



MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE REVESTIMENTOS DISSIMILARES DEPOSITADOS COM A SUPERLIGA INCONEL 686¹

Cleiton Carvalho Silva²
 Conrado Ramos Moreira Afonso³
 Antonio Jose Ramirez²
 Hélio Cordeiro de Miranda⁴
 Jesualdo Pereira Farias²

Resumo

Revestimentos com superligas à base de níquel têm se tornado uma opção interessante para aplicações industriais. Novas ligas têm sido desenvolvidas para assegurar as necessidades de desempenho. Neste contexto, a liga Inconel 686 foi desenvolvida com maiores teores de Cr e Mo, visando proporcionar maior resistência à corrosão. Contudo, informações na literatura sobre a solidificação e microestrutura desta liga são escassas. O objetivo deste trabalho foi caracterizar a microestrutura do metal de solda depositado com a superliga Inconel 686 através de microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados indicaram a presença de precipitados de fases topologicamente compactas dos tipos P, μ e σ . Em alguns casos, observou-se em uma mesma partícula a presença de duas fases distintas, sendo identificadas por difração de elétrons como fase P e fase μ . Também foram encontrados precipitados de fase σ .

Palavras-chave: MET; Revestimentos; Soldagem; Microestrutura.

TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY ANALYSIS OF INCONEL 686 DISSIMILAR WELD OVERLAYS

Abstract

Ni-based superalloy weld overlay has been an important option for industrial applications. New alloys have been developed to assure desirable characteristics such as corrosion resistance. In this context, the Inconel 686 superalloy was developed with more Cr and Mo content, aiming to better its corrosion resistance. However, information in the literature about the solidification and weld microstructure of this alloy are very limited. The main objective of this work was to characterize the microstructure of Inconel 686 superalloy, whose focus is a detailed analysis of the secondary phases formed during the solidification using transmission electron microscopy. The results show that the particles in matrix are Mo-rich topologically close-packed phases precipitates type P-phase, μ -phase and σ -phase. In other cases were observed in a same precipitate the presence of μ -phase together P-phase. Besides these, were also found precipitate of σ -phase.

Key words: TEM; Weld Overlay; Welding; Microstructure.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Dr., Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

³ Dr., Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais.

⁴ Dr., Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Laboratório de Microscopia Eletrônica.

1 INTRODUÇÃO

A liga INCONEL[®] 686 (UNS N06686/W.Nr. 2.4606) é uma superliga do tipo Ni-Cr-Mo-W com microestrutura monofásica constituída pela fase γ , cuja proposta é oferecer uma elevada resistência à corrosão devido a ação dos elementos de liga presentes.⁽¹⁾ Seu alto teor de cromo (Cr) oferece boa resistência em meios oxidantes. O alto teor de molibdênio (Mo) proporciona uma boa resistência à corrosão em meios redutores e contribui significativamente para o aumento da resistência à corrosão localizada em meios contendo cloretos. Por sua vez, a adição de tungstênio (W) auxilia na formação da camada passivadora, contribuindo especialmente para aumentar a resistência à corrosão localizada.

Segundo o fabricante, tais características são alcançadas não só na condição solubilizada, mas também na soldagem similar e dissimilar com outras ligas à base de Ni. Thornton e Cooper⁽²⁾ testaram a liga Inconel 686 na soldagem de aços inoxidáveis superausteníticos, superduplex e com outras superligas à base de Ni (Inconel 622 e Hastelloy C276) e verificaram um desempenho superior com o uso da liga Inconel 686 quando comparado com os seus respectivos metais de adição (similares).

Contudo, a solidificação durante a soldagem a arco voltaico é um processo que ocorre fora das condições de equilíbrio. Embora a matriz γ possua alta solubilidade a muitos elementos de liga substitucionais, durante a transformação do líquido para o sólido pode ocorrer a segregação de certos elementos de liga, resultando na formação de fases secundárias (carbonetos, nitretos, boretos, compostos intermetálicos).⁽³⁾ Na literatura é destacado que em ligas do tipo Ni-Cr-Mo pode ocorrer a formação de fases topologicamente compactas como as fases μ , σ , P e Laves, as quais podem prejudicar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão de ligas à base de Ni e Co.^(4,5)

Estas fases são, em geral, de dimensão reduzida e composição química semelhantes, o que dificulta a sua análise por técnicas de microscopia de baixa resolução. Por este motivo, a microscopia eletrônica de transmissão torna-se uma importante ferramenta para o estudo destes tipos de ligas.

Embora suas propriedades de resistência à corrosão sejam apontadas em catálogos de fabricantes e alguns poucos trabalhos na literatura.^(1,2) Pouca ou nenhuma menção quanto à microestrutura do metal de solda depositado é encontrado na literatura. Além disso, não são encontradas informações sobre as características metalúrgicas desta liga quando usada como revestimento resistente à corrosão sobre substratos de aços carbono, C-Mn e baixa liga.

