

## DESTAQUES SOBRE A SOLIDIFICAÇÃO DE METAIS DE SOLDA DA LIGA 625<sup>1</sup>

Cleiton Carvalho Silva<sup>2</sup>  
Hélio Cordeiro de Miranda<sup>2</sup>  
Marcelo Ferreira Motta<sup>2</sup>  
Jesusaldo Pereira Farias<sup>2</sup>  
Conrado Ramos M. Afonso<sup>3</sup>  
Antonio Jose Ramirez<sup>4</sup>

### Resumo

Ligas à base de Ni são uma classe especial de materiais para engenharia com excelente resistência à corrosão em ambiente severo. Contudo, mudanças microestruturais devido à solidificação podem resultar em trincas de solidificação e queda na resistência à corrosão. Conhecer a evolução microquímica e microestrutural destas ligas durante a solidificação é essencial para a compreensão da relação entre os aspectos metalúrgicos e as propriedades das ligas. A presente investigação apresenta destaques sobre a rota de solidificação de metais de solda da superliga 625 depositada pelo processo TIG arame frio sobre chapas de aço C-Mn. Após as soldagens, amostras foram extraídas dos revestimentos e avaliadas pelas técnicas de MEV, MET e EDS. Os resultados mostraram a presença de dois tipos de fases secundárias, sendo identificadas como fase Laves e partículas complexas de nitreto/carboneto. Devido à presença de partículas de nitretos estáveis no estado sólido durante a fusão da liga ocorre precipitação do complexo nitreto/carboneto. Isto implica em uma nova rota para explicar a solidificação desta liga.

**Palavras-chave:** Revestimentos; Soldagem; Microestrutura; liga 625.

### HIGHLIGHTS ON THE SOLIDIFICATION OF AN ALLOY 625 WELD OVERLAY

#### Abstract

Ni-based alloys are a special class of materials for engineering with excellent corrosion resistance for harsh environments. However, microstructural changes in the weld metal due to solidification may result in hot cracking and drop in the corrosion resistance. To know the evolution of microstructure and microchemistry of these alloys during the solidification it is essential to understand the relationship between the metallurgical aspects and properties. The present investigation points some highlights about the solidification path of the 625 superalloy weld overlays deposited by GTAW process on C-Mn steel plates. After welding, samples were extracted from the coatings evaluated by SEM and STEM/TEM. The results shown the presence of secondary phases which were identified as Laves phase and a complex precipitation of NbTiC/TiN. The carbide/nitride complex precipitates are not melted during the fusion of the alloy. This behavior implicates in a new solidification path for this alloy.

**Key words:** Weld Overlay; Solidification; Microstructure; Alloy 625.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67<sup>o</sup> Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Eng. Mecânico, Prof. Dr., Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Brasil.

<sup>3</sup> Eng. de Materiais, Prof. Dr., Depto. de Eng. de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Brasil.

<sup>4</sup> Eng. Mecânico, Prof. Dr., Laboratório de Microscopia Eletrônica, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Superligas a base de níquel constituem uma importante classe de materiais para engenharia devido sua excelente combinação entre resistência à corrosão e propriedades mecânicas, inclusive para aplicações em alta temperatura.<sup>(1)</sup> Neste contexto, a liga Inconel® 625 destaca-se como uma das principais ligas comerciais da classe Ni-Cr-Mo-Nb.<sup>(2)</sup> Sua elaboração nos anos de 1964 destinava-se a atender o mercado de ligas para serviço em alta temperatura, mas com a descoberta de sua excepcional resistência à corrosão, passou a ocupar também posição de destaque em outras aplicações cuja resistência à corrosão é essencial.<sup>(3)</sup>

Contudo, o seu alto custo torna inviável a sua aplicação em algumas situações. Para transpor este obstáculo e tornar atrativa a fabricação de equipamentos que proporcionem alto desempenho em serviço com o uso desta liga, a deposição de revestimentos dissimilares por soldagem de ligas à base de Ni sobre aços CMn e baixa liga tem se tornado nos últimos anos uma excelente opção.<sup>(4)</sup> No entanto, devido à dissimilaridade entre os metais a serem unidos e às condições de soldagem aplicadas, alterações de composição química como o enriquecimento da liga por Fe e C devido à diluição podem alterar significativamente a microestrutura resultante da zona fundida.

Vários trabalhos experimentais têm sido conduzidos no sentido de investigar o comportamento da solidificação de superligas contendo Nb.<sup>(5-10)</sup> DuPont e Robino<sup>(11)</sup> reportam que estas ligas geralmente solidificam por um processo em três etapas, que inclui 1) solidificação primária  $L \rightarrow \gamma$ , seguido por 2) reação do tipo eutética  $L \rightarrow (\gamma + NbC)$  que ocorre ao longo de um intervalo de temperatura amplo, seguido por 3) uma reação do tipo eutética terminal  $L \rightarrow (\gamma + Laves)$  que ocorre ao longo de um intervalo menor de temperatura.

Recentes trabalhos tem reportado ainda a presença de precipitados ricos em C, N, Nb e Ti na microestrutura de soldas dissimilares de ligas 625,<sup>(12,13)</sup> cuja presença pode alterar ainda mais o comportamento da solidificação destas ligas. Conhecer a evolução microquímica e microestrutural destas ligas durante a solidificação é essencial para a compreensão da relação entre os aspectos metalúrgicos e as propriedades das ligas. A presente investigação apresenta destaques sobre a rota de solidificação de metais de solda da superliga 625 depositada pelo processo TIG arame frio sobre chapas de aço C-Mn.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As soldagens foram realizadas através do processo TIG com alimentação automática de arame frio. A deposição foi na posição plana. Foram depositados vários cordões lado-a-lado de forma a produzir uma camada de revestimento. O metal de adição foi o arame AWS ER NiCrMo-3, similar à liga Inconel® 625. O metal de base foi o aço ASTM A516 Gr.60. Ambas as composições encontram-se na Tabela 1. O gás de proteção foi argônio puro.

