



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

NATHÁLIA ESCÓSSIO CAVALCANTE

**INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA
SUPERLIGA DE NÍQUEL INCONEL 625**

FORTALEZA

2013

NATHÁLIA ESCÓSSIO CAVALCANTE

**INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA
SUPERLIGA DE NÍQUEL INCONEL 625**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva.
Coorientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

FORTALEZA

2013

Página reservada para ficha catalográfica que deve ser confeccionada após apresentação e alterações sugeridas pela banca examinadora.

Para solicitar a ficha catalográfica de seu trabalho, acesse o site: www.biblioteca.ufc.br, clique no banner Catalogação na Publicação (Solicitação de ficha catalográfica)

NATHÁLIA ESCÓSSIO CAVALCANTE

**INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA
SUPERLIGA DE NÍQUEL INCONEL 625**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cleiton Carvalho Silva (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Prof. Dr. Walney Silva Araújo (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Prof. Dr. Willys Machado Aguiar
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Afonso e Francileide.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por cada objetivo alcançado ao longo de minha trajetória.

Aos meus pais, Afonso e Francileide, que não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida.

Ao meu namorado, Emanuel Herbster, pela compreensão e pelas palavras de encorajamento que me dão força para alcançar meus objetivos.

Aos meus orientadores, Cleiton Carvalho Silva e Walney Silva Araújo, que me acompanharam neste trabalho com toda competência e boa vontade.

Aos professores Hélio Cordeiro de Miranda, Marcelo Ferreira Motta e Willys Machado Aguiar pela prontidão e dedicação em todos os momentos que em lhes solicitei alguma orientação.

Aos meus mais que especiais amigos, Everton Barbosa Nunes, Tathiane Caminha Andrade e Yuri Cruz da Silva, que sempre me apoiam e ajudam da melhor forma possível.

Aos amigos e familiares que contribuíram de alguma forma para o meu crescimento pessoal.

“Nas grandes batalhas da vida,
o primeiro passo para a vitória é o desejo de vencer.”

(Mahatma Gandhi)

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito do tratamento térmico de envelhecimento na resistência à corrosão da liga de níquel Inconel 625. Em estudo anteriormente realizado esse mesmo material foi depositado como revestimento sobre o metal de base ASTM A36. Em seguida foram realizados cortes para separar o revestimento do metal de base. Após a soldagem, o material foi separado em três partes. A primeira foi mantida na condição como soldada, a segunda parte passou por tratamento térmico de envelhecimento por 10, 100 e 200 horas na temperatura de 650° C. A última parte foi submetida também a tratamento térmico de envelhecimento à 950° C por 10, 100 e 200 horas. No presente trabalho técnicas eletroquímicas de impedância e polarização foram usadas para avaliar o efeito do tratamento térmico sobre o comportamento eletroquímico e resistência à corrosão da liga Inconel 625 envelhecida. De forma geral, os resultados mostraram uma redução na impedância nas baixas frequências com o aumento do tempo de exposição ao tratamento térmico. Essa redução foi percebida para ambas as temperaturas e está associada à evolução microestrutural devida ao envelhecimento. A polarização mostrou inicial melhora na resistência à corrosão, porém não manteve esse resultado. Os ensaios de polarização também mostraram diminuição da resistência à corrosão quando os tempos de exposição ao envelhecimento foram elevados. Isso também se justifica na evolução microestrutural observada.

Palavras-chave: Inconel. Polarização. Impedância Eletroquímica.

ABSTRACT

This work aims to study the effect of aging heat treatment on the corrosion resistance of the nickel alloy Inconel 625. In earlier study this same material was deposited by welding as a coating on the base metal ASTM A36 steel then cuted to separate the coating from the base metal. After welding, the material was divided into three parts. The first was kept in as welded condition, the second part has undergone aging heat treatment at 10, 100 and 200 hours at a temperature of 650° C. The last part was also subjected to aging heat treatment at 950° C for 10, 100 and 200 hours. In the present work electrochemical impedance techniques and polarization were used to assess the effect of heat treatment on the electrochemistry behavior and corrosion resistance of the samples. As a general rule, the results showed a decrease in the impedance at low frequencies with increasing exposure time to heat treatment, this reduction was seen for both temperatures and is associated microstructural changes due to aging. The polarization showed initial improvement in corrosion resistance, but did not maintain this result. The polarization also showed a reduced corrosion resistance when the exposure times were increased with aging. This also justifies the microstructural evolution observed.

Keywords: Inconel. Electrochemical Impedance. Polarization.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2.1 Ligas de níquel	14
2.2 Propriedades físicas e mecânicas das ligas de níquel	14
2.3 Classificação das ligas de níquel	15
2.5 As superligas de níquel.....	19
2.6 Fases TCP	20
2.6.1 Fase Laves	21
2.7 Fase δ	22
2.8 Carbonetos e Nitretos	23
2.9 A liga Inconel 625	26
2.10 Definição e classificação dos tipos de corrosão	27
2.10.1 Resistência à corrosão das ligas de níquel.....	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Soldagem e Tratamento Térmico	30
3.2 Ensaio Eletroquímico	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	33
4.2 Polarização.....	38
5 CONCLUSÃO.....	41
6 REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

Após a década 1950 a tecnologia aeroespacial motivou o desenvolvimento de grande parte dos materiais de alta resistência. Havia a necessidade de se dispor de um material que suportasse manter alta resistência mecânica e à corrosão/oxidação a elevadas temperaturas. As superligas a base de níquel se enquadram e atendem essa necessidade, pois possuem alta resistência a elevadas temperaturas e resistência à corrosão/oxidação. Essas ligas são utilizadas em um número cada vez maior de aplicações, devido à otimização da composição química e dos novos processos de fabricação.

A superliga de níquel Inconel 625 tem sido largamente utilizada em diversas aplicações, nas indústrias aeroespacial, nuclear e de petróleo, devido à combinação de excelentes propriedades mecânicas, resistência à corrosão e soldabilidade. Como exemplo dessa utilização podemos citar o caso Petrobras, que faz uso da liga Inconel 625 no revestimento de tubos que passam pelo processo de curvamento, processo esse que é somente executado sob elevada temperatura. Assim, avaliar esse efeito é o que motiva esse estudo. De modo a complementar os estudos que veem sendo realizados, e tendo em vista a relevância desta liga, o presente trabalho tem como objetivo investigar o efeito do tratamento térmico de envelhecimento nas propriedades de resistência a corrosão da liga Inconel 625. O tratamento térmico de envelhecimento foi realizado, em estudo anterior, nas seguintes condições: 650 e 950° C por 10, 100 e 200 horas. Foram utilizadas, no presente trabalho, as técnicas de microscopia ótica, impedância e polarização eletroquímica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ligas de níquel

As ligas de níquel são materiais bastante utilizados em diversas aplicações e que se destacam por possuir excelente resistência mecânica, excelentes características de resistência à corrosão em variados ambientes agressivos e elevada resistência ao desgaste, mesmo em condições de elevada temperatura (ASM, 1993a).

2.2 Propriedades físicas e mecânicas das ligas de níquel

O níquel puro tem densidade de $8,9 \text{ g/cm}^3$, ponto de fusão $1455 \text{ }^\circ\text{C}$, estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada). A densidade das ligas de níquel oscila entre $7,79$ e $9,32 \text{ g/cm}^3$, a razão disso é a diferença de composição das várias ligas de níquel. A condutividade térmica do níquel puro é da ordem de $0,089 \text{ (W/mm}^2\text{)/}^\circ\text{C/mm}$, já a condutividade térmica das liga de níquel é inferior em 10%. Isso é explicado pela presença de vários elementos em diferentes teores (SIMS & HAGEL, 1987).

Com matriz gama γ , esse grupo particular de materiais de engenharia possui comprovadamente excelente resistência mecânica em intervalos amplos de temperatura, isso está bastante claro dadas às aplicações às quais essas ligas são utilizadas (turbinas de jato e motores de foguete exemplificam aplicações da liga). Essas ligas são capazes de resistir à tração e existem em diversas composições químicas, as quais variam em função do teor de elementos de liga.

O alto desempenho dessas ligas pode ser atribuído à, por exemplo, mecanismos de endurecimento pela formação de carbeto ou solução sólida. Ocorre ainda o fato da solubilização de variados elementos na matriz austenítica conferindo diferentes propriedades. Os diversos mecanismos e influência dos elementos serão mais detalhadamente expostos no decorrer do texto. É importante destacar também a boa ductilidade, resistência ao impacto e fadiga como propriedades mecânicas.

2.3 Classificação das ligas de níquel

Como já dito anteriormente, as ligas de níquel são materiais passíveis de aumento de resistência. Alguns mecanismos são utilizados para promover aumento de resistência através de endurecimento e fundição. Esses mesmos mecanismos dividem e classificam as ligas de níquel em quatro diferentes grupos, são eles:

- Ligas endurecidas por solução sólida.
- Ligas endurecidas por precipitação.
- Ligas endurecidas por dispersão de óxido.
- Ligas fundidas.

Dessa forma, tem-se que o mecanismo de aumento de resistência é determinante na classificação (AWS, 1996). De forma mais detalhada, as ligas são caracterizadas como mostrado a seguir.