Conhecer a microestrutura desta liga é de fundamental importância para compreender o seu comportamento mecânico e, em especial, sua resistência à corrosão. Assim, o objetivo do presente trabalho foi caracterizar a microestrutura, do ponto de vista de fases secundárias, de revestimentos dissimilares com a superliga Inconel 686 através de microscopia eletrônica de transmissão, visando futuras aplicações como revestimentos resistentes à corrosão para o setor petróleo e gás.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O metal de adição utilizado foi o AWS ER Ni-Cr-Mo 14, que corresponde a uma liga Ni-Cr-Mo-W com especificação compatível com a Inconel 686. O diâmetro do arame sólido foi de 1,2 mm. Como substrato foi utilizado o aço ASTM A516 Gr.60, o qual é amplamente empregado na construção de equipamentos para indústrias químicas,

petroquímicas, e de óleo e gás. A composição química de ambos os materiais encontra-se na Tabela 1. A deposição por soldagem dos revestimentos foi realizada através do processo TIG com alimentação de arame frio. Utilizou-se um eletrodo de tungstênio dopado com tório, com 4 mm de diâmetro. O gás de proteção utilizado foi uma mistura de Argônio com 30% de Hélio.

Tabela 1. Composição química do metal de adição e metal de base

Item	Composição química (% peso)							
	Ni	C	Cr	Mo	W	Fe	Al	Ti
AWS ERNiCrMo-14 (Inconel 686®)	58,2	0,01	20,5	16,4	4,0	0,3	0,3	0,04
	Nb	Mn	Si	Cu	Co	V	P	S
	-	0,2	0,06	0,01	-	-	0,002	0,001
ASTM A516 Gr. 60	Ni	C	Cr	Mo	Fe	Al	Mn	Si
	0,01	0,15	0,02	0,01	Bal.	0,02	0,95	0,2

A metodologia empregada neste trabalho consistiu na produção de revestimentos com a liga Inconel 686 sobre o substrato de aço C-Mn. O ajuste dos parâmetros foi realizado de forma a resultar em revestimentos com o mínimo valor de diluição possível. A deposição foi realizada numa bancada robotizada. Foi utilizada uma fonte eletrônica de soldagem multiprocesso com sistema de aquisição de dados para monitorar os valores de tensão e corrente durante a realização das soldagens.

Embora inúmeras soldagens e revestimentos tenham sido produzidos, somente uma condição foi investigada no presente trabalho, mas os resultados são representativos para as demais condições. Os parâmetros de soldagem empregados na deposição da camada foram: corrente eficaz (I_{ef}) de 334A; tensão eficaz (U_{ef}) de 21 V; velocidade de soldagem (V_s) de 21 cm/min; energia de soldagem (E) de 15 kJ/cm; velocidade de alimentação (V_{alim}) de 8,0 m/min; distância da ponta do eletrodo à peça (DPEP) igual a 10 mm; ângulo da ponta do eletrodo (α) de 50°; ângulo de alimentação do arame de 50°; distância da ponta do arame à peça (DPAP) igual a 3,0 mm e vazão de gás de proteção de 15 l/min.

Após as soldagens foram extraídas amostras para preparação metalográfica convencional com lixamento e polimento mecânico. A revelação da microestrutura foi conseguida através de ataque eletrolítico utilizando-se uma solução de ácido crômico 10%, tensão de 2,5V e tempo de ataque de 15 segundos. Nesta primeira análise a caracterização foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) Karl Zeiss EVO 40 antes de sua observação em microscopia eletrônica de transmissão. Amostras de lâmina fina foram extraídas do metal de solda e preparadas segundo a técnica de secção transversal para posterior observação em microscopia eletrônica de transmissão (MET) Jeol JEM 2100 HTP. Análises químicas de espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS) Thermo Noran também foram realizadas em ambas as técnicas de microscopia.

3 RESULTADOS

A microestrutura bruta de solidificação do revestimento à base de Ni da liga Inconel 686 foi constituída por uma matriz γ com fases secundárias precipitadas na região intercelular e interdendrítica (Figura 1). Uma análise mais detalhada da região interdendrítica com alguns precipitados é apresentada na Figura 2a. A distribuição dos principais elementos de liga entre a matriz e os precipitados foi obtida através do

mapeamento químico determinado por EDS, cujos resultados também se encontram apresentados na Figura 2.

Observa-se que o precipitado interdendrítico é pobre em Ni e Fe (Figuras 2b e 2e), e sofre um forte enriquecimento em Mo (Figura 2d). A distribuição do Cr (Figura 2c) manteve-se inalterada, apresentando um percentual uniforme. Quanto ao W não foi observada variação significativa no mapa (Figura 2f), no entanto, como será apresentado no decorrer do trabalho, seu teor é maior no precipitado. A composição química média dos precipitados interdendríticos observados por MEV indicou um alto percentual de Mo (50,7%), um teor de Ni de 18,3%, Cr com 14,5% e ainda 11% de Fe e 5,5% de W.

