



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

# AVALIAÇÃO DA SOLDAGEM COM LASER EMPREGANDO PÓ NO REVESTIMENTO DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX COM LIGA DE COBALTO STELLITE 6

Gabriel Yudy Matsunaga dos Santos

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Prof. João da Cruz Payão Filho

Rio de Janeiro

Março de 2015

AVALIAÇÃO DA SOLDAGEM COM LASER EMPREGANDO PÓ NO  
REVESTIMENTO DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX COM LIGA DE  
COBALTO STELLITE 6

Gabriel Yudy Matsunaga dos Santos

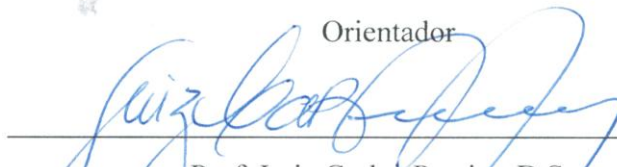
PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO  
DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinado por:

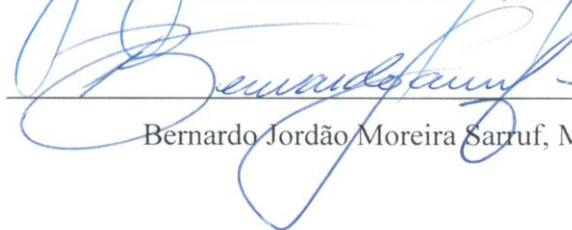


Prof. João da Cruz Payão Filho, Dr.-Ing.

Orientador



Prof. Luiz Carlos Pereira, D.Sc.



Bernardo Jordão Moreira Sarruf, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

Março de 2015

Santos, Gabriel Yudy Matsunaga dos

Avaliação da Soldagem com Laser Empregando Pó no Revestimento de Aço Inoxidável Superduplex com Liga de Cobalto Stellite 6/ Gabriel Yudy Matsunaga dos Santos. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2015.

IX, 81, p.: il. ; 29,7 cm.

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2015.

Referências Bibliográficas: p 77 - 81.

1. Revestimento a laser. 2. Aço inoxidável duplex. 3. Liga de cobalto. I. Filho, João da Cruz Payão. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Avaliação da Soldagem com Laser Empregando Pó no Revestimento de Aço Inoxidável Superduplex com Liga de Cobalto Stellite 6

Aos meus pais, familiares e amigos.

## Agradecimentos

Agradeço a minha mãe, sempre tão cuidadosa e carinhosa, que me serviu de exemplo de caráter e de ser humano e me apoiou em todos os momentos e decisões da minha vida. Graças a ela, por estar me incentivando sempre, estou concluindo este curso em uma faculdade renomada.

À minha namorada, Isabela Viol, por estar ao meu lado desde a época do vestibular me incentivando e me apoiando nos momentos de tristeza e alegria, tornando este trabalhoso caminho mais fácil.

À Cascadura Industrial e toda a sua equipe, pelo apoio e compreensão pelos momentos de ausência.

Ao Laboratório de Hidrogênio, principalmente, ao Bernardo Sarruf, Selma Aparecida Venâncio e George Gomes por sempre estarem dispostos a ajudar no desenvolvimento deste trabalho, aconselhando nas decisões e incentivando.

Ao professor João da Cruz Payão Filho pelo conhecimento transmitido, pela boa vontade em ensinar e por ter confiado a mim a execução deste trabalho.

Ao professor Luiz Carlos Pereira, bem como a todos os professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pela paciência e ensinamentos transmitidos ao longo da faculdade.

Aos amigos e familiares, que direta e indiretamente contribuíram para a conclusão deste curso.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

AVALIAÇÃO DA SOLDAGEM COM LASER EMPREGANDO PÓ NO  
REVESTIMENTO DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX COM LIGA DE  
COBALTO STELLITE 6

Gabriel Yudy Matsunaga dos Santos

Março/2015

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Curso: Engenharia Metalúrgica

Em novos cenários e desafios que surgem a cada dia na aplicação de peças e componentes de equipamentos para os diversos setores da indústria, a demanda de desenvolvimento de novos meios para o aumento da vida útil desses vem crescendo. Dentre estes, pode-se citar o processo de revestimento, que de uma forma simplista é caracterizado como a aplicação de um material sobre uma superfície com determinada propriedade superior ao substrato. Os métodos de aplicação de revestimento são por aspersão térmica, por soldagem e, no caso deste trabalho, por laser. O revestimento por laser apresenta vantagens sobre os outros métodos de aplicação. Neste caso, será estudado na aplicação de um revestimento com uma liga de cobalto, comercialmente conhecida como Stellite 6, sobre um substrato de aço inoxidável superduplex, comercialmente conhecido como Zeron 100. As propriedades do revestimento serão avaliadas através da análise microestrutural e perfil de microdureza; já as alterações causadas no substrato causado pelo ciclo térmico sofrido pelo aporte térmico da aplicação do revestimento por laser serão analisadas por análise microestrutural, contagens de fases e verificação dos precipitados intermetálicos. Os aspectos de aplicação do processo também serão analisados através da sua eficiência, diluição e taxa de deposição.

*Palavras-chave:* Revestimento a laser, Aço inoxidável duplex, Liga de cobalto.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Engineer.

VALUATION OF LASER CLADDING PROCESS WITH POWDER AS FILLER  
METAL ON SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL WITH COBALT ALLOY  
STELLITE 6

Gabriel Yudy Matsunaga dos Santos

March/2015

Advisor: João da Cruz Payão Filho

Course: Metallurgical engineering

With new scenarios and challenges that arise every day in application of equipment parts and components for the various sectors of industry, the demand of development of new means to optimize the life of these is increasing. Among these means is the cladding process, which is the application of a material over a surface of a substrate that have a certain property better than the substrate. The cladding methods are thermal spraying, welding and laser cladding. Laser cladding has certain advantages over other methods of application and will be studied in application of a cobalt alloy commercially known as Stellite 6 on a superduplex stainless steel substrate commercially known as Zeron 100. The coating properties will be evaluated by microstructural analysis and microhardness profile, substrate changes caused by thermal cycling suffered due to laser cladding heat input will be reviewed by microstructural analysis, phase counts and verification of intermetallic precipitates. The process aspects will also be analyzed through its efficiency, dilution and deposition rate.

*Keywords:* Laser cladding, Superduplex stainless steel, Cobalt alloy.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2. OBJETIVO</b>	2
<b>3. O PROCESSO DE REVESTIMENTO</b>	2
3.1 Revestimentos por Soldagem a Arco Elétrico	3
3.2 Revestimentos por Aspersão Térmica	4
3.3 Revestimento por Laser	5
3.3.1 Laser	6
3.3.2 Metais de Adição no Revestimento por Laser	7
3.3.3 Equipamento	8
3.3.4 Parâmetros do Processo	10
3.3.5 Aplicações	12
3.4 Propriedades dos Revestimentos	12
3.4.1 Diluição	12
3.4.2 Microestrutura	14
<b>4. AÇOS INOXIDÁVEIS</b>	16
4.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos	16
4.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos	17
4.3 Aços Inoxidáveis Martensíticos	17
4.4 Aços Inoxidáveis Endurecidos por Precipitação	18
4.5 Aços Inoxidáveis Duplex	18
4.5.1 Características dos AID	19
4.5.2 Microestrutura	22
4.5.3 Influência dos Elementos de Liga	24
4.5.3.1 Cromo	24
4.5.3.2 Molibdênio	24



4.5.3.3	Níquel.....	24
4.5.3.4	Nitrogênio.....	25
4.5.3.5	Manganês .....	25
4.5.3.6	Cobre .....	25
4.5.3.7	Tungstênio.....	25
4.5.3.8	Silício .....	25
4.5.3.9	Carbono .....	26
4.5.4	Precipitação de fases.....	26
4.5.4.1	Alfa primário ( $\alpha'$ ).....	27
4.5.4.2	Austenita secundária ( $\gamma^2$ ).....	27
4.5.4.3	Fase chi ( $\chi$ ).....	29
4.5.4.4	Fase Laves (R).....	30
4.5.4.5	Nitretos .....	30
4.5.4.6	Carbonetos.....	31
4.5.4.7	Fase Epsilon ( $\epsilon$ ).....	33
4.5.4.8	Fase Sigma ( $\sigma$ ) .....	33
4.5.5	Metalurgia física da soldagem dos AID .....	35
4.5.6	Zona termicamente afetada.....	37
4.5.6.1	Zona Termicamente Afetada de Temperatura Elevada (ZTATE) .....	38
4.5.6.2	Zona Termicamente Afetada de Baixa temperatura (ZTATB) .....	39
4.5.7	Zeron 100.....	40
<b>5.</b>	<b>LIGAS DE COBALTO .....</b>	<b>42</b>
5.1	Stellite 6.....	43
<b>6.</b>	<b>MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO .....</b>	<b>47</b>
6.1	Microscopia Ótica.....	47
6.2	Microdureza Vickers .....	48
6.3	Microscópio eletrônico de varredura .....	49

6.4	Energy Dispersive X-Ray Detector (EDS).....	49
6.5	Difração de Raios-X.....	49
<b>7.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>50</b>
7.1	Material de Adição .....	50
7.2	Substrato .....	51
7.3	Deposição por Laser.....	52
7.4	Caracterização da Superfície.....	54
7.5	Preparação dos corpos de prova para ensaios metalográficos .....	55
7.6	Análise Metalográfica .....	56
7.6.1	Imagens Macrográficas.....	56
7.6.2	Imagens Micrográficas .....	56
7.6.3	Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS .....	56
7.6.4	Análise quantitativa de Imagem .....	56
7.7	Perfil de Microdureza.....	57
7.8	Difração de Raios-X.....	57
<b>8.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>58</b>
8.1	Desempenho do equipamento .....	58
8.2	Caracterização Superficial e da Interface .....	59
8.3	Análise Microestrutural .....	61
8.3.1	Revestimento Stellite 6.....	61
8.3.2	Metal Base .....	67
8.3.3	Zona Termicamente Afetada .....	68
8.4	Perfil de Microdureza.....	71
8.5	Difração de Raios-X.....	72
<b>9.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>75</b>
<b>10.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>77</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama dos regimes de funcionamento do laser e dos diferentes grupos de aplicação [5, 6]. .....	7
Figura 2: Representação esquemática da montagem do sistema integrado de Laser Cladding [9]. .....	9
Figura 3: Tipos de configuração geométrica do bocal: (a) Coaxial, (b) Lateral. Adaptado de [7]. .....	10
Figura 4: Representação da medida de diluição de um cordão de solda [16]. .....	13
Figura 5: As três secções transversais básicas do cordão de solda a laser [17]. .....	14
Figura 6: Variação da refletividade da radiação, para diferentes materiais, em função do receptivo comprimento de onda adaptado de [7]. .....	14
Figura 7: Comparação do PREN para aços inoxidáveis [27]. .....	22
Figura 8: Microestrutura típica de um aço inoxidáveis duplex, laminado [22]. .....	23
Figura 9: Diagrama de Schaeffler [28]. .....	24
Figura 10: Efeitos dos elementos de ligas e temperatura na formação de precipitados nos AID [22]. .....	26
Figura 11: Curva TTT esquemática para a precipitação de fases intermetálicas num AID S31803 adaptado de [31]. .....	27
Figura 12: Imagem de MEV da austenita secundária e fase $\sigma$ em um AID S32750 adaptado de [22]. .....	28
Figura 13: Imagem por MEV da fase $\chi$ em um AID [16]. .....	30
Figura 14: Micrografia eletrônica de varredura de um AID com precipitados de nitreto de cromo (nódulos pretos) [30]. .....	31
Figura 15: Micrografia feita por MET de um AID com carboneto precipitado na interface ferrita/austenita [33]. .....	32
Figura 16: Desenho esquemático da precipitação da fase $\sigma$ [31]. .....	34
Figura 17: Efeito de elementos de liga na precipitação da fase $\sigma$ . (a) efeito do Cr em ligas 6,5Ni-2,8Mo. (b) efeito do Mo em ligas 25Cr – 6,5Ni [35]. .....	35
Figura 18: Diagrama esquemático que define as diferentes zonas da junta soldada de acordo com a repartição térmica para um AID [30]. .....	37
Figura 19: Ciclo térmico na ZTA para temperatura acima do <i>solvus</i> da ferrita [30]. ....	38

Figura 20: Regiões da ZTA-BT durante um ciclo térmico de soldagem em (a) a temperatura máxima acima de $T_{\alpha/\gamma}$ e em (b) dentro do intervalo de precipitação de uma fase [30].	40
Figura 21: Resistência ao desgaste de algumas ligas de cobalto testadas de acordo com a norma ASTM G 65B [41].	43
Figura 22: Microscopia eletrônica de varredura da liga Stellite 6 [42].	44
Figura 23: Resistência ao desgaste das ligas de Stellite em relação a (a) dureza e a (b) quantidade volumétrica de carbonetos [44].	46
Figura 24: Dureza da liga Stellite 6 em função da quantidade de Fe na liga, em diferentes temperaturas em °C, adaptado de [45].	47
Figura 25: Representação esquemática de uma indentação Vickers, com destaque para as diagonais da base da pirâmide impressas no material após ensaio adaptado de [47].	48
Figura 26: Imagem por MEV mostrando a morfologia das partículas do MA.	51
Figura 27: Desenho esquemático do substrato.	51
Figura 28: Imagem descritiva dos cortes e usinagem feitos na amostra.	52
Figura 29: Imagem esquemática dos Corpos de Prova.	52
Figura 30: Célula robotizada, do processo de revestimento laser.	53
Figura 31: Parâmetro Ra [50].	55
Figura 32: Rugosímetro Mahr Pethometer M1.	55
Figura 33: Exemplificação das medidas de dureza.	57
Figura 34: Acabamento superficial do revestimento.	59
Figura 35: Secção transversal do cordão de soldagem feito por laser com os parâmetros descritos.	60
Figura 36: Imagens das camadas depositadas, a) uma camada e b) duas camadas.	61
Figura 37: Microestrutura da superfície do revestimento com uma camada, aumento de 200x.	63
Figura 38: Microestrutura da região intermediária do revestimento com uma camada, aumento de 200x.	63
Figura 39: Microestrutura da região de interface do revestimento com uma camada, aumento de 200x.	63
Figura 40: Microestrutura da superfície do revestimento com duas camadas, aumento de 200x.	64
Figura 41: Microestrutura da região intermediária do revestimento com duas camadas, aumento de 200x.	64

Figura 42: Microestrutura da região de interface do revestimento com duas camadas, aumento de 200x.....	64
Figura 43: Imagem de MEV com aumento de 1.000x da microestrutura da liga Stellite 6.....	65
Figura 44: Imagem de MEV com aumento de 5.000x da microestrutura da liga Stellite 6.....	65
Figura 45: Espectro EDS relativo ao ponto 1.....	66
Figura 46: Espectro EDS relativo ao ponto 2.....	66
Figura 47: Espectro EDS relativo ao ponto 3.....	66
Figura 48: Imagem da microestrutura do metal base obtida por microscopia ótica com 200x de aumento.....	67
Figura 49: Imagens do metal base original e classificada para quantificação de fases com programa de análises de imagem.....	67
Figura 50: Imagem da microestrutura da ZTA, obtida por microscopia ótica com 200x de aumento, da amostra com uma camada. ....	68
Figura 51: Imagem da microestrutura da ZTA, obtida por microscopia ótica com 200x de aumento, da amostra com duas camadas. ....	69
Figura 52: Imagens da ZTA original e classificada para quantificação de fases com programa de análises de imagem.....	69
Figura 53: Precipitados intermetálicos no interior de grãos ferríticos da amostra com uma camada, obtida por microscopia ótica com 500x de aumento. ....	70
Figura 54: Precipitados intermetálicos na interface ferrita/ferrita e ferrita/austenita, da amostra com duas camadas, obtida por MEV com a) 2.000x de aumento e b) 5.000x de aumento. ....	71
Figura 55: Perfil de microdureza do revestimento de Stellite 6 das amostras.....	72
Figura 56: Difratoograma de Raios –X para o topo da amostra com uma camada. ....	73
Figura 57: Difratoograma de Raios –X para o metal base da amostra com uma camada. ....	73
Figura 58: Difratoograma de Raios –X para o topo da amostra com duas camadas. ....	74
Figura 59: Difratoograma de Raios –X para o metal base da amostra com duas camadas. ....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de Laser adequados ao Laser Cladding [11].	9
Tabela 2: Composição química de alguns aços inoxidáveis austeníticos e duplex [23].	20
Tabela 3: Composição química Zeron 100 [39].	41
Tabela 4: Propriedades mecânicas de alguns aços utilizados em ácido sulfúrico [38].	41
Tabela 5: Resistência à corrosão de algumas ligas utilizada em serviços ácidos adaptado de [38].	41
Tabela 6: Composição química típica do Stellite 6 [42].	44
Tabela 7: Propriedades físicas do Stellite 6 [42].	45
Tabela 8: Resultado da análise química.	50
Tabela 9: Distribuição do tamanho de partícula.	50
Tabela 10: Testes físicos.	50
Tabela 11: Parâmetros de Soldagem.	54
Tabela 12: Fluxo dos Gases.	54
Tabela 13: Ataques químicos para metalografia.	55
Tabela 14: Resultados da eficiência de deposição do equipamento para os parâmetros usados.	59

## 1. INTRODUÇÃO

Em vários setores da indústria existem componentes e peças que estão sujeitas a severas condições de trabalho, desgaste abrasivo, ambientes corrosivos, altos esforços mecânicos, entre outros, nas quais, muitas vezes, não é possível ou viável a utilização de um só material que atenda todas as necessidades.

Para a solução destes problemas, a aplicação de um revestimento através de um processo de soldagem, laser ou de aspensão térmica, com um material que apresente um desempenho superior nessas condições, visa prolongar a campanha operacional dos componentes e peças. Sua função é reduzir a perda de material por desgastes abrasivos e corrosão.

Dentre os materiais mais utilizados como revestimento na indústria para resistência ao desgaste abrasivo está o Stellite 6, uma liga Co-Cr-W, que também apresenta ótimas propriedades mecânicas. Pode ser aplicado por vários processos de revestimento dentre eles a soldagem. As propriedades do revestimento de Stellite 6 podem ser definidas pela sua microestrutura e composição química que são influenciadas pelo ciclo térmico sofrido e a diluição que, por sua vez, são afetados de acordo com os parâmetros de soldagem utilizados.

Os aços inoxidáveis duplex e superduplex que exibem uma microestrutura composta por partes aproximadamente iguais de ferrita e austenita, tem como principais características a alta resistência à tração e fadiga, boa tenacidade e excelente resistência à corrosão. Este conjunto de boas características tornam esses aços bastante atraentes para vários ramos da indústria. Apesar das suas qualidades, em alguns tipos de aplicação, ainda é necessário que os componentes feitos desse material exibam boa resistência a desgastes abrasivos, o que é alcançado através da aplicação de revestimento que neste estudo será feita por laser.

O balanço austenita/ferrita presente nos aços inoxidáveis duplex é de extrema importância para garantir suas propriedades químicas e mecânicas. No entanto, devido aos ciclos térmicos ao qual o material é submetido durante um processo de soldagem, há uma tendência de desbalanceamento de sua microestrutura. A soldagem também expõe o material a faixas de temperaturas perigosas, nas quais ocorre a precipitação de compostos intermetálicos (fase  $\sigma$ , fase  $\chi$ , nitretos de cromo, carbonetos de cromo, entre

outros) de efeitos deletérios ao material. Como resultado de uma microestrutura desbalanceada na região soldada e precipitação de compostos intermetálicos têm-se quedas drásticas de resistência mecânica e resistência à corrosão do aço.

O processo de revestimento por laser é semelhante aos processos de soldagem a arco elétrico, porém, em vez do arco, utilizam-se feixes laser para fundir uma fina camada de substrato e depositar o metal de adição, que também é fundido pelo feixe laser, sobre sua superfície. Esse processo traz inúmeras vantagens sobre os processos convencionais de revestimento, dentre eles a baixa diluição e aporte de calor e baixo nível de porosidade.

## **2. OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho será avaliar o processo de revestimento por laser com a liga de cobalto Stellite 6 sobre o aço inoxidável superduplex, comercialmente conhecido com Zeron 100, com foco nas mudanças causadas pelo ciclo térmico na zona termicamente afetada. Aspectos como acabamento superficial, eficiência do equipamento, microestrutura do revestimento e substrato na zona termicamente afetada, composição química, dureza do revestimento, balanceamento ferrita/austenita e precipitação de fases intermetálicas no substrato serão analisados.

## **3. O PROCESSO DE REVESTIMENTO**

O revestimento é um processo bem estabelecido, utilizado em uma larga variedade de indústrias para melhorar as propriedades superficiais (por exemplo, desgaste, corrosão ou resistência ao calor) de uma peça, ou para a recuperação de um componente que se desgastou com o uso. O processo consiste na deposição de uma nova camada na superfície da peça tendo composição diferente do substrato, o que implica simplesmente na alteração das propriedades do substrato em apenas uma fina camada da superfície. Há, atualmente, um grande número de técnicas diferentes para realização do revestimento, cada uma com suas características específicas, dependendo dos materiais aplicados, qualidade da camada de revestimento, e várias questões práticas, incluindo a velocidade de produção, compatibilidade do processo e custo [1].

As tecnologias de revestimentos atuais podem ser classificadas em três categorias: soldagem a arco, aspersão térmica e soldagem a laser. Cada um destes



métodos tem vantagens e limitações, com isso, existem certos tipos de aplicações onde cada tipo é o mais adequado [1].

### **3.1 Revestimentos por Soldagem a Arco Elétrico**

Existem várias técnicas de Revestimento por soldagem a arco, tais como o gas tungsten arc welding (GTAW), plasma arc welding (PAW), plasma transferred arc (PTA), gas metal arc welding (GMAW), submerged arc welding (SAW) e vários outros. Em todos estes processos, um arco elétrico é estabelecido para fundir a superfície do substrato, geralmente na presença de um gás de proteção. O material de adição pode ser na forma de arame ou em pó e também é fundido pelo arco, assim formando a camada de revestimento. Essas técnicas são muito parecidas, diferenciando apenas em alguns detalhes, como a utilização do metal de adição como eletrodo, o uso de fluxo, ou a possibilidade de usar o arame de metal de adição pré-aquecido ou a temperatura ambiente [1].

No geral, todas as técnicas de soldagem a arco apresentam as seguintes vantagens [1]:

- ✓ Ligação metalúrgica;
- ✓ Resistência mecânica;
- ✓ Resistência ao impacto;
- ✓ Baixa porosidade;
- ✓ Altas taxas de deposição;
- ✓ Relativamente baixo custo de investimento com o equipamento.

Os principais pontos negativos do revestimento por soldagem a arco são [1]:

- ✗ Alto aporte de calor;
- ✗ Dependendo da geometria da peça, alta taxa de diluição (isto é, a mistura do material de base com o revestimento);
- ✗ O alto aporte de calor na peça pode causar distorção, o que pode criar a necessidade de processamentos adicionais depois de revestimento,
- ✗ Pode causar a evaporação de elementos de liga voláteis;
- ✗ Pode causar o endurecimento superficial de alguns materiais;

- ✘ Além disso, nem sempre é possível alcançar, na prática, as altas taxas de deposição de que teoricamente são capazes. Isto porque a diluição, distorção, dureza e outras propriedades metalúrgicas são às vezes negativamente afetadas quando se aumenta a energia do arco para obter altas taxas de deposição.

### **3.2 Revestimentos por Aspersão Térmica**

Na aspersão térmica, o material do revestimento, em forma de pó ou arame, é fundido por chama ou arco elétrico, e, em seguida, pulverizada sobre o substrato, que é aquecido a temperaturas inferiores a 200°C durante o processo. As quatro formas de realização mais comuns desta abordagem são aspersão a chama, arco elétrico, plasma e high velocity oxyfuel (HVOF) [1].

As principais vantagens das técnicas de aspersão térmica são [1]:

- ✓ Baixo aporte de calor, o que resulta na ausência de zona termicamente afetada (ZTA);
- ✓ Permite que o processo seja utilizado com uma vasta variedade de materiais de substrato, incluindo metais, cerâmicos e plásticos;
- ✓ Gera taxa de diluição muito baixa;
- ✓ A aspersão térmica é capaz de produzir uma grande faixa de espessuras de camada e taxas de deposição;
- ✓ É relativamente simples e barata de implementar.

As maiores desvantagem dos revestimentos por aspersão térmica são [1]:

- ✘ A ligação entre a camada de revestimento e o substrato é principalmente mecânica, e não metalúrgica. Isto pode levar a problemas de adesão;
- ✘ Baixa resistência a carregamentos pontuais, provocando o deslocamento do revestimento;
- ✘ Baixa resistência dos revestimentos a serem tensionados;
- ✘ Exibem certo nível de porosidade.

### 3.3 Revestimento por Laser

Conceitualmente o revestimento por laser é semelhante aos processos de revestimento por soldagem por arco elétrico, porém neste caso o feixe de laser é utilizado para fundir o substrato e o metal de adição, que pode ser na forma de arame ou na forma de pó [1- 4].

O processo laser geralmente produz revestimentos de alta qualidade, apresentando as seguintes características [1-3]:

- ✓ Taxas de diluição extremamente baixas;
- ✓ Mínima ZTA;
- ✓ Baixa porosidade;
- ✓ Uniformidade da superfície do revestimento;
- ✓ Baixíssimo aporte de calor, evitando distorções nas peças e eliminando processamentos posteriores ao revestimento;
- ✓ Evita o perda de elementos de liga voláteis;
- ✓ A alta taxa de aquecimento e resfriamento resulta em uma microestrutura de grãos finos;
- ✓ Exceto quando usando lasers de CO<sub>2</sub>, o feixe do laser pode ser entregue por fibra ótica, o que proporciona flexibilidade quanto à implementação do processo.