Endurecidas por solução sólida: os elementos envolvidos e adicionados nesse mecanismo são geralmente alumínio, cobalto, cobre, cromo, ferro, molibdênio, titânio, tungstênio e vanádio. A adição desses elementos promove endurecimento por solução sólida. O mecanismo envolve a formação de uma solução sólida substitucional, na qual átomos do soluto ocupando posições de átomos do solvente. É, no entanto, necessário atentar-se quanto à precipitação de compostos nos contornos de grão e na matriz γ . Isso pode ocorrer em função do resfriamento. Determinados compostos são prejudiciais.

Endurecidas por precipitação: No endurecimento por precipitação tem-se redução na solubilidade do soluto através da diminuição de temperatura. Como resultado os átomos do soluto precipitam e formam uma nova fase. As fases geralmente formadas são γ' e γ'' . Fala-se, nesse caso, em bloqueio das discordâncias pelo surgimento das novas fases.

Endurecidas por dispersão de óxido: nesse mecanismo metalurgia do pó pode ser usada para endurecer as ligas no momento de sua fabricação. Temos, nesse caso, a dispersão de óxidos como ThO_2 pela matriz.

Ligas fundidas: essa classe faz uso dos mecanismos citados acima, solução sólida e precipitação, e são planejadamente feitas para o processo de fundição.

Exemplos de ligas de níquel, conforme a classificação apresentada anteriormente, são mostradas com detalhamento acerca de sua composição química na Tabela 1 (AWS, 1996).

Tabela 1 - Composição química das ligas à base de níquel (% em peso)

Ligas ^a	Nº UNS	Composição, peso %															
		Ni ^b	C	Cr	Mo	Fe	Co	Cu	Al	Ti	Nb ^c	Mn	Si	W	B	Outros	
Níquel puro comercial																	
200	N02200	99,5	0,08	-	-	0,2	-	0,1	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	
201	N02201	99,5	0,01	-	-	0,2	-	0,1	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	
Ligas endurecidas por solução sólidas																	
400	N04400	66,5	0,2	-	-	1,2	-	31,5	-	-	-	1	0,2	-	-	-	
X	N06002	47	0,10	22	9	18	1,5	-	-	-	-	1	1	0,6	-	-	
NICR80	N06003	76	0,1	20	-	1	-	-	-	-	-	2	1	-	-	-	
NICR60	N06004	57	0,1	16	-	Bal.	-	-	-	-	-	1	1	-	-	-	
IN102	N06102	68	0,06	15	3	7	-	-	0,4	0,6	3	-	-	3	0,005	0,03Zr, 0,02Mg	
600	N06600	76	0,08	15,5	-	8	-	0,2	-	-	-	0,5	0,5	-	-	-	
617	N06617	52	0,07	22	9	1,5	12,5	-	1,2	0,3	-	0,5	0,5	-	-	-	
625	N06625	61	0,05	21,5	9	2,5	-	-	0,2	0,2	3,6	0,2	0,2	-	-	-	
686	N06686	58	0,005	20,5	16,3	1,5	-	-	-	-	-	-	-	3,8	-	-	
690	N06690	60	0,02	30	-	9	-	-	-	-	-	0,5 ^d	0,5 ^d	-	-	-	
825	N08825	42	0,03	21,5	3	30	-	2,25	0,1	0,9	-	0,5	0,25	-	-	-	
C-276	N10276	57	0,01 ^d	15,5	16	5	2,5 ^d	-	-	0,7 ^d	-	1 ^d	0,08 ^d	4	-	0,35V ^d	
C-22	N06022	56	0,010 ^d	22	13	3	2,5 ^d	-	-	-	-	0,5 ^d	0,08 ^d	3	-	0,35V ^d	
G-30	N06030	43	0,03 ^d	30	5,5	15	5 ^d	2	-	-	1,5 ^d	1,5 ^d	1 ^d	2,5	-	-	
Ligas endurecidas por precipitação																	
Waspalloy	N07001	58	0,08	19,5	4	-	13,5	-	1,3	3	-	-	-	-	0,006	0,06Zr	
R-41	N07041	55	0,10	19	10	1	10	-	1,5	3	-	0,05	0,1	-	0,005	-	
718	N07718	52,5	0,04	19	3	18,5	-	-	0,5	0,9	5,1	0,2	0,2	-	-	-	
706	N09706	41,5	0,03	16	-	40	-	-	0,2	1,8	2,9	0,2	0,2	-	-	-	
901	N09901	42,5	0,05	12,5	-	36	6	-	0,2	2,8	-	0,1	0,1	-	0,015	-	
Ligas endurecidas por dispersão de óxidos																	
TD Nickel	N03260	98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2ThO ₂
TD NICR	N07754	78	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2ThO ₂
Ligas fundidas																	
HW	N08001	60	0,5	12	-	25	-	-	-	-	-	2,0	2,5	-	-	-	
HX	N06006	66	0,5	17	-	15	-	-	-	-	-	2,0	2,5	-	-	-	
CY-40	N06040	72	0,4 ^d	16	-	11 ^d	-	-	-	-	-	1,5	3,0	-	-	-	
CZ-100	N02100	95	1,0 ^d	-	-	3 ^d	-	1,25 ^d	-	-	-	1,5	2,0	-	-	-	
M-35-1	N24135	68	0,35 ^d	-	-	3,5 ^d	-	30	-	-	-	1,5	1,25	-	-	-	

a. Algumas dessas ligas possuem nomes registrados, podendo possuir similares com outras designações.

b. Incluída pequena quantidade de cobalto, se não for especificado.

c. Incluído tântalo (Nb+Ta)

d. Valor Máximo

Fonte: (AWS, 1996)

2.4 Influência dos elementos de liga nas propriedades das ligas de níquel

Variados elementos podem ser adicionados ao níquel devido à sua alta solubilidade e de modo a atribuir características desejadas e alterar propriedades mecânicas e resistência à corrosão. O efeito dos principais elementos adicionados está descrito a seguir.

Alumínio: Após supersaturar a solução sólida, isto é, aquecer à altas temperaturas e resfriá-la, um segundo aquecimento à temperaturas mais amenas promove precipitação da fase γ' (Ni_3Al). A precipitação dessa fase eleva e mantém elevada a resistência mecânica da liga. Há ainda a formação de Al_2O_3 , que melhora a resistência à corrosão (TANCRET et al., 2003);

Carbono: O mecanismo de deslizamento entre planos do sistema cristalino é reduzido, isso promove aumento de resistência. Boro age de modo análogo (TANCRET et al., 2003);

Cromo: Além de promover endurecimento por solução sólida, o cromo age benéficamente aumentando a resistência à corrosão, já que o filme passivador formado por Cr_2O_3 impede o avanço dos átomos de oxigênio em difusão (TANCRET et al., 2003);

Ferro: O ferro age aumentando a resistência por solução sólida. Aumenta a solubilidade do carbono no níquel, melhorando assim a resistência à altas temperaturas. É utilizado também para reduzir custos, visto que ferro-cromo é uma fonte mais acessível de cromo (TANCRET et al., 2003);

Manganês: Possui afinidade com o enxofre, sendo um importante controlador dos efeitos nocivos da segregação de compostos sulfurados (RAMIREZ & LIPPOLD, 2004);

Molibdênio: Aumenta a resistência às atmosferas ácidas não oxidantes, à corrosão localizada e a resistência à alta temperatura (ASM, 1993b).

Nióbio: Controla a segregação durante as reações finais de solidificação. Forma a fase γ'' , alguns tipos de carbonetos como NbC , forma a fase Laves e promove mudanças nos contornos de grão. (AWS, 1996; DUPONT et al., 2003; RAMIREZ & LIPPOLD, 2004);

Silício: pode estar presente em teores abaixo de 0,4%, por problemas de soldabilidade, e quando presente tem efeito desoxidante. Em quantidades bem reduzidas promove aumento da resistência a corrosão sob altas temperaturas (TANCRET et al., 2003).

Titânio: Efeito similar ao alumínio na formação de precipitados (TANCRET et al., 2003). Nos metais que são adicionados pode haver titânio, este se combina com nitrogênio e evita a formação de porosidade (AWS, 1996).

Tungstênio: Induz aumento de resistência por solução sólida na matriz γ e nos precipitados γ' . Combinado com molibdênio pode formar fases TCP (TANCRET et al., 2003).

2.5 As superligas de níquel

As superligas de níquel, que são especialmente projetadas para atuarem como materiais de elevado desempenho sob condições de atmosferas oxidantes e corrosivas, submetidos à altas temperaturas por longos períodos de tempo, podem também ser classificadas segundo propriedades específicas e sistemas sendo divididas da forma como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Sistemas das ligas de níquel

Sistema da liga	Algumas das principais ligas do sistema
Ni	Níquel puro comercial, ligas 200/201
Ni-Cu	400, K-500
Ni-Mo	B, B-2, B-3, B-4, B-10
Ni-Si	Ligas Ni-Si para fundição, liga SX, Lewmet, D-205
Ni-Fe	Invar
Ni-Cr-Fe	600, 601, 800, 800H, 800HT, 690
Ni-Cr-Fe-Mo-Cu	825, G, G-3, G-30
Ni-Cr-Mo	625, C-276, C-4, 22, 686, C-2000, Mat 21, 59
Ligas de alta temperatura	602CA, 45TM, 230, 625, X, 160, 214, 718, 617, 690, séries Nimonic e Udimet

Fonte: (AGARWAL & KLOEWER, 2000)

Como já evidenciado ao longo deste trabalho, as ligas de níquel possuem matriz γ . As demais fases que surgem ou que podem surgir (fase Laves, δ , carbonetos e/ou nitretos entre outras) o fazem como decorrência de algum excesso na quantidade de elementos químicos ou redução da solubilidade em função de ciclos térmicos ou tratamentos. A presença de alumínio e titânio gera o aparecimento da principal fase responsável pelo aumento de resistência, isto é, alumínio e titânio promovem a precipitação da fase γ' . Essa fase possui a mesma estrutura CFC. Havendo a presença de nióbio, outra fase pode precipitar. Essa fase tem estrutura tetragonal de corpo centrado e é chamada γ'' , também é responsável pelo endurecimento por precipitação. A precipitação das fases citadas é bastante comum quando se pretende aumentar a resistência mecânica das ligas de níquel, porém outras fases não desejáveis podem surgir, essas são conhecidas como fases secundárias. São elas: δ , η , fases TCP (topologically closed-packed) – σ , μ , P, Laves - carbonetos, nitretos e boretos.