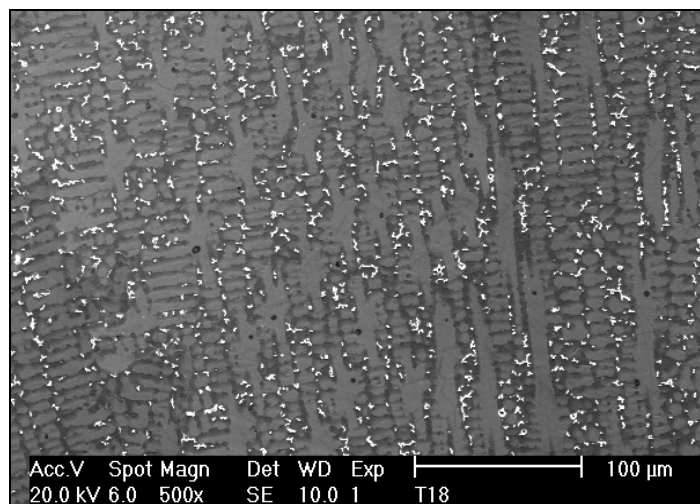


Figura 1. Micrografia de MEV em sinal de elétrons secundários (SE) mostrando a microestrutura bruta de solidificação do metal de solda da liga Inconel 686.

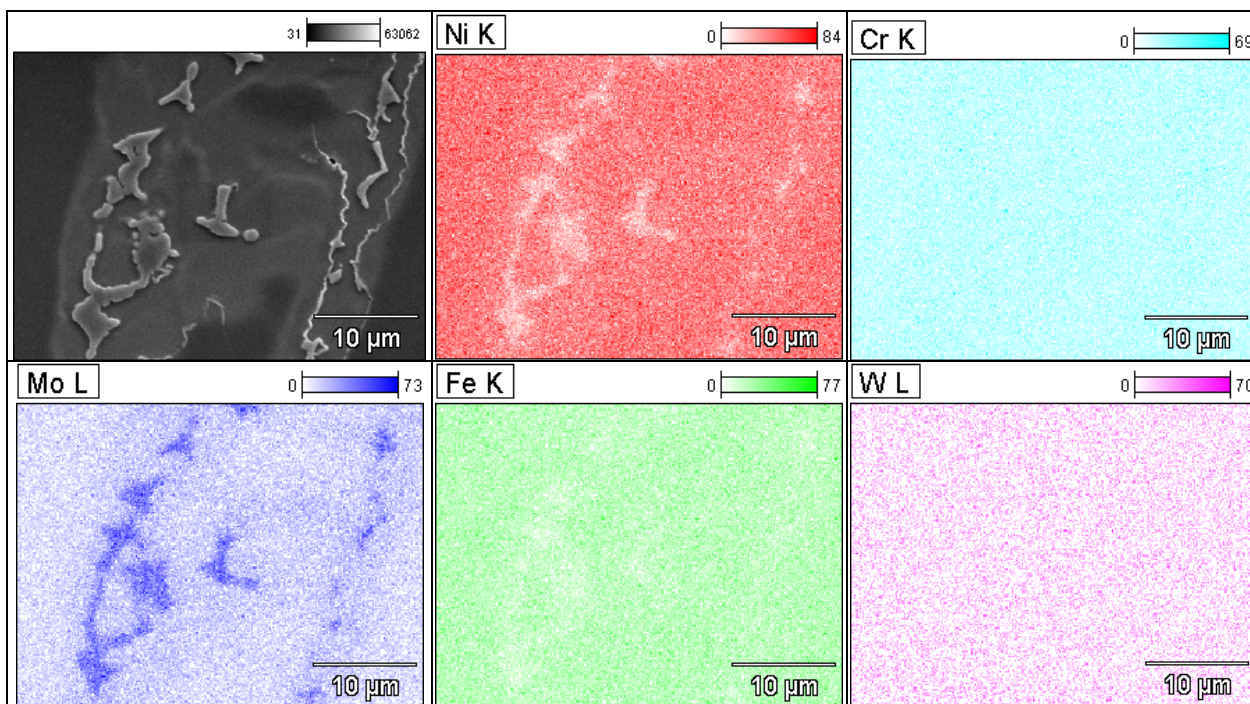


Figura 2. Micrografia de MEV e mapeamento EDS de precipitados na região intercelular. Amostra T9.

Os precipitados presentes no volume do metal de solda foram analisados via MET. A Figura 3 apresenta um exemplo de precipitado comumente observados no metal de

solda da liga 686. Observa-se que a estrutura dos precipitados apresenta-se uniforme, sem a presença de defeitos na estrutura cristalina. Através do padrão de difração de área selecionada (*selected area diffraction – SAD*) os precipitados foram identificados inequivocamente como sendo fase P com estrutura cristalina ortorrômbica, grupo espacial Pbnm e parâmetros de rede: $a = 0,907$ nm; $b = 1,701$ nm e $c = 0,474$ nm (Figura 3b). A microanálise química semi-quantitativa via EDS dos precipitados são apresentadas na Figura 3c.