As limitações do revestimento de laser são principalmente de natureza prática [1- 3]:

- ✗ O custo do investimento é superior às outras técnicas de revestimento;
- ✗ O tamanho físico do equipamento pode torná-lo difícil de integrar em algumas configurações de produção. Isto pode ser particularmente verdadeiro para os lasers de CO<sub>2</sub>, cuja luz infravermelha não pode ser entregue por fibra, necessitando, assim, que o laser seja colocado em proximidade com a peça de trabalho. Além disso, a maioria dos metais é mais reflexivo no comprimento de onda de infravermelhos CO<sub>2</sub> (10,6 mm), o que resulta em baixa eficiência de processo para este tipo de laser.

- ✘ Em muitos casos, o revestimento por laser não suporta as taxas de deposição atingíveis com soldagem a arco (embora geralmente com um sacrifício na qualidade dos revestimentos).

### 3.3.1 Laser

A palavra LASER é formada pelas iniciais de “light amplification by stimulated emission of radiation”, em português: “Amplificação da luz por emissão estimulada de radiação” [5].

Essa emissão estimulada possui propriedades notáveis: as radiações induzidas e indutoras têm a mesma fase, a mesma direção e a mesma polarização. Portanto, não existe qualquer discriminação física possível entre o fóton indutor e o fóton induzido, e tudo ocorre como se houvesse uma verdadeira amplificação da luz por emissão estimulada de radiação. Um átomo ou molécula de um material fluorescente pode passar para um nível maior de energia através de energia elétrica ou luminosa, por exemplo. Se esse átomo colidir com um fóton externo com a mesma energia do fóton que seria emitido pelo átomo para voltar ao seu nível energético normal, poderá haver a emissão de um fóton. Se o fóton emitido tiver a mesma fase do fóton que promoveu sua emissão essa condição é dita como coerência espacial. Além da coerência, o laser tem a propriedade de ser uma radiação direcional. Tendo em vista essas propriedades do laser, se o fenômeno descrito ocorrer através de um efeito cascata, ter-se-á um feixe de alta energia luminosa, coerente e direcional [5].

A principal característica do laser utilizado no tratamento de materiais é a sua capacidade de dirigir uma considerável quantidade de energia sobre uma superfície muito pequena; ou seja, de aplicar pontualmente densidades de energia extremamente elevadas sobre uma pequena região localizada da superfície a ser trabalhada. Graças a sua coerência, que se manifesta por uma propagação monocromática acompanhada de uma colimação quase perfeita, é que os feixes de laser podem ser focalizados, por meio de lentes ou de espelhos, sobre escalas espaciais muito pequenas. Em seguida, a fração absorvida dessa energia eletromagnética é rapidamente convertida em energia térmica no próprio interior do material. Conforme as características do material e o período de interação entre esse material e o feixe, pode-se provocar uma transformação termomecânica do material em um tempo muito curto; por exemplo, pode-se atingir o

ponto de fusão ou até mesmo a temperatura de vaporização. Disso decorre a maioria das aplicações em fabricação como na Figura 1 [5].

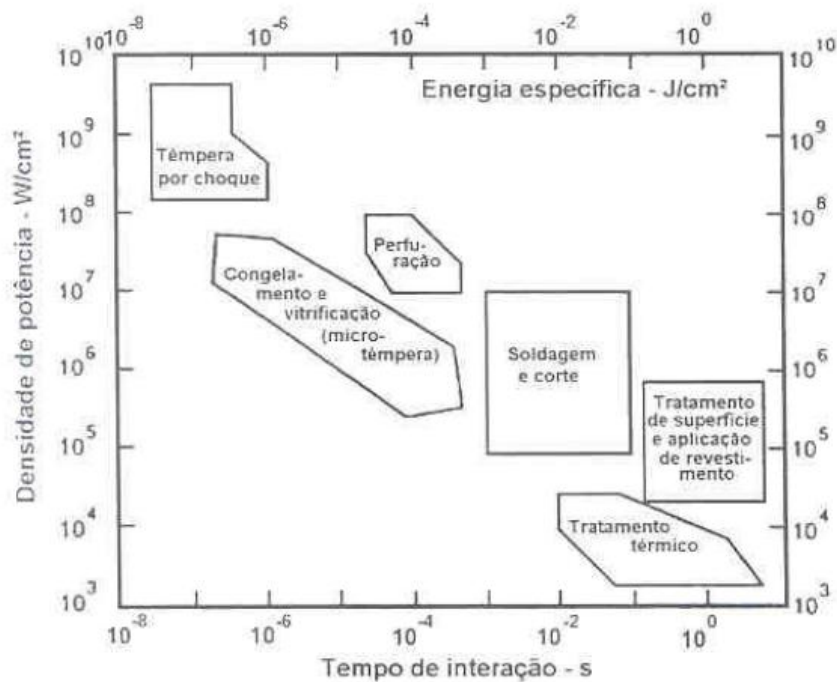


Figura 1: Diagrama dos regimes de funcionamento do laser e dos diferentes grupos de aplicação [5, 6].

O grande fluxo de energia eletromagnética emitido pelo laser é absorvido por uma fina película superficial do material, esta região torna-se então uma fonte pontual de calor intenso, tornando-se possível canalizar e utilizar a energia térmica unicamente na zona a ser tratada. Assim, a eficiência energética do processo a laser é consideravelmente maior quando comparado aos sistemas clássicos, onde as perdas térmicas são maiores devido ao grande volume de matéria que é preciso levar a altas temperaturas. Esta exatidão na localização da zona de interação, que em superfícies complexas pode ser muito inferior ao milímetro quadrado, contribui para fazer do laser um instrumento com propriedades únicas [5].

### 3.3.2 Metais de Adição no Revestimento por Laser

O processo por laser, como já explicado no início, pode usar arame ou pó como forma de material de adição [3, 7].

Utilizar o material de adição sob a forma de arame torna-se mais vantajoso quando se pretende revestir peças com geometrias bastante complexas devido à maior facilidade de ajuste do arame à posição da zona onde se pretende efetuar o revestimento.

No entanto, este procedimento obriga a um controle fino dos parâmetros do laser, direção de avanço e posição do arame, uma vez que a mínima perturbação afeta facilmente a qualidade do revestimento [7].

Estudos mostram que a taxa de deposição é significativamente mais elevada quando se utiliza material de adição na forma de pó, conduzindo a elevados níveis de produtividade. Isto se dá pelo fato de que a energia total necessária para fundir uma determinada quantidade de pó é menor comparado à utilização do metal de adição na forma de arame. Parte da radiação é refletida sobre o arame, parte é usada para fundi-lo e uma fração da energia ainda é necessária para fundir o substrato, enquanto o material de revestimento é em forma de pó, as partículas requerem menos energia para fundir, já que tem área superficial maior e as reflexões não são relevantes [3].

De uma forma geral, os revestimentos em pó apresentam boa qualidade superficial, geometria regular (largura e espessura) praticamente inalterada com o posicionamento do laser, excelente adesão ao substrato, com reduzido grau de diluição 3 a 5 % [2]. Devido ao grande número de ligas metálicas disponíveis comercialmente, assim com a flexibilidade na utilização, a injeção de pó é técnica mais utilizada nos dias de hoje [8].

### **3.3.3 Equipamento**

O sistema integrado do revestimento por laser é composto pelos seguintes componentes: sistema de alimentação de pó como respectivo bocal de injeção incorporada, uma fonte laser e um dispositivo de posicionamento (máquina CNC, robô) operado por software CAD/CAM [3]. A Figura 2 mostra um esquema de montagem usando laser do tipo CO<sub>2</sub> como exemplo.

A Tabela 1 apresenta os lasers mais adequados para a soldagem de revestimentos, a seleção dos mesmos depende da aplicação pretendida.

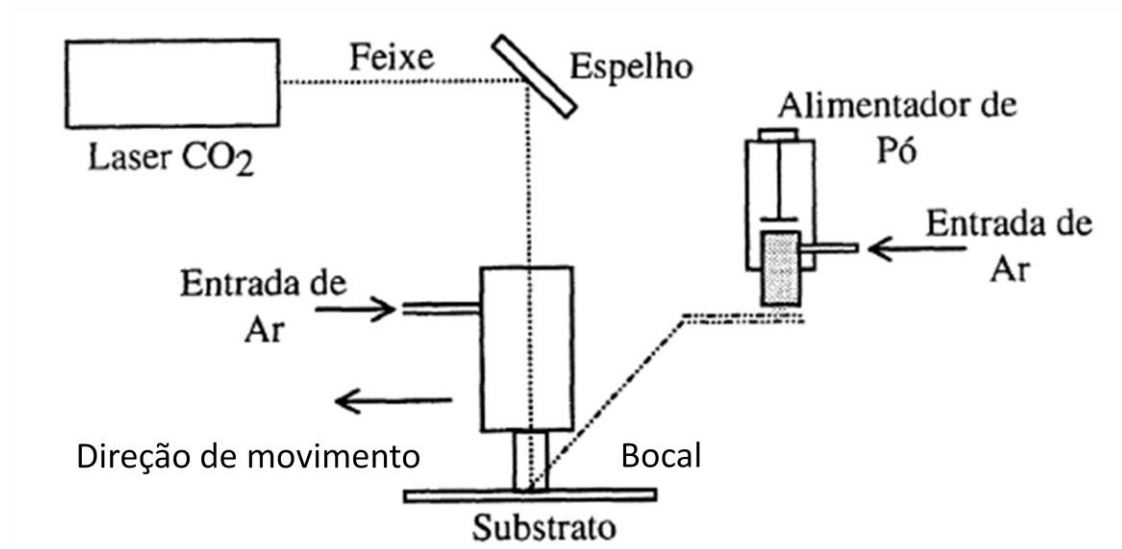


Figura 2: Representação esquemática da montagem do sistema integrado de Laser Cladding [9].

Tabela 1: Tipos de Laser adequados ao Laser Cladding [11].

Laser	Comprimento de Onda ( $\mu\text{m}$ )	Qualidade do Feixe
CO <sub>2</sub>	10,6	Alta
Nd:YAG	1,06	Baixa
Fibra	1,07	Alta
Semicondutores	0,8-1	Baixa

A fonte de laser mais utilizado para efetuar a deposição de revestimentos é o de semicondutores. Este tipo de laser é disponível na faixa de potência de até 6 kW. Em comparação com outras fontes de laser é a que tem a maior eficiência de energia disponível de 35-50%. O custo do equipamento é relativamente menor e mais compacto, permitindo a integração com sistema de robôs sem a necessidade de transportar o laser por fibra ótica. Porém, o laser de semicondutores apresenta baixa qualidade do feixe que produz, inviabilizando a sua aplicação em revestimentos que exijam elevada precisão [3].

De todos os componentes, o bocal apresenta-se como o componente crítico de todo o sistema devido à influência que exerce sobre a capacidade do escoamento do fluxo de pó [3]. Para a obtenção de um elevado rendimento de deposição, um revestimento com qualidade superficial e precisão dimensional é necessário que a saída do pó pelo bocal ocorra segundo um escoamento laminar paralelo [7].

De acordo com as características dos pós e a geometria das peças, que podem ser complexas, existem diferentes tipos de sistemas alimentadores de pó. Podem ser caracterizados de acordo com seu princípio de funcionamento (gravitacional, vibracional, assistido por gás, etc) e segundo a posição do bocal, lateral ou coaxial (Figura 3) [11].

Dentre os sistemas de deposição a laser o bocal de injeção coaxial é o mais utilizado pelo fato de ser de fácil alinhamento e garante um elevado rendimento de deposição, que fica na faixa de 60 a 90% para cordões com largura superiores a 1,5mm [8].

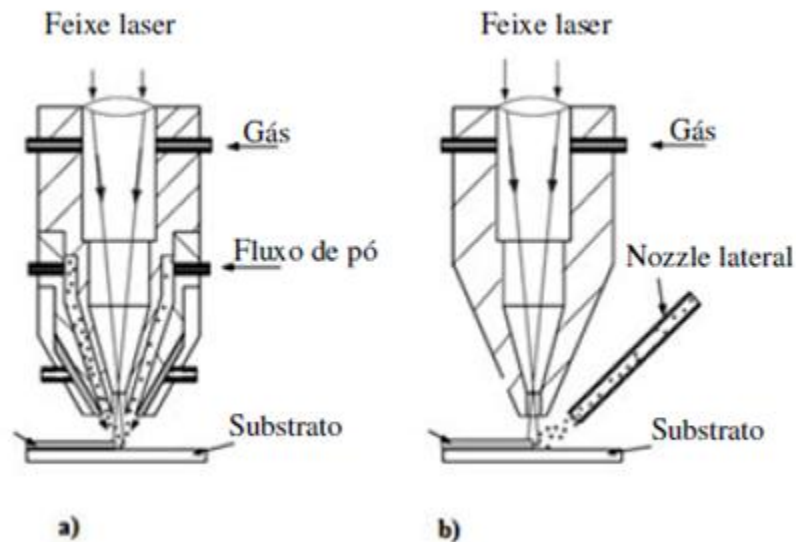


Figura 3: Tipos de configuração geométrica do bocal: (a) Coaxial, (b) Lateral. Adaptado de [7].

### 3.3.4 Parâmetros do Processo

As aplicações e a eficiência de tratamentos de superfície a laser dependem dos parâmetros de processamento. As variáveis do processo são o comprimento de onda do feixe de laser, a sua potência, o tamanho e forma do feixe, o foco, a velocidade de translação do substrato em relação ao feixe de laser e a distribuição de energia local do feixe de laser (refletividade/ absorvidade). Com relação à liga empregada na forma de pó as variáveis são a taxa de alimentação de pó, a granulometria e morfologia do pó, o tipo e quantidade do gás de transporte e a geometria e posição do bico de aspersão. [12, 13].



Com o propósito de relacionar de forma mais simplista as inúmeras variáveis associadas ao processo alguns desses parâmetros foram combinados trazendo as seguintes definições: energia fornecida por unidade de área ( $E_a$ ), taxa de deposição de pó( $R$ ) e o tempo de interação( $t$ ) [14].

Esses parâmetros combinados irão determinar a espessura do revestimento, diluição, a microestrutura obtida, a possibilidade de formação de trincas e poros e a rugosidade da superfície [14].

A energia fornecida por unidade de área ( $E_a$ ) é o principal parâmetro combinado que regula a fusão do substrato e do pó. Ela pode ser definida segundo a Equação 1 [14]:

$$E_a = \frac{P}{V \cdot D} \quad \left[ \frac{J}{mm^2} = \frac{W}{\frac{mm}{s} \cdot mm} \right] \quad (1)$$

em que:

$P$  é a potência do feixe laser

$V$  é a velocidade de soldagem

$D$  é o diâmetro da mancha focal

A taxa de deposição de pó corresponde à quantidade de pó ( $m$ ) que é introduzida na zona de fusão, por unidade de tempo ( $t$ ) [14]:

$$R = \frac{m}{t} \quad \left[ \frac{Kg}{h} \right] \quad (2)$$

O tempo de interação entre o feixe laser e o substrato é definido como [14]:

$$t = \frac{D}{V} \quad \left[ s = \frac{mm}{mm/s} \right] \quad (3)$$

em que:

$V$  é a velocidade de soldagem

$D$  é o diâmetro da mancha focal

Assim é necessária a correta adequação de tais parâmetros para obter as propriedades desejadas dos revestimentos [14].

### **3.3.5 Aplicações**

A tecnologia de revestimento por laser, além dos revestimentos com a intenção de obter camadas resistentes à corrosão e/ou ao desgaste, está despertando o interesse também em aplicações para reparos de componentes e prototipagem [3].

O reparo de componentes de alto valor agregado visa repor não só a forma original das peças como também as suas propriedades mecânicas. Peças danificadas por desgaste podem ser dadas como exemplo: pás de turbinas, eixos propulsores de navios, ferramentas e componentes para aplicações civis e militares [4, 7].

A questão da degradação térmica decorrente do processo de reparo pelos processos de soldagem a arco não é apresentado no processo de reparo por laser uma vez que permite concentrar o aporte energético apenas nas regiões da peça onde se pretende efetuar o reparo. Assim, obtêm-se restaurações com qualidade superior, tendo um tempo de vida útil maior [15].

## **3.4 Propriedades dos Revestimentos**

### **3.4.1 Diluição**

A diluição é a quantidade percentual do substrato que fundiu e se mistura entrando na composição do revestimento depositado. Deve ser mantida a mínima possível de forma a preservar as propriedades do material revestimento, porém suficientemente elevada para que ocorra a formação da zona de fusão, responsável pela forte ligação que é estabelecida entre o substrato e o revestimento, evitando a falta de fusão [2].

A taxa de diluição é calculada através do método das áreas com a ajuda de um software de análise de imagem [16].

$$D(\%) = \frac{A_2}{A_1 + A_2} \times 100 \quad (5)$$

onde as áreas  $A_1$  e  $A_2$  correspondem às representadas na Figura 4.

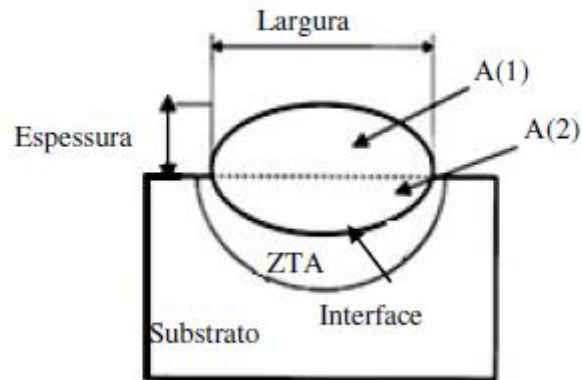


Figura 4: Representação da medida de diluição de um cordão de solda [16].

A obtenção de baixas taxas de diluição no processo a laser depende de vários fatores:

- Condutividade térmica e temperatura inicial do substrato:

A condução térmica do substrato determinará quanto da energia do feixe ele absorverá e transformará em calor. Dependendo da temperatura alcançada pelo substrato, atingir-se-á um dado grau de diluição [15].

- Taxa de deposição do pó:

Para revestimentos com baixo fluxo de pó a altura do cordão e o ângulo de contato são baixos conferindo uma forte adesão e alta diluição, Figura 5(a). Quando o fluxo de pó aumenta, a energia disponível para a fusão do substrato diminui, aumentando a altura do cordão e seu ângulo de contato, Figura 5(b). Finalmente, se o fluxo de pó é grande o suficiente, haverá pouca energia para fundir o substrato com mínima diluição e boa altura do cordão, Figura 5(c) [17].

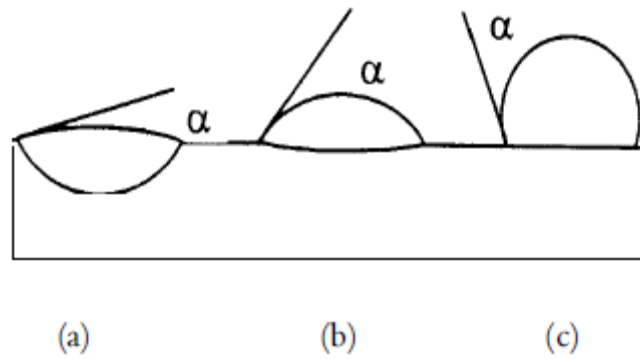


Figura 5: As três seções transversais básicas do cordão de solda a laser [17].

- Potência do laser:

Altas potências do feixe de laser causam a fusão excessiva do substrato, levando a altas taxas de diluição [15].

- Refletividade do material no comprimento de onda da radiação usada:

A refletividade da radiação é um problema que se deve atentar na utilização do revestimento por laser. Está relacionado com comprimento de onda utilizado e o material do substrato. Quanto maior a refletividade, menor a eficiência térmica [7]. A Figura 6 mostra a variação da refletividade para alguns metais.

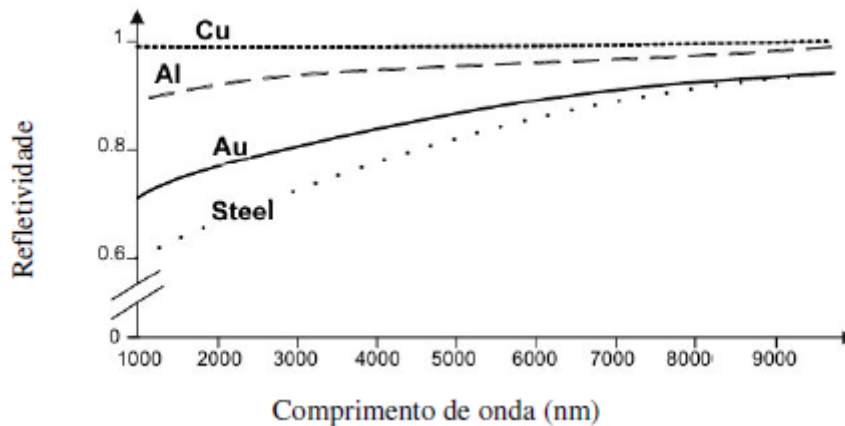


Figura 6: Variação da refletividade da radiação, para diferentes materiais, em função do receptivo comprimento de onda adaptado de [7].

### 3.4.2 Microestrutura

A região do revestimento que foi depositada através de um processo de soldagem pode ser considerada como uma pequena porção fundida, caracterizada por ter composição variada e pelo fato de a velocidade de solidificação influenciar a

microestrutura resultante. Estas diferentes taxas de solidificação dependem do ciclo térmico de soldagem e produzem uma variedade de microestruturas e propriedades diferentes, independente da diluição [18].

A variação da temperatura com o tempo em um dado ponto da peça, durante a soldagem é denominada ciclo térmico de soldagem deste ponto. O cordão de solda e as regiões adjacentes a este são submetidos a ciclos térmicos cujas temperaturas de pico variam desde valores da ordem da temperatura de ebulição do material até a temperatura ambiente [19].

Essas variações de temperatura na soldagem causam, além da fusão e solidificação do substrato/revestimento, influenciam na microestrutura do revestimento, nas variações dimensionais e alterações microestruturais localizadas no substrato, que podem resultar em efeitos indesejáveis entre os quais: tensões residuais e distorção da estrutura soldada; variação de propriedades mecânicas e descontinuidades (trincas, inclusões de escória, segregação. etc.) [19].

Em um revestimento depositado por fusão pode-se considerar três regiões básicas [19]:

- Zona fundida (ZF), região onde o material foi fundido durante a deposição por soldagem;
- Zona termicamente afetada (ZTA), região não fundida do metal base, mas cuja microestrutura e/ou propriedades foram alteradas pelo ciclo térmico durante a deposição;
- Metal base (MB), região mais afastada do substrato que não foi alterada pelo ciclo térmico.

O tempo e energia total requerida para soldagem a laser são muito menores do que para os processos de soldagem a arco, gerando altas taxas de resfriamento, minimizando o tamanho da zona termicamente afetada, distorções na estrutura soldada e fornecendo uma microestrutura refinada [19].

Na deposição são necessários vários passes, sendo os cordões submetidos a ciclos térmicos múltiplos, assim, a estrutura resultante é mais complexa devido a

influencia de cada passe sobre as zonas fundidas e termicamente afetadas originadas nos passes anteriores [19].

#### **4. AÇOS INOXIDÁVEIS**

Aços inoxidáveis são ligas de matriz ferrosa contendo pelo menos 10,5% Cr, alguns desses aços inoxidáveis podem conter mais de 30% de Cr e menos que 50% de Fe [20].

Eles alcançam suas características inoxidáveis através da formação de uma película passivadora de óxido na superfície invisível e aderente, rica em cromo; essa película se forma rapidamente na presença de oxigênio. Outros elementos de liga são adicionados para melhorar as características particulares incluindo níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio. O carbono está normalmente presente em quantidades que variam de menos de 0,03% a mais de 1,0% em certos graus martensíticos [20].

A seleção de aços inoxidáveis pode se basear na resistência à corrosão, características de fabricação, disponibilidade, propriedades mecânicas em intervalos de temperatura específicos e custo do produto. No entanto, a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas são geralmente os fatores mais importantes na seleção para uma determinada aplicação [20].

Os aços inoxidáveis são comumente divididos em cinco grupos: aços inoxidáveis martensíticos, aços inoxidáveis ferríticos, aços inoxidáveis duplex e aços inoxidáveis endurecidos por precipitação [20].

##### **4.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos**

Os aços inoxidáveis austeníticos têm estrutura cúbica de faces centradas. Esta estrutura é obtida através de elementos de austenitização como níquel, manganês e nitrogênio. São chamados de austeníticos por apresentar esta fase estável em temperaturas até mesmo inferiores a ambiente. Esses aços são essencialmente não-magnéticos. O teor de cromo geralmente varia de 16% a 26%, o teor de níquel até 35% e manganês até 15%. Molibdênio, cobre, silício, alumínio, titânio e nióbio podem ser

adicionados para melhorar certas características como resistência a corrosão por pites ou resistência a oxidação. Enxofre ou selênio podem ser adicionados para melhorar a usinabilidade da liga. Aços inoxidáveis austeníticos possuem boa soldabilidade e tenacidade em baixas temperaturas, enquanto que sua resistência mecânica e resistência à corrosão sob tensão são baixas. Apresentam boa ductilidade, mas, no entanto, apresentam alto custo principalmente devido ao níquel adicionado. Essas propriedades tornam o aço inoxidável austenítico muito utilizado nas indústrias químicas e petroquímicas [20].

#### **4.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos**

Esses aços são ligas contendo essencialmente elementos de liga estabilizadores de ferrita como cromo e possui estrutura cúbica de corpo centrado. O teor de cromo é na faixa de 10,5% a 30%. Alguns graus podem conter molibdênio, silício, alumínio, titânio e nióbio para lhe conferir características particulares. Enxofre ou selênio podem ser adicionados no caso do aço ferrítico para melhorar sua usinabilidade. Ligas ferríticas são ferromagnéticas. Elas podem ter boa ductilidade e conformabilidade, já a tenacidade pode ser limitada em baixas temperaturas, devido ao aumento no teor de cromo. A fragilização dos aços inoxidáveis ferríticos pode ter diversas causas, mas, sem dúvida, o carbono e o nitrogênio desempenham um papel muito importante na maioria dos casos [20].