2.6 Fases TCP

A formação dessas fases é atribuída à composição química da liga. Elementos como Ni, Cr, Co, Mo e W, estão associados à sua formação. Elementos refratários como o Mo, W e Nb, os quais são adicionados para aumentar a resistência à fluência, podem promover a formação de fases TCP (CHEN et al., 2002; ZHANG et al., 1998; RAE et al., 2005). Em geral, Cr e Fe são favoráveis a formação da fase σ (ACHARYA & FUCHS, 2004; RAE & REED, 2001). A estrutura bem como composição das fases TCP e das demais fases encontradas nas ligas de níquel estão mostradas na Tabela 3.

As fases TCP são divididas em três famílias (DURRAND-CHARRE, 1997). A família da fase σ possui composições variadas (FeCr , FeCrMo , FeCrNiMo). A segunda família é a das fases Laves (Co_7Mo_6 , Co_7W_6 , $(\text{FeCo})_7(\text{MoW})_6$). A terceira família é formada por outras fases tais como P ($\text{Mo}_{42}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{40}$) e R ($\text{Mo}_{31}\text{Cr}_{18}\text{Co}_{50}$) (DURRAND-CHARRE, 1997).

Tabela 3 - Fases formadas nas ligas de níquel, suas estruturas e fórmulas.

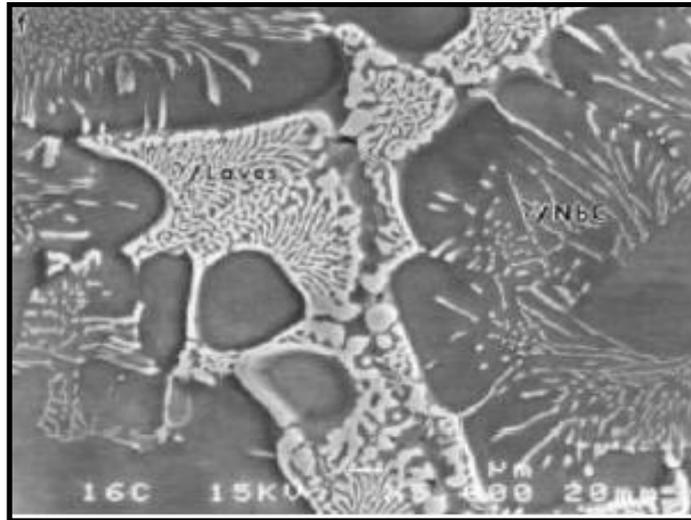
Fase	Estrutura	Fórmula
γ'	CFC	$Ni_3(Al,Ti)$
γ''	TCC	Ni_3Nb
MC	Cúbica	$(Ti, Ta, Nb, Hf, Th \text{ ou } Zr)C$
M_6C	CFC	$Fe_3(Mo, W, Nb)_3C, Fe_4W_2C, Nb_3Co_3C, Ta_3Co_3C$
M_7C_3	Hexagonal	Cr_7C_3
$M_{23}C_6$	CFC	$(Cr, Fe, W, Mo)_{23}C_6$
M_3B_2	Tetragonal	$(Nb, Mo, Ti, Cr, Ni, Fe, Ta, V)_3B_2$
MN	Cúbica	$(Ti, Nb, Zr)N$
η	HC	Ni_3Ti
δ	Ortorrômbica	Ni_3Nb
μ	Romboédrica	$(Fe, Co)_7(Mo, W)_6$
Laves	Hexagonal	$Fe_2(Nb, Ti, Mo), Co_2(Ti, Ta)$
σ	Tetragonal	$FeCr, FeCrMo, CrFeMoNi, CrCo, CrNiMo$

Fonte: (ASM, 1997).

2.6.1 Fase Laves

A fase Laves, de interesse nesse estudo, tem estrutura cristalina que pode variar entre cúbica, hexagonal e dihexagonal. As principais fases Laves presentes nas ligas de Ni são Fe_2Nb , Fe_2Ti , Fe_2Mo , Co_2Ti , ou mais complexas como $(Ni, Cr, Fe)_2(Nb, Mo, W)$. Estas fases apresentam boa resistência mecânica à temperaturas elevadas, porém tornam-se extremamente frágeis em temperatura ambiente. A fase Laves possui ponto de fusão menor do que o de algumas ligas de níquel nas quais estão presentes e são formadas quando a liga é soldada, a partir da microsegregação de elementos de liga em regiões interdendríticas, durante a solidificação da solda. Esta fase também é formada próxima da fase δ e, devido a sua natureza frágil, é fonte preferencial de iniciação e propagação de trincas (LUKIN *et al.*, 2001). A Figura 1 mostra uma microestrutura eutética constituída por matriz/fase Laves e matriz/NbC.

Figura 1. Microestrutura eutética constituída por matriz /fase Laves e matriz /NbC.

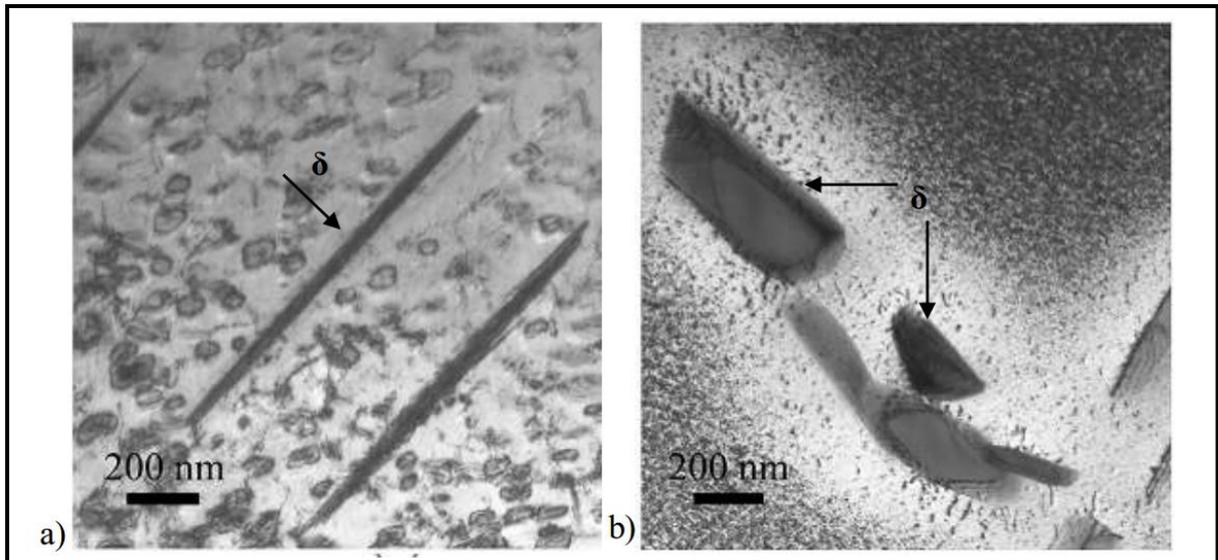


Fonte: (DUPONT *et al.*, 1998)

2.7 Fase δ

A fase δ é uma forma termodinamicamente estável de γ'' , que se forma aproximadamente entre 650 e 980°C. Até a temperatura limite de formação da fase γ'' (~900°C), a precipitação da fase δ é sempre precedida da fase γ'' . Isso implica que a formação da fase δ (até ~900°C) resulta na dissolução correspondente da fase γ'' , e, conseqüentemente, em perdas de propriedades mecânicas da liga (AZADIANS., WEI, L.Y., WARREN,R., 2004). A fase δ possui estrutura cristalina ortorrômbica e morfologia de plaquetas, podendo também aparecer na forma de glóbulos distribuídos ao longo dos contornos de grão, Figura 2. A precipitação de fase δ resulta em uma drástica queda na resistência à tração e na dureza, tornando a liga 625 inadequada para suas aplicações convencionais. Além disso, esta fase pode ter um efeito negativo na fragilização pelo hidrogênio da liga, pois a presença da mesma parece aumentar a difusividade de hidrogênio no material (MILLER, M.K., BABU, S.S., BURKE, M.G., 1999). Esses efeitos deletérios fazem com que essa seja considerada uma fase indesejada.