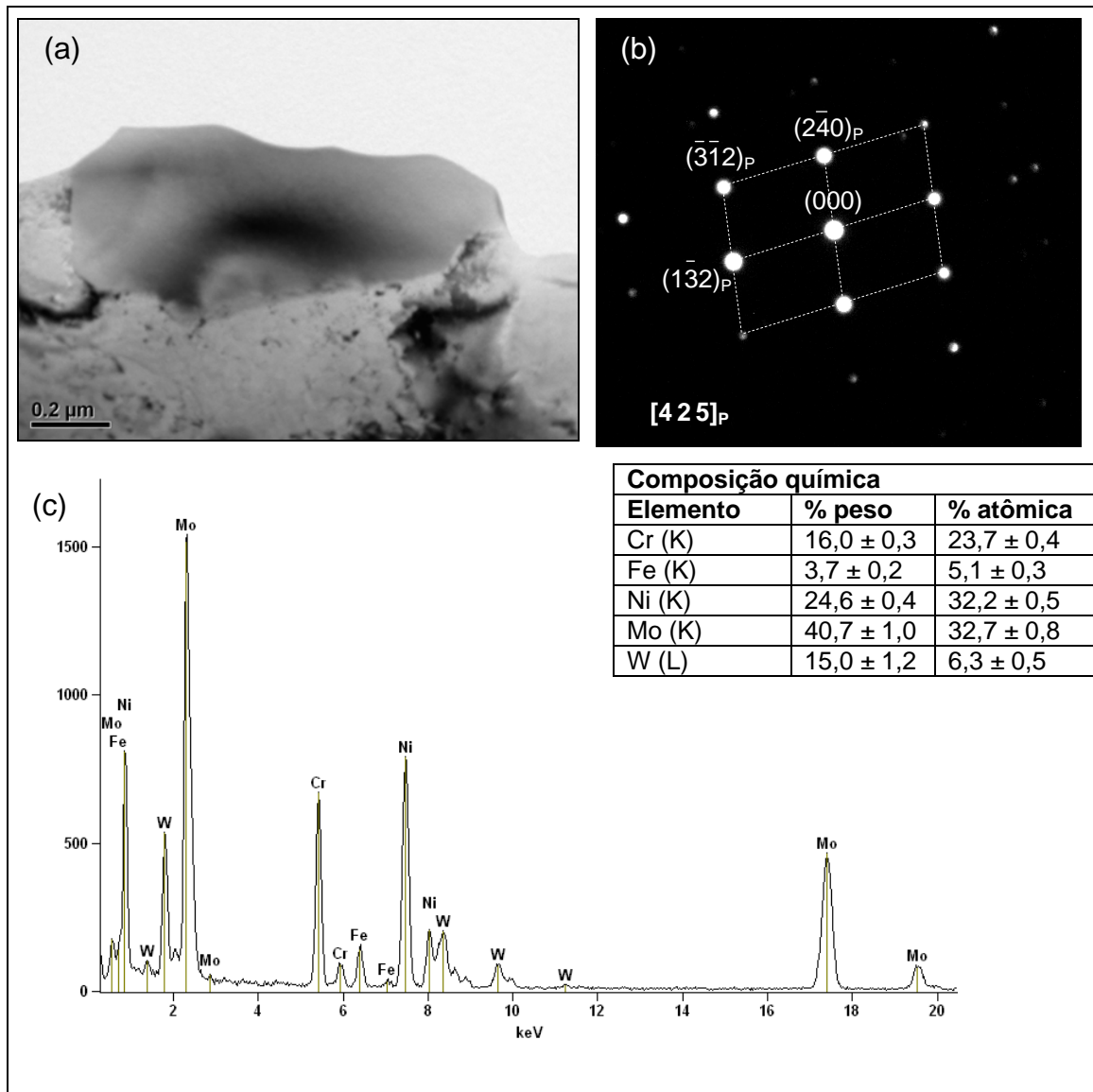


Figura 3. (a) Imagem de MET em campo claro apresentando um precipitado de fase P. (b) Padrão de difração de área selecionada com feixe paralelo à direção [425]. (c) Microanálise química semi-quantitativa por EDS. Amostra T9.

Um segundo exemplo de precipitado observado nos revestimentos depositados com a liga 686 é apresentado na Figura 4. Nesta imagem é possível observar que o precipitado é na verdade constituído por três grãos. O primeiro, ao topo, apresenta grande quantidade de falhas de empilhamento, conforme mostrado em detalhe na Figura 4b. Os outros dois precipitados apresentam uma estrutura contínua e uniforme com ausência de defeitos (Figura 4c). O padrão de difração de área selecionada do precipitado ao topo identificou o mesmo como sendo uma partícula

de fase μ com estrutura cristalina romboédrica, grupo espacial R-3m e parâmetros de rede: $a = b = 0,476$ nm e $c = 2,562$ nm, conforme mostrado na Figura 4d. A indexação desta fase foi feita considerando os dados para a fase μ do tipo Co_7Mo_6 apresentados no JCPD 29-0489. A fase com estrutura cristalina uniforme foi identificada através do padrão de difração SAD como sendo fase P (Figura 4e).