Os parâmetros de soldagem usados foram: corrente de soldagem variando entre 285 A a 335 A; tensão de soldagem de 20 V a 24 V; velocidade de soldagem de 17 cm/min a 25 cm/min; energia de soldagem de 10 kJ/cm a 16 kJ/cm; velocidade de alimentação de arame de 6 m/min a 9 m/min; distância da ponta do eletrodo à peça constante com 10 mm; vazão de gás de proteção de 15 l/min e tecimento com três diferentes tipos de movimento (espiral, triangular e duplo 8).

Após as soldagens, amostras foram extraídas dos revestimentos e convencionalmente preparadas para análise metalográfica. As microestruturas foram examinadas através de microscópios eletrônicos de varredura modelos Phillips XL30 e Carl Zeiss Evo 40, ambos com sistema de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS). Amostras para caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET) também foram produzidas e analisadas usando um microscópio JEOL JEM 2100 ARP acoplado com sistema de microanálise de EDS.

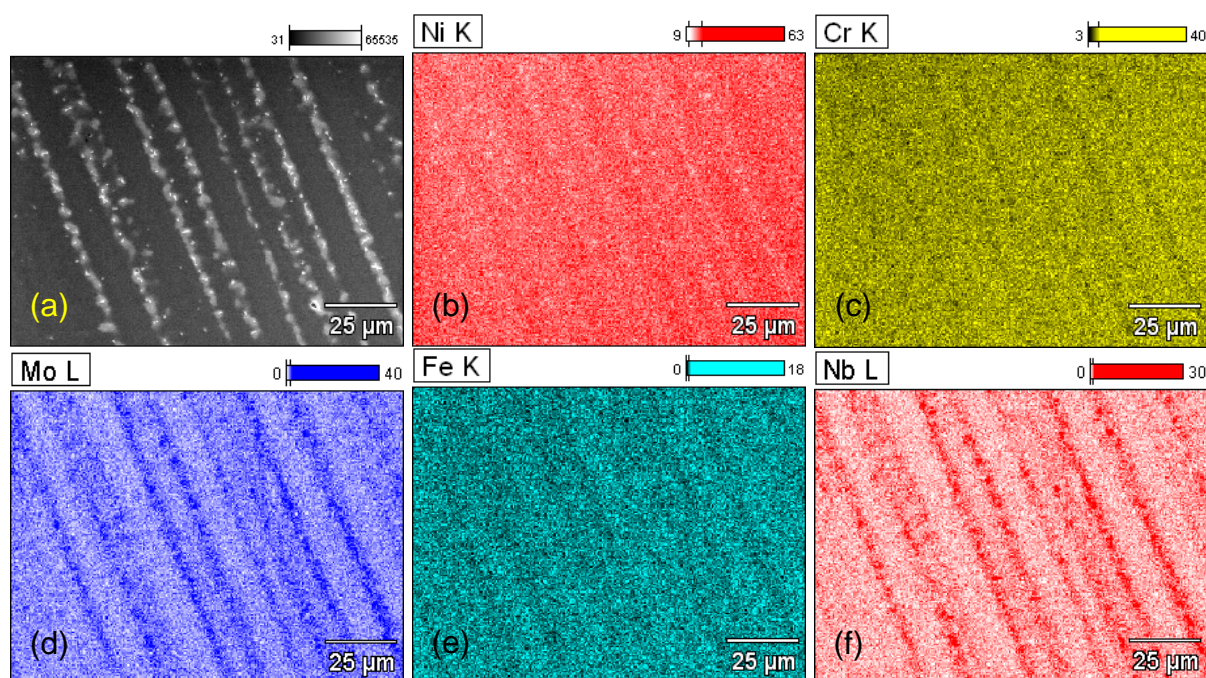
**Tabela 1.** Composições químicas dos metais de base e de adição

Item	Composição química (% em peso)							
	Ni	C	Cr	Mo	Nb	Fe	Ti	Si
<b>AWS ERNiCrMo-3 (INCONEL 625®)</b>	64,43	0,011	22,2	9,13	3,53	0,19	0,23	0,05
<b>ASTM A516 Gr. 60</b>	Ni	C	Cr	Mo	Fe	Al	Mn	Si
	0,01	0,15	0,02	0,01	98,64	0,02	0,95	0,2

### 3 RESULTADOS

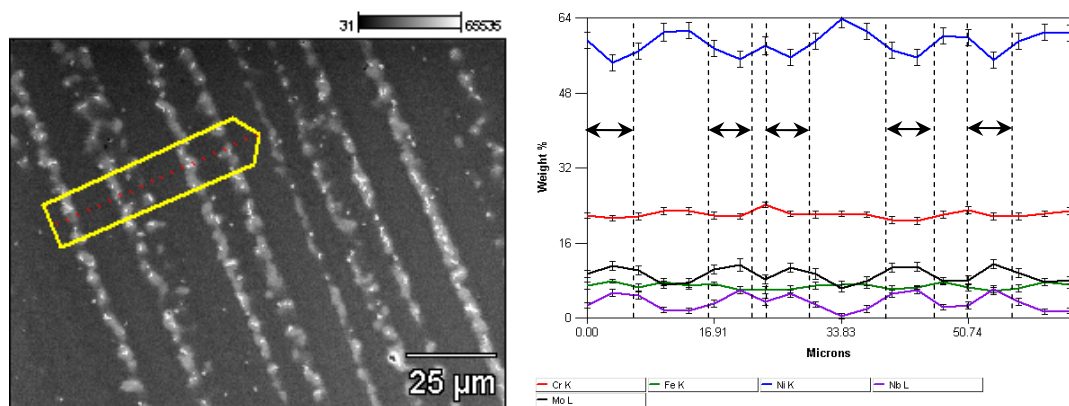
A análise da composição química do volume do metal de solda indicou uma forte segregação de elementos como Mo e Nb para a região interdendrítica, enquanto que elementos como Ni, Cr e Fe apresentaram um leve empobrecimento nestas regiões (interdendríticas) (Figura 1).

O perfil de composição química traçado ao longo de algumas dendritas na direção transversal à direção de solidificação (Figura 2) denota claramente a variação dos elementos. Na região do núcleo da dendrita é observado um significativo aumento no teor de Ni e um leve acréscimo do Fe e do Cr. Para as regiões interdendríticas, identificadas na Figura 2 através de setas, é possível observar um aumento nos teores de Mo e Nb.