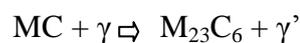
Figura 2. Micrografias do MET em campo claro mostrando: a) precipitação da fase δ em forma de plaquetas; b) precipitação da fase δ em forma de placas.



Fonte: (NIANG,A., VIGUIER,B., LACAZE,J., 2010)

2.8 Carbonetos e Nitretos

Os carbonetos mais frequentemente encontrados nas ligas de níquel são os carbonetos MC, M_6C , M_7C_3 e $M_{23}C_6$, onde M é um ou mais elementos metálicos formadores de carbonetos. Mesmo em pequenas quantidades, o carbono presente nas ligas de níquel, se combinará durante a solidificação com determinados elementos como Titânio, Tântalo e Nióbio, formando carbonetos do tipo MC. Este carboneto, de estrutura cristalina cúbica (CFC), possui morfologia que pode variar entre globular e placas irregulares, geralmente isoladas. Os carbonetos MC tendem a se decompor, formando outros carbonetos, como $M_{23}C_6$ e/ou M_6C . A decomposição de carbonetos primários pode dar origem não só a outros tipos de carbonetos, mas também a fases secundárias. A reação de decomposição desse carbonetos primário ocorre como segue (ASM, 1993a; AGUILAR et al., 2007).



Estudos realizados por LVOV (2004) mostram que a decomposição de carbonetos primários em superligas de níquel ocorre pela difusão de carbono do carboneto para a matriz γ , resultando na formação de carbonetos $M_{23}C_6$ ricos em Cr.

Os carbonetos do tipo M_6C possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e os seus principais formadores são o W e Mo, mas o Cr, Nb, Ta e Co também são solúveis. Este carboneto origina-se segundo a equação:

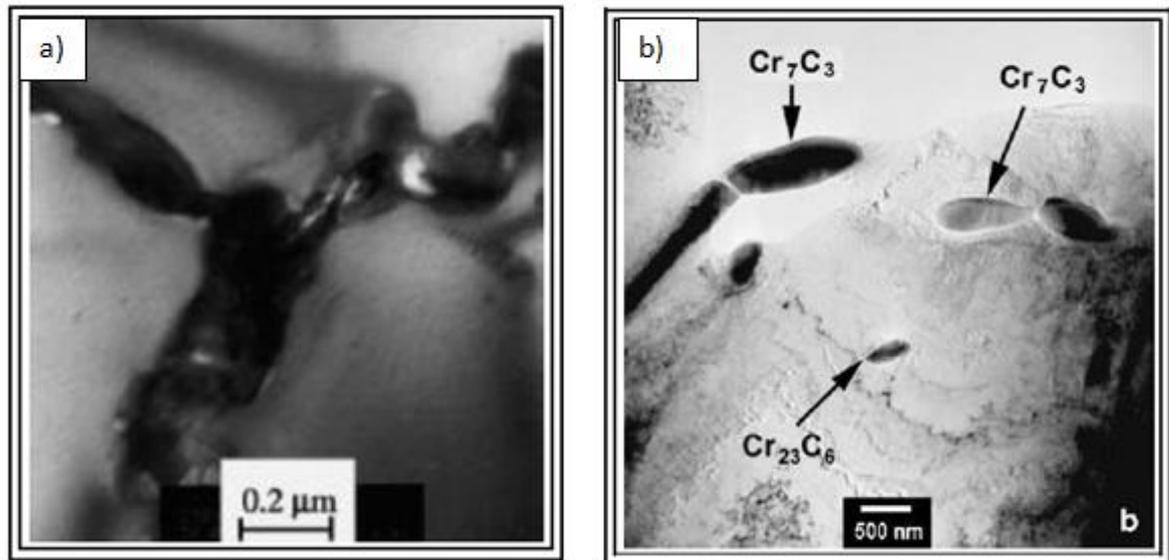


Os carbonetos M_7C_3 possuem estrutura cristalina hexagonal, em geral são ricos em Cr, e apresentam-se na forma de grandes placas com aspecto irregular (ASM, 1993a; AGUILAR et al., 2007). É um carboneto metaestável e se decompõe também em carbonetos $M_{23}C_6$ após envelhecimento. A reação é a seguinte:



Carbonetos do tipo Cr_7C_3 tem a capacidade de atuar de forma benéfica em alguns tipos de falhas encontradas em ligas de Ni, (WAS & LIAN, 1998). Um exemplo é o aumento de resistência à corrosão sob tensão intergranular em ligas Inconel 600 devido à precipitação de uma rede descontínua de carbonetos Cr_7C_3 juntamente com alguns carbonetos $Cr_{23}C_6$ (AGUILAR et al., 2007). Isto se deve ao menor empobrecimento de cromo da região da matriz adjacente aos contornos de grão nos quais houve a precipitação de carbonetos Cr_7C_3 ao invés de $Cr_{23}C_6$ (YOUNES et al., 1997). Os carbonetos do tipo $Cr_{23}C_6$ causam uma intensa perda de Cr da matriz, o qual torna esta região menos resistente, e mais favorável à propagação de trincas (SAHLAOUI et al., 2004). A Figura 3 mostra alguns dos carbonetos citados acima.

Figura 3.a) Carbonetos $M_{23}C_6$ precipitados na interface MC/ γ . b) Carbonetos M_7C_3 precipitados descontinuamente nos contornos de grão.



Fonte: (LVOV et al., 2004) / (AGUILAR et al., 2007).

Carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ têm estrutura cristalina CFC e o elemento M geralmente é o Cr, mas variantes com Fe, Mo, W podem ser também encontradas. São encontrados em abundância em ligas com teores de Cr moderados a altos. A morfologia dos precipitados pode apresentar-se de diversas formas, como: globular, placas/plaquetas, lamelar, celular e na forma de filmes. Este tipo de carboneto se forma tanto pela decomposição de carbonetos do tipo MC e M_7C_3 como através da difusão do carbono em solução sólida na matriz e é também deletério por remover significativa quantidade de átomos de Cr da matriz, tornando a liga localmente susceptível à corrosão intergranular e corrosão sobtensão (MATHEW et al., 2008; AGUILAR et al., 2007; SAHLAOUI et al., 2004; YIN & FAULKNER, 2007).

Os nitretos estão presentes em virtude de elementos, principalmente o titânio, que reduzem a possibilidade de aparecimentos de poros durante a soldagem ou fundição da liga. Quanto ao boro, este geralmente não excede 50-500 ppm nas superligas. É um ingrediente essencial que vai para os contornos de grão e bloqueia o desprendimento entre os grãos durante a ruptura em fluência (SIMS, 1987).

2.9 A liga Inconel 625

A liga Inconel 625 é endurecida pelo efeito do molibdênio, cromo, ferro e nióbio em solução sólida na matriz γ . Assim, não há necessidade de tratamento para endurecimento por precipitação. Além disso, o alto teor de Cr e adição de Mo conferem elevada resistência a corrosão em uma ampla faixa de ambientes corrosivos. A estrutura cristalina dessa liga é cúbica de face centrada, CFC. No que diz respeito à composição química e propriedades físicas e mecânicas, a liga 625 é descrita como mostra as Tabelas 4 a 6.

Tabela 4 - Composição química (% em peso) da liga UNS N06625

Elemento	Ni	Cr	Mo	Fe	Nb	Al	Ti	Mn	Si	C
% em peso	58,0 min	20,0 a 23,0	8,0 a 10,0	5,0 max	3,15 a 4,15	0,4 max	0,4 max	0,5 max	0,5 max	0,1 max

Fonte: (Special Metals, 2008)

Tabela 5 - Propriedades físicas da liga UNS N06625, medidas à temperatura ambiente.

Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Calor Específico (J/kg.K)	Coefficiente de dilatação (μm/m.K)	Condutividade Térmica (W/m.K)	Resistividade (μΩ.m)
1290 - 1350	8,44	410	12,8	9,8	1,29

Fonte: (Special Metals, 2008).

Tabela 6 - Propriedades mecânicas da liga UNS N06625, medidas à temperatura ambiente.

Limite de Resistência à Tração (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento em 50mm (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
930	517	42,5	207

Fonte: (Special Metals, 2008).

A liga pode conter vários carbonetos que são inerentes neste tipo de liga, a exemplo podem ser encontrados são o MC e M₆C (ricos em níquel, nióbio, molibdênio e carbono). O efeito endurecedor que ocorre no material exposto na faixa de aproximadamente 649°C é atribuído à lenta precipitação da fase rica em níquel e nióbio ou fase γ'' . Esta fase

gradualmente se transforma para uma fase ortorrômbica (Ni_3Nb) quando a liga é aquecida por longos períodos na faixa de temperatura intermediária. Estudos acerca da estabilidade da liga 625 exposta por grandes períodos na faixa de temperatura de aproximadamente 538°C à 982°C tem mostrado a ausência completa da fase intermetálica de fragilização σ . Esta liga também não contém fases topologicamente compactas (TCP) na condição recozida. Contudo, após a soldagem, fases TCP como a fase σ e fase Laves aparecem na microestrutura do metal de solda como consequência da solidificação em não equilíbrio ou após a exposição prolongada às altas temperaturas. A presença dessas fases pode afetar as propriedades mecânicas e de corrosão do material (OGBORN, 1995). A liga 625 foi desenvolvida para serviços em temperaturas abaixo de 700°C e combina uma alta resistência ao envelhecimento com excelentes características de fabricação. Embora tenha sido originalmente projetada para ter sua resistência aumentada por solução sólida, é instável no envelhecimento ou durante o serviço em elevadas temperaturas na faixa de 600 a 800°C (EISELSTEIN & TILLACK, 1991). Por isso foi observada a precipitação de fases intermetálicas (γ'' , laves) e carbonetos (MC , M_6C e M_{23}C_6) (MATHEW et al., 2004).