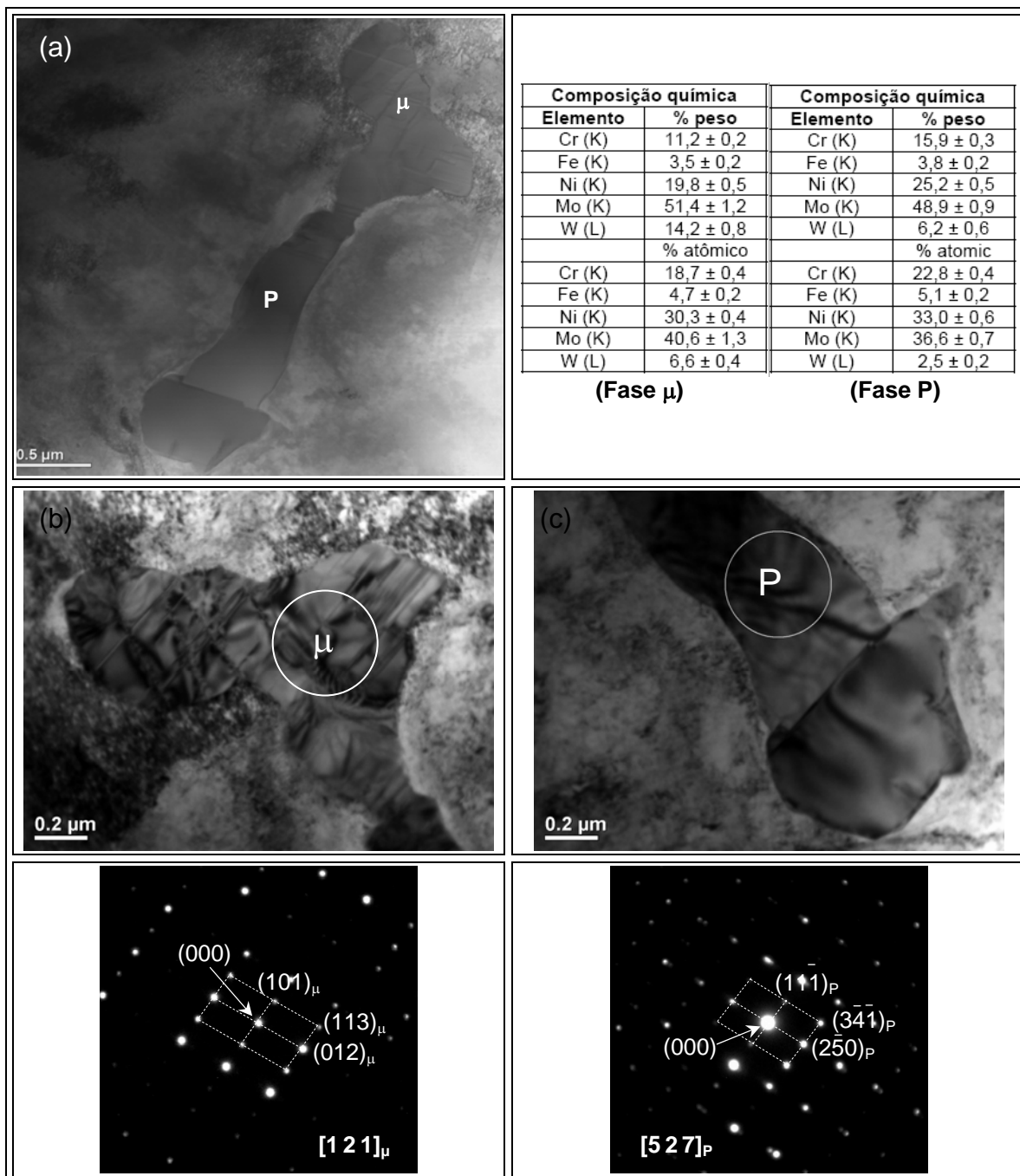


Figura 4. (a) Imagem de MET obtida em campo claro de um aglomerado de precipitados (Amostra T9). (b) Detalhe do precipitado no topo do aglomerado. (c) Detalhe dos precipitados na parte inferior do aglomerado. (d) Padrão de difração de área selecionada da fase μ no eixo de zona [121]. (e) Padrão de difração de área selecionada da fase P no eixo de zona [527].

Também foram encontrados alguns precipitados de fase σ , a qual possui uma estrutura cristalina tetragonal, grupo espacial P4/mnm, com parâmetros de rede: $a =$

0,88 nm; $c = 0,454$ nm. A Figura 5a e a Figura 5b apresentam as imagens em campo claro e campo escuro, respectivamente. Na Figura 5c é apresentado o padrão de difração de área selecionada do precipitado orientada no eixo de zona $[115]_{\sigma}$. Observando a imagem de campo claro é possível observar a presença de defeitos na estrutura cristalina, provavelmente falhas de empilhamento, semelhante às observadas na fase μ . Estes defeitos foram realçados na imagem de campo escuro, obtida através do feixe difratado (411) . A composição química do precipitado obtida por microanálise de EDS é apresentada na Figura 5d. Verificam-se maiores teores de Cr e Fe e menores de Ni e Mo, quando comparado às fases P e μ . Os resultados são compatíveis com os observados para a fase σ por Cieslak et al.⁽⁶⁾ e Raghavan et al.⁽⁷⁾