#### **4.3 Aços Inoxidáveis Martensíticos**

Esses aços são essencialmente ligas de cromo e carbono que possuem uma estrutura distorcida cúbica de corpo centrado. São ferromagnéticos, endurecíveis por tratamentos térmicos e geralmente são resistentes a corrosão. O teor de cromo é geralmente na faixa de 10,5% a 18% e o teor de carbono pode exceder 1,2%. Essas quantidades são balanceadas para garantir uma estrutura martensítica após o endurecimento. O excesso de carbonetos pode ser usado para aumentar a resistência ao desgaste ou para manter arestas cortantes, como no caso das lâminas de faca. Elementos como nióbio, silício, tungstênio e vanádio podem ser adicionados para modificar a resposta da têmpera após o endurecimento. Pequenas quantidades de níquel podem ser adicionadas para melhorar a resistência à corrosão e a tenacidade. Enxofre ou selênio podem ser adicionados para melhorar a usinabilidade [20].

#### **4.4 Aços Inoxidáveis Endurecidos por Precipitação**

São ligas de cromo-níquel que contém elementos endurecíveis por precipitação, como cobre, alumínio ou titânio. Esses aços podem ser austeníticos, semi-austeníticos ou martensíticos na condição recozida. Os aços austeníticos podem ser frequentemente transformados em martensíticos através de tratamentos térmicos [20].

#### **4.5 Aços Inoxidáveis Duplex**

Aços inoxidáveis duplex (AID) são aqueles que têm uma mistura de ferrita e austenita como matriz. Essa microestrutura combina propriedades de ambas as fases, podendo até haver melhora nessas propriedades, resultante da combinação. A ferrita fornece alta resistência mecânica e resistência à corrosão sob tensão, enquanto a austenita fornece boa ductilidade e resistência à corrosão no geral [21].

Os AID são classes de aços inoxidáveis bem estabelecidos por mais de 70 anos. A primeira referência sobre AID surgiu em 1927 por Bain e Griffith, os mesmos relataram seus resultados em um sistema Fe-Cr-Ni e observaram a existência de um campo com as duas fases presentes. Porém, as propriedades só se mostraram atraentes no início da década de 30, quando a empresa Avesta da Suíça promoveu a venda da primeira liga comercial, direcionada para aplicações na indústria papelreira [22, 23].

As primeiras ligas de AID tinham a seguinte composição; 25CR-5Ni-1,5Mo, com a quantidade de carbono variando entre 0,08 e 0,10% em peso. Algumas dessas já ofereciam desempenho melhor que os aços inox austeníticos, contendo menor quantidade de níquel. Nesta época ainda não se utilizava o nitrogênio como elemento de liga, tendo assim maior quantidade de ferrita na microestrutura [22, 23].

A composição química dos AID evoluiu rapidamente, trazendo elementos de liga como o Mo e Cu que geravam efeitos benéficos na resistência à corrosão e nas propriedades mecânicas. Na década de 40, foi notada que a fase ferrítica melhorava a resistência à corrosão sob tensão, em 50, na escassez de níquel, houve o desenvolvimento de ligas ricas em cromo, baixo níquel e a adição de nitrogênio com o objetivo de estabilizar a austenita. Logo viram que era possível a redução do carbono para percentuais abaixo de 0,03%, com o objetivo de evitar a corrosão intergranular. Nos anos 70, com a introdução dos processos de VOD (Vacuum Oxygen



Decarburisation) e AOD (Argon Oxygen Decarburisation), foi possível o maior controle de elementos como enxofre, oxigênio e outros elementos com quantidade controlada. Também foi possível a adição de quantidades maiores de nitrogênio sem um aumento significativo no custo. A adição de nitrogênio começou a ser melhor entendida e novos tratamentos térmicos foram desenvolvidos. No início dos anos 80 a produção dos AID tiveram um grande salto, assim como pesquisa e desenvolvimento. Os campos de aplicação aumentaram e o fornecimento de níquel não era mais um problema viabilizando a produção dos aços inoxidáveis com alta quantidade de elementos de liga, chamados de aço inoxidável superduplex [22, 23].

Hoje em dia o consumo dos AID aumenta de 10 a 20% por ano, ampliando os campos de aplicação onde há necessidade dessas ligas mais sofisticadas, mais complexas e precisas em relação a quantidades de elementos de liga. Novas classes, novos tratamentos, novos ambientes de aplicação e condições de soldagem, vêm sendo grandes desafios para pesquisadores na metalurgia física e ciência dos materiais dos AID [22, 23].

#### **4.5.1 Características dos AID**

Os AID apresentam alto percentual de elementos de liga, como cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio, que devem ser balanceados de forma apropriada a fim de possuírem frações volumétricas similares de todas as fases e conceder a ferrita e austenita resistência à corrosão e resistência mecânica [22].

Com relação à composição química, podemos separar os AID em três grupos [24]:

a) Aços inoxidáveis duplex de baixa liga: devido ao menor teor de elementos de liga e ausência de molibdênio na composição química. Exemplo: UNS S32304.

b) Aços inoxidáveis duplex de média liga: se enquadram os duplex mais utilizados, pois apresenta resistência à corrosão intermediária. Exemplo: UNS S31803.

c) Aços inoxidáveis duplex de alta liga: são designados por superduplex, pois apresentam elevada resistência à corrosão, comparável aos superausteníticos que possuem até 6% de molibdênio. Exemplo: UNS S32750 e UNS S32760.

A Tabela 2 apresenta a composição química de alguns aços inoxidáveis austeníticos e duplex.

Tabela 2: Composição química de alguns aços inoxidáveis austeníticos e duplex [23].

Stainless steel grades	Ni	Cr	Mo	N	PREN
AISI 316L	11.5	17.0	2.0	-	> 23
AISI 316LN	11.5	17.0	2.2	0.12	> 26
AISI 317L	13.0	18.5	3.2	0.08	> 30
AISI 317LN	13.0	18.5	3.2	0.12	> 30
Duplex 32304 – UR 35N	4.2	23.0	0.2	0.10	> 24
Duplex 32205 – UR 45N Mo	5.8	22.0	3.1	0.17	> 36
Duplex 322750 – CLI/SAF2507	7.0	25.0	3.5	0.25	> 40
Duplex 32550/32520 – UR52N+ (+1.5C <sub>N</sub> )	7.0	25.0	3.5	0.25	> 40
Duplex 32760 – UR76N(+0.7C <sub>N</sub> , +0.8 W)	7.0	25.0	3.5	0.22	> 40

A elasticidade desses aços é superior a duas vezes a elasticidade em aços de única fase, como aços ferríticos ou austeníticos. Eles possuem também alta tenacidade e ductilidade se comparados com aços ferríticos e martensíticos, e alta resistência à corrosão sob tensão e corrosão intergranular, se comparados a aços austeníticos. Possuem também limite de escoamento duas vezes maior que para o aço inoxidável austenítico, a vantagem de ter menos teor de níquel, dando ao AID resistência à corrosão similar a dos aços inoxidáveis austeníticos. A combinação de alta resistência e baixo teor de níquel torna o AID uma alternativa bastante atraente em contraste com os tipos austeníticos, especialmente quando o custo do níquel for alto [25].

Os AID apresentam alta resistência ao impacto na temperatura ambiente. Resultados de ensaios de impacto demonstram que os AID apresentam boa tenacidade. Porém esta tenacidade está limitada a fração volumétrica e a distribuição de ferrita. Observa-se que a temperatura de transição dúctil-frágil para os aços duplex está em torno de - 50°C enquanto que aços inox austeníticos não apresentam este fenômeno, pois esta transição é típica da fase ferrítica [24].

Os AID apresentam comportamento intermediário entre os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos. A condutibilidade térmica dos AID é maior do que a dos aços inoxidáveis austeníticos. Devido à presença da fase ferrítica, os AID possuem menor coeficiente de expansão térmica que os austeníticos, fazendo com que estas ligas apresentem comportamento próximo ao dos aços carbono [24].

A alta resistência mecânica e a dilatação térmica próxima à dos aços carbono colocam os AID em posição privilegiada do ponto de vista de projeto, pois permitem a

utilização de equipamentos mais leves, mais seguros, isento de manutenções, além de propiciar aumento da vida útil [24].

Esses aços estão sujeitos a três tipos de fragilização, como foi mencionado por alguns autores [26]:

1. Fragilização causada pela presença de carbonetos, particularmente na austenita, e ligas com alto teor de carbono;
2. Fragilização causada pela precipitação da fase  $\alpha'$  na ferrita;
3. Fragilização causada pela precipitação de fase  $\sigma$ , particularmente na ferrita.

As propriedades de corrosão dos AID, e de aços inoxidáveis em geral, são caracterizadas principalmente pela capacidade de se passivar e permanecer passivado mesmo em serviço. No entanto, existem diferenças fundamentais no projeto de ligas duplex e austeníticas, o que leva a variações significativas em sua resistência à corrosão [22].

Existe uma relação empírica que prevê a resistência à corrosão por pites  $PRE_N$  (pitting resistance equivalent number). Essa relação está associada à composição química das ligas [22].

$$PRE_n = \%Cr + 3,3 \times (\%Mo) + 16 \times (\%N) \quad (6)$$

Entretanto com a adição de elementos de liga como o tungstênio a alguns aços inoxidáveis superduplex, o que melhora a resistência à corrosão por pites uma nova forma de PRE foi proposta, nomeada [22]:

$$PRE_w = \%Cr + 3,3 \times (\%Mo + 0,5 \times \%W) + 16 \times (\%N) \quad (7)$$

Aços auteníticos e duplex com  $PRE_N$  equivalentes frequentemente apresentam temperatura críticas de corrosão por pites semelhantes. A Figura 7 faz a comparação dos  $PRE_N$  dos de alguns AID e austeníticos [27].

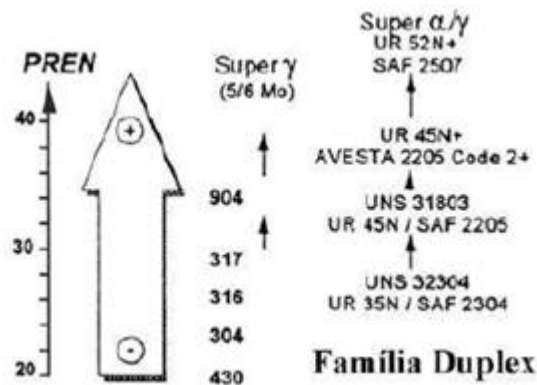


Figura 7: Comparação do PREN para aços inoxidáveis [27].

Os elementos de liga mais importantes no que diz respeito às propriedades de resistência à corrosão localizada dos AID são Cr, Mo, Ni e N, onde o Ni atua principalmente como estabilizador da fase austenítica. Estes elementos não são distribuídos uniformemente entre as duas fases, com a ferrita enriquecida em Cr e Mo, enquanto a austenita rica em Ni e N, que é quase inteiramente presente nessa fase. Nas primeiras classes dos AID, a fase austenítica tendia a ser preferencialmente atacada, mas nos AID modernos, com maior teor de nitrogênio, têm sido possível equilibrar a resistência à corrosão entre as duas fases [27].

#### 4.5.2 Microestrutura

Os AID possuem uma microestrutura formada por duas fases, em uma mistura de cerca de 50% em volume de austenita em 50% de ferrita [22].

A combinação favorável de propriedades no AID varia de acordo com o fabricante, que esta em torno de 40 a 60% de austenita. A estrutura dos AID é obtida através de controle da composição química e dos tratamentos térmicos [22, 24].

A Figura 8 mostra uma micrografia típica do AID na condição comercial mostrando a fase ferrita (preta) e a fase austenita (cinza claro) [22].

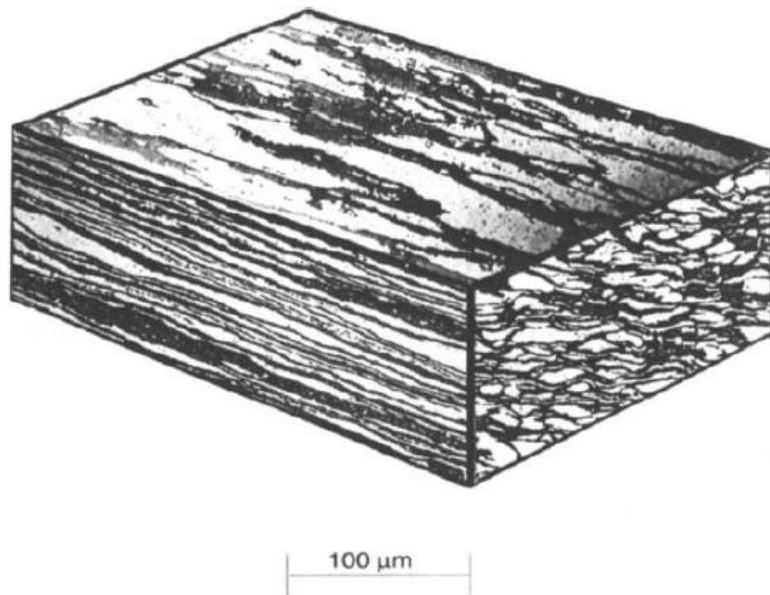


Figura 8: Microestrutura típica de um aço inoxidáveis duplex, laminado [22].

O balanceamento dos elementos de liga nos AID tem como objetivo controlar os teores de elementos estabilizadores de austenita como níquel, carbono, nitrogênio e de elementos estabilizadores de fase ferrita como cromo, molibdênio e silício [24].

A quantidade de ferrita presente na microestrutura do AID varia com a temperatura e pequenas adições de elementos. O efeito dessa pequena adição pode ser visto de acordo com o teor de ‘Cromo equivalente’ e ‘Níquel equivalente’, observadas nas Equações 8 e 9, que refletem nos efeitos estabilizadores de ferrita ou austenita. Esses dois parâmetros podem ser usados para estimar o teor de ferrita do já conhecido diagrama de Schaeffler (Figura 9) ou DeLong [27].

$$\text{Cr equiv.} = \% \text{Cr} + 1,37 (\% \text{Mo}) + 1,5 (\% \text{Si}) + 2 (\% \text{Nb}) + 3 (\% \text{Ti}) \quad (8)$$

$$\text{Ni equiv.} = \% \text{Ni} + 0,31 (\% \text{Mn}) + 22 (\% \text{C}) + 14,2 (\% \text{N}) + \% \text{Cu} \quad (9)$$

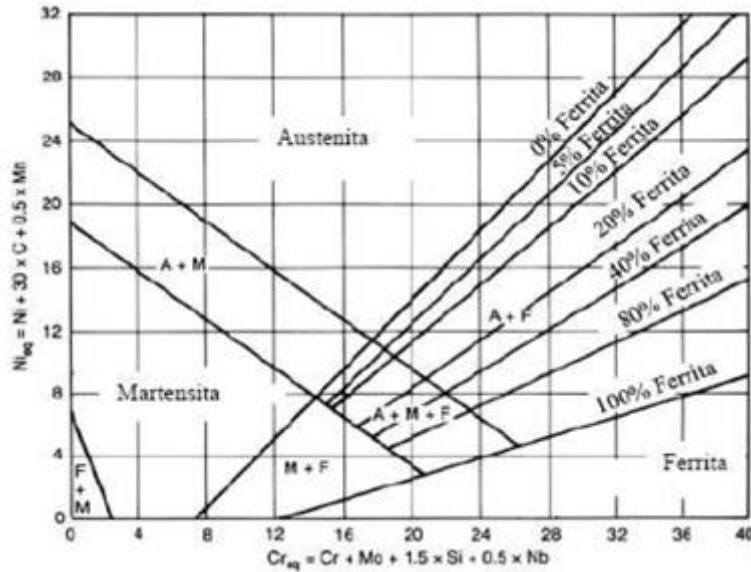


Figura 9: Diagrama de Schaeffler [28].

### 4.5.3 Influência dos Elementos de Liga

#### 4.5.3.1 Cromo

A principal vantagem na adição de Cromo (Cr) aos AID é o aumento na resistência à corrosão localizada, pela formação de um filme de óxido passivo rico em Cr. Existe um limite para adição benéfica do Cr, a adição excessiva deste, causa o favorecimento da precipitação de fases intermetálicas, como a fase  $\sigma$ . Essas fases reduzem a ductilidade e a tenacidade [22, 30].

#### 4.5.3.2 Molibdênio

O molibdênio (Mo), assim como o Cr melhora a resistência a corrosão localizada, estendendo o intervalo de potencial de passivação. O excesso de Mo também facilita a precipitação da fase  $\sigma$ , que é uma fase deletéria e deve ser evitada [22, 30].

#### 4.5.3.3 Níquel

Ao contrário do Cr, o Níquel (Ni) é estabilizador da fase austenítica. A quantidade de Ni a ser adicionada depende primariamente da quantidade de Cr a ser adicionada, isso para manter o balanceamento entre as fases. O Ni também é efetivo na promoção da repassivação, especialmente em ambientes redutores [22, 30].

#### **4.5.3.4 Nitrogênio**

O Nitrogênio (N) apresenta múltiplas funções; aumenta a resistência à corrosão por pites e frestas, estabiliza a austenita e aumenta a resistência mecânica. O N fica em sua maior parte na austenita pela maior solubilidade do mesmo nessa fase, também se concentra no filme passivado. Outra propriedade importante do nitrogênio é evitar a precipitação das fases secundárias e, por mais que seja contraditório, evita a formação de nitretos pelo aumento da fase austenítica. Como o nitrogênio é um forte estabilizador de austenita ele evita a dissolução da mesma e incentiva a formação nas zonas termicamente afetadas na soldagem [22, 30].

#### **4.5.3.5 Manganês**

O Manganês (Mn) aumenta a temperatura de precipitação da fase  $\sigma$ , aumenta a resistência ao desgaste e a resistência à tração sem a perda da ductilidade. A adição do Mn aumenta a solubilidade do N, permitindo o aumento da adição do mesmo sem o risco de formação de gás e a perda [22, 30].

#### **4.5.3.6 Cobre**

A adição de Cobre (Cu) é reconhecida pela redução da taxa de corrosão em ambientes redutores, como ambientes contendo ácido sulfúrico. A quantidade de Cu é limitada a 2%, pois a quantidade em excesso desse elemento reduz a ductilidade em altas temperaturas e pode levar ao endurecimento por precipitação [22, 30].

#### **4.5.3.7 Tungstênio**

Adições de Tungstênio (W) de até 2 % melhoram a resistência à corrosão por pites e frestas. Isso pela adsorção do W na camada de óxidos passivada [22].

#### **4.5.3.8 Silício**

O Silício (Si) é benéfico para serviços onde tenha concentração de ácido nítrico e aumenta à resistência a oxidação a altas temperaturas. Alguns AID foram desenvolvidos com alto teor de Si (3,5 a 5%) com alta resistência a corrosão por pites e imunidade a corrosão sob tensão. Porém o Si é tido como formador de fase  $\sigma$ , e é geralmente utilizado em quantidades menores que 1% [22].

#### 4.5.3.9 Carbono

A quantidade de Carbono (C) nos AID é limitada a 0,03%, principalmente para suprimir a precipitação de carbonetos ricos em Cr que atuam como regiões favoráveis a corrosão por pites a intergranular [22].

#### 4.5.4 Precipitação de fases Intermetálicas

Na faixa de temperaturas de 300°C a 1000°C, outras fases estão presentes além das fases ferrita e austenita que compõem a microestrutura dos aços inoxidáveis duplex e superduplex, sendo resultado de condições de serviço, de ciclos térmicos de soldagem ou de tratamentos térmicos inadequados. A microestrutura básica desses aços se torna instável se transformando em outras fases, como  $\sigma$ , alfa primário,  $\chi$ , austenita secundária, dentre outras. Tanto a ferrita como a austenita são suscetíveis de se decompor em fases secundárias. Entretanto, essas transformações ocorrem preferencialmente na matriz ferrítica. A precipitação das fases mencionadas é indesejável, uma vez que tanto as propriedades mecânicas, principalmente a tenacidade, como as de resistência à corrosão são prejudicadas de diversas formas, dependendo da fase precipitada. O diagrama mostrado na Figura 10 ilustra as fases que podem precipitar nos AID de acordo com elementos de liga, temperatura e tempo [22].

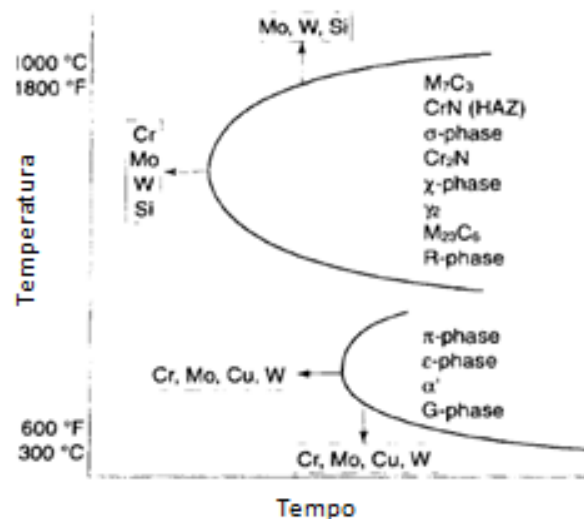


Figura 10: Efeitos dos elementos de ligas e temperatura na formação de precipitados nos AID [22].



#### 4.5.4.1 Alfa primário ( $\alpha'$ )

As temperaturas mais baixas de decomposição nos AID ocorrem entre 300°C e 525°C, onde há a precipitação da fase  $\alpha'$ , que também está presente nos aços inox ferríticos. Isso causa considerável aumento do limite de escoamento e da dureza do material e considerável diminuição na tenacidade [22].

A reação de fragilização é resultado da formação da fase  $\alpha'$  enriquecida de Cr na fase ferrita. Através da curva C (curva TTT) pode-se perceber que a máxima taxa de fragilização ocorre aproximadamente na temperatura de 475°C, dando origem ao termo “fragilização a 475°C” [28].

É sugerido que a formação da fase alfa primário é consequência de um intervalo de coexistência no sistema Fe-Cr, onde a ferrita se decompõe em uma fase ferrítica rica em ferro ( $\delta$ ) e uma fase rica em cromo, que é a  $\alpha'$  [22].

A Figura 11 mostra o diagrama temperatura – tempo – transformação para um AID S31803.

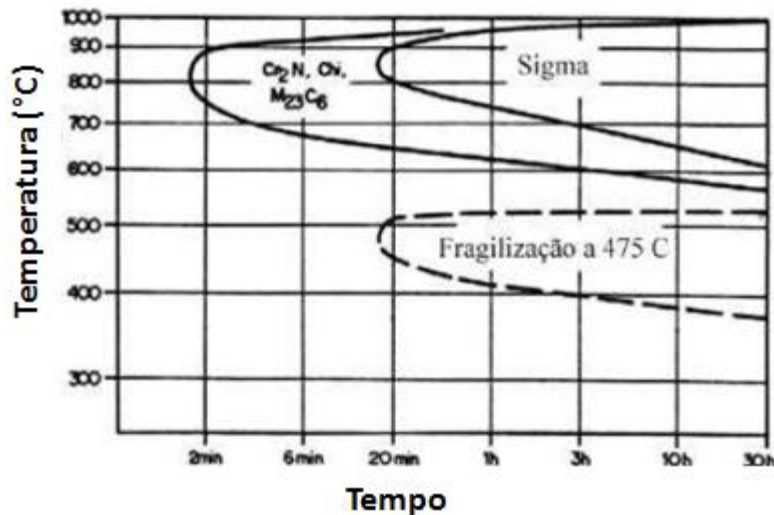


Figura 11: Curva TTT esquemática para a precipitação de fases intermetálicas num AID S31803 adaptado de [31].

#### 4.5.4.2 Austenita secundária ( $\gamma_2$ )

A quantidade de ferrita presente na temperatura onde o aço é trabalhado a quente ou tratado geralmente excede a quantidade presente no equilíbrio em baixas temperaturas. Assim, o envelhecimento em baixas temperaturas resultará na redução da

ferrita, que se transformará em austenita secundária. Esta fase é chamada de austenita secundária, pois possui uma morfologia diferente da matriz de austenita original [28].

A austenita secundária pode ser formada relativamente rápido e por diferentes mecanismos dependendo da temperatura envolvida. Abaixo de 650°C, a austenita secundária tem uma composição similar a da ferrita, sugerindo uma transformação adifusional, com características similares à formação da martensita. Em temperaturas entre 650 e 800°C, onde a difusão ocorre mais rapidamente, muitas formas de austenita podem precipitar. Entre 700 e 900°C, um eutetóide do tipo  $\gamma_2 + \sigma$  pode ser formado [22, 28, 30].

Podem ser ressaltadas duas diferenças básicas com relação à austenita primária: sua composição química que contém baixo teor de Cr e Mo e elevado conteúdo de Ni e Fe; a sua morfologia, que tem uma forma de hastes ou um formato mais ou menos cilíndrico [22, 28, 30].

A sua precipitação é explicada pelo fato do contorno de ferrita, próximo aos precipitados de fase  $\chi$ , ser instável devido ao empobrecimento de Cr e Mo na região. Desta forma, haverá crescimento de austenita secundária em direção à região da ferrita. Durante a sua formação poderá haver também precipitação da fase  $\sigma$  e  $\chi$ , em torno de 850°C e, em seguida, um consumo de  $\chi$ , existindo apenas  $\sigma$  e austenita secundária [22, 30], como é visto na Figura 12.

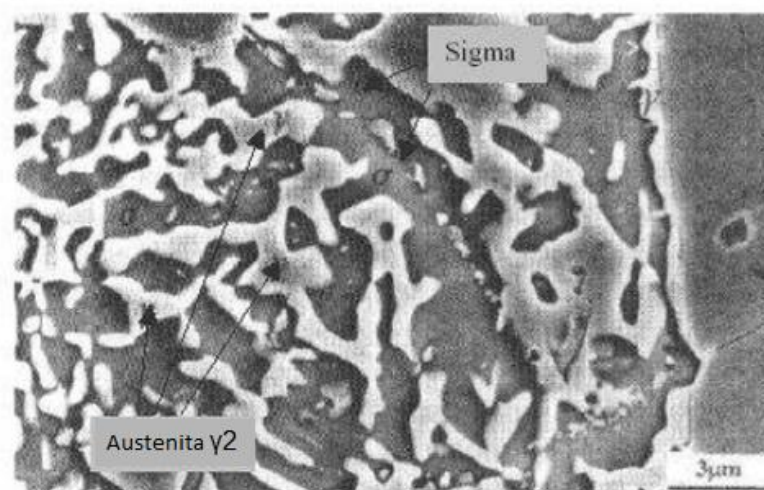


Figura 12: Imagem de MEV da austenita secundária e fase  $\sigma$  em um AID S32750 adaptado de [22].