2.10 Definição e classificação dos tipos de corrosão

A corrosão é definida como o resultado de modificações ocorridas em materiais, na maioria das vezes metálica, devido à ação química e/ou eletroquímica do meio ambiente, associada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2007). O processo de corrosão eletroquímico consiste numa reação anódica que implica na oxidação do metal, onde ocorre a reação de corrosão, e numa reação catódica baseada na redução de uma espécie química. O produto de corrosão formado na superfície do metal exposta ao meio pode gerar uma película que, dependendo do metal, do meio e das condições em que se processa a reação, pode apresentar diferentes propriedades. Segundo Gentil (2007), há várias formas de corrosão. Essas variadas formas estão descritas abaixo.

- **Corrosão generalizada ou uniforme** → Processa-se de modo uniforme em toda superfície atacada. Esta forma é comum em metais que não formam películas protetoras como resultado do ataque.
- **Por pites** → Ocorre quando o desgaste provocado pela corrosão se dá sob forma bastante localizada e de alta intensidade.

- **Por placas** → Ocorre em áreas localizadas da superfície metálica, formando placas com escavações.
- **Alveolar** → Presença de sulcos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.
- **Intergranular** → Se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, tendo-se então a corrosão sob tensão fraturante.
- **Transgranular** → É similar a corrosão intergranular, porém a corrosão ocorre nos grãos da rede cristalina, podendo ocorrer fraturas com menor esforço mecânico.
- **Filiforme** → Processa-se sob a forma de finos filamentos, sem profundidade, que se propagam em diferentes direções. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas com tintas.

2.10.1 Resistência à corrosão das ligas de níquel

As ligas de níquel oferecem excelente resistência à corrosão em uma ampla variedade de meios corrosivos. Contudo, devido aos inúmeros tipos de corrosão, diferentes fatores podem influenciar na taxa de ataque. Dentre os principais fatores que atuam diretamente no fenômeno da corrosão, o meio corrosivo é sem dúvida o mais importante. Outros fatores como acidez, temperatura, concentração, movimento relativo da superfície do metal, presença de inibidores ou aceleradores, dentre outros, devem ser considerados. A grande dificuldade na análise dos processos corrosivos é que muitos destes fatores interagem de forma bastante complexa (ASM, 1993a).

Dentre os principais tipos de corrosão às quais estão sujeitas as ligas de níquel tem-se a corrosão por pites, bastante comum em indústrias petroquímicas. Embora os pites possam surgir por várias causas, certos tipos de substâncias químicas, principalmente sais, e em particular cloretos, são reconhecidamente destacados como formadores de pites. A grande problemática em relação à presença de cloretos é que eles são capazes de destruir a camada passivadora formada por óxido de cromo, penetrando para o interior do material e deixando-o exposto. A adição de molibdênio às ligas de níquel contribui para aumentar a resistência a esse tipo de ataque. Em se tratando de resistência à corrosão, a literatura apresenta que a liga

625 resiste a uma grande faixa de ambientes extremamente corrosivos e é especialmente resistente à corrosão por pites e por frestas (ASM, 1993).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Soldagem e Tratamento Térmico

O texto que segue descreve detalhadamente todo o procedimento aplicado à liga em estudo para realização deste trabalho. É de fundamental importância destacar que todo o processo de soldagem e realização de tratamento térmico de envelhecimento bem como obtenção de imagens por MEV foi realizado em trabalho anterior (NUNES, et al, 2013). Assim, o presente trabalho inicia sua parte prática a partir dos cortes das amostras já soldadas e envelhecidas.

Inicialmente revestimentos de Inconel 625 foram depositados em um metal base de aço ASTM A36. As composições químicas destes materiais são dadas abaixo:

Tabela 7. Composição química da liga de revestimento Inconel 625 e do metal de base ASTM A36.

AWS ERNiCrMo-3 (INCONEL 625 alloy - Weld Metal)	Ni	C	Cr	Mo	W	Fe	Al	Ti
	64.43	0.011	22.2	9.13	-	0.19	0.09	0.23
	Nb	Mn	Si	Cu	Co	V	P	S
	3.53	0.01	0.05	0.01	0.03	-	0.002	0.002
ASTM A36 steel (Base Metal)	Ni	C		Cr		Mo		
	0.02		0.23		0.02			
	Fe		Al		Mn		Si	
	Bal.		0.03		0.67		0.09	

Fonte: (ALBUQUERQUE, et al, 2012).

Para a realização da soldagem, via processo GTAW, foi utilizado um eletrodo de um tungstênio de 4 mm de diâmetro dopado com tório. Foi usado argônio puro (99,99 %) como o gás de proteção. Uma fonte eletrônica de alimentação ligada aos dados sistema de aquisição acompanhou a corrente e tensão durante a soldagem. O revestimento foi aplicado sobre o metal base ASTM A36 resultando num revestimento de 350 x 60 x 14 mm. Os seguintes parâmetros de soldagem foram utilizados: 285 A de corrente de soldagem, a tensão do arco de 20 V, velocidade de deslocamento igual a 21 centímetros/min, velocidade de alimentação igual a 6,0 m/min, comprimento de arco de 10 mm e 15 L/min de fluxo de gás.

Foi produzido um revestimento de 10 milímetros de espessura sendo, para isso necessárias, sete camadas com oito passes com idênticas condições de deposição. Após o processo de soldagem somente o material de interesse foi mantido, isto é, foram executados cortes para separar o revestimento de Inconel 625 do substrato. Em seguida, o revestimento foi dividido em sete amostras. Três amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento a 650 °C, outras três à 950 °C todas por tempos de 10, 100 e 200 horas e o

restante foi mantido como soldado (0 hora). As amostras envelhecidas foram resfriadas à água, com agitação moderada, à temperatura ambiente. Depois disso, as sete amostras foram submetidas à preparação metalográfica incluindo lixamento, polimento e ataque eletrolítico com ácido crômico 10% com uma tensão de 2 V por 15s. Em seguida, imagens foram adquiridas através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL30 (Oxford Instruments, Inglaterra), e um estudo da composição química do fases secundárias foi realizada através de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS).

3.2 Ensaios Eletroquímicos

Para a realização da análise de resistência à corrosão, foco desse trabalho, as amostras foram cortadas novamente resultando em um total de 21 amostras (triplicatas de envelhecimento à 650 °C e 950 °C por 10, 100 e 200 horas e condição como soldada). Todas as 21 amostras foram embutidas a frio e lixadas novamente. Em seguida, as amostras foram imersas em solução de NaCl 3,5 % por 24 horas para posteriores ensaios de impedância e polarização eletroquímica segundo a norma ASTM G61. Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando-se o equipamento IVIUM MODELO COMPACTSTAT controlado pelo software IviumSoft. Os ensaios eletroquímicos realizados foram: medidas do potencial de corrosão, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização, respectivamente. A célula eletroquímica utilizada nos ensaios foi composta de três eletrodos. O contra eletrodo utilizado foi uma malha de platina com área de, pelo menos, três vezes o valor da área do eletrodo de trabalho, 0,25 cm². Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). O potencial das amostras em função do tempo foi medido a partir do momento de imersão até sua estabilização, obtendo-se dessa forma o potencial de corrosão (E_{corr}). Após a estabilização do potencial foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) adotando a faixa de varredura de frequência de 40 kHz a 0,0025 Hz e uma taxa de aquisição de dados correspondente a 7 pontos por década de frequência. Os ensaios de EIE foram conduzidos após 24 horas de imersão, quando a estabilização do potencial de circuito aberto tinha sido atingida para todas as amostras, a fim de garantir que o sistema se encontrava na condição de linearidade, validando assim os resultados obtidos no ensaios de EIE. Após o término dos ensaios de EIE, foram obtidas curvas de polarização. As curvas de polarização foram obtidas partindo-se do potencial de corrosão, realizando uma varredura contínua e ascendente do potencial, com uma