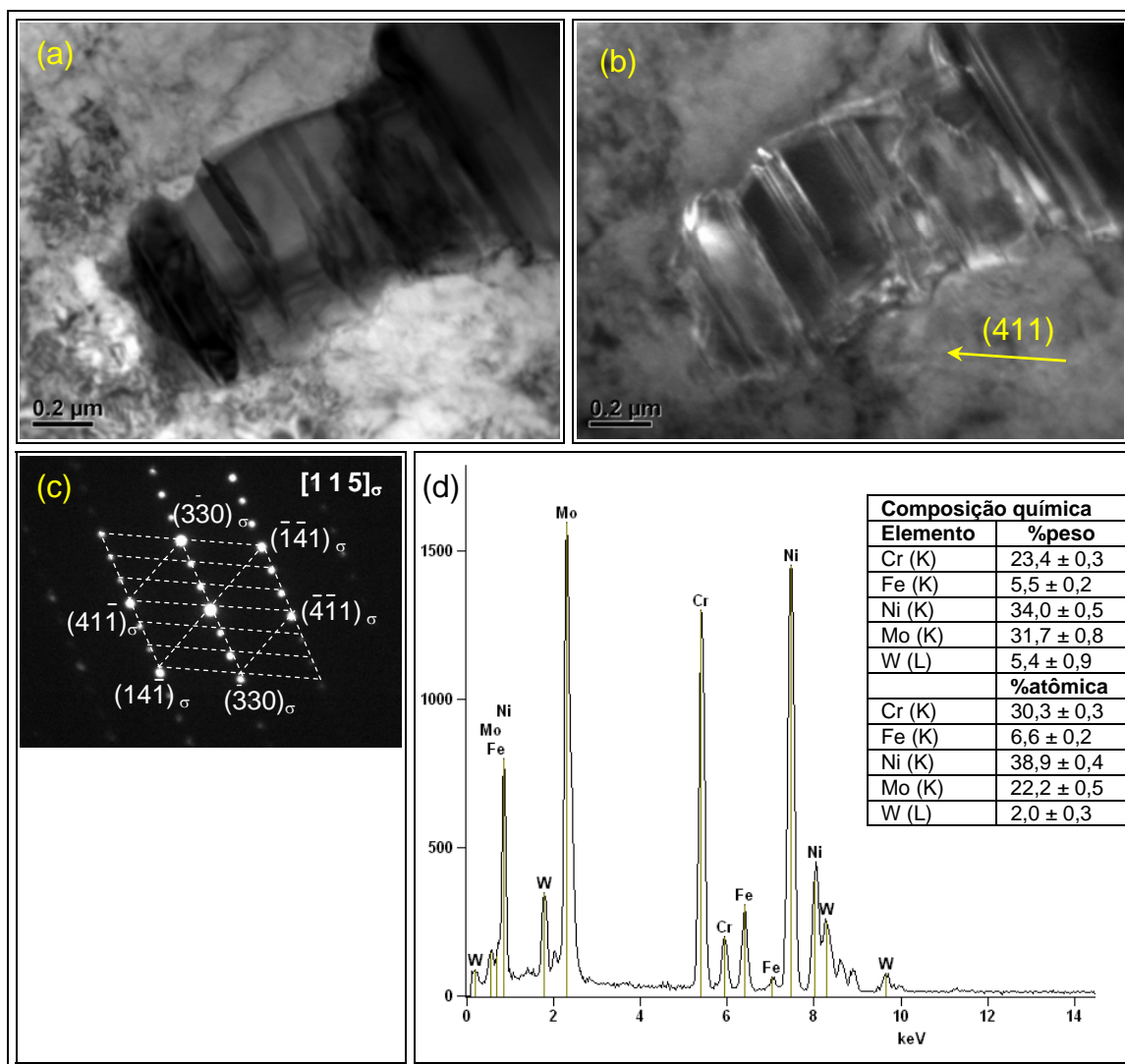


Figura 5. Imagem de MET de um precipitado de fase σ . (a) Campo claro. (b) Campo escuro. (c) Padrão de difração de área selecionada (SADP) orientado no eixo de zona $[115]_{\sigma}$. (d) Microanálise química semi-quantitativa de EDS.

4 DISCUSSÃO

A composição química média dos precipitados interdendríticos observados por MEV indicou um alto percentual de Mo (50,7%), um teor de Ni de 18,3%, Cr com 14,5% e

ainda 11% de Fe e 5,5% de W. Calculando os valores de Ni_{eq} , Cr_{eq} e Mo_{eq} segundo a equação proposta por Cieslak et al.⁽⁶⁾ tem-se que o Ni_{eq} do precipitado é igual a 29,3%, o Mo_{eq} é 55,7% e o Cr_{eq} é 15,9%. Calculando a razão Cr_{eq}/Mo_{eq} tem-se para a fase P um valor aproximado de 0,29.

A microanálise química semi-quantitativa via EDS obtida por MET dos precipitados de fase P apresentadas na Figura 3c mostram um alto teor de Mo, com 40,7% em peso. Observou-se ainda uma quantidade significativa de W, sendo quase 4 vezes mais que o valor nominal da liga (15% em peso). Considerando os valores em percentual atômico e utilizando as equações de Ni_{eq} e Mo_{eq} , verifica-se que estes valores são consistentes com o apresentado por Raghavan et al.⁽⁷⁾ para a fase P e também estão em boa concordância com o reportado por Shoemaker, Shoemaker e Wilson⁽⁸⁾ para a fase P ($Cr_{18}Ni_{40}Mo_{42}$).

