M., 2015, “A Scheil–Gulliver model dedicated to the solidification of steel”. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. v.48, pp.184–188.
- [98] PERRICONE, M. J., DUPONT, J. N., 2006, “Effect of Composition on the Solidification Behavior of Several Ni-Cr-Mo and Fe-Ni-Cr-Mo Alloys”. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v.37, pp.1267–1280.
- [99] BÖLLINGHAUS, T.; HEROLD, H., 2004, *Hot Cracking Phenomena in Welds*, 1st ed. Berlin, Heidelberg, Germany, Springer.
- [100] CROCKER, A. G., 1982, “The Phenomenological Theories of Martensite Crystallography”. *Journal de Physique*. v.43, pp.209-214.
- [101] WAYMAN, C. M. “The Phenomenological Theory of Martensite Crystallography: Interrelationships”. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v.25, pp.1787– 1795.

- [102] KINNEY, C.C., PYTLEWSKI, K.R., KHACHATURYAN, A.G., MORRIS Jr. J.W., 2014, “Microstructure of Lath Martensite in Quenched 9Ni Steel”. *Acta Materialia*. v.69, pp.372–385.
- [103] KITAHARA, H., UEJI, R., TSUJI, N., MINAMINO, Y., 2006, “Crystallographic Features of Lath Martensite in Low-Carbon Steel”. *Acta Materialia*. v.54, pp.1279–1288.
- [104] MAS, F., TASSIN, C., ROCH, F., YESCAS, M., TODESCHINI, P., BRÉCHET, Y., 2018, “Growth Morphologies and Primary Solidification Modes in a Dissimilar Weld between a Low-Alloy”. *Metals*. v.8, pp.284-304.
- [105] OCELÍK, V., FURÁR, I., DE HOSSON, J. T. M., 2010, “Microstructure and Properties of Laser Clad Coatings Studied by Orientation Imaging Microscopy”. *Acta Materialia*. v.58, pp.6763–6772.
- [106] MOAT, R. J., PINKERTON, A. J., LI, L., WITHERS, P. J., PREUSS, M., 2009, “Crystallographic Texture and Microstructure of Pulsed Diode Laser-Deposited Waspaloy”. *Acta Materialia*. v.57, pp.1220–1229.
- [107] HE, Q., YANG Y., 2018, “On Lattice Distortion in High Entropy Alloys”. *Frontiers in Materials*. v.5, pp.1-8.
- [108] EGHLIMI, A., SHAMANIAN, M., ESKANDARIAN, M., ZABOLIAN, A., NEZAKAT, M., SZPUNAR, J. A., 2015, “Evaluation of Microstructure and Texture across the Welded Interface of Super Duplex Stainless Steel and High Strength Low Alloy Steel”. *Surface and Coatings Technology*. v.264, pp.150–162.
- [109] SHAMANIAN, M., EGHLIMI, A., ESKANDARIAN, M., SZPUNAR, J. A., 2014, “Interface Microstructure across Cladding of Super Duplex Stainless Steel with Austenitic Stainless Steel Buffer Layer”. *Surface and Coatings Technology*. v.259, pp.532–542.
- [110] ÖRNEK, C., ENGELBERG, D. L., 2016, “Towards understanding the effect of deformation mode on stress corrosion cracking susceptibility of grade 2205 duplex stainless steel”. *Materials Science and Engineering: A*. v.666, pp.269–279.
- [111] ZHOU, S., MA, G., WU, D., CHAI, D., LEI, M., 2018, “Ultrasonic Vibration Assisted Laser Welding of Nickel-Based Alloy and Austenite Stainless Steel”. *Journal of Manufacturing Processes*. v.31, pp.759–767.
- [112] DURST, K., GO, M., 2004, “Finite Element Study for Nanoindentation Measurements on Two-Phase Materials”. *Journal of Materials Research*. v.19, pp.85–93.

- [113] MUKHERJEE, P., SARKAR, A., BARAT, P., JAYAKUMAR, T., MAHADEVAN, S., RAI, S. K., 2008, “Lattice Misfit Measurement in Inconel 625 by X-Ray Diffraction Technique Int”. *International Journal of Modern Physics B*. v.22, pp.3977-3985.
- [114] CAO, Y., DI, H., ZHANG, J., ZHANG, J., MA, T., MISRA, R. D. K., 2013, “An Electron Backscattered Diffraction Study on the Dynamic Recrystallization Behavior of a Nickel – Chromium Alloy (800H) during Hot Deformation”. *Materials Science and Engineering: A*. v.585, pp.71–85.
- [115] KIANEZHAD, M., SAJJADI, S. A., VAFAEENEZHAD, H. A., 2015, “Numerical Approach to the Prediction of Hardness at Different Points of a Heat-Treated Steel”. *Journal of Materials Engineering and Performance*. v.24, pp.1516–1521.
- [116] NAMBU, S., MICHIUCHI, M., INOUE, J., KOSEKI, T., 2009, “Effect of Interfacial Bonding Strength on Tensile Ductility of Multilayered Steel Composites”. *Composites Science and Technology*. v.69, pp.1936–1941.
- [117] XIE, G., LUO, Z., WANG, G., LI, L., WANG, G., 2011, “Interface Characteristic and Properties of Stainless Steel/HSLA Steel Clad Plate by Vacuum Rolling Cladding”. *Materials Transactions*. v.52, pp.1709 -1712.