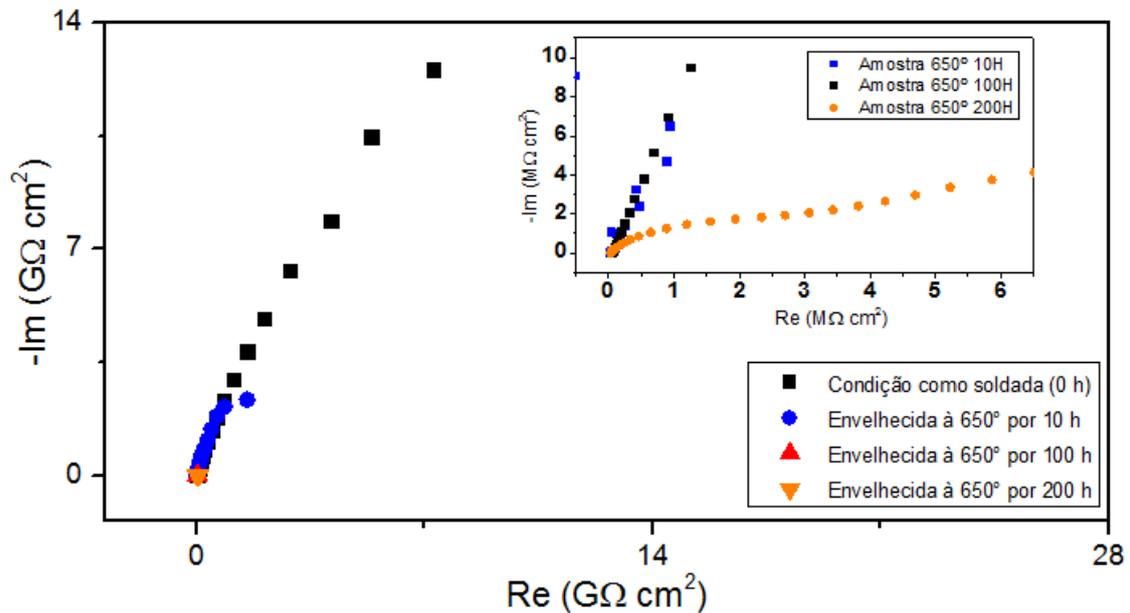
velocidade de varredura de 1mV/s, abortando a varredura quando a densidade de corrente anódica atingia o valor de 10^{-3} A/cm². Ao final da polarização, os corpos-de-prova foram lavados e secados. Foram realizados três ensaios de EIE e de polarização por condição de tratamento térmico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

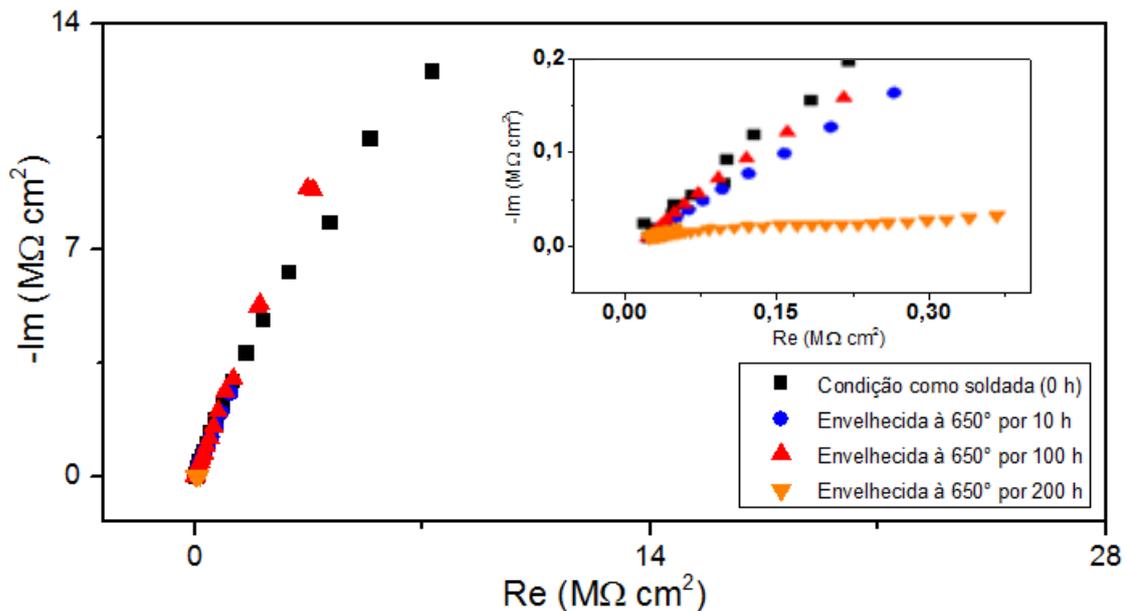
Os resultados foram gerados para impedância para cada condição, isto é, condição como soldada (0 hora), envelhecida à 650 °C e 950 °C por 10, 100 e 200 horas. A análise foi feita a partir de Diagramas de Nyquist. Ficou evidente a tendência à formação de um arco capacitivo que reflete a resistência à corrosão de cada condição. Para a amostra envelhecida à 650° durante 10 horas houve diminuição da impedância para baixas frequências, essa tendência acontece novamente e de maneira mais acentuada à medida que aumentamos o tempo de envelhecimento para 100 e 200 horas nessa temperatura. Na Figura 4 tem-se um comparativo das curvas de impedância sobrepostas, isso confirma e torna evidente a diminuição da impedância nas baixas frequências. Também podemos notar que em nenhuma das condições o arco capacitivo forma-se efetivamente.

Figura 4. Curvas de impedância sobrepostas para todas as condições à 650 °C.



Observando a diminuição da impedância podemos afirmar que esse comportamento sugere que o tempo de envelhecimento prejudica a formação de uma camada passiva homogênea, o que a torna cada vez menos protetora e com maior densidade de defeitos, podendo o eletrólito penetrar nesta camada mais facilmente. Para as amostras envelhecidas à 950 °C podemos notar que, nos tempos de 0, 10 e 100 horas, o comportamento da curva é bastante semelhante. A diminuição da impedância só fica evidente para o tempo de 200 horas. Também podemos evidenciar essa diminuição da resistência a corrosão analisando a Figura 5, que compara o comportamento das curvas de impedância para essa temperatura.

Figura 5. Diagramas de Nyquist sobrepostos comparando todas as condições a 950 °C



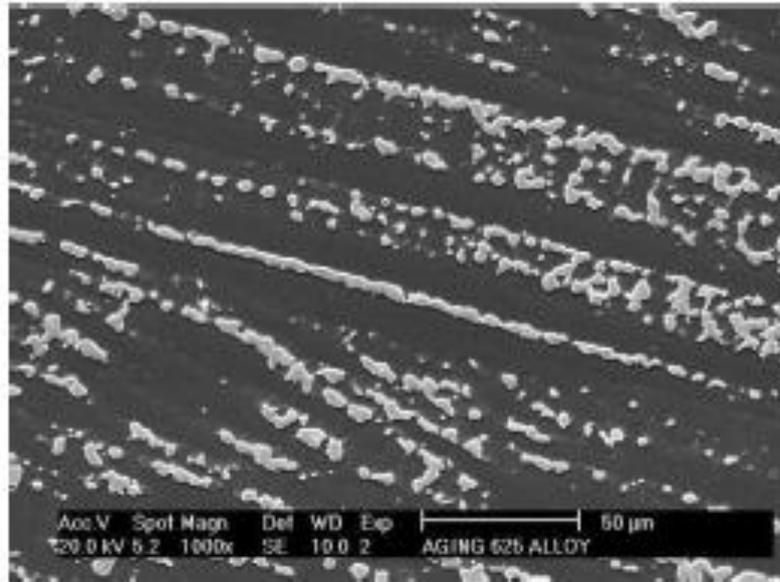
Uma análise microestrutural previamente realizada nessa mesma liga sob as mesmas condições (NUNES, et al, 2013) revelou uma matriz de Ni (CFC), fases secundárias interdendríticas e alguns precipitados com morfologia cuboidal. Estas fases menores foram identificados como fase Laves, rica em Nb, e carbonetos e/ou nitretos com morfologia cuboidal. Para 10 horas de envelhecimento, à 650 °C, também pode-se detectar a presença de fase Laves e alguns precipitados com morfologia cuboidal (carbonetos e/ou nitretos). Com o aumento do tempo de exposição térmica houve uma redução significativa do conteúdo em fase Laves e dimensão na microestrutura da liga em relação as condições anteriores (como

soldada e 10 h). Apesar dessa dissolução da fase Laves, os carbetos/nitretos aparentemente permaneceram inalterados (não foram dissolvidos). Quando envelhecida à 650 °C durante 200 horas houve uma dissolução quase completa da fase Laves e microestrutura tornou-se quase totalmente constituída por carbonetos/nitretos e matriz Ni (CFC).

Correlacionando a evolução microestrutural citada acima com os resultados obtidos para impedância, há coerência. À 650 °C, embora tenha ocorrido uma leve redução da impedância nas baixas frequências para 10 horas de envelhecimento, essa curva ainda permaneceu bastante próxima da condição como soldada (0 hora). Isso justifica-se no fato dos carbonetos/nitretos presentes nessa condição não agirem de modo a prejudicar a resistência à corrosão. Ao invés disso, esses carbonetos/nitretos retiram nitrogênio e carbono da matriz impedindo que estes combinem-se ao cromo. O que ocorre é a combinação de nitrogênio e carbono à titânio e nióbio. Caso esses elementos se combinem ao cromo, haveria considerável prejuízo na resistência à corrosão já que cromo confere essa resistência e ele seria removido da matriz de níquel. Quanto ao efeito da fase Laves, com morfologia que pode variar entre cúbica, hexagonal e dihexagonal, mesmo com melhores propriedades mecânicas quando em altas temperaturas, possui ponto de fusão menor do que o de algumas ligas de níquel em que está presente. Essa característica facilita e torna crítica a formação de trincas de solidificação e liquação (LUKIN et al., 2001). Para o envelhecimento à 650 °C por 100 e 200 horas a queda na resistência à corrosão pode estar ligada ao seguinte fato: o carbono, presente nas ligas de Ni, se combina com determinados elementos como Titânio e Nióbio, formando carbonetos do tipo MC. Este carboneto (CFC) com morfologia variando entre globular e placas irregulares, quando submetido a tratamentos térmicos com esse tempo de exposição, tende a se decompor, formando outros carbonetos, como $M_{23}C_6$ (ricos em Cr) e/ou M_6C (SILVA, 2010). Carbonetos M_7C_3 , de estrutura cristalina hexagonal, são ricos em Cr, e também originam, através de sua decomposição, carbonetos $M_{23}C_6$ após envelhecimento. Quando há precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, o elemento M, na maioria das vezes, é o Cr. Sob forma de $Cr_{23}C_6$ e com morfologia variando entre globular, placas/plaquetas, lamelar, celular e na forma de filmes, este tipo de carboneto tem efeito deletério, pois remove significativa quantidade de átomos de Cr da matriz, tornando a liga localmente susceptível à corrosão intergranular e corrosão sob-tensão (MATHEW et al., 2008; AGUILAR et al., 2007; SAHLAOUI et al., 2004; YIN & FAULKNER, 2007). Além disso, esses carbonetos tendem a precipitar-se nos contornos de grão, atuando de forma a prejudicar a resistência à