Uma observação importante sobre estes precipitados (fase P) a ser destacada foi a uniformidade do volume do precipitado, com ausência de defeitos na estrutura cristalina, tendo sido este comportamento uma característica marcante dos precipitados de fase P, como será mostrado ao longo deste trabalho. Em vários destes precipitados não foram observados indício da presença de outras fases, indicando que a fase P pode se manter estável sem sofrer transformação.

Quanto à presença da fase μ junto da fase P observada na liga 686 tem sua explicação através dos diagramas ternários apresentados na Figura 6. Verifica-se que em 1.250°C a composição final do líquido encontra-se dentro do campo bifásico $\gamma + P$ e ao cair a temperatura para 850°C o mesmo ponto passa a estar dentro do campo $\gamma + \mu$, necessitando haver uma transformação de P em μ . A estrutura extremamente compacta de ambas as fases juntamente com os diferentes tipos de estrutura cristalina (P = ortorrômbica; μ = romboédrica) faz com que as fases apresentem relações de orientação também complexas.

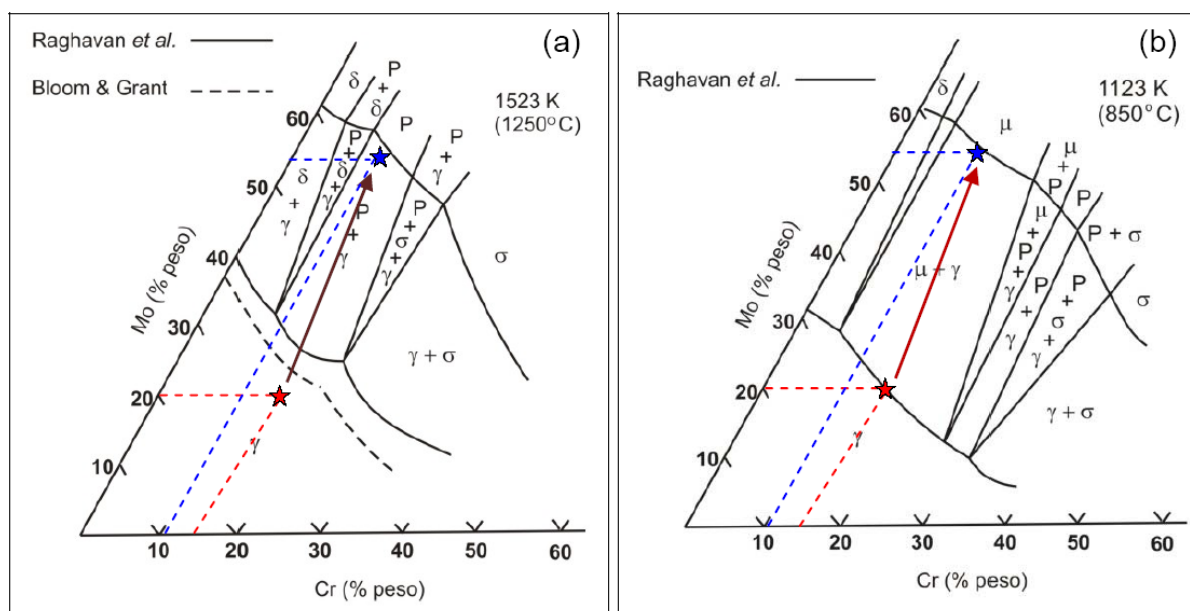


Figura 6. Diagrama de fases ternário Ni-Cr-Mo. (a) 1.250°C; (b) 850°C.⁽⁹⁾

A composição química apresentada pela fase μ diferiu em relação à fase P principalmente pelos maiores teores de Mo e W, 51,4% e 14,2%, respectivamente, e menor quantidade de Cr (11,2%). Em termos de razão Cr_{eq}/Mo_{eq} verifica-se uma razão ainda menor, de 0,17, podendo este índice ser usado como um possível

indicativo para a diferenciação entre as fases P e μ , visto que em termos de valores absolutos de teor de elementos estes são, em geral, mais próximos.

No caso dos defeitos apresentados na fase μ , estes foram caracterizados como falhas de empilhamento. A presença de falhas de empilhamento em fases TCP's têm sido reportada por outros autores.^(6,7,9) Segundo Raghavan et al.,⁽⁷⁾ falhas de empilhamento foram observadas nos três principais tipos de fases TCP's presentes em ligas Ni-Cr-Mo: P, σ e μ . Entretanto, é destacado pelos autores que a fase P e a fase σ apresentam uma quantidade de defeitos bem inferior se comparada à fase μ . Os autores comentam ainda que a alta densidade de falhas de empilhamento presente na fase μ é uma característica marcante desta fase, podendo ser usada para distinguir a fase μ das demais fases.

Quanto à fase σ , sua presença em outras ligas contendo altos teores de Mo e adição de W tem sido reportada em diversos trabalhos.⁽¹⁰⁻¹²⁾ Contudo, a sequência de solidificação, ou seja, qual das fases σ ou P é a primeira a ser formada durante a reação eutética, e os seus reflexos sobre importantes aspectos como a formação de trincas de solidificação ainda estão sendo investigados.