**Figura 1.** Mapeamento químico do volume do metal de solda indicando uma forte segregação dos elementos Mo e Nb.





**Figura 2.** Perfil de composição química evidenciando a segregação de elementos durante a solidificação. As setas indicam a região interdendrítica.

O coeficiente de distribuição ( $k$ ) denota a intensidade e a direção da microsegregação esperada para um dado elemento durante a solidificação de uma liga (Equação 1). A Tabela 2 apresenta as concentrações do centro da dendrita ( $C_s$ ) e da região interdendrítica ( $C_i$ ), bem como a composição nominal ( $C_0$ ) e o coeficiente de distribuição ( $k$ ) para duas amostras soldadas com a liga 625, tendo sido uma soldada com baixo aporte térmico (T10) e a outra soldada com mais alta energia (T4). Assumindo condições normais de solidificação, comumente encontradas para processos de soldagem à arco voltaico, tem-se que a região do centro da dendrita, a qual é a primeira região a solidificar, deve apresentar uma concentração  $kC_0$ , na qual  $C_0$  é a composição nominal da liga (metal de solda considerando a diluição com o substrato). Com base na composição do sólido ( $C_s$ ) mostrada na Tabela e na composição nominal da liga ( $C_0$ ) determinada experimentalmente por FRX e apresentada na Tabela 2, foram calculados os valores dos  $k$ .

$$k = \frac{C_s}{C_0} \quad (1)$$

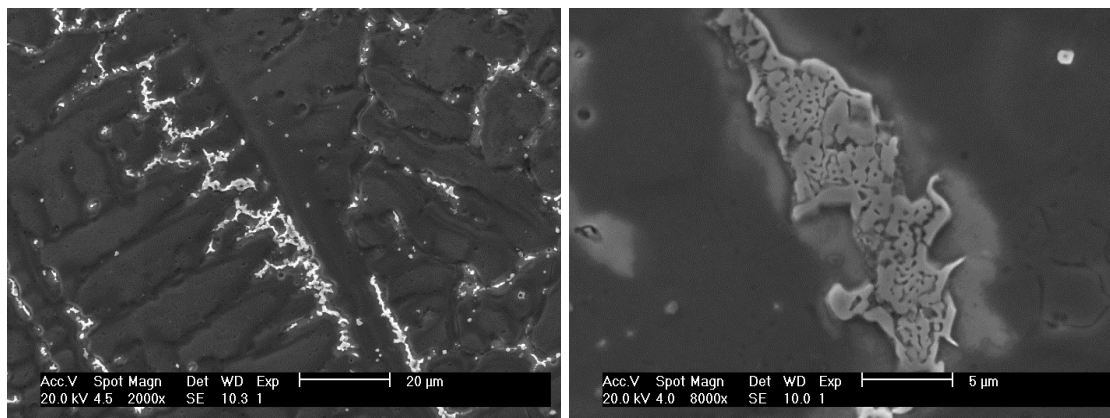
**Tabela 2.** Concentração de elementos químicos e coeficiente de distribuição  $k$

Elemento	Amostra T10				Amostra T4			
	Cs	Ci	C <sub>0</sub>	K	Cs	Ci	C <sub>0</sub>	K
Ni	60,1 ± 2,9	52,6 ± 1,5	58,5	1,03	62,2 ± 2,2	58,6 ± 1,3	60,1	1,04
Cr	21,6 ± 0,7	19,6 ± 0,8	21,1	1,02	21,2 ± 1,2	20,7 ± 1,4	20,5	1,04
Mo	7,7 ± 1,5	12,3 ± 1,2	8,1	0,95	7,9 ± 1,5	10,1 ± 1,9	8,9	0,89
Nb	1,6 ± 0,9	6,5 ± 2,0	3,2	0,50	1,5 ± 0,4	6,2 ± 1,0	3,1	0,49
Fe	8,8 ± 1,0	8,9 ± 0,8	8,0	1,09	7,1 ± 0,9	7,0 ± 0,5	6,2	1,14

Verifica-se que o coeficiente  $k$  de alguns elementos como o Ni e o Fe (Tabela 2) apresentaram valores pouco superior a 1, indicando uma leve segregação destes elementos para o sólido. Quanto ao Cr, este apresentou valores também superiores a 1, assim, o seu comportamento segue semelhante aos dos elementos Ni e Fe. Já o Mo apresentou um coeficiente de distribuição inferior a 1, segregando para o líquido e enriquecendo a região interdendrítica ao final da solidificação. Assim como o Mo, o Nb também segregou para o líquido, porém com uma intensidade maior quando comparado ao Mo. Desta forma, tem-se que esta forte segregação de Nb é a principal responsável pela formação das fases secundária observadas na microestrutura dos revestimentos da liga 625.

De fato, para ligas que contém adição de Nb, como a liga 625, tem sido observado a existência de um perfil característico de segregação, idêntico ao apresentado na Figura 2. Cieslak et al.<sup>(5)</sup> determinaram a distribuição dos elementos químicos ao longo das dendritas através de análise de microsonda, verificando que elementos como Nb, Mo, Ti e Si ( $k < 1$ ) segregam fortemente para a região interdendrítica, enquanto os centros das dendritas tornam-se empobrecidos destes elementos e ricos em Ni e Fe ( $k > 1$ ). Quanto ao Cr, não foram observados indícios de segregação deste elemento para a região interdendrítica. Comportamento semelhante foi observado por Dupont, Banovic e Marder.<sup>(14)</sup> Os resultados observados no presente trabalho também estão em consonância com o perfil de segregação verificado por outros autores.<sup>(15,16)</sup>

A respeito da caracterização microestrutural, análises metalográfica foram realizadas por MEV e os resultados apontaram a presença de dois principais tipos de fases secundárias. O primeiro tipo de fase secundária comumente observada na microestrutura da zona fundida foi encontrada tipicamente ao longo das regiões intercelulares ou interdendríticas. Conforme observado através da Figura 3, tal precipitação exibe uma morfologia eutética, sendo também observada na forma de partículas alongadas ou em forma de bastonetes.