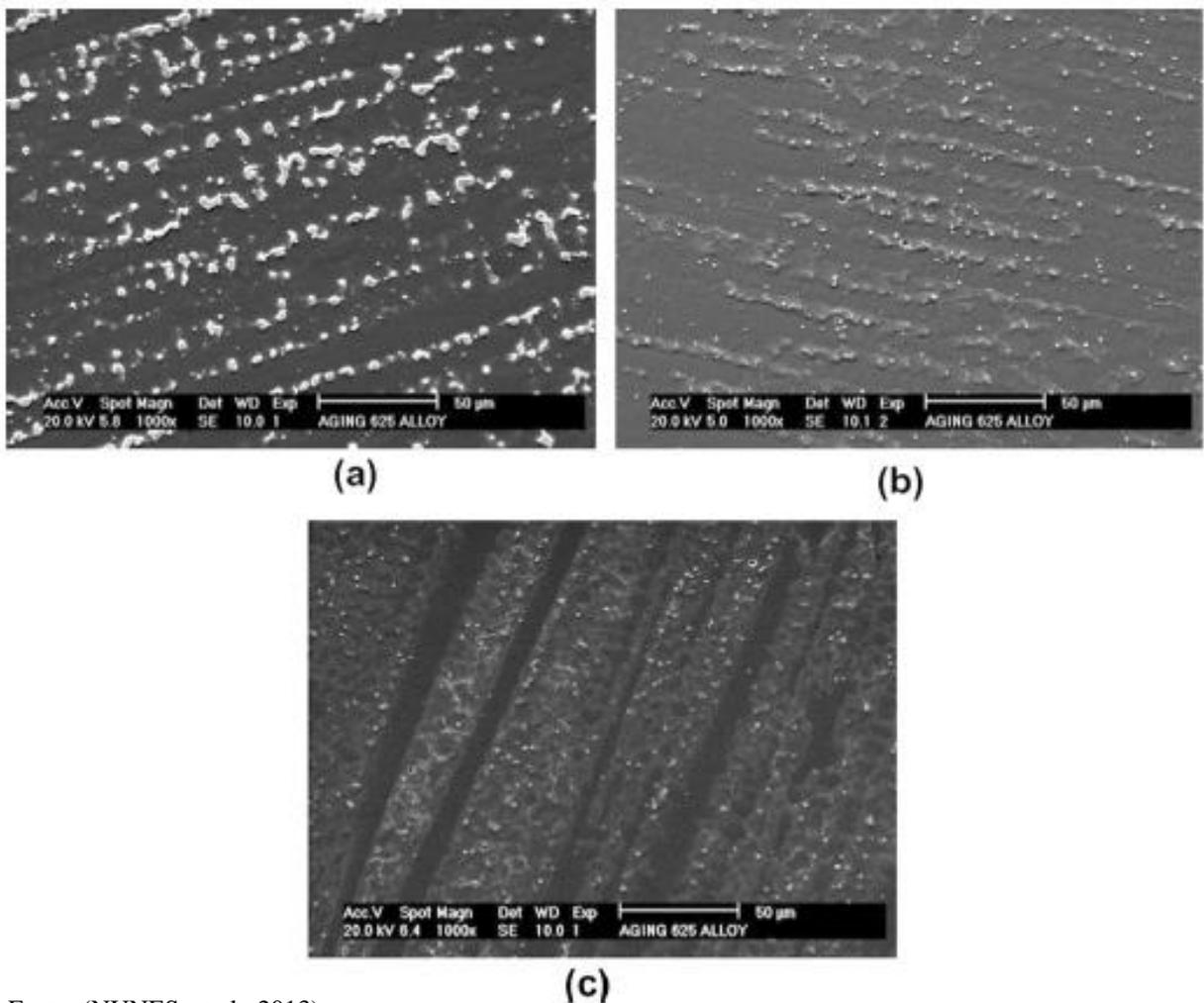
tração, ductilidade e vida em fluência das ligas onde está presente (SIMS et al., 1987; MATHEW et al., 2004).

Figura 6. Microestrutura da amostra na condição como soldada (0 h) mostrando a matriz de Ni e fases secundárias.



Fonte: (NUNES, et al., 2013)

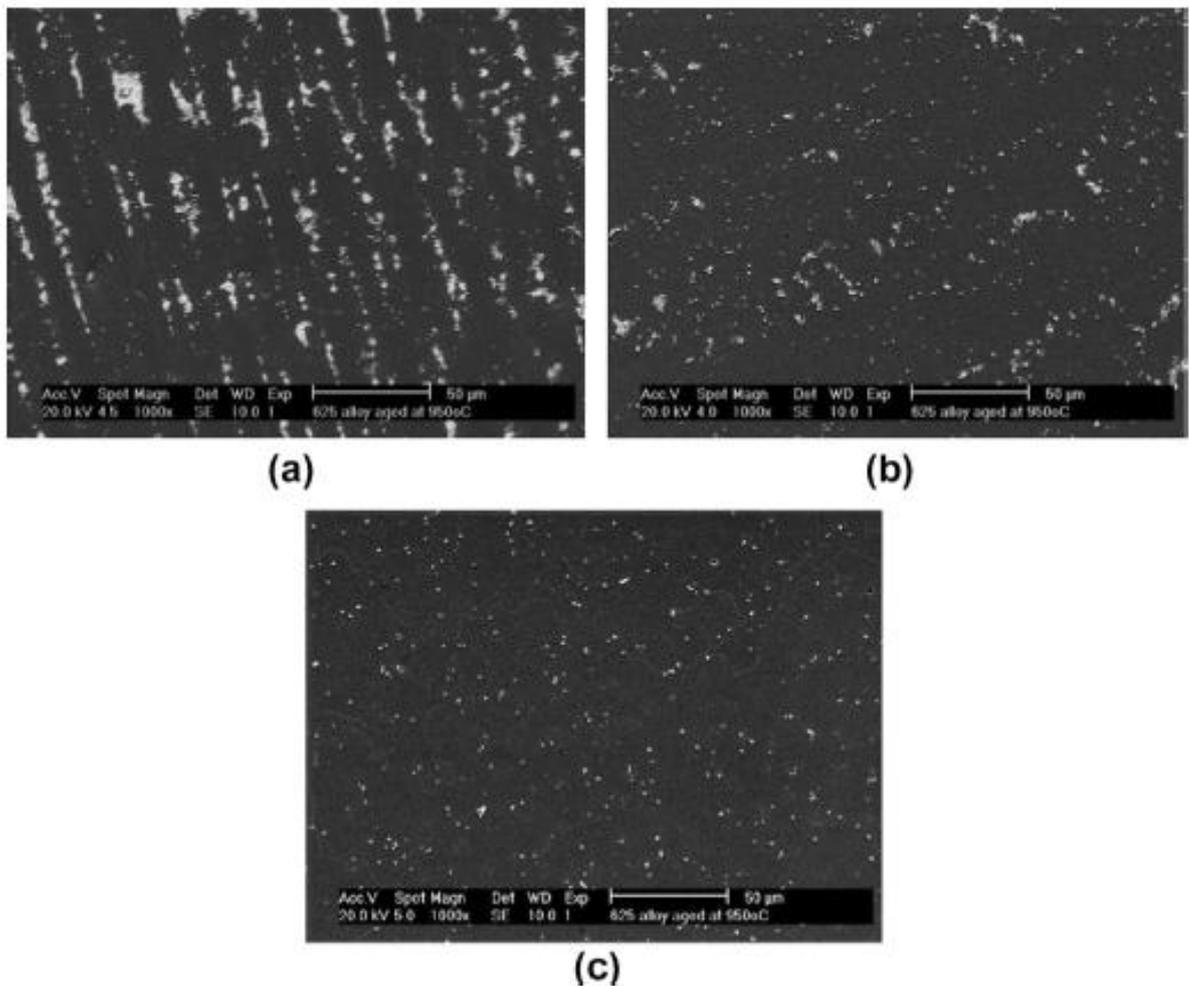
Figura 7. Evolução microestrutural da liga envelhecida à 650° C por 10 (a), 100(b) e 200 horas (c).