Sua composição química mostrada na Figura 5 indicou maiores teores de Cr, Ni e Fe, sendo este último menos significativo. Quanto aos teores de Mo e W, estes sofreram uma redução se comparado as fases P e μ , especialmente para o teor de Mo. Quanto à razão Cr_{eq}/Mo_{eq} , esta apresentou um valor significativamente superior ao das demais fases, sendo quase 4 vezes maior que a razão para a fase μ e pelo menos o dobro da fase P. Novamente, os comparativos entre as razões Cr_{eq}/Mo_{eq} para as fases estudadas tem demonstrado ser um bom indicativo para uma possível distinção entre as fases baseadas na composição química.

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos e apresentados no presente trabalho sobre a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão de precipitados presentes em revestimentos dissimilares com a superliga Inconel 686 depositadas por soldagem, foi possível concluir que:

- as fases secundárias do tipo TCP presentes na microestrutura bruta de solidificação que foram identificadas por MET são as fases P e μ , e em menor quantidade, a fase σ ;
- as concentrações de elementos de liga das fases secundárias são similares àqueles previamente reportados para outras ligas como Hastelloy C276 e liga 22;
- diferenças sutis de composição química entre as fases P e μ foram observadas, sendo os teores de Mo e W levemente superiores na fase μ enquanto o Cr é mais elevado na fase P;
- quando comparada com as fases P e μ , a fase σ apresenta maiores teores de Cr e Fe e menores teores de Mo e W; e
- embora as fases apresentem diferenças em termos de teores de elementos como o Cr, Fe, Mo e W, sua pequena variação e os erros associados às medidas dificultam as suas identificações unicamente pela composição química, sendo fundamental o uso da difração de elétrons para a identificação inequívoca destas fases.



Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Engenharia de Soldagem – ENGESOLDA da UFC. Ao Laboratório de Microscopia da UFES. Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelo suporte nas análises de MET usando o Microscópio Jeol JEM 2100 HTP. A PETROBRAS pela colaboração no desenvolvimento deste projeto. E aos órgãos de fomento CNPq, FINEP e CAPES pelo suporte financeiro e concessão de bolsa.

REFERÊNCIAS

- 1 INCONEL 686 Alloy. Special Metals Corporation. Publication Number SMC-024, p. 12, 2005.
- 2 THORNTON, C. & COOPER, C. Overmatching superalloy consumable Inco-weld® 686CPT® broadens its applications to include welding super austenitic and superduplex stainless steels. Stainless Steel World 2004 Conference. Houston, Texas, USA: Paper No. SSW2005-P0468 p. 2004.
- 3 CIESLAK, M. J., KNOROVSKY, G. A., HEADLEY, T. J., ROMIG Jr., A. D., The use of new PHACOMP in understanding the solidification microstructure of nickel base alloy weld metal. Metallurgical Transactions A. v. 17A, p. 2107–2116, 1986.
- 4 RAE C. M. F., HOOKA, M. S., REED, R. C. The effect of TCP morphology on the development of aluminide coated superalloys. Materials Science and Engineering A. v. 396, p. 231–239, 2005.
- 5 RAE, C. M. F., REED, R. C. The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys. Acta Materialia. v. 49, p. 4113-4125, 2001.
- 6 CIESLAK, M.J., HEADLEY, T.J., ROMIG Jr., A.D. The welding metallurgy of HASTELLOY alloys C-4, C-22, and C-276. Metallurgical Transactions A. v. 17A, p. 2035–2047, 1986.
- 7 RAGHAVAN, A., MUELLER, R. R, VAUGHN, G. A., FLOREEN, S. Determination of isothermal section of nickel rich portion of Ni-Cr-Mo system by analytical electron microscopy. Metallurgical Transaction A. v. 15A. p. 783-792, 1984.
- 8 SHOEMAKER, D. P., SHOEMAKER, C. B., WILSON, F. C. The crystal structure of P phase, Ni-Cr-Mo. II Refinement of parameters and discussion on atomic coordination. Acta Crystallographica. v. 10, n. 1, p. 1-14, jan. 1957.
- 9 RAGHAVAN, M., BERKOWITZ, B. J., SCANLON, J. C. Electron Microscopic Analysis of Heterogeneous Precipitates in Hastelloy C-276. Metallurgical Transactions A. v. 13A, p. 979–984, 1982.
- 10 REBAK, R. B., EDGE CUMBE SUMMERS, T. S., CARRANZA, R. M. XXIII Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Materials Research Society Symposium, Warrendale, PA, p.109, 2000.
- 11 EL-DASHER, B.S., TORRES, S.G. Second phase precipitation in as-welded and solution annealed alloy 22 welds. Pressure Vessel and Piping Conference. ASME International. Denver, CO, USA, Paper n°. PVP 2005-71665, 2005.
- 12 PERRICONE, M. J., DUPONT, J. N., CIESLAK, M. J. Solidification of Hastelloy alloys: An alternative interpretation. Metallurgical and Materials Transactions A. v. 34A, p. 1127-1132, may 2003.