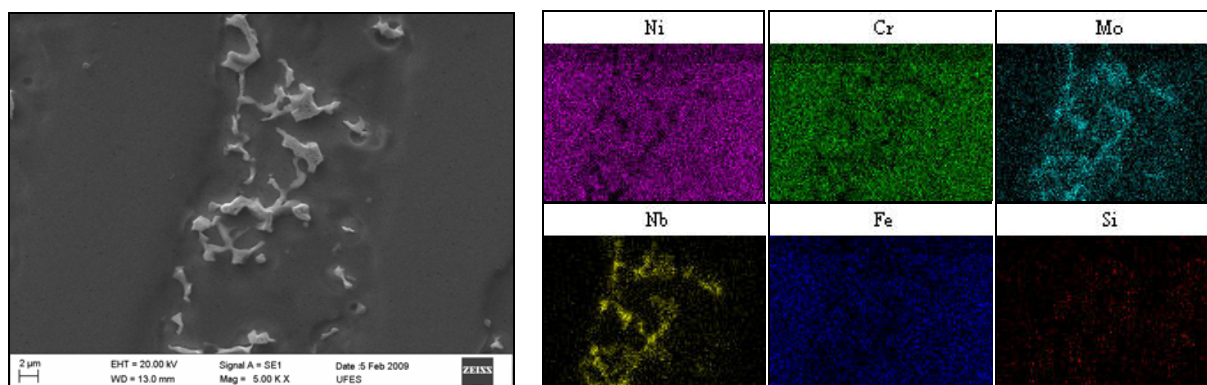
**Figura 3.** (a) Fases secundárias formadas ao longo da região interdendrítica; e (b) imagem ampliada mostrando precipitados com morfologia eutética.

O mapeamento químico por EDS de algumas destas fases indicou um enriquecimento de Mo e Nb, além da presença de Si em maiores concentrações (Figura 4). Para os elementos Ni, Fe e Cr um empobrecimento foi observado sobre a região da fase secundária. Baseado na composição química e nos aspectos morfológicos tais partículas foram caracterizadas como fase Laves rica em Nb. Estes resultados estão em consonância com o reportado por outros autores avaliando a microestrutura da liga 625.<sup>(15,17)</sup>

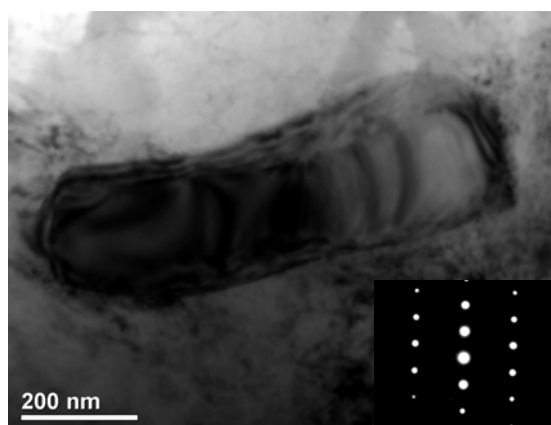
Usando microscopia eletrônica de transmissão, algumas destas partículas com morfologia alongada e alta concentração de Nb foram corretamente identificadas através de difração de elétrons de área selecionada (SAD). A Figura 5 mostra uma imagem obtida por MET no modo campo claro de uma destas partículas em forma de bastonete identificada como fase Laves rica em Nb. O padrão de difração de elétrons (SADP) está orientado no eixo de zona  $[322]=[4156]$ .

Diferentemente do que é comumente observado para metais de solda da liga Inconel 625, um tipo adicional de fase secundária com morfologia cuboidal foi identificado no presente trabalho (Figura 6). A presença deste tipo de precipitado não tem sido reportado para a liga 625 na literatura. Uma análise preliminar por

MEV/EDS indicou que estas partículas cúbicas são ricas em Nb e Ti, além de C e N, o que aponta num primeiro momento se tratar de uma espécie de carbonitreto de Ti e Nb.



**Figura 4.** (a) micrografia de MEV mostrando uma estrutura eutética constituída pela matriz  $\gamma$  e fases secundárias. Mapas de composição química obtidos por EDS: (a) Ni; (b) Cr; (c) Mo; (d) Nb; (e) Fe; e (f) Si.



**Figure 5.** Imagem de MET no modo campo claro de uma fase Laves alongada e o respectivo padrão SAD com eixo de zona  $[322]=[-4156]$ .

Outra observação é que raramente são relatados na literatura a presença do titânio nas partículas de precipitados. Inúmeros trabalhos sobre a microestrutura de ligas 625 têm sido reportados na literatura, contudo, poucos trabalhos têm mencionado a ocorrência de carbonetos ou carbonitreto contendo Ti e, em geral, os carbonetos encontrados são caracterizados como NbC, isso tanto para materiais tratados termicamente e envelhecidos<sup>(18,19)</sup> como na condição como soldado.<sup>(4,5)</sup>

Análises de MET foram realizadas e mostraram que alguns precipitados cúbicos tem um aspecto similar a uma combinação de uma partícula no interior de outra. Um exemplo desta complexa partícula é apresentado na Figura 7. Nesta imagem é possível identificar uma primeira partícula com facetas planas no interior do precipitado, cercado por uma casca. A partícula geral foi identificada por difração de elétrons de área selecionada (SAD) como sendo um carboneto primário do tipo NbC. Contudo, o mapeamento químico via EDS mostrou uma forte partição de Ti, N e Nb, como pode ser observado na Figura 7. A presença de grandes concentrações de Ti e N no interior do precipitado mostra haver uma partícula de nitreto de titânio TiN formando o núcleo do precipitado. Já o mapa do Nb mostra um empobrecimento deste elemento ao centro da partícula e uma forte concentração do mesmo ao longo da borda do precipitado, formando uma casca rica em Nb ao redor do núcleo rico em



Ti e N. O carbono por sua vez, não mostrou a princípio nenhuma distribuição preferencial.