#### 4.5.4.3 Fase chi ( $\chi$ )

A fase intermetálica  $\chi$  é comumente encontrada nos AID após envelhecimento numa faixa de temperatura de 700 a 900 °C. Esta está frequentemente associada à fase  $\sigma$ , embora o “cotovelo” de sua curva em C (curva TTT) esteja situado em temperaturas e tempos de exposição menores [30].

A fase  $\chi$  tem uma composição similar à de  $\sigma$ , se diferenciando apenas porque ela consegue dissolver carbono, é coerente com a matriz e possui diversas morfologias. Está presente principalmente nos aços inoxidáveis austeníticos e se forma no aço quando expostos entre temperaturas de 400 a 950°C, com períodos de tempo inferiores aos das outras fases. A partir de 900°C, essas partículas são envolvidas dentro das partículas de  $\sigma$ . Isto indica que a pequena dissolução de  $\chi$  está associada a sua formação nos estágios iniciais de envelhecimento, havendo transformação em  $\sigma$  após um longo período de envelhecimento. Sua formação logo no início do envelhecimento é explicada devido à baixa energia interfacial entre  $\chi$  e ferrita, no qual ambas são cúbicas [22, 30].

Essas partículas precipitam principalmente em contornos ferrita-austenita e dentro da ferrita, ocorrendo com maior facilidade nesta última fase em função da semelhança cristalográfica e assim prejudica a formação da fase  $\sigma$ , que é tetragonal e requer maior energia. São constituídas de cromo e molibdênio, sendo mais fortemente de Mo. Essa fase reduz as propriedades mecânicas do aço, principalmente a tenacidade e resistência à corrosão, por ser dura e frágil, mesmo diante da dificuldade de separar o seu efeito ao da fase  $\sigma$  [29, 30].

Sua precipitação está também associada à formação de austenita secundária  $\gamma_2$ , e apesar da fase  $\chi$  normalmente não ser encontrada em grandes quantidades nos aços inoxidáveis, devido a sua composição química,  $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ , esta consome uma quantidade significativa de cromo e molibdênio, deixando o seu produto de reação pobre nesses elementos. Este fato pode acarretar numa diminuição da resistência a corrosão por pites [23]. A Figura 13 mostra uma imagem por microscopia eletrônica de varredura da fase  $\chi$ .

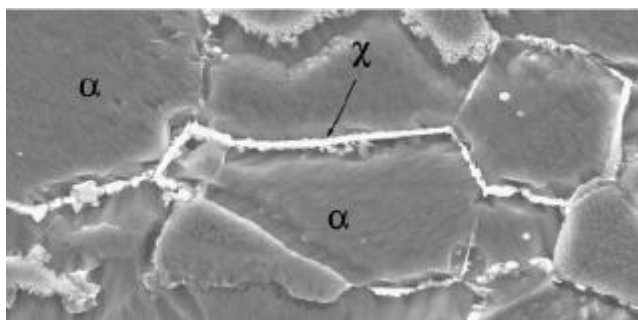


Figura 13: Imagem por MEV da fase  $\chi$  em um AID [16].

#### 4.5.4.4 Fase Laves

A fase Laves é uma fase também indesejável, por causar uma menor resistência à corrosão aos aços inoxidáveis. A mesma é rica em Mo e se precipita numa faixa de temperaturas entre 550 a 800°C [22, 30].

Poderá haver uma concorrência com elementos estabilizadores (Nb, Ti, V, Zr) entre a fase  $\sigma$  e de Laves. Entretanto, assim como a fase  $\chi$ , a fase Laves também dissolve carbono, e então a sua precipitação é mais favorecida com relação à  $\sigma$ . Os aços com maiores teores de carbono ajudam na formação deste precipitado [22, 30].

#### 4.5.4.5 Nitretos

A presença do nitrogênio nos AID favorece e auxilia na formação e estabilização da austenita e, por estar dissolvido nela, a endurece fortemente, sendo sua solubilidade muito maior que a do carbono. Contudo, ao se aquecer este aço a temperaturas superiores a 1300°C, o nitrogênio pode se dissolver também na ferrita. Se o material for resfriado bruscamente, poderá haver uma supersaturação de nitrogênio, ocasionando a precipitação de nitretos de cromo nos grãos de ferrita ou nos contornos de grão ferrita/ferrita e ferrita/austenita, pois não houve tempo suficiente para o nitrogênio voltar para a austenita. A solubilidade do nitrogênio na austenita é consideravelmente maior [22, 30].

Os nitretos de cromo podem estar presentes na estrutura se o aço não for tratado termicamente ou soldado adequadamente. A formação dos nitretos ocorre em forma de bastonetes de  $\text{Cr}_2\text{N}$  ou plaquetas de  $\text{CrN}$  precipitam-se a partir da ferrita em temperaturas em torno de 550 e 1000°C. O Cr, Mo e W aceleram a formação do nitreto

ao mesmo tempo em que aumentam o campo de precipitação desta fase para maiores temperaturas [29, 30].

Os nitretos  $M_2N$  são formados nos grãos da ferrita a temperaturas entre 400 e 800°C. A precipitação deste composto depende do teor de nitrogênio, elemento este presente na grande maioria desta classe de aços, e também é dependente da quantidade da fase austenítica, da exposição a altas temperaturas e da velocidade de resfriamento. Quanto a esta última, está relacionada a um rápido resfriamento (têmpera em água) a partir de uma temperatura de solubilização causa a supersaturação do nitrogênio na ferrita e leva a formação do nitreto de cromo. O nitreto de cromo deste tipo nucleia-se na interface ferrita/ferrita. Eles são acumulados somente nas regiões centrais dos grãos ferríticos e raramente são encontrados no contorno ferrita /austenita, como pode ser visto na Figura 14. Unida com a fase  $\alpha'$ , este composto pode comprometer as propriedades mecânicas do aço [22, 30, 33].

Uma conclusão equivocada é que uma quantidade pequena de nitrogênio seria favorável, pois reduziria a probabilidade de formação dos nitretos de cromo. No entanto, teores elevados de nitrogênio auxiliam na taxa de formação da austenita no metal de solda e na ZTA, facilitando a difusão do nitrogênio da ferrita para a austenita [22, 30].

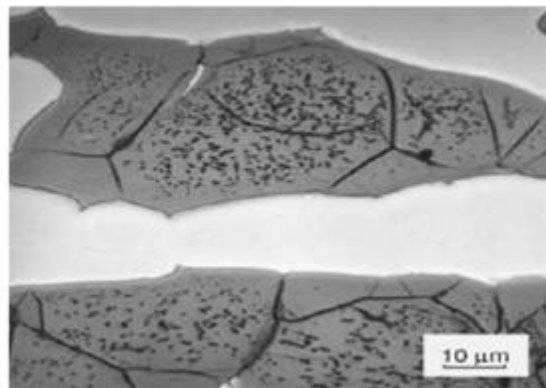


Figura 14: Micrografia eletrônica de varredura de um AID com precipitados de nitreto de cromo (nódulos pretos) [30].

#### 4.5.4.6 Carbonetos

Os carbonetos precipitados na faixa de temperatura entre 950°C e 1050°C são os  $M_7C_3$  e os que precipitam em temperaturas entre 650°C e 950°C são os  $M_{23}C_6$ .

Carbonetos precipitam previamente a formação de outras fases, em estágios muito rápidos de envelhecimento, podendo ser formados em menos de um minuto. Eles só podem ser evitados por um resfriamento rápido de uma temperatura elevada. A precipitação de carbonetos precede a formação de fases secundárias durante o envelhecimento. Carbonetos são encontrados, predominantemente, na fronteira entre as fases ferrita e austenita, mas também podem estar presentes na fronteira ferrita-ferrita ou austenita-austenita [22, 30].

Convém lembrar que nos AID modernos, o teor de carbono é baixo, em torno de 0,03%, dificultando, assim a sua formação [30].

Um problema que comumente pode ocorrer é a formação de carbonetos de cromo em aços inoxidáveis, sendo esse fenômeno conhecido como sensibilização, no qual sensibiliza o aço devido a uma corrosão intergranular. Este fato foi proposto por Bain et. al., em 1933, e é proveniente da ausência de cromo nas extremidades do grão que reagiram com o carbono e migram para o contorno de grão em forma de carbonetos. Ao expor este aço em ambientes mais agressivos, ele poderá se romper em função do ataque corrosivo ao longo da fina região, justamente devido ao empobrecimento do cromo, que é o principal elemento químico que promove a resistência à corrosão [30].

A Figura 15 mostra uma imagem por microscopia eletrônica de transmissão de carbonetos precipitados em um AID.

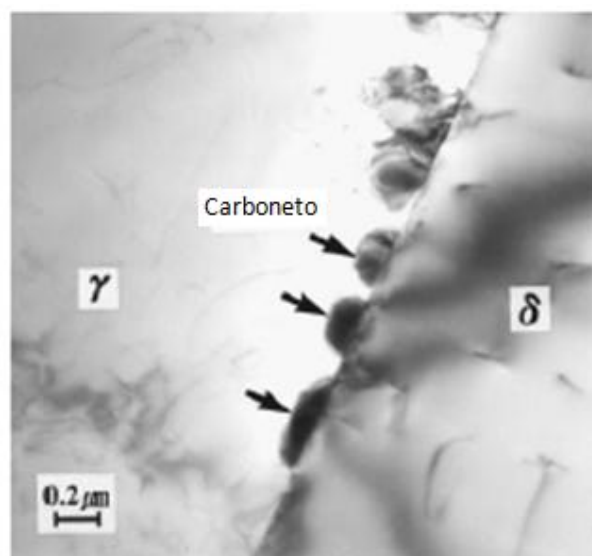


Figura 15: Micrografia feita por MET de um AID com carboneto precipitado na interface ferrita/austenita [33].

#### 4.5.4.7 Fase Epsilon ( $\epsilon$ )

Em AID contendo Cu e/ou W, outros mecanismos de endurecimento podem ocorrer. Nesse caso, o Cu supersaturado na ferrita, diminui sua solubilidade com o decréscimo de temperatura, gerando a precipitação da fase epsilon rica em Cu e extremamente fina. A precipitação ocorre depois de 100 horas a 500°C. O mesmo pode ocorrer para a presença do W [22].

#### 4.5.4.8 Fase Sigma ( $\sigma$ )

A fase  $\sigma$  é formada numa grande variedade de AID, assim como em alguns aços inoxidáveis austeníticos, sendo esta fase a mais estudada de todas em função da sua grande fração volumétrica e influência nas propriedades do aço. O aparecimento desta fase, que é um composto intermetálico com uma composição de Fe, Mo e Cr bastante dura e não-magnética, ocorre em geral na exposição do aço a temperaturas entre 510 a 820 °C por longas horas. Observa-se com o seu surgimento um aumento brusco da dureza e grande perda da ductilidade, principalmente ao submeter o material à temperatura ambiente [30, 34].

Esta fase possui uma estrutura cristalina tetragonal, com 30 átomos por célula. Apresenta certa ordem, isto é, lugares cristalográficos específicos são preferidos por átomos de determinados componentes. Isto explica sua elevada dureza (900-1000 Vickers) e a fragilidade na temperatura ambiente, devido à dificuldade para gerar discordâncias móveis. É uma fase não-magnética na temperatura ambiente, mas apresenta ferromagnetismo em temperaturas muito baixas [30, 34].

Sua precipitação ocorre mais frequentemente no contorno de grão ferrita / austenita, crescendo na direção dos grãos de ferrita adjacentes na forma de uma decomposição eutetóide, como pode ser visto na Figura 16. Forma-se a partir da ferrita que é termodinamicamente metaestável na faixa de temperaturas de precipitação da fase  $\sigma$ , sendo de 600 a 1000°C e por essa possuir um teor mais elevado dos elementos formadores da fase  $\sigma$ . Esta fase não dissolve carbono, boro e nitrogênio (elementos intersticiais), o que atrasa a sua formação, dando oportunidade para a formação de outras fases antes, como nitretos de cromo. Já o Mo, Si e Cr são elementos encontrados, especialmente, nos aços inoxidáveis superduplex que podem ser dissolvidos pela fase  $\sigma$ , a qual promove a sua formação [30].

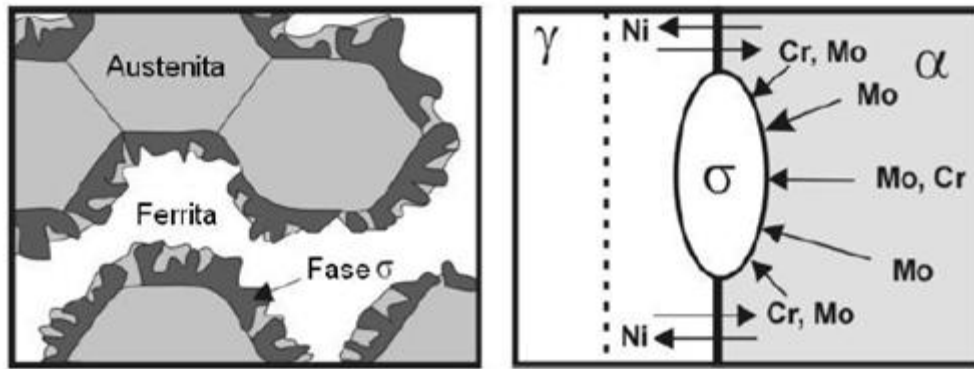


Figura 16: Desenho esquemático da precipitação da fase  $\sigma$  [31].

A cinética para a precipitação da fase  $\sigma$  é influenciada pelos principais fatores [30]:

- Composição química da liga;
- Frações volumétricas de ferrita e austenita;
- Deformação plástica a frio ou a quente;
- Temperatura do tratamento de solubilização.
- Tamanho de grão da ferrita;

Este último fator influencia na medida em que quanto menor o tamanho, maior a área de contorno de grão, já que sua nucleação é preferencialmente heterogênea, o que favorece esta etapa que é crítica. Seu núcleo é incoerente com a matriz e os locais de alta energia, como contorno de grão e de macla, são preferenciais. O seu crescimento é lento, pois depende da baixa taxa de difusão dos elementos substitucionais, entretanto devido a grande disponibilidade de elementos formadores destas fases secundárias presentes no aço, esse processo poderá ser mais rápido. Levando-se em conta que não é somente a difusão o fator principal no controle da precipitação da fase  $\sigma$ , mas sim o rearranjo atômico em pequena escala para formar a complexa estrutura desta fase [30].

O aumento da temperatura do tratamento térmico de solubilização faz com que cresça a fração volumétrica de ferrita. Com isto, a ferrita fica empobrecida em Cr e Mo, e a quantidade de interfaces  $\alpha/\gamma$  é reduzida. Estes efeitos combinados retardam a precipitação da fase  $\sigma$  [30].

Para reduzir a formação da fase  $\sigma$  é necessário que se adicione menores teores de cromo na produção do AID, o que se torna inviável, devido à presença deste elemento de liga ser indispensável para a resistência à corrosão, mas este é também o elemento



determinante na formação desta fase indesejável no material. A eliminação completa desta fase pode ser obtida com sucesso após longos períodos de envelhecimento a altas temperaturas [30].

O aumento na quantidade de elementos de Cr e Mo nos aços superduplex comparado aos convencionais AID resulta na precipitação da fase  $\sigma$  em tempos menores e amplia a sua área de estabilidade através de maiores temperaturas, aumentando assim sua fração quando a liga é exposta a temperaturas suficientes para a sua precipitação [30, 35].

A precipitação da fase  $\sigma$  reduz a resistência à corrosão dos AID. A presença desta fase pode aumentar a velocidade de corrosão de um AID em até oito vezes. Quando submetidos a ambientes ácidos, o ataque preferencial da matriz empobrecida em Cr e Mo perto das partículas de fase  $\sigma$ , tem sido uma das explicações mais comuns para este comportamento. As propriedades mecânicas também são seriamente afetadas com a presença da fase  $\sigma$ . A precipitação de 25 a 40% de fase  $\sigma$  eleva a dureza, o limite de escoamento e o limite de resistência à tração. O alongamento reduz e a tenacidade também [30, 34].

A Figura 17 mostra os efeitos do Cr e Mo na precipitação de fase  $\sigma$ .

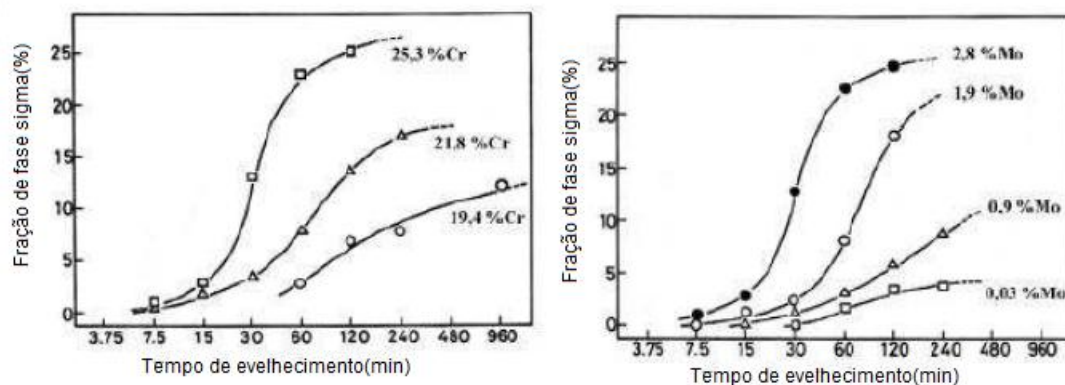


Figura 17: Efeito de elementos de liga na precipitação da fase  $\sigma$ . (a) efeito do Cr em ligas 6,5Ni-2,8Mo. (b) efeito do Mo em ligas 25Cr - 6,5Ni [35].

#### 4.5.5 Metalurgia física da soldagem dos AID

É importante o conhecimento da metalurgia da soldagem desde o início da soldagem, onde começam os primeiros problemas de oxidação e elevação nos teores de nitrogênio até a etapa final onde a microestrutura e as propriedades mecânicas

resultantes dependem da taxa de resfriamento do material. Os efeitos indesejáveis provocados pelos ciclos térmicos podem ocorrer tanto na zona fundida (ZF) quanto na zona termicamente afetada (ZTA) [30].

As três características mais importantes do ciclo térmico de soldagem: temperatura de pico, que é a temperatura máxima atingida no ponto, tempo de permanência acima de uma temperatura crítica e velocidade de resfriamento [30].

Os ciclos térmicos de soldagem dependem de diversas variáveis como tipo de metal de base, geometria da junta, espessura da junta, energia de soldagem e temperatura inicial da peça. Teoricamente, se o ciclo térmico envolvido no processo e a resposta do metal ao ciclo térmico são conhecidos, as mudanças microestruturais e as propriedades mecânicas podem ser previstas. Porém, isso não acontece na prática devido a uma série de fatores que influenciam a distribuição da temperatura durante a soldagem [30].

O desempenho dos aços inoxidáveis duplex e superduplex podem ser significativamente alterados pela operação de soldagem. Como já explicado, o balanço original entre as fases  $\delta$  e  $\gamma$  deve ser mantido, bem como a precipitação de fases intermetálicas deve ser evitada. Assim, a correta especificação dos parâmetros de soldagem e do metal de adição é essencial na manutenção das propriedades mecânicas e de corrosão em uma região soldada e isso envolve tanto as mudanças de composição química na poça de fusão, como o controle da velocidade de resfriamento da região [30].

As estruturas obtidas na ZF e na ZTA dependem entre outros fatores da história térmica a que é submetida cada uma destas regiões. Durante o processo de soldagem, tanto no aquecimento quanto no resfriamento, ocorrem mudanças microestruturais no material. Para a continuação das propriedades na região afetada pela solda, essas mudanças devem ser controladas, de acordo com a história térmica e a composição química [30].

A Figura 18 mostra a microestrutura e as diferentes zonas de uma junta soldada afetada pelo ciclo térmico. Observando esta figura notam-se cinco regiões na junta soldada: fundida, parcialmente fundida, de crescimento de grão da ferrita, bifásica

parcialmente transformada e bifásica similar ao metal de base. Não foi representada a precipitação de outras fases, além da ferrita e austenita [30].

Nesse trabalho onde se aplica um metal de adição diferente, como revestimento, desconsiderara-se a análise dos AID na ZF, por motivos claros.

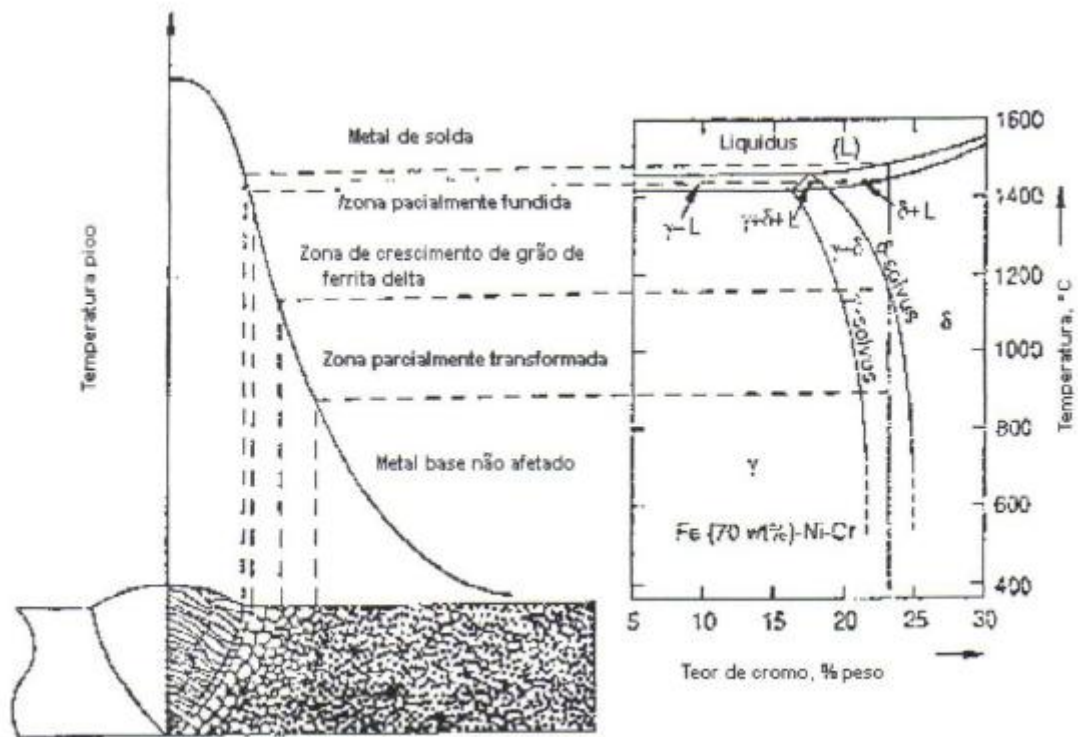


Figura 18: Diagrama esquemático que define as diferentes zonas da junta soldada de acordo com a repartição térmica para um AID [30].

#### 4.5.6 Zona termicamente afetada

Nos AID, o balanço microestrutural na ZTA é determinado pelas condições de resfriamento e aquecimento, pela temperatura máxima atingida e pelo tempo de permanência nessa temperatura, isto é, pela repartição térmica e ciclo térmico. Isso é consequência de fatores tais, como: espessura do material, energia de soldagem, temperatura de pré-aquecimento e temperatura de interpasses [30, 36].

A ZTA pode ser dividida em duas regiões: uma região submetida a temperaturas elevadas (ZTATE), sendo delimitada pelas temperaturas *solvus* da ferrita e a temperatura *solidus* da liga, onde o AID está completamente ferritizado; e outra região a temperaturas baixas (ZTATB), na qual o limite superior é a temperatura *solvus* da

ferrita. Nesta região o campo continua bifásico, mas com diferentes frações volumétricas finais de austenita [30, 36].

#### 4.5.6.1 Zona Termicamente Afetada de Temperatura Elevada (ZTATE)

A largura da ZTATE é determinada pela composição química, geometria da junta e os parâmetros de soldagem, a qual é definida com relação ao campo monofásico do diagrama de fases [30, 36]. Tanto a dissolução parcial da austenita e dos precipitados durante o aquecimento estão envolvidos nas transformações no estado sólido, quanto à reformation de austenita e precipitados durante o resfriamento em contorno de grão ferrítico e em alguns sítios intragranulares [30]. As transformações na ZTA podem ser explicadas conforme apresentado na Figura 19:

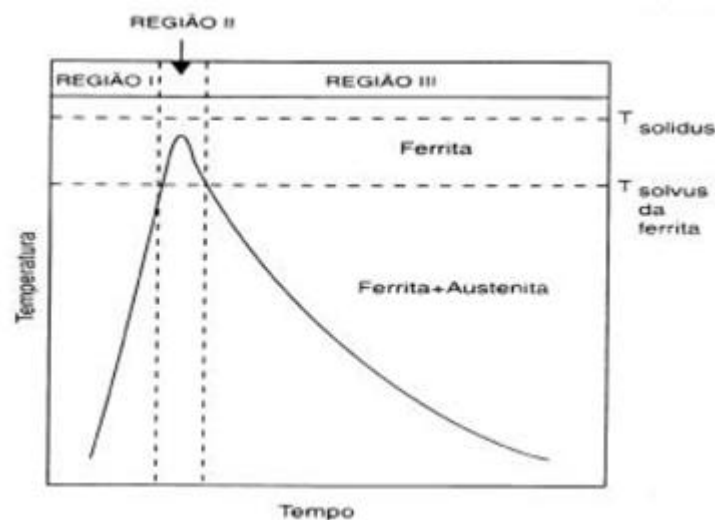


Figura 19: Ciclo térmico na ZTA para temperatura acima do *solvus* da ferrita [30].