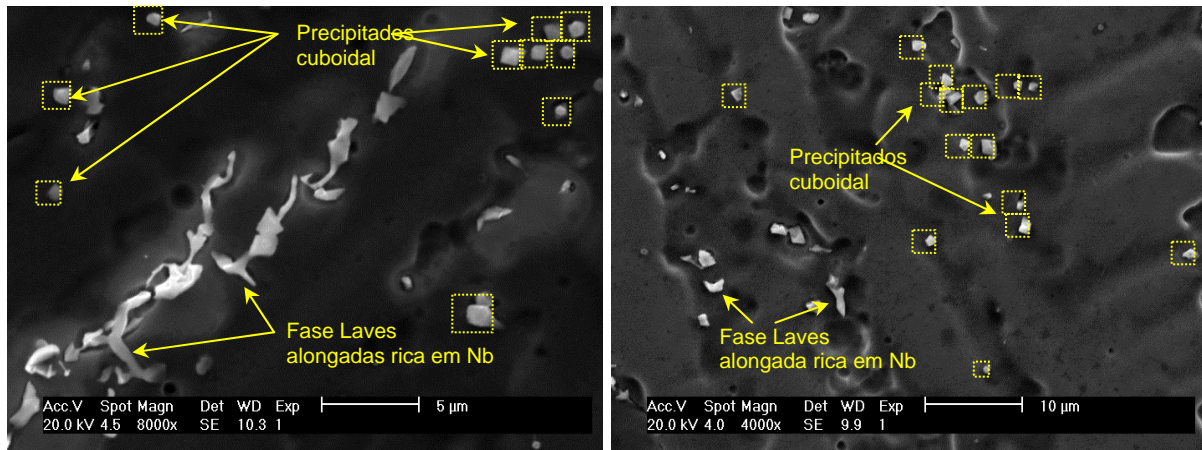


Figure 6. Imagem de MEV mostrando as principais morfologias das fases secundárias.

Assim, os precipitados cúbicos ricos em Nb e Ti presentes no metal de solda não são simplesmente carbonitretos, mas uma combinação de um núcleo de nitreto (TiN) circundado por uma casca de carboneto (NbC e/ou TiNbC). Esta hipótese é suportada pelos resultados experimentais apresentados. É importante destacar que embora tenha havido variações significativas de composição química no interior dos precipitados cúbicos, nenhuma mudança cristalográfica significativa foi encontrada. De fato, mudanças na cristalografia do precipitado são pouco prováveis, visto que ambos apresentam estrutura cristalina cúbica (NaCl), e parâmetros de rede muito parecidos: TiC (0.4327 nm);<sup>(20)</sup> TiN (0.4235 nm);<sup>(20)</sup> Ti(CN) (0.4297 nm);<sup>(21)</sup> NbC (0.4449 nm);<sup>(22)</sup> (NbTi)C (0.4427 nm).<sup>(23)</sup>

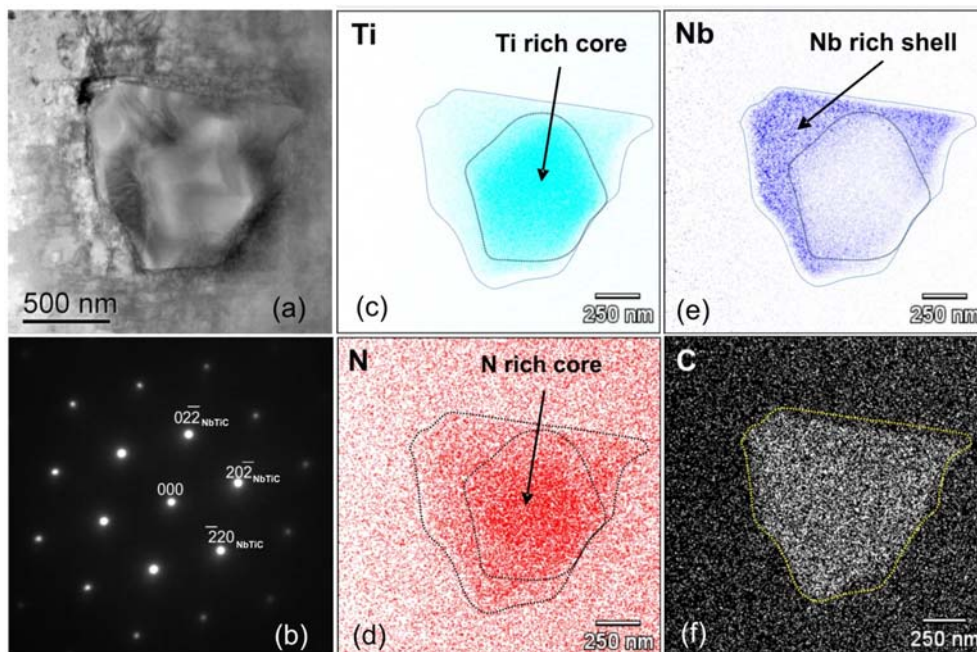


Figura 7. (a) Imagem de MET no modo campo claro mostrando um precipitado complexo com núcleo de TiN e casca de NbTiC; (b) padrão SAD com eixo de zona [111]; Mapeamento químico via EDS: (c) Ti; (d) N; (e) Nb; (f) C.

Estes resultados indicam que um complexo mecanismo de precipitação pode ocorrer durante a soldagem destas ligas, dependendo da composição química do metal de adição. Avaliando a caracterização microestrutural do arame verificou-se a presença de partículas cúbicas alaranjadas características de nitreto de titânio. O alto ponto de fusão dos nitretos TiN ( $2.927^{\circ}\text{C}$ ),<sup>(24)</sup> o qual é aproximadamente duas vezes a temperatura *liquidus* da liga 625, permite que estes se mantenham no estado sólido dentro do volume da poça líquida. Isto os torna excelentes agentes nucleantes para a formação dos carbonetos de Nb, pois além de proporcionar uma boa superfície para a nucleação, ainda possuem afinidades químicas e cristalográficas.

A Figura 9 mostra outra forma de precipitação encontrada na presente investigação, na qual um núcleo de nitreto TiN dá origem a uma estrutura denominada de braços de NbC. De fato, foram observados vários precipitados na forma de braços ou agulhas, em alguns casos com morfologia cruciforme, ricos em Nb crescendo a partir de um núcleo central de TiN. Observando o mapeamento químico obtido por EDS é claramente observado uma forte concentração de Ti somente no vértice da estrutura em V constituída pelo núcleo de TiN e os braços de NbC. Já o Nb encontra-se especialmente enriquecido na estrutura em V.