São três as regiões deste ciclo térmico genérico: a Região I descreve o aquecimento até a temperatura *solvus*, em que as mudanças microestruturais são dominadas pela taxa de aquecimento [30]. Assim, percebe-se a transformação da austenita em ferrita, em que ocorre a difusão de elementos intersticiais e substitucionais. Dependendo da taxa de aquecimento, alguns precipitados como nitretos, carbonetos, ou intermetálicos também podem se dissolver durante o aquecimento [30, 36].

A região II representa a porção do ciclo térmico dentro do campo ferrítico, adjacente à linha de fusão, em que os precipitados e a austenita continuam se dissolvendo, porém com a cinética acelerada pela temperatura mais elevada [30]. Se a velocidade de aquecimento não for tão elevada, estas reações se completam, restando somente a ferrita. A partir deste momento, é predominante o crescimento e

coalescimento de grão ferrítico. O tamanho de grão é proporcional ao tempo e a temperatura que o material permaneça acima da temperatura *solvus*. Este tempo depende da energia de soldagem, da geometria da junta e da composição química da liga, que determina a temperatura *solvus*. O crescimento de grão pode levar a uma drástica queda na tenacidade do material [30, 36].

Na região III, onde ocorre o resfriamento abaixo da linha *solvus*, as mudanças microestruturais incluem a precipitação da austenita a partir da ferrita [30]. Com altas velocidades de resfriamento a austenita precipitada nos contornos de grão da ferrita pode ser descontínua. Com a redução da velocidade de resfriamento, a austenita torna-se cada vez mais contínua. A partir da saturação dos sítios para nucleação nos contornos de grão, a austenita cresce em direção ao centro do grão da ferrita, denominando austenita de *widmanstätten* [30, 36]. No caso de menores velocidades de resfriamento, pode precipitar austenita intragranular com morfologia de placas, as quais se nucleiam nos contornos de subgrão ou nas discordâncias da ferrita. Já em temperaturas de pico maiores, a quantidade de austenita intragranular é menor. A precipitação da austenita é controlada principalmente pela difusão do N, de acordo com as velocidades de resfriamento utilizadas durante a soldagem. Cada uma destas regiões representam transformações de fase diferentes, facilitando a sua apresentação [37].

Comumente ocorre a precipitação de fases intermetálicas durante o resfriamento, como carbonetos, carbonitreto e nitreto em regiões do contorno ferrita-austenita ou nas discordâncias da ferrita, estando este fenômeno dependente basicamente da composição da liga e do ciclo térmico experimentado [30].

#### **4.5.6.2 Zona Termicamente Afetada de Baixa temperatura (ZTATB)**

De forma a facilitar a apresentação, algumas regiões do ciclo térmico que ocorrem as transformações de fase são delimitadas na ZTATB. A faixa que delimita a ZTATB são as temperaturas *solvus* da ferrita e a ambiente. Entre elas foi acrescentada a temperatura onde as frações de ferrita e austenita são as de equilíbrio ( $T_{\alpha/\gamma}$ ) e a faixa de temperatura de precipitação de alguma fase de interesse. Pode-se delimitar até duas regiões principais, de acordo com a temperatura máxima atingida pelo ciclo térmico [30, 36].

Na região I tem-se a dissolução parcial da austenita e, dependendo da velocidade de resfriamento, a sua posterior precipitação. O crescimento de grão ferrítico é inibido pelos grãos de austenita não dissolvidos. Durante o resfriamento, a austenita cresce continuamente a partir dos núcleos intergranulares não dissolvidos de austenita. A fração de nitretos é bem reduzida, visto que a fração de austenita nesta região é bem maior que na ZTATE [30, 36].

O que delimita a região II são as temperaturas máximas e mínimas de precipitação de alguma fase de interesse, dependendo da cinética de transformação e do tempo de permanência nesta faixa de temperatura [30, 36].

A Figura 20 apresenta um exemplo dos ciclos térmicos em duas zonas na ZTATB. Na primeira zona a temperatura máxima foi acima de  $T_{\alpha/\gamma}$  e na segunda representa uma temperatura máxima está localizada dentro do intervalo de precipitação da fase de interesse. Neste caso tem-se somente a região II do ciclo térmico [30, 36].

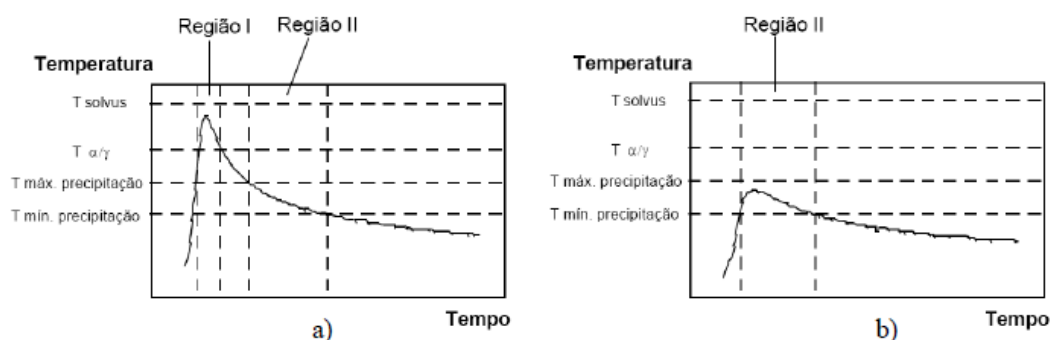


Figura 20: Regiões da ZTA-BT durante um ciclo térmico de soldagem em (a) a temperatura máxima acima de  $T_{\alpha/\gamma}$  e em (b) dentro do intervalo de precipitação de uma fase [30].

#### 4.5.7 Zeron 100

O Zeron 100 é um aço inox superduplex com uma microestrutura de aproximadamente 50% de austenita e 50% de ferrita. Sua composição é mostrada na Tabela 3. Possui alta resistência a corrosão, não somente na água do mar, mas também em ambientes de serviço ácidos da indústria de óleo e gás, incluindo resistência ao ácido sulfúrico [38].

O seu desenvolvimento começou na década de 70 com a demanda de materiais mais resistentes mecanicamente e a corrosão para a indústria de óleo e gás no Mar do Norte, especificamente para bombas de injeção. A liga é produzida tanto forjada como fundida

e atualmente é muito utilizada em vários setores da indústria. Ambas as formas seguem as normas ASME e ASTM, seguindo o número UNS S32760 como forjado e J93380 como fundido [38].

**Tabela 3: Composição química Zeron 100 [39].**

	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>	<b>W</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>
<b>MÍN.</b>	24,00	6,00	3,00	0,50	0,50	-	0,20	-	-	-	-	-
<b>MÁX.</b>	26,00	8,00	4,00	1,00	1,00	0,03	0,30	1,00	1,00	0,03	0,01	Balanço

A norma ASME utiliza a nomenclatura 2507 para a família dos aços inoxidáveis superduplex, o que pode ser um pouco infeliz para a indústria, já que alguns aços superduplex (como exemplo o UNS S32750) não apresentam adição de Cu ou W, diferente do Zeron 100. Esses elementos de liga conferem ao Zeron 100 maior resistência aos ácidos, particularmente ao sulfúrico [38].

As Tabelas 4 e 5 apresentam as características e propriedades do Zeron 100.

**Tabela 4: Propriedades mecânicas de alguns aços utilizados em ácido sulfúrico [38].**

<b>Liga</b>	<b>UNS</b>	<b>Tensão de Escoamento a 0,2% de deformação (MPa)</b>	<b>Resistência à tração (MPa)</b>	<b>Deformação (%)</b>
<b>316L</b>	S31603	170	485	40
<b>Alloy 20</b>	N08020	240	550	30
<b>904L</b>	N08904	220	490	35
<b>6 Mo Aust.</b>	S31254	310	655	35
<b>22Cr Duplex</b>	S31803	450	620	25
<b>Z100(Forjado)</b>	S32760	550	750	25
<b>Z100(Fundido)</b>	J93380	450	700	25

**Tabela 5: Resistência à corrosão de algumas ligas utilizada em serviços ácidos adaptado de [38].**

<b>Liga</b>	<b>CCCT</b>	<b>CPT</b>	<b>PRE<sub>N</sub></b>
<b>316L</b>	- 2,22°C	20°C	24
<b>2205</b>	20°C	49°C	35
<b>904L</b>	24°C	54°C	36
<b>Zeron 100</b>	42°C	82°C	41
<b>AL-6XN</b>	43°C	78°C	44
<b>625</b>	45°C	-	51
<b>C22</b>	-	-	64
<b>C276</b>	54°C	>103°C	67

## 5. LIGAS DE COBALTO

As ligas de cobalto são usadas, geralmente, em aplicações extremas onde são necessárias boas propriedades de resistência ao desgaste, oxidação e corrosão durante serviços em elevadas temperaturas. A utilização se dá em indústrias petroquímicas, de geração de energia elétrica e automotivas [40].

Historicamente, muitas das ligas comerciais à base de cobalto são oriundas dos ternários cobalto – cromo - tungstênio e cobalto - cromo - molibdênio. Primeiramente estudados por Elwood Haynes na virada do século. Ele descobriu a elevada resistência e a natureza inoxidável da liga binária cobalto - cromo, e posteriormente identificou o tungstênio e o molibdênio como poderosos agentes de endurecimento no sistema binário cobalto – cromo [41].

Em 1922 as ligas Stellite começaram a ser aplicadas com a função de revestimentos para proteção de superfícies contra o desgaste, sendo inicialmente depositadas por soldagem. Estas primeiras tentativas de utilização das ligas de cobalto como revestimentos duros foram em relhas (ferramenta de corte de arados), ferramentas de perfuração de poços de petróleo, pás de dragagem, matrizes para estampagem a quente, válvulas de motores de combustão interna e assentos de válvulas controladoras de vazão [41].

As ligas de cobalto resistentes ao desgaste empregadas atualmente possuem pequenas alterações em comparação com as ligas utilizadas inicialmente por Elwood Haynes. A diferença mais importante está relacionada ao controle de carbono e silício (que eram impurezas nas ligas iniciais). Na verdade, as diferenças principais entre os tipos de ligas Stellite atuais são as quantidades de carbono e tungstênio (responsáveis pela quantidade e tipos de carbonetos formados na microestrutura durante a solidificação), as quais influenciam na dureza, ductilidade e resistência ao desgaste abrasivo [41].

Na Tabela 6 é apresentada a composição nominal das seis principais ligas à base de cobalto.



Tabela 6: Composição nominal de ligas a base de cobalto resistentes ao desgaste [41].

	Co	Cr	W	Mo	C	Fe	Ni	Si	Mn
<b>Stellite 1</b>	Balanço	31,00	12,50	1,00	2,40	3,00	3,00	2,00	1,00
<b>Stellite 6</b>	Balanço	28,00	4,50	1,00	1,20	3,00	3,00	2,00	1,00
<b>Stellite 12</b>	Balanço	30,00	8,30	1,00	1,40	3,00	3,00	2,00	1,00
<b>Stellite 21</b>	Balanço	28,00	-	5,50	0,25	2,00	2,50	2,00	1,00
<b>Haynes 6B</b>	Balanço	30,00	4,00	1,00	1,10	3,00	2,50	0,70	1,50
<b>Tribaloy T800</b>	Balanço	17,50	-	29,00	0,08	-	-	3,50	-

As ligas de Stellite 1, 6 e 12 são caracterizadas pelas suas quantidades de carbono e tungstênio sendo a liga Stellite 1 mais dura, mais resistente à abrasão e menos dúctil em função da maior quantidade de carbono e tungstênio [41]. Genericamente, a dureza das ligas de cobalto é provida pela alta presença volumétrica de carbonetos, aproximadamente 20 a 30%, podendo ser depositados pelos processos de soldagem a arco, aspersão térmica, laser, etc [40].

A Figura 21 mostra a resistência ao desgaste abrasivo de algumas ligas de Cobalto e Aço inox 316L.

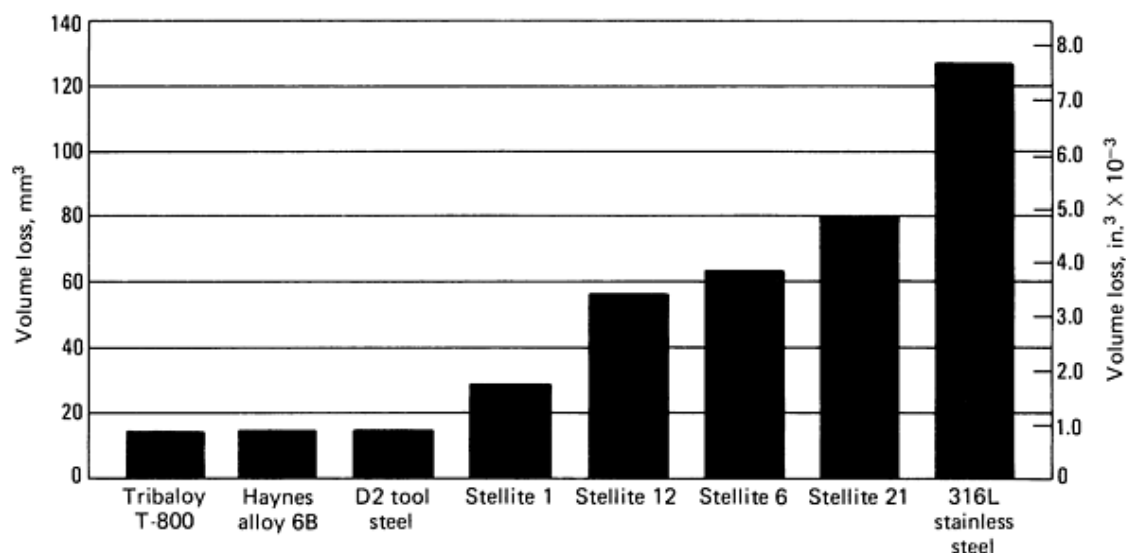


Figura 21: Resistência ao desgaste de algumas ligas de cobalto testadas de acordo com a norma ASTM G 65B [41].

## 5.1 Stellite 6

Stellite 6 é a mais utilizada dentre as ligas à base de cobalto resistente ao desgaste e apresenta bom desempenho geral. Ele é considerado o padrão industrial para

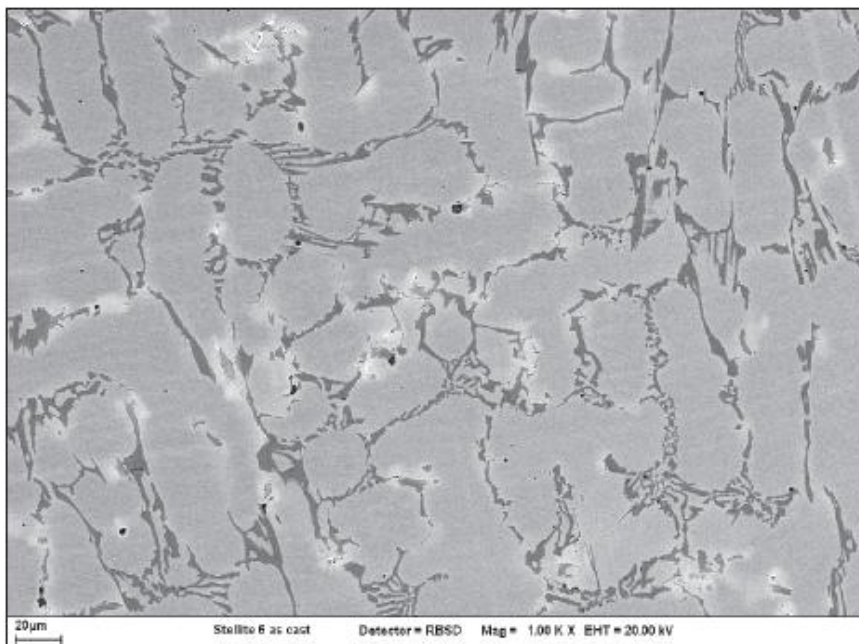
aplicações de resistência ao desgaste; tem excelente resistência a muitas formas de degradação mecânica e química sobre uma ampla faixa de temperatura, também mantém um razoável nível de dureza até 500°C. Ele também tem boa resistência ao impacto e à erosão por cavitação [42].

A Tabela 6 mostra a composição química típica da liga Stellite 6.

**Tabela 6: Composição química típica do Stellite 6 [42].**

Composição química (% em peso)				
Co	Cr	W	C	Outros
Balanço	27-32	4-6	0,9-1,4	Ni,Fe,Si,Mn,Mo

Do ponto de vista microestrutural, quando depositada por soldagem, a liga Stellite 6 é constituída por uma fase dendrítica enriquecida em matriz de cobalto com estrutura cristalina cúbica de faces centradas(CFC), e por uma mistura lamelar do Co e carbonetos na sua maioria do tipo  $M_7C_3$ , com  $M = (Cr, Co, W)$ , presentes nos espaços interdendríticos, também é possível a presença de carbonetos do tipo MC,  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$ . A resistência ao desgaste abrasivo e à corrosão promovida pela liga Stellite 6 é atribuída à presença dos carbonetos de W e de Cr, respectivamente. A Figura 22 mostra uma imagem da microestrutura da liga Stellite 6 [40].



**Figura 22: Microscopia eletrônica de varredura da liga Stellite 6 [42].**

Em uma microestrutura consistindo na mistura de carbonetos em uma matriz “macia”, o papel dos carbonetos é proporcionar a resistência ao desgaste enquanto o outro tem a função de acomodar os carbonetos, sendo resistente o suficiente para mantê-los “ligados”. Adicionalmente, ambos têm que conter cromo o suficiente para tornar a liga resistente à corrosão e oxidação. Para evitar a perda de dureza da matriz em trabalhos a altas temperaturas, também há o mecanismo de endurecimento por solução sólida, graças à adição de tungstênio que fica retido na matriz de Co promovendo o endurecimento [40].

O fato da matriz ser razoavelmente resistente ao desgaste foi enfatizado em muitos estudos. Diferente dos carbonetos a matriz deforma-se plasticamente antes de fraturar, isso pode gerar certo grau encruamento, aumentando sua dureza e consequentemente sua resistência ao desgaste. As ligas de cobalto tem a matriz CFC, porém sua estrutura cristalina termodinamicamente estável é HC. Essa transformação pode ocorrer por falha de empilhamento. A energia de falha de empilhamento cai com essa transformação, dificulta o deslizamento cruzado, aumenta a densidade de discordâncias, gerando uma alta taxa de encruamento na deformação. Há também ganho na resistência a fluência [40].

Os carbonetos são constituintes essenciais nas ligas de cobalto e possuem três funções principais: carbonetos de contorno de grão, que quando formados adequadamente previnem ou retardam o deslizamento dos contornos de grão e permitem o alívio de tensão; carbonetos finos dispersos na matriz que resultam no aumento da resistência e carbonetos que podem inibir certos elementos que em outros casos poderiam promover instabilidade de fase em serviço [43].

A Tabela 7, mostra algumas propriedades físicas das ligas Stellite 6.

**Tabela 7: Propriedades físicas do Stellite 6 [42].**

<b>Resistência a Tração (Mpa)</b>	<b>Tensão de Escoamento a 0,2% de deformação (MPa)</b>	<b>Deformação (%)</b>	<b>Dureza (HV)</b>	<b>Módulo de Elasticidade (Gpa)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Intervalo de Fusão(°C)</b>
850	770	<1	380-490	209	8,44	1285 - 1410

Estudos mostram que a resistência ao desgaste das ligas de cobalto está diretamente ligado a sua dureza e quantidades volumétrica de carbonetos [44], como mostra a Figura 23.

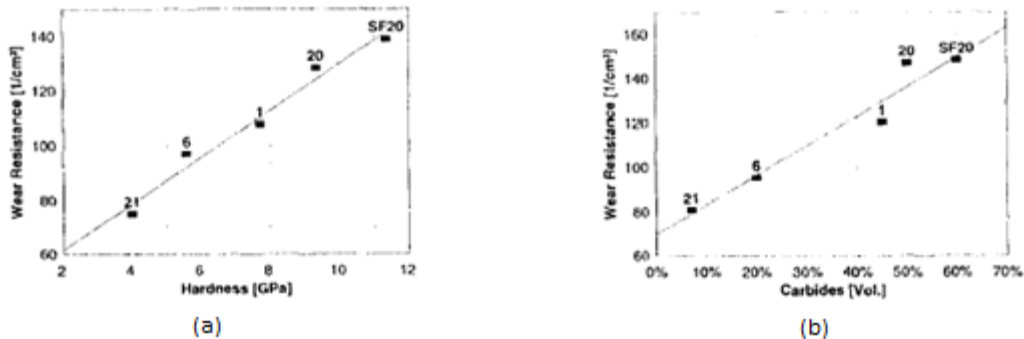


Figura 23: Resistência ao desgaste das ligas de Stellite em relação a (a) dureza e a (b) quantidade volumétrica de carbonetos [44].

Quando as ligas de cobalto são aplicadas como revestimento, onde há fusão, sobre aços, há a mistura entre a liga de cobalto e o aço, resultando em uma quantidade maior de ferro na camada depositada, especialmente na primeira camada, causando os seguintes efeitos [45]:

- Diminui a resistência a corrosão do revestimento, pois a quantidade de Cr tende a diminuir;
- Diminui a dureza, Figura 24;
- Aumenta a energia de falha de empilhamento, que afeta negativamente a resistência ao desgaste por adesão;
- Diminui a quantidade de carbono, que afeta na dureza e na resistência ao desgaste no geral;

A presença do Fe e Ni no revestimento causado pela diluição pode causar a redução da fragilização, pelo fato de diminuir a quantidade de carbonetos frágeis [45].

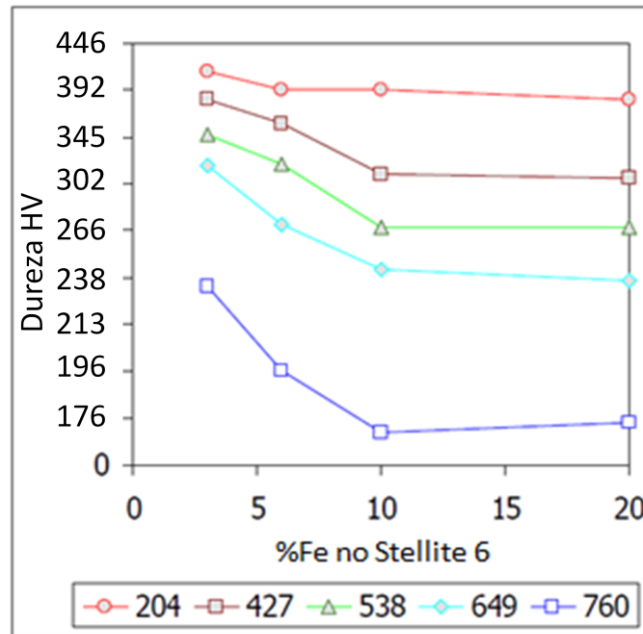


Figura 24: Dureza da liga Stellite 6 em função da quantidade de Fe na liga, em diferentes temperaturas em °C, adaptado de [45].

## 6. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

As análises da microestrutura do substrato e de sua zona termicamente afetada serão feitas, neste trabalho, por imagens com a ajuda de microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura, adicionalmente serão utilizados métodos para caracterizar a composição química e identificação de fases como EDS e a difração de raios-X.

As propriedades mecânicas dos revestimentos podem ser avaliadas a partir de ensaios como o de dureza, análise de tensões residuais, ensaios de aderência e de desgaste. No presente trabalho apenas o ensaio de dureza Vickers foi utilizado por motivos de viabilidade.

### 6.1 Microscopia Ótica

A técnica de microscopia óptica (MO) tem como objetivo permitir a observação de estruturas menores que a resolução do olho humano. Na microscopia óptica, a luz transmitida ou refletida por uma amostra interage com o olho após passar por uma coluna de magnificação. O microscópio óptico nos dá uma rápida análise de proporção

de fases e uma informação sobre a morfologia, microestrutura e tamanho de grão de cada fase [46].

## 6.2 Microdureza Vickers

O ensaio de dureza consiste na aplicação de um penetrador no material a ensaiar. A carga aplicada mantém-se constante ao longo do ensaio. Após a remoção da carga, mede-se a indentação deixada no material, que será seguramente maior quanto mais macio for o material. A dureza (H) exprime-se pelo quociente entre a carga (F), em Newton, e a superfície de impressão (S) em mm<sup>2</sup>. É comum a apresentação dos valores de dureza de forma adimensional, porém, poder-se-ão exprimir em MPa [47].

Na determinação de dureza Vickers utiliza-se um indentedor piramidal, de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces (Figura 25). A carga (ASTM E 384) é aplicada progressivamente sem choques, nem vibrações, e mantida no seu valor final durante 10 a 15 segundos. Após remoção da carga, medem-se as duas diagonais da base da indentação (d), determina-se a média e calcula-se a dureza Vickers (HV) a partir de [47]:

$$HV = \frac{0,189F}{d^2} \quad (6)$$

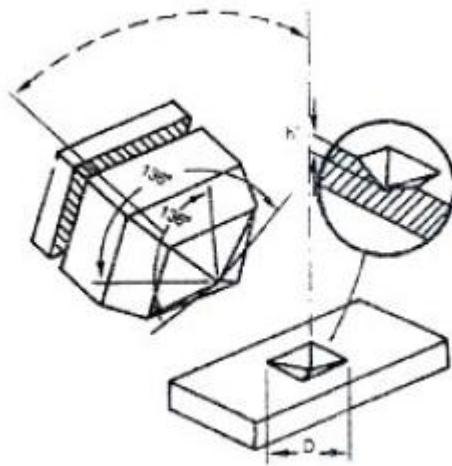


Figura 25: Representação esquemática de uma indentação Vickers, com destaque para as diagonais da base da pirâmide impressas no material após ensaio adaptado de [47].

### **6.3 Microscópio eletrônico de varredura**

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5  $\mu\text{m}$ , enquanto que no ótico é de 0,5  $\mu\text{m}$  [48].

Entretanto, não é apenas esta característica que faz do MEV uma ferramenta tão importante e tão usada na análise dos materiais. A elevada profundidade de foco e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica [48].

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação [48].

### **6.4 Energy Dispersive X-Ray Detector (EDS)**

O EDS é um dispositivo que é acoplado ao MEV, essencial na caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição de origem, liberam energia, a qual é emitida em comprimento de onda com frequência eletromagnética no espectro dos raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias características, é possível determinar quais elementos químicos estão presentes naquele local [48].

### **6.5 Difração de Raios-X**

A difração de raios-X é uma técnica indicada para determinar as fases cristalinas presentes em diversos materiais. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados. A difração ocorre porque os átomos se

ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos da onda dos raios-X. Esse fenômeno ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg ( $n \lambda = 2 d \sin \theta$ ), a qual estabelece a relação entre os planos que dão origem aos fótons difratados, característicos para cada fase cristalina [49].

## 7. MATERIAIS E MÉTODOS

### 7.1 Material de Adição (MA)

O material utilizado para o revestimento foi uma liga de cobalto Co-Cr-W-C, comercialmente conhecida como Stellite 6, fornecida pela empresa LSN Diffusion em potes de 5 Kg, na forma de pó. As características do MA apresentadas pelo fabricante estão descritas nas Tabelas 8, 9 e 10.

**Tabela 8: Resultado da análise química.**

<b>Elemento</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>W</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Si</b>	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>O</b>	<b>S</b>	<b>B</b>	<b>Outros</b>
<b>Resultado (%)</b>	Balanço	29,13	5,30	2,48	2,44	1,23	1,14	0,65	0,02	0,02	<0,01	<0,01	<0,02

**Tabela 9: Distribuição do tamanho de partícula.**

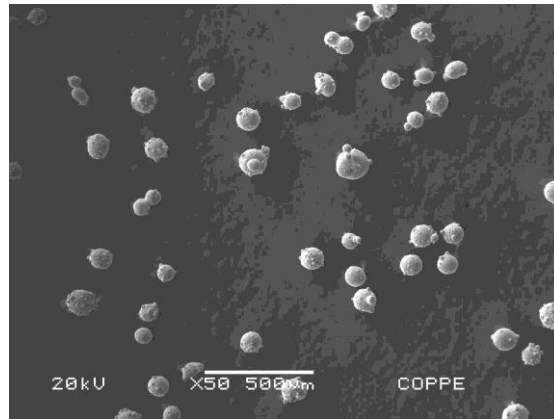
<b>Tamanho da Partícula (µm)</b>	<b>&gt;150</b>	<b>150-125</b>	<b>126-106</b>	<b>106-90</b>	<b>90-75</b>	<b>75-63</b>	<b>63-53</b>
<b>Retido (%)</b>	0	10,3	24,4	21,1	23,5	19,6	1,1

**Tabela 10: Testes físicos.**

<b>Teste</b>	<b>Método</b>	<b>Resultado</b>
Dureza HV	Vickers	423
Hall Cup Flow	Hall Cup Flow (s/50g)	16

A Figura 26 mostra a morfologia do MA.





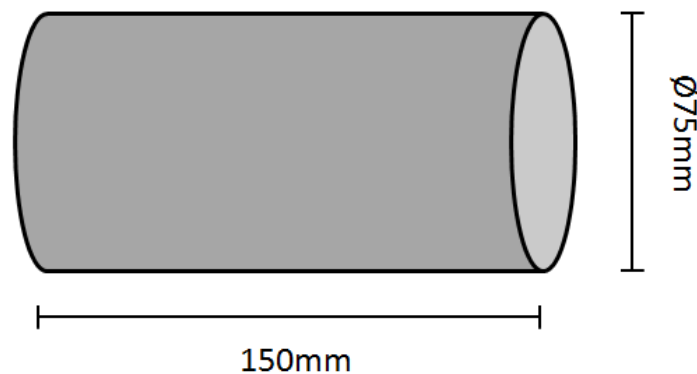
**Figura 26: Imagem por MEV mostrando a morfologia das partículas do MA.**

Antes da soldagem o MA permaneceu em estufa por aproximadamente 24 horas a 100°C, com o objetivo de reduzir o teor de umidade.

## **7.2 Substrato**

A deposição do revestimento de Stellite 6 foi feito por laser sob um substrato cilíndrico de aço inoxidável super duplex UNS S27060, comercialmente conhecido como Zeron 100. Este aço foi adquirido comercialmente na fornecedora Villares Metals, sob numeração interna de N4501.

O substrato se apresentava com 150 mm de comprimento e 75 mm de diâmetro, como mostra a figura 27.



**Figura 27: Desenho esquemático do substrato.**

Deste substrato foram retiradas duas amostras, de 50 mm de comprimento, que foram revestidas em todo a sua área externa com Stellite 6, uma das amostras com um passe e outra com dois. Uma terceira amostra foi feito apenas um cordão de solda pra que fosse avaliada a geometria de cordão, taxa de deposição e a taxa de diluição.

Depois de feito o revestimento, a superfície das amostras foi limpa com escova de aço inoxidável para a remoção dos óxidos e usinadas, para facilitar o manuseio e corte.

De cada amostra foram retirados quatro corpos de prova que foram seccionados em quatro partes através de corte com disco diamantado próprio para corte de metais duros, como mostram as Figuras 28 e 29. O processo de corte teve o controle para que não se elevassem as temperaturas, evitando qualquer interferência nos resultados.

Dos corpos de prova foram feitos os ensaios de microscopia, microdureza, fluorescência de raios-X e difração de raios-X.

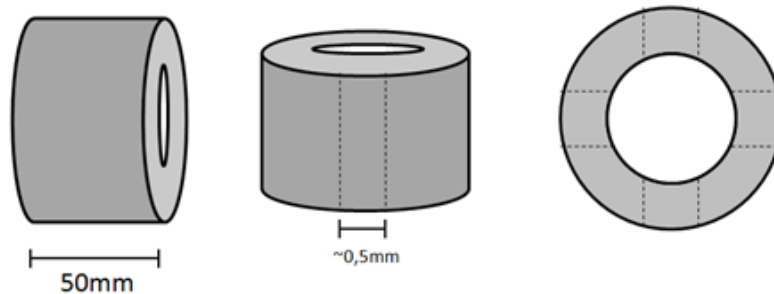


Figura 28: Imagem descritiva dos cortes e usinagem feitos na amostra.

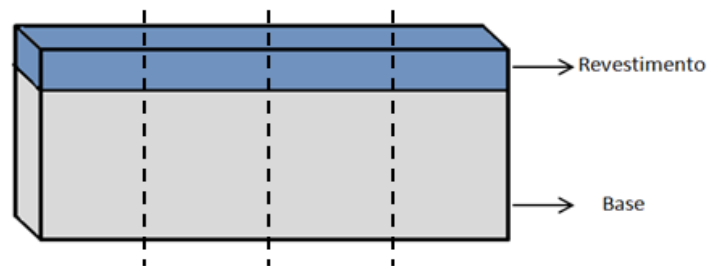


Figura 29: Imagem esquemática dos Corpos de Prova.

### 7.3 Deposição por Laser

O revestimento foi depositado com um equipamento laser de semicondutores modelo Coherent Highlight 4000L com potência de até 4 kW, onde esse equipamento era movimentado por um robô ABB IRB6600. A peça revestida era fixada em uma mesa giratória que funciona integrada ao robô ABB.

O alimentador de pó usado foi o da fabricante Stellite, modelo KK-2, gravitacional e o bocal de injeção do pó lateral em relação ao laser, assistida por argônio como gás de arraste.

A dimensão da mancha focal apresentada pelo equipamento laser é na forma de tira com 3 mm de largura e 12 mm de comprimento. Como gás de proteção, foram utilizados dois fluxos de argônio, um chamado de “shield” protegendo a área ao redor da solda e o outro chamado de “curtain” protegendo diretamente a poça de fusão.

O revestimento, usinagem e cortes dos corpos de prova foram executados pela empresa Cascadura Industrial, localizada no Rio de Janeiro.



**Figura 30: Célula robotizada, do processo de revestimento laser.**

As Tabelas 11 e 12 mostram os parâmetros utilizados no revestimento:

**Tabela 11: Parâmetros de Soldagem.**

	Amostra 1	Amostra 2
Potência:	4 kW	4 kW
Número de Passes:	1	2
Temperatura de Pré-aquecimento:	30°C	35°C
Temperatura de interpasse:	-	34°C
Fluxo de MA (pó):	34g/min	34g/min
Velocidade de soldagem:	8 mm/s	8 mm/s
Sobreposição dos cordões:	50% (6mm)	50% (6mm)
Área revestida:	Ø75x50mm	Ø75x50mm

**Tabela 12: Fluxo dos Gases**

Fluxo de Gases	
Shield	37.8 L/min
Curtain	5.2 L/min
Arraste	2.4L/min

#### 7.4 Caracterização da Superfície

O acabamento superficial dos revestimentos foi analisado através da determinação da rugosidade, com o Rugosímetro Mahr Perthometer M1 (Figura 31), e inspeção visual através da observação por esteroscópico. Desta forma avaliou-se a rugosidade e a presença de descontinuidades superficiais (trincas e poros).

Segundo normas técnicas a Rugosidade média  $R_a$  é o valor médio aritmético de todos os desvios do perfil de rugosidade da linha média dentro do comprimento de medição, como mostrado na Equação 6.

$$Ra = \frac{1}{lm} \int_0^1 |y(x)| dx \quad (6)$$

Onde  $lm$  é o comprimento de medição e  $y(x)$  são os desvios do perfil de rugosidade.

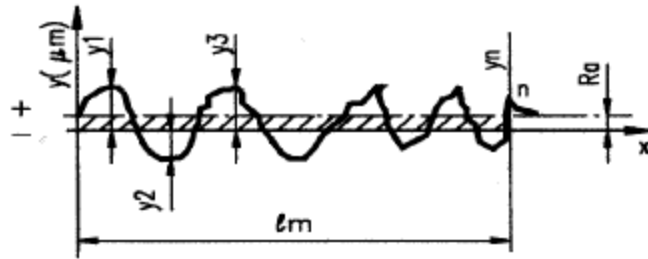


Figura 31: Parâmetro Ra [50].

O valor da rugosidade  $R_a$  foi medido no topo do cordão de soldagem, no sentido longitudinal, em um comprimento de amostragem de 1,75mm em cinco posições distintas de cada amostra.



Figura 32: Rugosímetro Mahr Perthometer M1.

## 7.5 Preparação dos corpos de prova para ensaios metalográficos

As amostras foram preparadas para os ensaios metalográficos de acordo com os padrões de embutimento, lixamento e polimento. Os ataques químicos realizados foram os mostrados na Tabela 13, com o intuito de revelar a microestrutura do substrato e do revestimento.

Tabela 13: Ataques químicos para metalografia.

Zeron 100	Stellite 6
Ataque eletrolítico com solução aquosa com 30% em peso de NaOH. DDP de 1-3V com tempo de 15 a 60 segundos. Conforme norma ASTM-A923.	Ataque com solução de 60 ml de Ácido Clorídrico (HCl), 15 ml de Água deionizada, 15 ml de Ácido Nítrico (HNO <sub>3</sub> ) e 15mL de Ácido Acético (CH <sub>3</sub> COOH), por um período de 30 segundos.

## **7.6 Análise Metalográfica**

### **7.6.1 Imagens Macrográficas**

Com o auxílio do estereoscópio foram feitas imagens macrográficas da superfície do revestimento e da seção transversal de um cordão de soldagem. Através dessas imagens foi possível a análise da presença de descontinuidades e o grau de diluição.

### **7.6.2 Imagens Micrográficas**

Após o ataque químico foram feitas análises por microscopia ótica, com aumentos de 10x a 500x, com o objetivo de caracterizar a microestrutura ao longo dos cordões e camadas, quantificar fases e identificar a precipitação de fases intermetálicas no metal base.

### **7.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS**

Através do uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi possível observar as regiões dendríticas e interdendríticas do revestimento e também analisar a microestrutura do substrato na ZTA com aumentos de até 5000x.

O uso conjugado do MEV com o EDS permitiu realizar microanálises semi-quantitativas da composição química destas regiões. Essa análise auxiliou a caracterização das fases presentes e avaliou a distribuição dos elementos além de correlacionar com o grau de diluição.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado para as análises foi o JEOL JSM6460LV, acoplado a ele, tem-se o sistema de detecção de EDS da fabricante THERMO.

### **7.6.4 Análise quantitativa de Imagem**

Cerca de quinze imagens de cada corpo de prova, obtidas por microscopia ótica, foram selecionadas para quantificar as frações das áreas correspondentes às fases do substrato na ZTA e MB. Também foi analisada a seção transversal do cordão de solda, obtida por estereoscópio para avaliar a geometria do cordão e o grau de diluição. As

imagens foram analisadas através dos softwares de análise de imagem Image Pro Plus, Metallographica e ImageJ.

### 7.7 Perfil de Microdureza

O perfil de microdureza da amostra com uma camada foi medido na seção transversal, focalizando o sistema ótico do microdurômetro na interface baquelite/revestimento e deslocando 100 $\mu$ m fez-se a primeira medição, com um avanço de 100 $\mu$ m, na diagonal, a 45° foi dada para as próximas indentações, continuamente até obterem-se cinco pontos no metal base. O mesmo foi feito para a amostra com duas camadas, porém com o dobro do avanço. A Figura 23 exemplifica como as medidas de dureza na seção transversal foram feitas.

A inclinação de 45° é utilizada para que seja possível uma quantidade maior de indentações na região, sem que uma interfira na outra.

O resultado foi plotado em um gráfico “distância da superfície x dureza vickers”. A carga utilizada foi de 200g (HV0,2).

O perfil de microdureza objetiva interpretar as propriedades mecânicas do revestimento ao longo da sua seção transversal e possíveis mudanças do comportamento mecânico do substrato nas zonas termicamente afetadas.

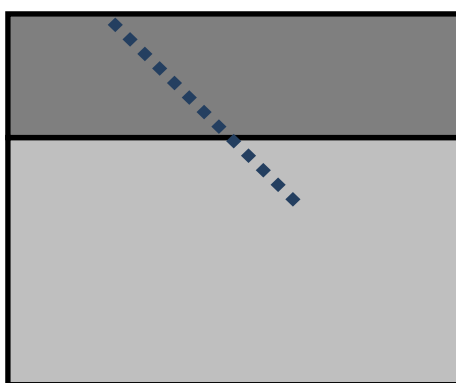


Figura 33: Exemplificação das medidas de dureza.

### 7.8 Difração de Raios-X

Com o intuito de identificar os constituintes dos revestimentos e do substrato, amostras foram disponibilizadas para análise através de um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD 6000.

Através dos espectros obtidos foi possível a identificação de alguns compostos pela indexação dos picos utilizando padrões difratométricos individuais disponibilizadas em arquivos eletrônicos da coleção JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Além disso, é válido saber que picos de difração das fases em frações volumétricas menores que 5%, se confundem com a radiação do fundo. As amostras analisadas foram maciças e não em forma de pó.

As condições experimentais usadas foram as seguintes:

Tubo Cu  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0,15418\text{nm}$ )

Varredura: 20 – 100° (2 $\theta$ )

Passo : 0,05°

Tensão: 40kV

Corrente: 30mA

## **8. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **8.1 Desempenho do equipamento**

O equipamento apresentou uma deposição estável e contínua, sem nenhuma perturbação que causasse descontinuidades ou problemas na soldagem. Isso já era esperado já que é um processo automatizado, totalmente controlado pelo robô ABB, garantindo a repetibilidade e confiabilidade do processo.

Em relação à eficiência da deposição do pó de metal de adição, o equipamento apresentou baixos valores, obtendo um resultado de 32% de perda do pó a ser depositado. O valor esperado para a eficiência era acima dos 80%. A Tabela 14 mostra os valores obtidos.

É possível que os valores de eficiência sejam melhorados mudando parâmetros como a velocidade de soldagem, aumentando o tempo de interação.



Tabela 14: Resultados da eficiência de deposição do equipamento para os parâmetros usados.

<b>Eficiência de Deposição</b>	
Peso Inicial:	501,90g
Tempo de Soldagem:	60 s
Fluxo de Pó:	34g/min
Peso Final:	525,03g
Massa Depositada:	23,13g
Eficiência:	68%
Densidade de Energia:	41,66J/mm <sup>2</sup>
Tempo de Interação:	0,375s
Taxa de deposição:	1,388kg/h

## 8.2 Caracterização Superficial e da Interface

A aparência dos cordões de solda de revestimento é satisfatória, não apresentando trincas externa. No sobrepasse dos cordões foi observado a presença de porosidade superficial, que pode ser explicado pelo fato de algumas partículas do pó não fundirem nas extremidades laterais do cordão, ficando somente aderidas a superfície do cordão adjacente e quando arrancadas através da limpeza, ficam em forma de poro na superfície.

Os valores da rugosidade superficial  $R_a$  dos revestimentos ficaram dentro de um intervalo de  $0,606\mu\text{m}$  –  $0,842\mu\text{m}$ , o que é um valor baixo para uma superfície sem acabamento, indicando um bom acabamento superficial.

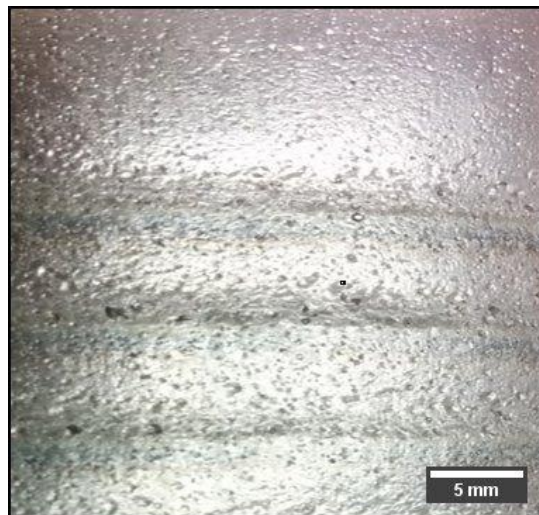


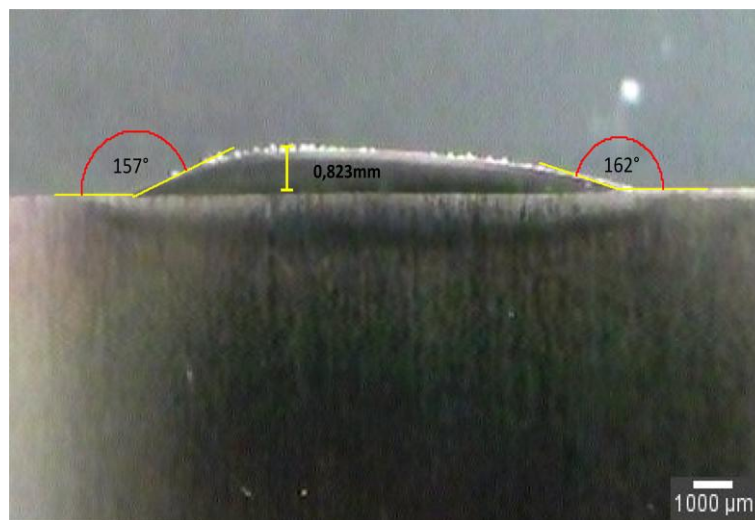
Figura 34: Acabamento superficial do revestimento.

Os parâmetros descritos acima resultaram em um cordão com altura máxima de 0,823 mm, porém não uniforme com o decréscimo de altura no lado direito do cordão.

A largura do cordão foi de 11 mm. Já a interface entre o revestimento e o metal base é homogênea em todo o cordão. Os ângulos de contato apresentados pelo cordão de solda foram de  $23^\circ$  para o lado esquerdo e  $18^\circ$  para lado direito, essa diferença é devido à irregularidade na altura do cordão.

A diluição média calculada pelo método de áreas foi de 7,3%, com desvio padrão de 2,87%. A penetração foi de aproximadamente 0,054 mm. A apresentação de baixos ângulos de contato já prevê que a diluição calculada está acima do previsto (3 a 5%). Considerando o desvio padrão, pode-se dizer que o valor de diluição está dentro do esperado.

A seção transversal do cordão de solda pode ser vista na Figura 35.



**Figura 35:** Seção transversal do cordão de soldagem feito por laser com os parâmetros descritos.

Em relação às amostras revestidas, obtiveram-se camadas máximas de 1,2 mm de espessura para a amostra com um passe e 2,2 mm para a amostra com dois passes, mostrando-se uniforme e espessuras conforme esperado. A interface entre o revestimento e o metal base não apresentou falta de fusão ou irregularidade.

A figura 36 mostra imagens das seções transversais das amostras com uma camada (a) e duas camadas (b). A imagem a) foi obtida por microscopia ótica com 50x de aumento e a imagem b) com o auxílio de estereoscópio.

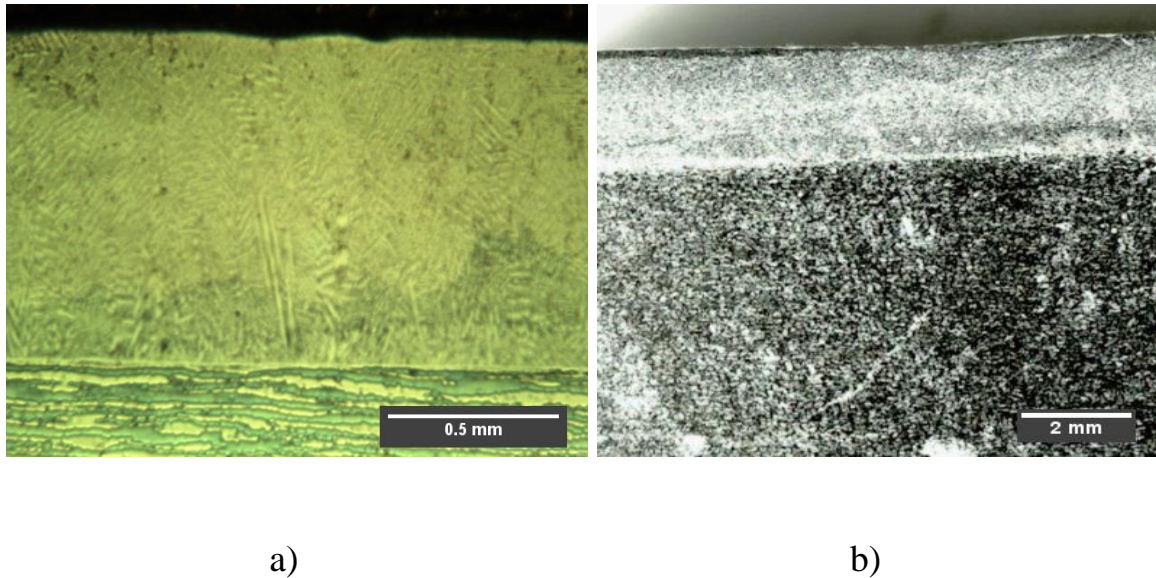


Figura 36: Imagens das camadas depositadas, a) uma camada e b) duas camadas.

### 8.3 Análise Microestrutural

A análise microestrutural possibilita identificar as fases presentes, sua morfologia e fração volumétrica, de modo a relacionar as propriedades e comportamento do material analisado.

#### 8.3.1 Revestimento Stellite 6

A microestrutura e propriedades mecânicas do revestimento variam em função da cinética de solidificação, assim como do grau de diluição. As diferentes taxas de solidificação produzem uma variedade de microestruturas e diversificadas propriedades, independentemente do efeito provocado pelo grau de diluição. Durante a deposição dos revestimentos dois parâmetros de processamento afetam o ciclo térmico e consequentemente a microestrutura: a sobreposição de camadas e sobreposição de cordões adjacentes.

Como as amostras possuem cordões adjacentes sobrepostos e uma delas apresenta duas camadas, suas microestruturas variam devido ao aquecimento causado por estes. As microestruturas foram analisadas nas regiões superficiais, intermediárias e próximos da interface.

As Figuras 37, 38 e 39 mostram a microestrutura resultantes das amostras depositadas com uma camada e as Figuras 40, 41, 42 mostram para a amostra com duas camadas de Stellite 6 nas regiões da superfície, intermediária e próximo da interface.

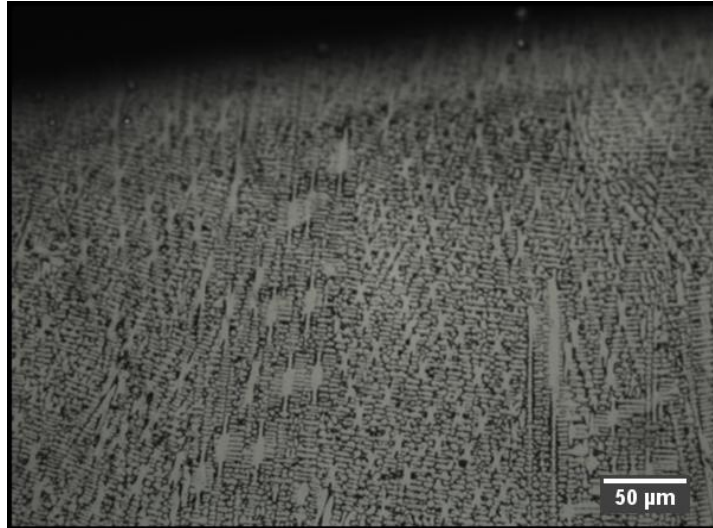
Os revestimentos de Stellite 6 apresentam uma microestrutura hipoeutética, com dendritas primárias compostas por uma matriz rica em Co e uma região interdendrítica apresentando um estrutura lamelar constituída por Co e por carbonetos eutéticos.

Nota-se que nas superfícies dos revestimentos das duas amostras tem-se uma microestrutura mais refinada em relação às outras regiões, engrossando à medida que se caminha até a interface. A amostra com duas camadas apresenta um engrossamento da microestrutura dendrítica na região afetada pelo calor no primeiro passe de revestimento.