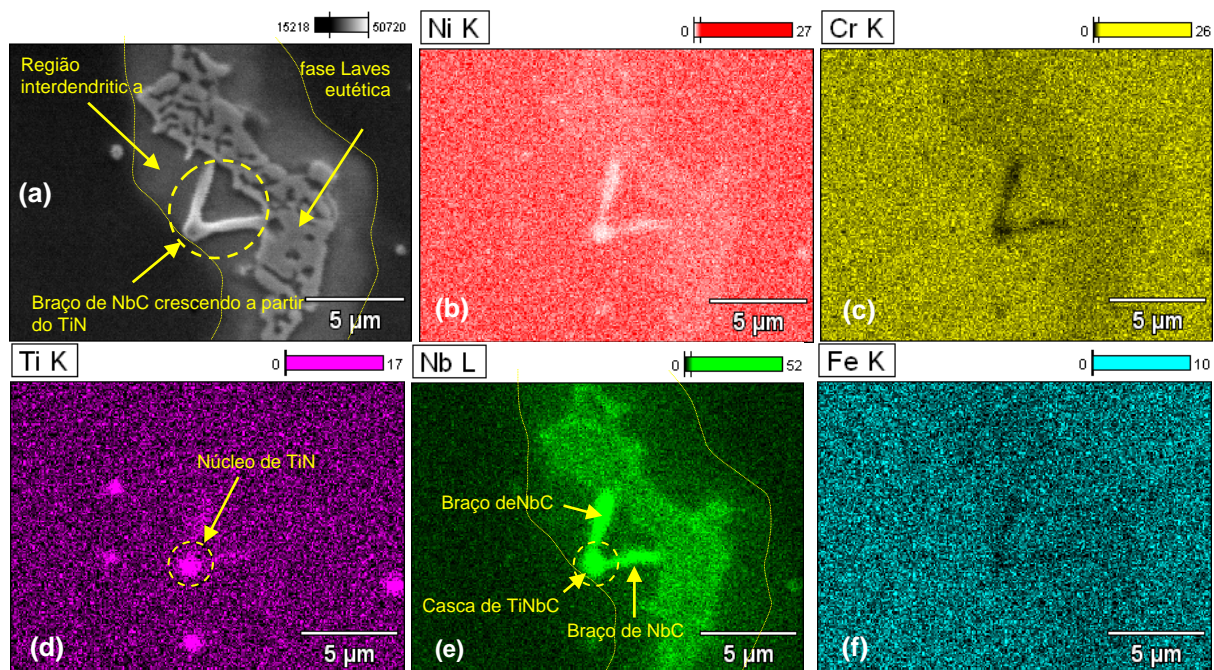


Figure 8. Mapeamento químico de um precipitado cruciforme e outro com morfologia eutética.

#### 4 DISCUSSÃO

Como visto, a diluição influencia sobremaneira a microestrutura resultante das ligas durante a solidificação. Dois importantes elementos, C e Si, influenciam fortemente a formação de carbonetos e de fase Laves, respectivamente. Avaliando o diagrama binário Ni-Nb obtido através do programa ThermoCalc® (Figura 9) verifica-se que não há a formação desta fase para este sistema binário, requerendo então a presença de outros elementos para o seu favorecimento. Neste contexto, o Fe se torna também um elemento importantíssimo para favorecer a formação da fase Laves em ligas à base de Ni, dada a sua capacidade em formar fase Laves do tipo  $\text{Fe}_2\text{Nb}$ .



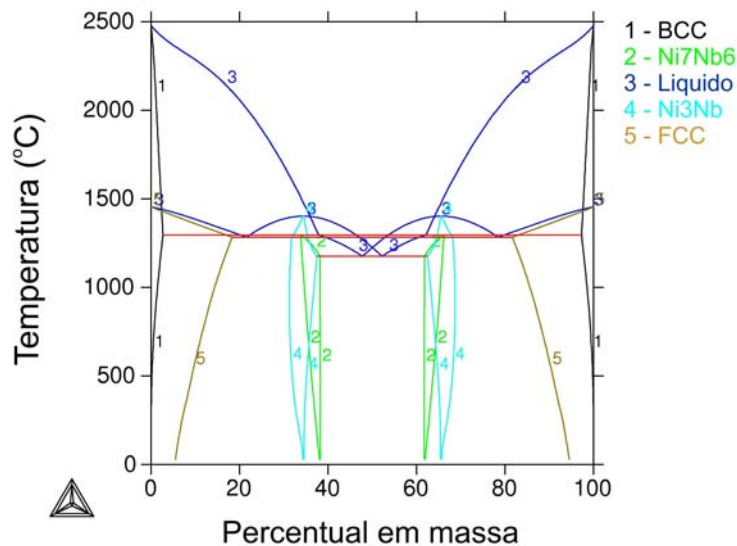
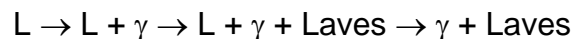


Figura 9. Diagrama binário Ni-Nb.

Dupont<sup>(4)</sup> estudou o processo de solidificação de ligas 625 soldadas sobre um substrato de aço 2,25Cr-1Mo e verificou o efetivo papel do Fe na soldagem de revestimento com estas ligas. O autor reporta que o significativo enriquecimento da liga 625 por Fe devido à diluição com o substrato foi preponderante para a microestrutura de solidificação resultante, a qual ocorreu ao longo de uma faixa de temperatura de 170°C seguindo a sequência:



Outro fator apontado por Dupont<sup>(4)</sup> para esta rota de solidificação foi o baixo teor de C do substrato, o qual foi de 0,13%. Considerando o teor de C do substrato usado neste trabalho %C = 0,15 (ASTM A516 Gr. 60), este se assemelha ao teor de C do substrato utilizado por Dupont<sup>(4)</sup>. Zhao et al.<sup>(9)</sup> estudaram a microestrutura de revestimentos da liga 625 soldados sobre aço carbono com teor de 0,25% e observaram a presença de ambas as fases ricas em Nb, carbonetos e Laves, porém o teor de carbono do substrato é 40% superior ao do aço ASTM A516 Gr 60.