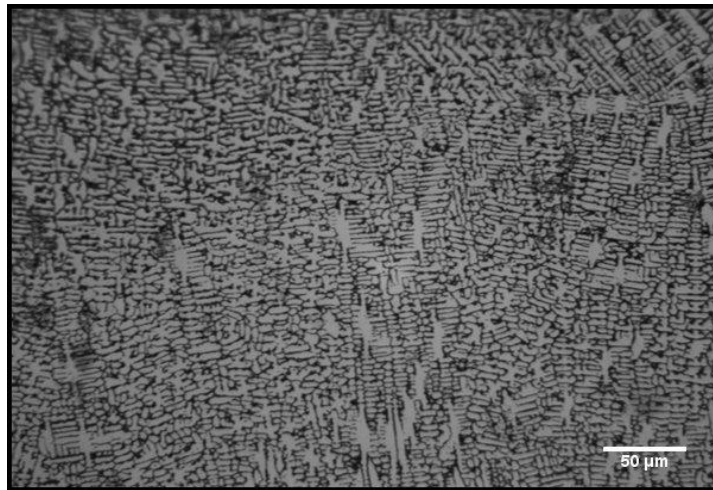
As Figuras 43 e 44 mostram a região interdendrítica da amostra com uma camada, em uma região aleatória, produzida durante a solidificação do líquido remanescente segundo uma reação eutética, originando uma estrutura lamelar constituída por Co e por carbonetos. O mesmo foi observado na amostra com duas camadas.

Os espectros EDS foram obtidos nos pontos mostrados na Figura 44 e são apresentados nas Figuras 45, 46 e 47. As análises de EDS sugerem a presença dos carbonetos.

A microestrutura dendrítica apresentada pelo revestimento de Stellite 6 é compatível com a revisão bibliográfica para ambas as amostras.



**Figura 37:** Microestrutura da superfície do revestimento com uma camada, aumento de 200x.

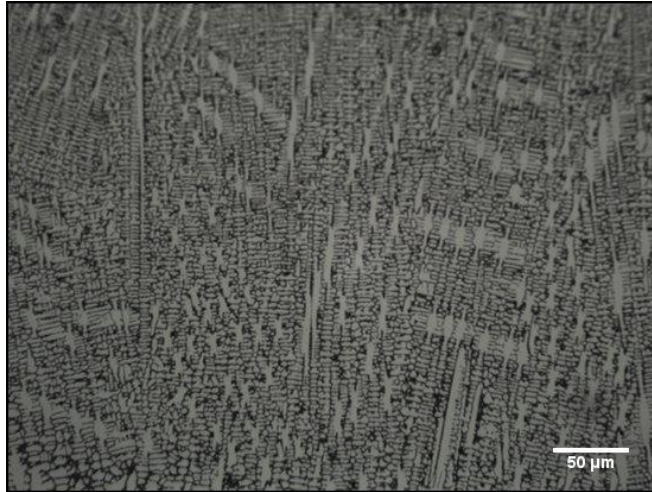


**Figura 38:** Microestrutura da região intermediária do revestimento com uma camada, aumento de 200x.

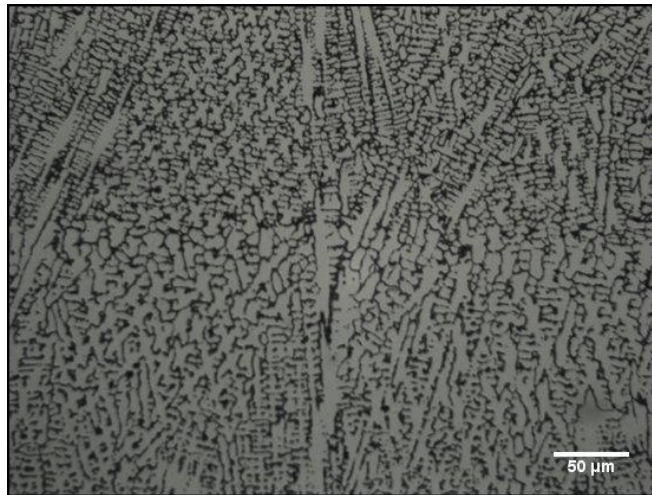


**Figura 39:** Microestrutura da região de interface do revestimento com uma camada, aumento de 200x.





**Figura 40:** Microestrutura da superfície do revestimento com duas camadas, aumento de 200x.



**Figura 41:** Microestrutura da região intermediária do revestimento com duas camadas, aumento de 200x.



**Figura 42:** Microestrutura da região de interface do revestimento com duas camadas, aumento de 200x.

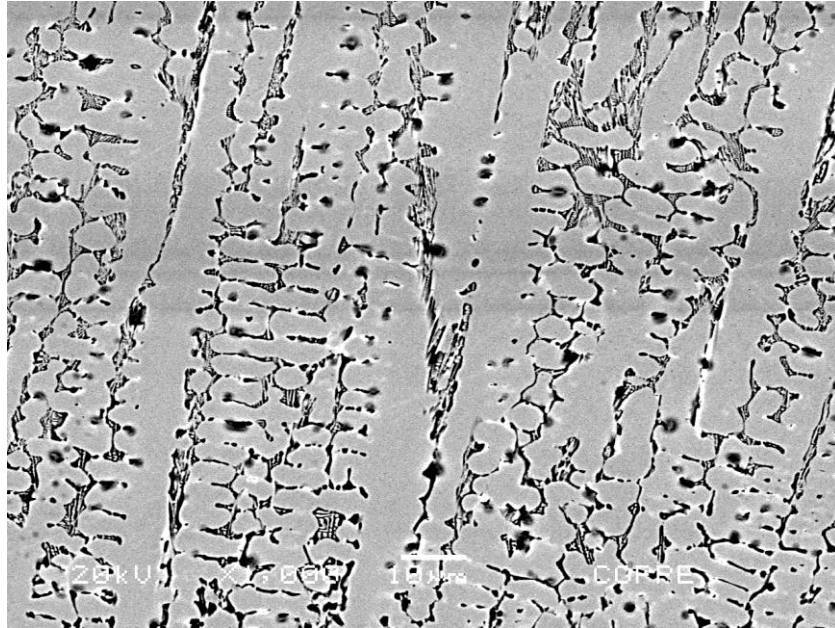


Figura 43: Imagem de MEV com aumento de 1.000x da microestrutura da liga Stellite 6.

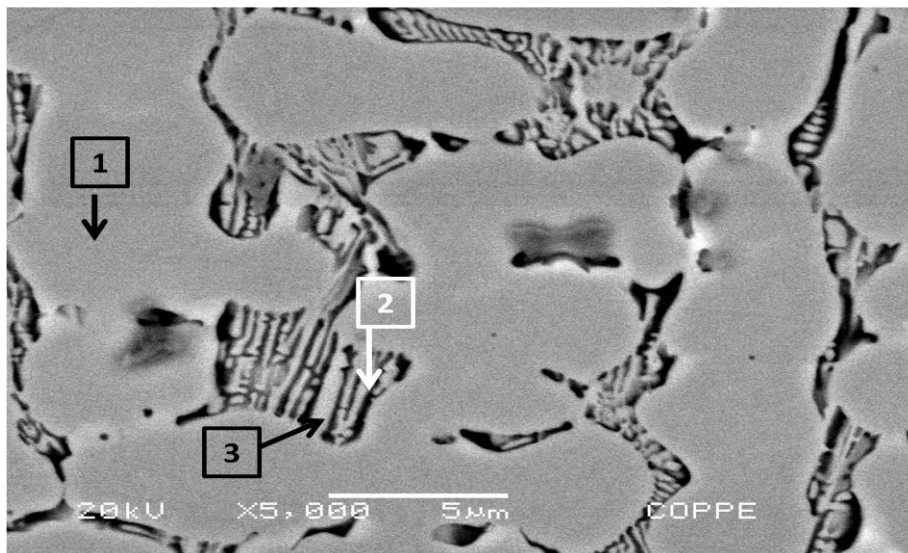


Figura 44: Imagem de MEV com aumento de 5.000x da microestrutura da liga Stellite 6.

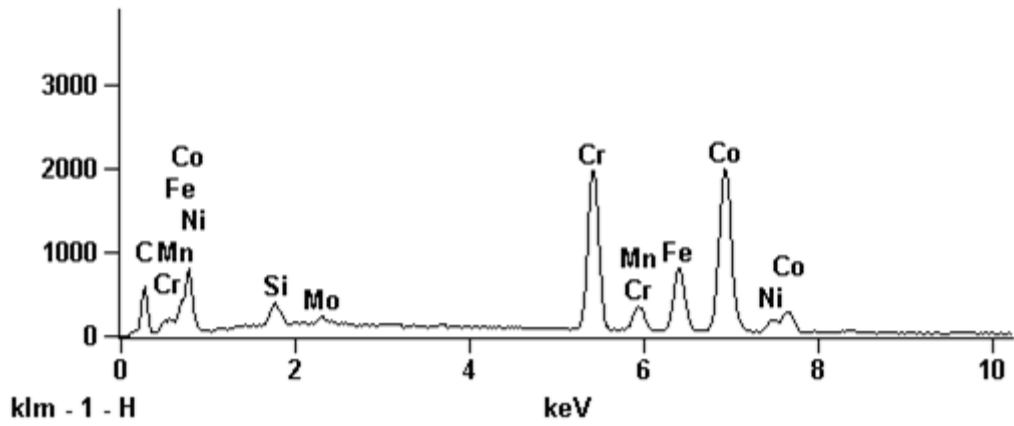


Figura 45: Espectro EDS relativo ao ponto 1.

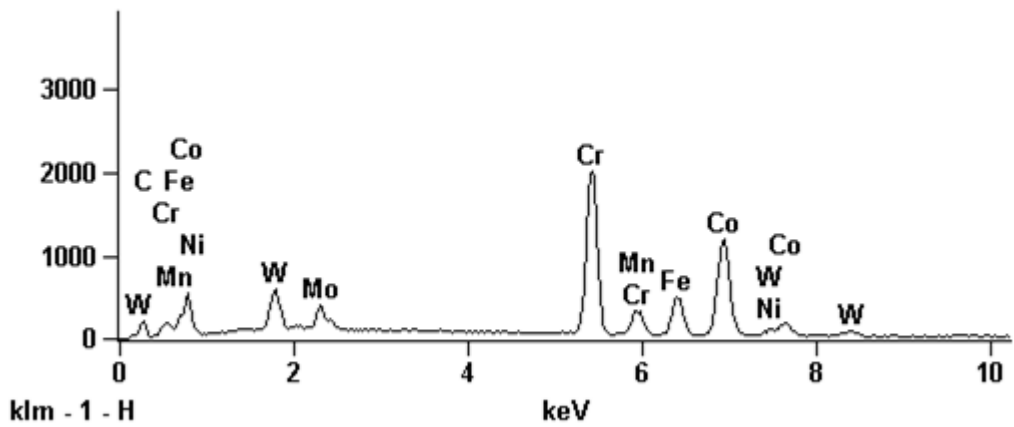


Figura 46: Espectro EDS relativo ao ponto 2.

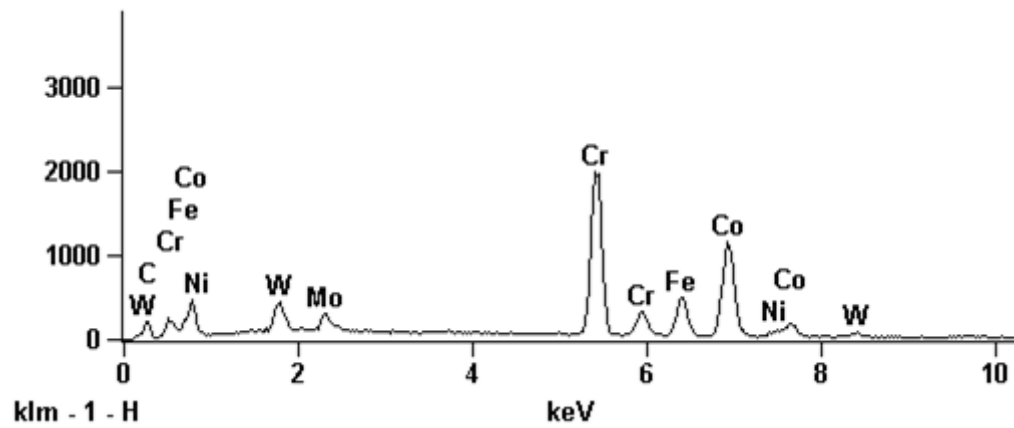


Figura 47: Espectro EDS relativo ao ponto 3.



### 8.3.2 Metal Base

A microestrutura do metal base, Zeron 100, é constituída por partes aproximadamente iguais de uma estrutura bifásica, de ferrita e austenita, sendo a primeira a matriz e a segunda a fase dispersa, mostrado na Figura 48. A ferrita se apresenta em uma coloração mais escura em relação à austenita.

Na contagem de fases por análise de imagem obteve-se uma quantidade média de 55% de ferrita e 45% de austenita, com o desvio padrão de 2,5%. Uma imagem utilizada para a quantificação é mostrada na Figura 49 na forma original e classificada.

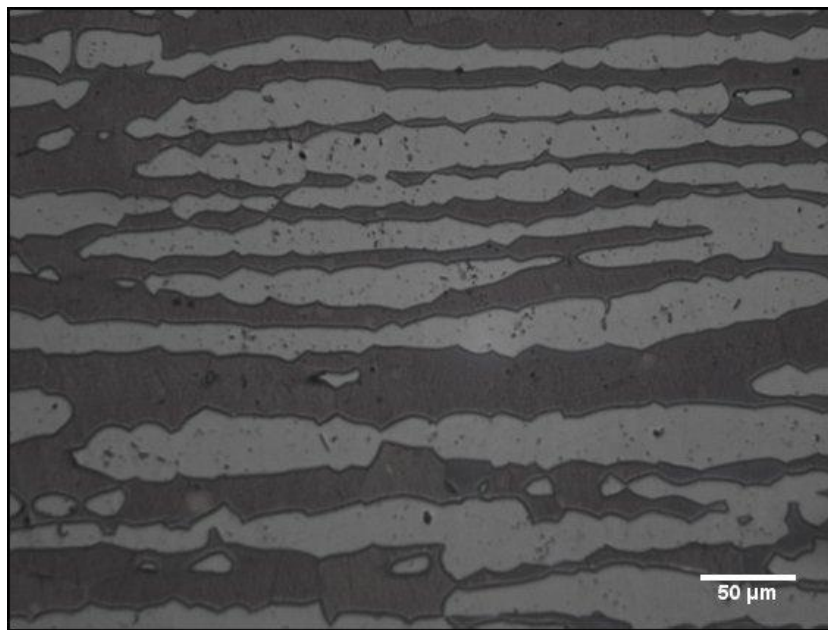


Figura 48: Imagem da microestrutura do metal base obtida por microscopia ótica com 200x de aumento.

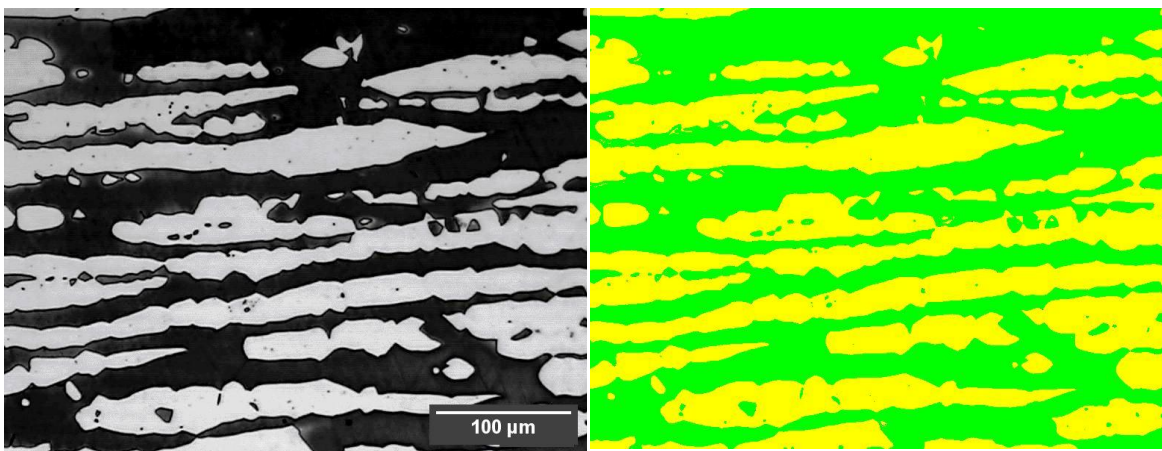


Figura 49: Imagens do metal base original e classificada para quantificação de fases com programa de análises de imagem.

Conforme descreve a bibliografia, a microestrutura observada, sua morfologia e distribuição de fases correspondem á esta apresentada.

### 8.3.3 Zona Termicamente Afetada

As Figuras 50 e 51 mostram a micrografia das ZTA's das amostras com uma e duas camadas respectivamente.

A espessura medida na amostra com uma camada foi de 0,15 mm e na amostra com duas camadas de 0,18 mm, o que pode ser considerado um valor mínimo.

Na ZTA, os valores das quantidades de fases foram diferentes do obtido para o metal base, na amostra com uma camada teve-se um valor de 66% de ferrita e 34% de austenita, com desvio padrão de 4,25% e na amostra com duas camadas 67% de ferrita e 33% de austenita, com desvio padrão de 4,45%. Uma imagem utilizada para a quantificação é mostrada na Figura 52 na forma original e classificada.

Devido ao desbalanceamento das fases, houve uma predisposição do metal para a precipitação de fases indesejadas na ZTA, o que pode ser vista em ambas as amostras.

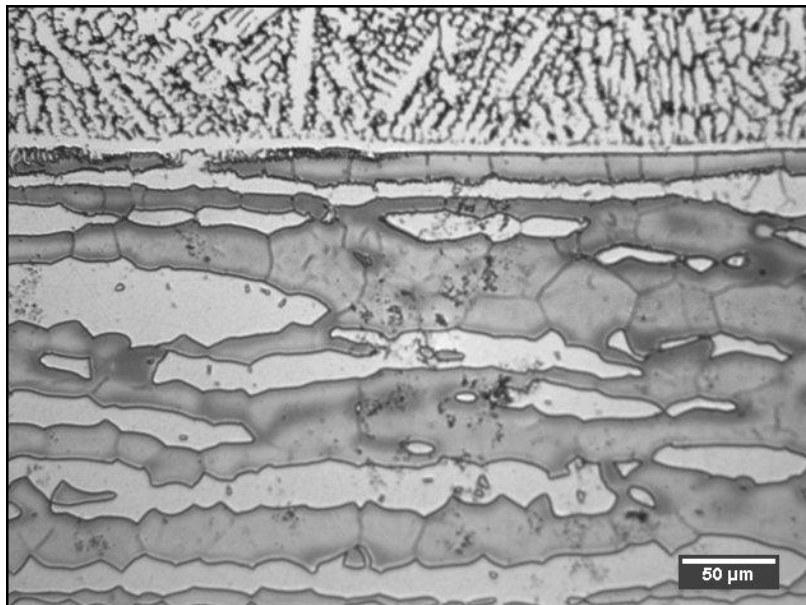
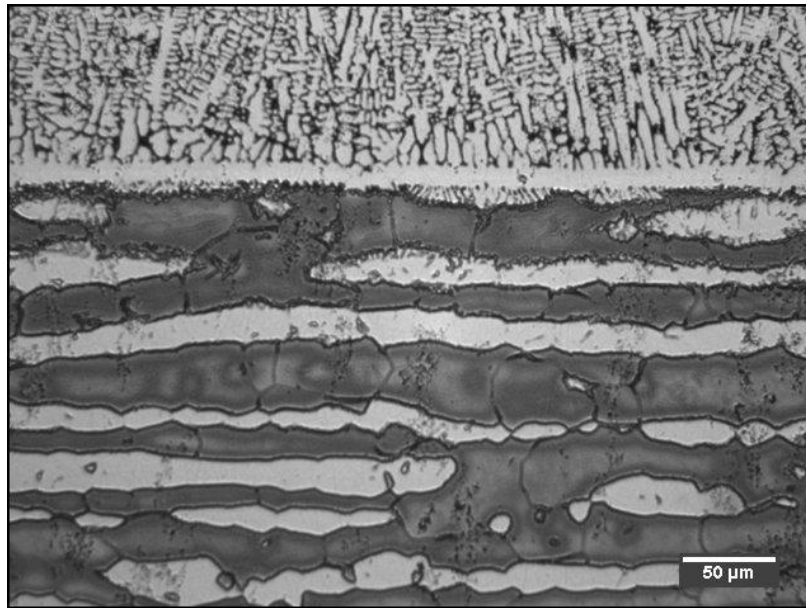
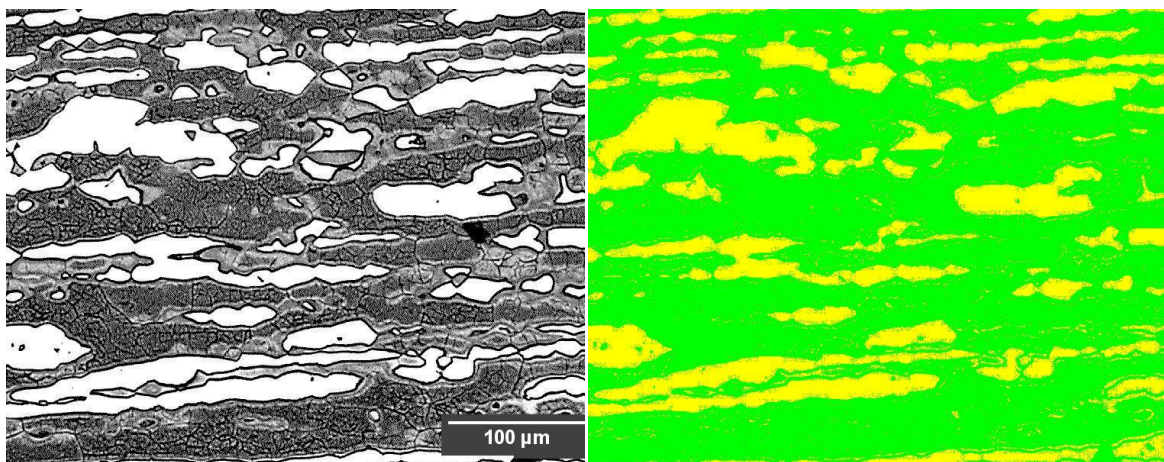


Figura 50: Imagem da microestrutura da ZTA, obtida por microscopia ótica com 200x de aumento, da amostra com uma camada.

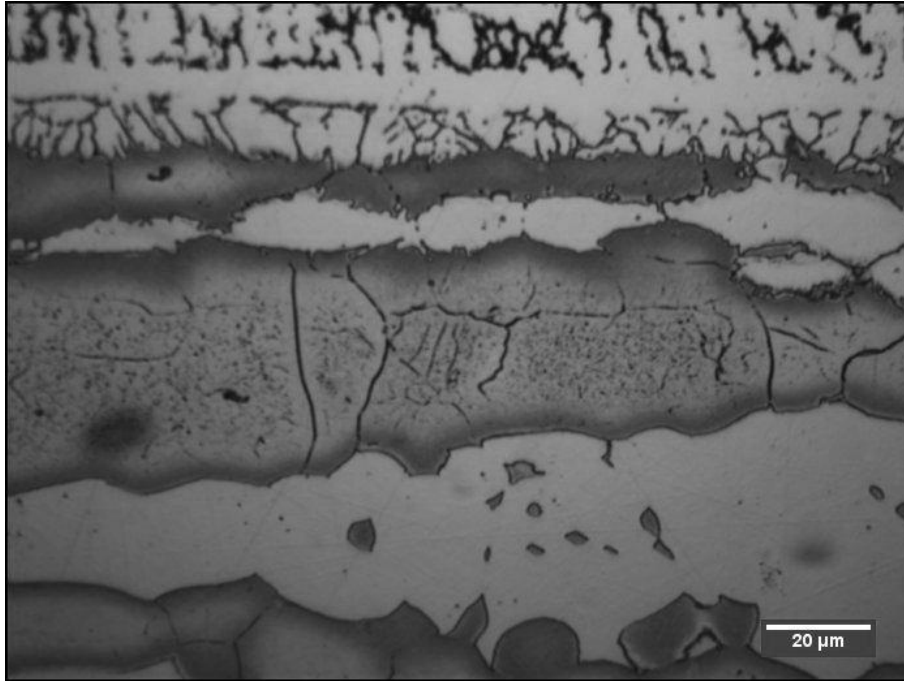


**Figura 51: Imagem da microestrutura da ZTA, obtida por microscopia ótica com 200x de aumento, da amostra com duas camadas.**



**Figura 52: Imagens da ZTA original e classificada para quantificação de fases com programa de análises de imagem.**

Nitretos foram finamente precipitadas no interior de alguns grãos de ferrita, próximos a linha de fusão, na ZTATE, na amostra com somente uma camada, Figura 53. Pela morfologia dos precipitados, sua localização e característica do processo de resfriamentos rápidos, conclui-se que a fase seriam nitretos.



**Figura 53: Precipitados intermetálicos no interior de grãos ferríticos da amostra com uma camada, obtida por microscopia ótica com 500x de aumento.**

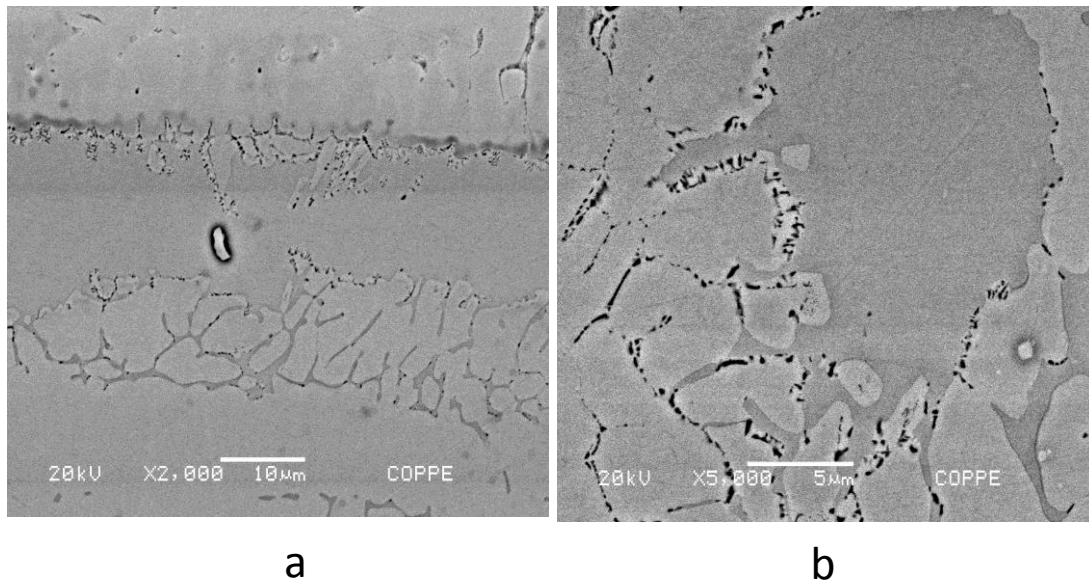
Também foi visto nas amostras com duas camadas precipitados próximos a linha de fusão, porém desta vez na interface ferrita/ferrita e ferrita/austenita, o que pode ser vista na Figura 54. Pela revisão bibliográfica, supostamente as fases intermetálicas precipitadas são nitretos.

A solubilidade do nitrogênio na austenita é consideravelmente maior, as altas temperaturas alcançadas na ZTATE aumentam a solubilidade do nitrogênio na ferrita, a alta taxa de resfriamento característica do processo não provê tempo suficiente do nitrogênio voltar para a austenita, causando uma supersaturação de nitrogênio na ferrita e a precipitação de nitretos nos grãos ferríticos.

Notou-se que somente em uma região muito próxima a zona de fusão houve a precipitação das fases intermetálicas, o que indica que houve uma elevação de temperatura superior a 1300°C na região, temperaturas onde o nitrogênio se dissolve também na ferrita.

A precipitação dos nitretos nos contornos de grão da amostra com duas camadas diferentemente da amostra com uma camada que se deu no interior do grão ferrítico pode ser justificada pelo segundo ciclo térmico sofrido do segundo passe, que gerou a elevação da temperatura da região, não aumentando a concentração de nitrogênio,

dando um intervalo de tempo para o mesmo difundir em direção da austenita, porém com o rápido resfriamento, manteve a alta concentração de nitrogênio nas partes mais externas que preferencialmente ocasionou a precipitação dos nitretos nas regiões de contorno.



**Figura 54:** Precipitados intermetálicos na interface ferrita/ferrita e ferrita/austenita, da amostra com duas camadas, obtida por MEV com a) 2.000x de aumento e b) 5.000x de aumento.

#### 8.4 Perfil de Microdureza

A Figura 55 apresenta os perfis de microdureza pra a amostra com uma e duas camadas.

O decréscimo de dureza registrado ao longo do revestimento com uma camada deve-se à ocorrência de um menor refinamento da estrutura dendrítica junto à interface revestimento/substrato. Mostrando que apesar da transferência de calor tenha ocorrido praticamente por condução, as perdas por convecção e radiação foram suficientes para originar uma microestrutura mais fina na superfície do revestimento.

No revestimento com duas camadas é possível notar uma queda de dureza, na região intermediária dos passes. Com o segundo passe sobre o primeiro, forma-se uma nova zona termicamente afetada no revestimento prévio, o que causa um engrossamento da estrutura dendrítica, abaixando sua dureza.

A dureza média apresentada por ambas às amostras está acima de 490 HV citado na revisão bibliográfica.



Não foi notado mudanças de dureza nas regiões de precipitação de fases intermetálicas, porém não é possível afirmar que não houve mudanças nas propriedades mecânicas nessa região, necessitando de ensaios mais precisos.

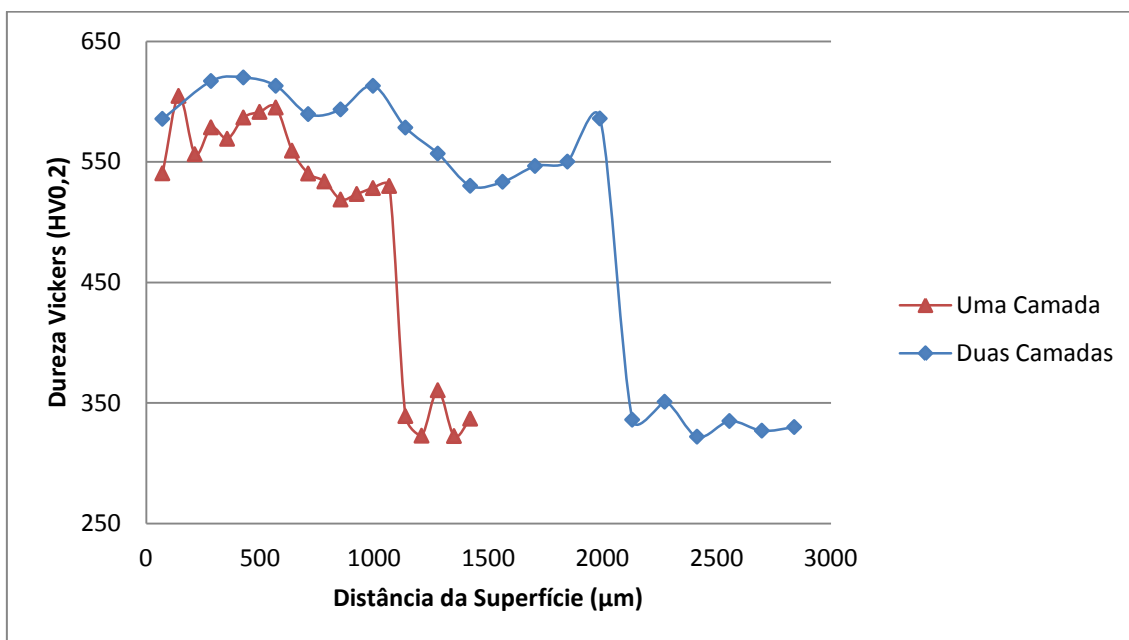


Figura 55: Perfil de microdureza do revestimento de Stellite 6 das amostras.

## 8.5 Difração de Raios-X

As Figuras 56 e 57 apresentam os difratogramas para o topo e metal base da amostra com uma camada e as Figuras 58 e 59 para a amostra com duas camadas.

Como o esperado as análises do metal base apresentaram as fases ferríticas e austeníticas, onde pelo método de Rietveld foram quantificadas as fases apresenadas, mostrando um resultado de 57,51% de ferrita e 42,49% de austenita para a amostra com uma camada e 54,73% de ferrita e 45,27% de austenita para a amostra com duas camadas, o que reafirma os resultados de contagem de fases pelo método de análise de imagens.

Os difratogramas dos topos das amostras mostram a presença da fase de Co – CFC e a presença de carbonetos do tipo  $M_7C_3$  e  $M_{23}C_6$ , porém não foi possível a quantificação das fases pelo método de Rietveld pois houveram as sobreposições dos picos referentes aos carbonetos. Outra causa é o fato de na solidificação do MA pode ter ocorrido o efeito de orientação preferencial, ocasionando a extinção de alguns picos de difração.

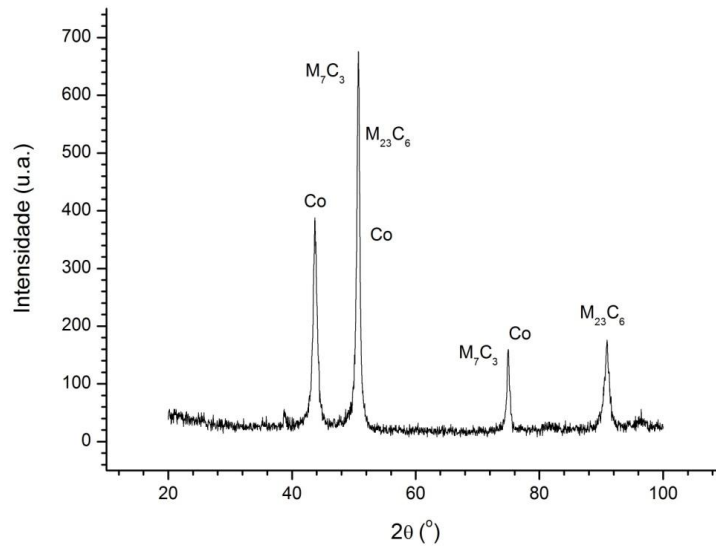


Figura 56: Difratoograma de Raios -X para o topo da amostra com uma camada.

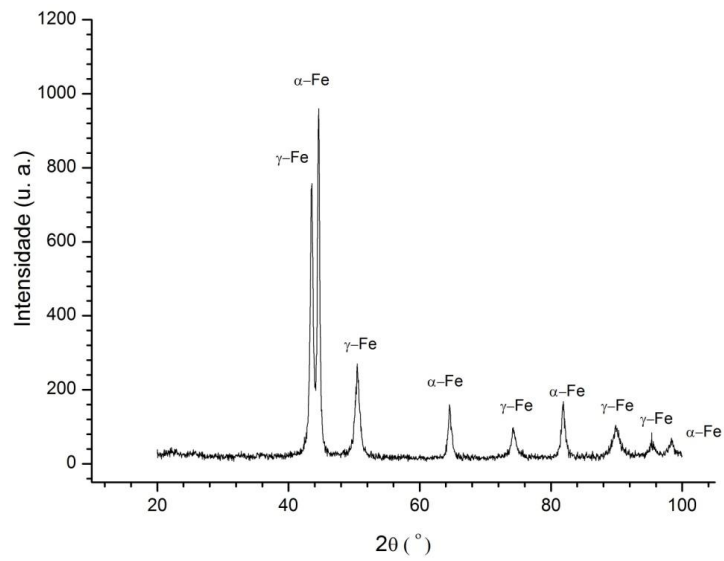
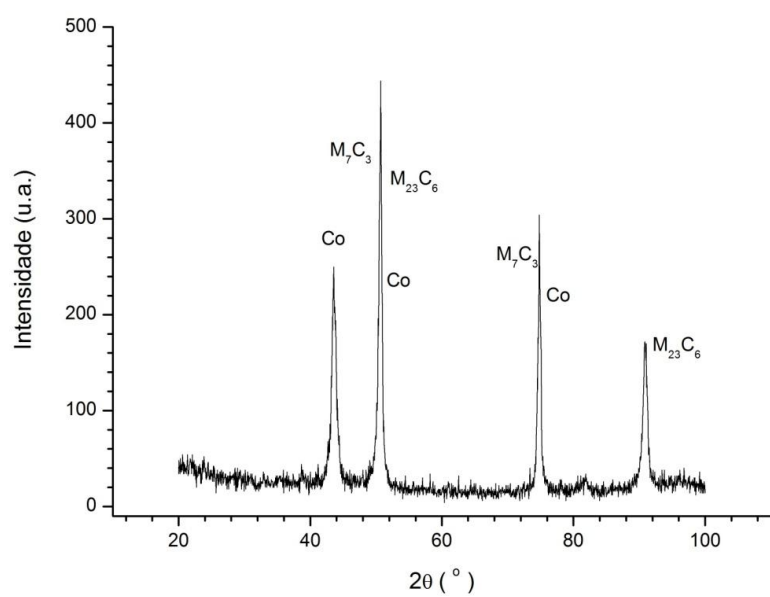
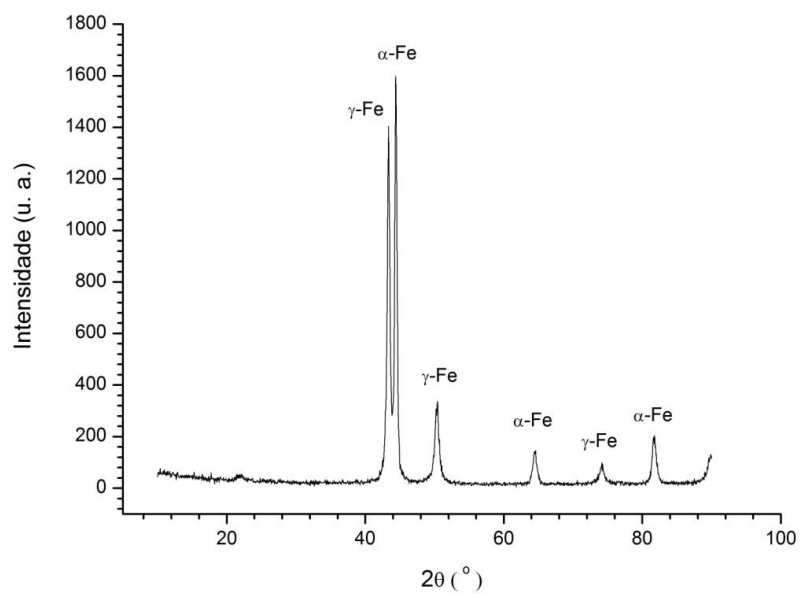


Figura 57: Difratoograma de Raios -X para o metal base da amostra com uma camada.



**Figura 58:** Difratoograma de Raios -X para o topo da amostra com duas camadas.



**Figura 59:** Difratoograma de Raios -X para o metal base da amostra com duas camadas.



## 9. CONCLUSÃO

A eficiência de deposição do equipamento foi baixa, havendo a necessidade de ajustes na posição do bocal alimentador de pó para obterem-se melhores resultados. A utilização do revestimento tal qual aplicado deverá ser analisado para cada caso, já que apresenta porosidade superficial. A necessidade de camada extra de revestimento, para a usinagem posterior de acabamento quando necessário é mínima já que apresentou boa uniformidade e rugosidade superficial, gerando uma economia de material e tempo de trabalho.

A diluição média apresentada foi superior ao esperado de 3 a 5 %, considerando o desvio padrão o valor calculado estaria dentro do especificado.

Visando obter valores menores de diluição, nível de porosidade menor, maiores alturas de cordão e maior eficiência de deposição é possível alterar parâmetros como a velocidade de soldagem, aumentando o tempo de interação entre feixe laser e o pó MA. A homogeneidade do cordão e outros fatores citados também são influenciados pelo posicionamento do feixe laser e do bocal alimentador do pó em relação ao substrato, além do alinhamento entre o feixe e o bocal.

No revestimento obteve-se uma microestrutura dendrítica conforme apresentado em bibliografias, muito fina, sem a presença de porosidade ou trincas. Notou-se também uma dureza de 14 a 18% superior ao apresentado na literatura (490 HV), o que pode ser explicado pela microestrutura muito fina obtida pelo processo a laser.

De acordo com a revisão bibliográfica, quanto maior a dureza do revestimento maior a sua resistência ao desgaste, porém não é possível afirmar isto já que existem várias formas de desgaste que não só dependem da dureza.

O substrato apresentou o desbalanceamento das fases ferrítica e austenítica causado pelo ciclo térmico sofrido na zona termicamente afetada. Esse desbalanceamento causou a predisposição para a precipitação de fases indesejadas conforme observados os nitretos de cromo, porém não houve precipitação de fases intermetálicas como a fase  $\sigma$  e obteve-se uma espessura de ZTA mínima. O fato do desbalanceamento austenita/ferrita e a precipitação dos nitretos de cromo são justificados pela alta taxa de aquecimento e resfriamento do processo a laser.

O desbalanceamento das fases austenita/ferrita e os precipitados de nitreto de cromo ocorreram em uma espessura da ZTA mínima e em pouca quantidade, sendo difícil afirmar que houve alterações significativas no comportamento mecânico.

Alterando os parâmetros de soldagem, com o propósito de diminuir a taxa de resfriamento, provendo tempo suficiente para a precipitação de maiores quantidades de austenita e a difusão do nitrogênio para fora dos grãos ferríticos, balancearia as fases austeníticas e ferríticas e evitaria a precipitação de nitretos de cromo. Porém deve-se atentar para que o aquecimento e resfriamento não sejam demorados de maneira que haja a precipitação de fases intermetálicas que são mais prejudiciais à base, como a fase  $\sigma$ .

Com os resultados obtidos na realização deste trabalho, assim como o conhecimento adquirido no desenvolvimento do estudo, podem-se sugerir os seguintes trabalhos a serem desenvolvidos:

- Otimização dos parâmetros de operacionais;
- Avaliação do desgaste do revestimento;
- Realização de ensaios mecânicos para avaliar as alterações na ZTA;
- Realização de ensaios de corrosão para avaliar as alterações na ZTA.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Coherent. **Cladding with High Power Diode Lasers: High power diode lasers offer significant quality and cost advantages for many cladding applications over both traditional techniques and other laser-based methods.** Disponível em: <  
[http://www.coherent.co.jp/document/whitepaper/mp/Cladding\\_with\\_High\\_Power\\_Diode\\_Lasers.pdf](http://www.coherent.co.jp/document/whitepaper/mp/Cladding_with_High_Power_Diode_Lasers.pdf)>. Acesso em: Nov, 2014.
2. BORGES, B. et al. **Imperfections in laser cladding with powder and wire fillers.** The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, v. 50(1-4): p. 175-183, 2010.
3. NOWOTNY, S. et al. **Laser beam build-up welding: precision in repair, surface cladding, and direct 3D metal deposition.** Journal of Thermal Spray Technology. v.16 (3): p. 344-348, 2007.
4. SHEPELEVA, B.M.L.; KAPLAN, W.D.; Bamberger, M; WEISHEIT, A. **Laser cladding of turbine blades: Surface & Coatings Technology.** v.125: p. 45-48, 2000.
5. HENRY, M.; BOULNOIS, J.L. et al. **O Laser: Princípios e Técnicas de Aplicação.** São Paulo: Editora Manole Ltda, 1987.
6. FOLKES, J A. **Developments in laser surface modification and coating.** Surface and Coatings Technology. Suíça, v. 63, p- 65-71, 1994.
7. KHAJEPOUR, A.; TOYSERKANI, E.; CORBIN, S.F. **Laser Cladding.** CRC Press, 2004.
8. NOWOTNY, S.; SCHAREK, S.; SCHMIDT, A. **Advanced laser technology applied to cladding and buildup.** Welding Journal. Nova York, v. 86(5): p. 48, 2007.
9. REIS, S.E.M.; CABRAL, A.; PEÇAS, P.; GOUVEIA, H. **Revestimentos de cobre em aço inoxidável 304L por laser cladding.** Revista de Metalurgia, p. 154-161, 1998.
10. PENN, W. **Laser cladding basics.** Welding Journal, p. 46-49.
11. LEYENS, C.; BRÜCKNER, F; NOWOTNY, S. **Innovations in Laser Cladding and Direct Metal Deposition.** Laser and Tera-Hertz Science and Technology, Optical Society of America, 2012.

12. LUGSCHEIDER E.; OBERLANDER, B.C. **A Comparison of the Properties of Coatings Produced by Laser Cladding and Conventional Methods.** The Institute of Materials, Carlton House Terrace, Londres, p. 383-400, 1992.
13. SINGH, J. **Laser: The Leading Technology for surface Treatments.** International Conference on Beam Processing of Advanced Materials, The Minerals, Metals and Processing Materials Society, 1993.
14. EMAMIAN, A.; CORBIN, S.F.; KHAJEPOUR, A. **The influence of combined laser parameters on in-situ formed TiC morphology during laser cladding.** Surface & Coatings Technology, v. 206: p. 124-131, 2011.
15. SEXTON, L.; LAVIN, S.; BYRNE, G; KENNEDY, A. **Laser Cladding of aerospace materials.** Materials Processing Technology, v. 122: p. 63-68, 2002.
16. MOOSA, A.A.; KADHIM, M.J.; SUBHI, A.D. **Dilution Effect during Laser Cladding of Inconel 617 with Ni-Al Powders.** Modern Applied Science, v. 5, p. 55, 2011.
17. STEEN, W. M. **Laser Material Processing. Laser Surface Treatment.** 2nd ed., 1998.
18. DAVIS, J.R. et al. **Hardfacing, Weld Cladding and Dissimilar Metal Joining.** ASM Handbook: Welding, Brazing and Soldering. v.6, 10th ed., p, 699-828, 1993.
19. KOU, S. **Welding Metallurgy.** John Wiley and Sons: Estados Unidos da América, 1987.
20. WASHKO, S.D.; AGGEN, G. **Specialty Steels and Heat-Resistant Alloys: Wrought Stainless Steel.** ASM HANDBOOK: Properties and Selection: Irons, steel and high performance alloys. v.1, p. 1303-1311, 2005.
21. WESTIN, E.M.; **Microstructure and properties of welds in the lean duplex stainless steel LDX 2101<sup>®</sup>.** Tese (Doutorado). Royal Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering, Division of Physical Metallurgy, 2004.
22. GUNN, R.N. **Duplex Stainless Steels: Microstructure, properties and applications.** Woodhead Publishing, 1997.
23. SMUK, O. **Microstructures and Properties of Modern P/M Super Duplex Stainless Steels.** Tese (Doutorado). Royal Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering, Division of Ceramics. Estocolmo, Suécia, 2004.

24. SENATORE, M., FINZETTO, L., PEREA, E. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L.** Revista Escola de Minas, v. 60, 2007.
25. ARMAS, I.A. **Duplex Stainless Steels: Brief history and some recent alloys.** Recent Patents on Mechanical Engineering, v.1, p. 51-57, 2008.
26. NASCIMENTO, A.M.; MACHADO, J.P.S.E.; SOBRAL, A.V.C.; ABREU, H.F.G. Estudo das transformações de fases do aço inoxidável duplex UNS S31803 quando submetido à altas temperaturas. Rev. Tecnol., v. 24, p. 13-22, 2003.
27. HEMMER, H., Grong, Ø. **A Process Model for the Heat-Affected Zone Microstructure Evolution in Duplex Stainless Steel Weldments: Part I. the Model.** Metallurgical and Materials Transactions A 30. p. 2915-2929, 1999.
28. SHEK, C.H.; WONG, K.W.; LAI, J.K.L. **Review of temperature indicators and the use of duplex stainless steels for life assessment.** Materials Science & Engineering, v.19, p. 153-200, 1996.
29. MODENESI, P.J. **Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis.** Coleção Tecnologia da Soldagem, SENAI-SP, São Paulo, v. 1, 2001.
30. PEREIRA, P.A.S. **Efeito da Energia de Soldagem na Microestrutura de um Aço Inoxidável Duplex e Super Duplex.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Rio de Janeiro, 2009.
31. RADEMARKERS, P.L.F.; VUIK, J. **Factors Influencing Microstructure and Properties of Weldments in Duplex Stainless Steels.** Conference Joining/Welding, Hague, Holanda, p. 253-270, 1991.
32. PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades.** Hemus Ed. Ltda, p. 63-75, 1994.
33. POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. **Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel: Materials characterization.** v. 58, p. 65-71, 2007.
34. LONDOÑO, A.J.R. **Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex.** Dissertação (mestrado) – Departamento de Eng. Metalúrgica da Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brasil, 1997.

35. MACHADO, L.F.; PADILHA, A.F. **Precipitação de Fase Sigma em um Aço Inox Duplex Isento de Níquel e Contendo Altos Teores de Manganês e Nitrogênio.** XII CBECIMAT, Águas de Lindóia, São Paulo, p. 581-584, 1996.
36. PINTO, P.S.G. **Avaliação da Resistência ao Impacto de Juntas de Aço Inoxidável Superduplex Soldadas por GMAW Pulsado com Diferentes Misturas Gasosas.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, 2009.
37. GIRALDO, C.P.S. **Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex.** Dissertação (Mestrado) - Departamento de Eng. Metalúrgica da Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brasil, 2001.
38. FRANCIS, R.; BYRNE, G. **The Performance of Z100 (UNS S32760) Superduplex Stainless Steel in Sulphuric Acid.** Corrosion NACEexpo, Manchester, Reino Unido, 2006.
39. NeoNickel. **Zeron 100.** Disponível em: <<http://www.neonickel.com/alloys/super-duplex-stainless-steels/zeron-100-super-duplex>>. Acesso em: Dez, 2014.
40. ATAMERT, S.; BHADESHIA, H. **Comparison of the microstructures and abrasive wear properties of Stellite hardfacing alloys deposited by arc welding and laser cladding.** Metallurgical Transactions A, v. 20(6): p. 1037-1054, 1989.
41. CROOK, P. **Cobalt and Cobalt alloys.** ASM HANDBOOK: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. v.2, 10<sup>th</sup> ed., p.1407-1416, 1993.
42. Deloro Stellite. Stellite® 6 Alloy. Disponível em: <<http://Stellite.co.uk/Portals/0/Stellite%206%20Final.pdf>>. Acesso em: Dez, 2014.
43. SIMS, C.T.; HAGEL, W.C. **Cobalt-base Alloys.** The Superalloys, Nova York: John Wiley and sons, 1972.
44. OTTERLOO, J.L.M.V.; HOSSON, J.T.M. **Microstructure and Abrasive Wear of Cobalt-Based Laser Coatings.** University of Groningen, Department of Applied Physics, Holanda, 1996.

- 45. Deloro Stellite. General Guidelines for Stellite® Hardfacing Onto Steel Substrates.** Disponível em: <<http://www.Stellite.co.uk/Portals/0/Guidelines%20for%20hardfacing%20onto%20steels.pdf>>. Acesso em: Dez, 2014.
- 46. MIRANDA, M.A.R.; SASAKI, J.M.; TAVARES, S.S.M.; ABREU, H.F.G.; NETO, J.M. The use of X-ray diffraction, microscopy and magnetic measurements for analysing microstructural features of a duplex stainless steel.** Materials Characterization. v. 54, p. 387-393, 2005.
- 47. VOORT, G.F.V. Hardness Testing: Microindentation Hardness testing. Vickers Hardness Testing.** Metals Handbook: Mechanical testing and evaluation. ASM International, v.8, p.469-470, 2000.
- 48. DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras.** Rio Grande do Sul: EDIPUCRS, 2007.
- 49. SILVA, M.I.T. Difração de Raios-X Aplicada da Caracterização de uma Amostra Mineral.** Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2012.
- 50. GONZALES, R. V.,** Rugosidade Superficial, Informativo Técnico, ano 3, numero 8/9, 1991.