Cieslak et al.<sup>(5)</sup> estudaram a solidificação da liga 625 variando os teores de C, Si e Nb. Os autores verificaram que quando a liga continha baixos teores de C (0,009%) e Si (0,03%), associado a um teor de Fe de 2,3% e 3,6% de Nb, houve uma pequena população (0,3% vol.) de fases secundárias interdendríticas consistindo de fases Laves rica em Nb e carbonetos MC (NbC). Já quando houve a adição de 0,038% de C ocorreu somente a formação de carbonetos MC (NbC), indicando que a presença do C mesmo em quantidade ainda pequena pode ter sido capaz de suprimir a formação da fase Laves. Em outra liga na qual foi adicionado 0,38% de Si e o teor de carbono era baixo, houve a formação de fase Laves rica em Nb e de carbonetos do tipo M6C. Quando foram adicionados conjuntamente C (0,035%) e Si (0,46%), ambas as fases foram formadas durante a solidificação, carbonetos MC (NbC) e Laves rica em Nb. Todos estes resultados foram confirmados através de análise térmica diferencial e microscopia eletrônica.

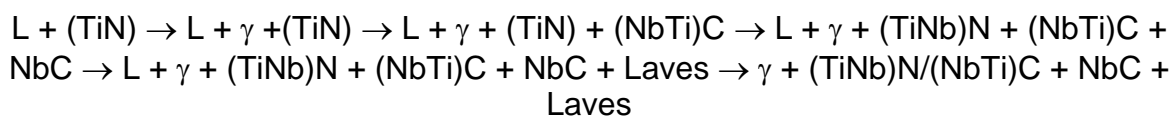
Teoricamente, considerando somente a semelhança entre os teores de C dos substratos usados no presente trabalho e o usado por Dupont<sup>(4)</sup> seria esperado que no final da solidificação ocorresse somente a formação de eutéticos de fase Laves rica em Nb. No entanto, os teores de Fe presentes nos revestimentos devido à diluição com o substrato variaram entre 6% e 15%. Estes valores são bem inferiores

ao valor verificado por Dupont<sup>(4)</sup> em trabalho cuja liga 625 solidificou formando somente fase Laves como constituinte secundário, com teor de Fe de 28%.

Assim, é possível que os menores teores de Fe dos revestimentos aqui estudados não sejam suficientes para possibilitar a completa solidificação do líquido interdendrítico (rico em Nb) em fase Laves, permitindo então a formação de carbonetos durante a solidificação.

De fato, Dupont<sup>(4)</sup> tem destacado que o aumento do teor de Fe na liga 625 aparentemente favoreceu a formação da fase Laves rica em Nb ao ponto de suprimir completamente a formação de carbonetos NbC. Vale destacar que no trabalho de Dupont<sup>(4)</sup> o revestimento foi depositado segundo uma única condição de parâmetros de soldagem, não sendo avaliado o efeito de outros fatores que não a composição química.

Além disso, deve ser destacado o importante papel dos nitretos de titânio TiN presentes no metal de adição, cuja alta temperatura de fusão os tornam excelentes agentes nucleantes para a formação de cascas de carbonetos de titânio e nióbio (NbTi)C e braços de carbonetos NbC durante o processo de solidificação da liga. Outra importante informação é que a temperatura de solidificação do carboneto NbC (~1.325°C) é mais alta que a da fase Laves rica em Nb (~1.266°C), tornando favorável a sua nucleação e o seu crescimento antes da Laves, o que explica a formação das cascas e dos braços de carbonetos durante a solidificação (Figura 8). Assim, uma nova rota para explicar o processo de solidificação da liga 625 é proposta no presente trabalho, conforme mostrado abaixo:



Inicialmente tem-se o volume da poça de fusão completamente no estado líquido com a presença de partículas sólidas de nitretos de titânio (TiN). Com o início da solidificação ocorre a formação da fase  $\gamma$ , segregando elementos como o Nb, Ti, Mo e Si para o líquido interdendrítico, bem como empurrando gradativamente as partículas de TiN para o líquido. Posteriormente tem início o crescimento da casca de carbonetos de Nb e Ti (NbTi)C sobre a superfície dos nitretos (TiN) pré-existentes. Dependendo das condições de soldagem e, conseqüentemente, da taxa de solidificação, estes precipitados complexos de nitreto/carboneto podem ser aprisionados pelo sólido, ficando retidos nas proximidades do centro da dendrita. No entanto, caso a velocidade de solidificação seja favorável pode ocorrer ainda a precipitação de braços de carbonetos de nióbio (NbC). Com o prosseguimento do processo de solidificação ocorre um expressivo aumento da concentração de Nb no líquido interdendrítico, causando a formação da fase Laves rica em Nb. Por fim, tem-se uma microestrutura constituída pela matriz  $\gamma$ , os precipitados complexos de (TiNb)N/(NbTi)C e carbonetos NbC, além da fase Laves.

## 5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e apresentados no presente trabalho sobre a a microestrutura bruta de fusão de revestimentos de superligas á base de níquel do tipo Inconel 625 depositadas por soldagem, foi possível concluir que:

- a microsegregação de Nb durante a solidificação influencia significativamente o comportamento da solidificação da liga;

- precipitados cúbicos observados na microestrutura bruta de fusão foram caracterizados como um precipitado complexo constituído por um núcleo de nitreto de titânio (TiN) com uma casca de carboneto de nióbio e titânio (NbTi)C;
- a presença do nitreto de titânio (TiN) no metal de adição tem influencia marcante sobre a microestrutura resultante da liga;
- dependendo das condições termodinâmicas da poça de fusão e da presença de nitreto de titânio (TiN), pode ocorrer além da precipitação da casca de (NbTi)C, o crescimento de braços de carbonetos de nióbio (NbC); e
- em função das características microestruturais observadas é proposta uma nova rota de solidificação para liga Inconel 625:  $L + (TiN) \rightarrow L + \gamma + (TiN) \rightarrow L + \gamma + (TiN) + (NbTi)C \rightarrow L + \gamma + (TiNb)N + (NbTi)C + NbC \rightarrow L + \gamma + (TiNb)N + (NbTi)C + NbC + Laves \rightarrow \gamma + (TiNb)N/(NbTi)C + NbC + Laves$

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Engenharia de Soldagem da Universidade Federal do Ceará (UFC); ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelo suporte nas análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando o microscópio Jeol JEM 2100 HTP. À Universidade Federal do Espírito Santo pelo suporte nas análises de MEV usado o microscópio Carl Zeiss EVO 40. À Petrobras por sua colaboração ao desenvolvimento deste projeto de pesquisa. São igualmente gratos às agências de fomento (CNPq, Capes e Finep) pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

- 1 PEREPEZKO, J.H. The hotter the engine, the better. Science. v. 326, p. 1068-1069, nov. 2009.
- 2 C. T. SIMS, N. S. STOLOFF, W. C. HAGEL, Superalloys II, John Wiley & Sons, 1987.
- 3 HODGE, F. G. History of solid-solution-strengthened Ni alloys for aqueous corrosion service. JOM - Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, v. 58, n. 9, p. 28-31. 2006.
- 4 DUPONT, J. N. Solidification of an alloy 625 weld overlay. Metallurgical and Material Transactions A, v. 27A, p. 3612-3620, 1996.
- 5 CIESLAK, M.J., HEADLEY, T.J., KOLLIE, T., ROMIG, A.D. A melting and solidification study of alloy 625. Metallurgical Transactions A. v. 19A, p.2319-2331, set. 1988.
- 6 KNOROVSKY, G. A., CIESLAK, M. J., HEADLEY, T. J., ROMIG, A. D., HAMMETTER, W. F. INCONEL 718: A Solidification Diagram. Metallurgical Transactions A, v. 20, p. 2149-2158, 1989.
- 7 NAKAO, Y., OHSHIGE, H., KOGA, S., NISHIHARA, H., SUGITANI, J. Effect of Nb/C on the sensitivity of liquation cracking in 24Cr-24Ni-1. SNbFe-base heat resisting alloy. Journal of the Japan Welding Society, v. 51, pp. 989-995, 1982.
- 8 RADHAKRISHNAN, B., THOMPSON, R. G. Solidification of the nickel-base superalloy 718: A phase diagram approach. Metallurgical and Materials Transactions A. v. 20, n. 12, pp. 2866-2868, 1989.
- 9 ZHAO, Q. H., GAU, Y. P., DEVLETIAN, J. H., MCCARTHY, J. M., WOOD, W. E. Microstructural Analysis of Ni Alloy 625 Cladding over Carbon Steel. In: Proceedings of 3rd International Conference on Trends in Welding Research, ASM International, Materials Park, OH, p. 339-343, 1993.



- 10 DuPONT, J.N., ROBINO, C.V., MARDER, A.R., NOTIS, M.R. Solidification of Nb-Bearing Superalloys: Part II. Pseudoternary Solidification Surfaces. Metallurgical and Materials Transactions A, v.29A, p.2797-2806, nov. 1998a.
- 11 DUPONT, J.N., ROBINO, C.V. The influence of Nb and C on the solidification Microstructures of Fe-Ni-Cr alloys. Scripta Materialia, v. 41, n. 4, pp. 449–454, 1999.
- 12 SILVA, C.C., AFONSO, C.R.M., MIRANDA, H.C., RAMIREZ, A.J., FARIAS, J.P. Microstructure of Alloy 625 Weld Overlay. AWS Fabtech Conference, Chicago, IL, USA; 2011.
- 13 SILVA, C.C., MIRANDA, H.C., FARIAS, J.P., AFONSO, C.R.M., RAMIREZ, A.J. Carbide/Nitride Complex Precipitation – An Evaluation by Analytical Electron Microscopy. In: 17th International Microscopy Congress, Rio de Janeiro, Brazil, 2010.
- 14 DUPONT, J. N., BANOVIC, S. W., MARDER, A. R. Microstructural Evolution and Weldability of Dissimilar Welds between a Super Austenitic Stainless Steel and Nickel-Based Alloys. Welding Journal, v. 82, n. 6, pp. 125-56, 2003.
- 15 BANOVIC, S. W., DUPONT, J. N., MARDER, A. R. Dilution and microsegregation in dissimilar metal welds between super austenitic stainless steel and nickel base alloys. Science and Technology of Welding and Joining. v. 7, n. 6, 2002.
- 16 CIESLAK, M. J., HEADLEY, T. J., KNOROVSKY, G. A., ROMIG Jr., A. D., KOLLIE, T. A comparison of the solidification behavior of INCOLOY 909 and INCONEL 718. Metallurgical Transactions A. v. 21A, p. 479–488, 1990.
- 17 DUPONT, J. N., ROBINO, C. V., MICHAEL, J. R., NOTIS, M. R., MARDER, A. R. Solidification of Nb-Bearing Superalloys: Part I. Reaction Sequences. Metallurgical and Materials Transactions A, v.29A, p.2785-2796, nov. 1998a.
- 18 MATHEW, M. D., PARAMESWARAN, P., RAO, K. B. S. Microstructural changes in alloy 625 during high temperature creep. Materials Characterization, v. 59, p. 508 – 513, 2008.
- 19 SHANKAR, V., RAO, K. B. S., MANNAN, S. L. Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy. Journal of Nuclear Materials. v. 288, p. 222-232, 2001
- 20 Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1987.
- 21 GUILMANY, J. M., SANCHIZ, I., ALCOBÉ, X. X-Ray Diffraction Analysis of Titanium Carbonitride 30/70 and 70/30 Solid Solutions. Powder Diffraction. v. 7, n.1 pp. 34-35, 1992.
- 22 GOLDSCHMIDT, H. J. Interplanar spacings of carbides in steels. Metallurgia. v. 40, p. 103-104, 1949.
- 23 MORRA, M., BALLINGER, R., HWANG, I. INCOLOY 908, a low coefficient of expansion alloy for high strength cryogenic applications – Part I. Physical metallurgy. Metallurgical Transactions A. v. 23, p. 3177-3192, 1992.
- 24 W. LENGAUER, in: R. RIEDEL (Ed.), Transition Metal Carbides, Nitrides and Carbonitrides, Handbook of Ceramic Hard Materials, vol. 1, Wiley–VCH, Weinheim, 2000, pp. 202–252.