Fonte: (NUNES, et al., 2013)

À temperatura de envelhecimento térmico de 950 °C, a presença de fase δ (delta), com morfologia em forma de agulha e rica em Nb, foi observada para o tratamento de 10 horas. Esta fase dissolveu-se exponencialmente com o aumento do tempo de envelhecimento para 100 e 200 horas. A literatura sugere que essa fase pode ser Ni_3Nb e quase não há registro da influência dessa fase na resistência à corrosão. A partir dos resultados obtidos, a fase δ não mostrou influência na resistência a corrosão, o que se pode concluir dessa condição é novamente o prejuízo causado pela presença de carbonetos/nitretos quando a liga é tratada sob longo tempo de exposição (nesse caso, 200 horas). Considerando o que acaba de ser explanado acerca da evolução microestrutural e seus efeitos na resistência à corrosão, é bastante razoável compreender que os resultados obtidos pelos ensaios eram esperados.

Figura 8. Evolução microestrutural da liga envelhecida à 950° C por 10 (a), 100(b) e 200 horas (c).



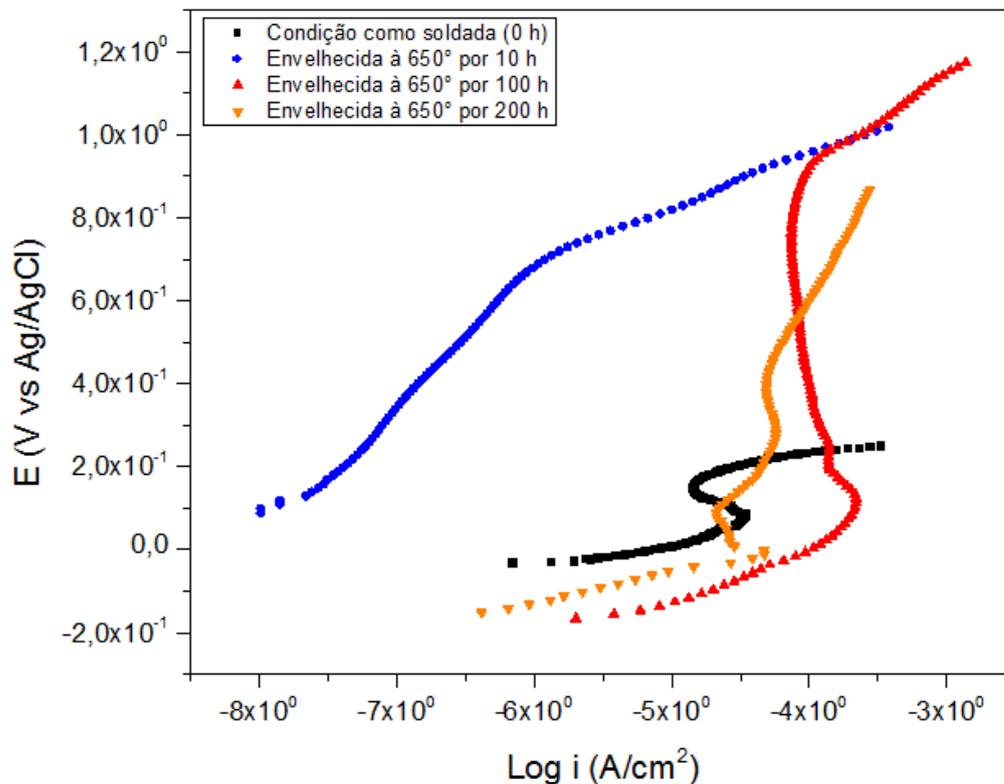
Fonte: (NUNES, et al., 2013)

4.2 Polarização

Para obtenção das curvas de polarização a varredura de potencial iniciou-se no potencial de corrosão, sendo analisada, portanto, a curva anódica de polarização. Uma vez que os ensaios de polarização foram abortados quando a corrente atingiu o valor de 1 mA, em todas as varreduras foi possível identificar o potencial de quebra da camada passivadora. Sabe-se que quanto maior esse potencial de quebra da camada passivadora, mais resistente é a liga. Com esse embasamento inicial podemos identificar e interpretar que condições melhor resistem à corrosão gerada no ensaio.

O potencial de quebra para condição como soldada foi registrado em torno 0,15 V. Já para a condição de envelhecimento à 650° por 10 horas foi observado em torno de 0,7 V. Com o aumento do tempo de exposição para 100 horas o potencial de quebra foi bastante semelhante, em torno de 0,8 V. Porém, para 200 horas, foram identificados dois potenciais, ambos bastante inferiores, em torno de 0,1 e 0,4 V. Essa redução pode ser verificada observando-se a Figura 9, que compara todos os tempos de exposição para essa temperatura.

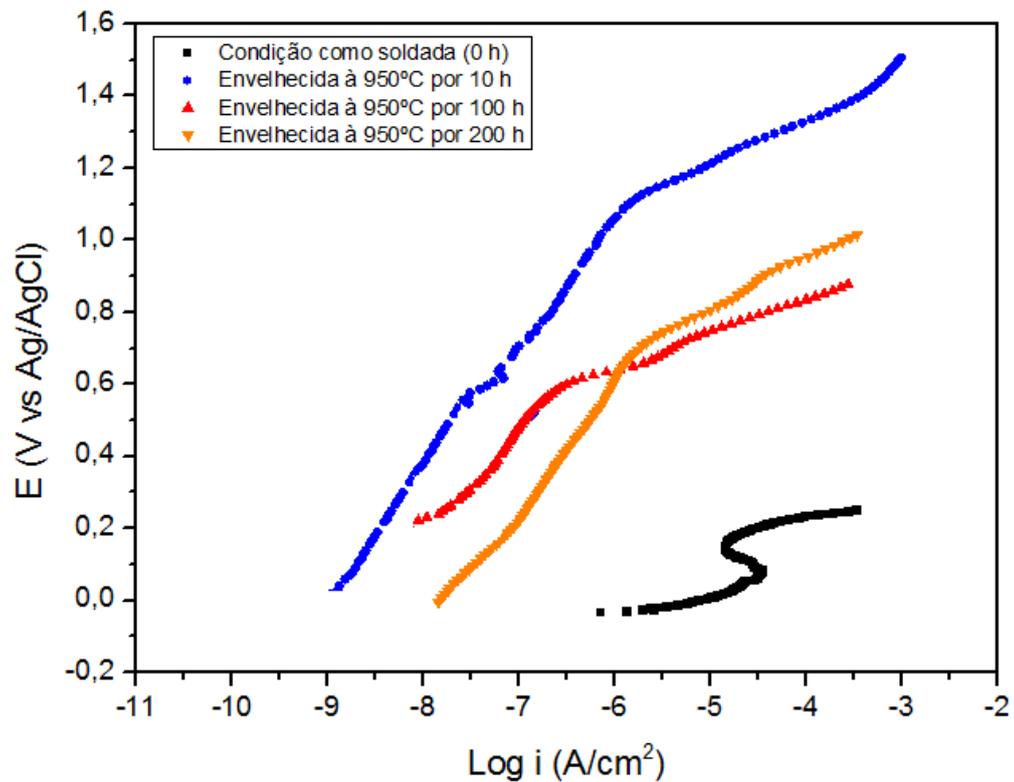
Figura 9. Curvas de polarização sobrepostas para todas as condições à 650°.



Para a temperatura de 950°C e os três tempos de envelhecimento, isto é, 10, 100 e 200 horas, foram obtidos valores em torno de 1,1 V, 0,6 V e 0,5 V, respectivamente. Em todos os ensaios de polarização notou-se uma melhora inicial na resistência à corrosão, porém, para condições de longa exposição ao envelhecimento, a resistência piora novamente. Isso pode ser explicado da seguinte forma: após a soldagem, especificamente durante a solidificação, ocorre o fenômeno da microsegregação de molibdênio para as regiões interdendríticas (SILVA, et al., 2013). Verificada a microsegregação, os tratamentos de envelhecimento com baixa exposição, isto é, de 10 a 100 horas promovem homogeneização do molibdênio na matriz de Ni. Isso faz com que haja melhora na resistência, como pode-se perceber através do aumento do potencial de quebra. Porém, novamente temos o efeito

deletério dos carbonetos/nitretos quando o tempo de exposição é aumentado para 200 horas. Pois os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ roubam cromo da matriz quando formam $Cr_{23}C_6$, promovendo diminuição na resistência à corrosão. Assim como ficou evidenciado uma redução na resistência à corrosão nas condições de longa exposição nos ensaios de impedância eletroquímica, isso confirmou-se para os ensaios de polarização (Figura 10).

Figura 10. Curvas de polarização sobrepostas para todas as condições de envelhecimento à 950°.



5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados experimentais de polarização e impedância eletroquímica e na análise microestrutural da liga Inconel 625 como soldada e após envelhecimento à 650 e 950 °C por 10, 100 e 200 horas, pode-se concluir que:

- De uma forma geral, o tratamento térmico de envelhecimento sob longos tempos de exposição não promoveu melhora na resistência à corrosão da liga estudada. Verificou-se que houve redução da resistência.
- Com relação aos ensaios de impedância eletroquímica foi possível que notar a redução da impedância nas baixas frequências foi mais acentuada com a evolução dos tempos de exposição ao tratamento de envelhecimento.
- Nos ensaios de polarização houve inicial melhora da resistência à corrosão devido ao possível enriquecimento de molibdênio na matriz γ e posterior piora da resistência devido ao surgimento de pequenos precipitados ao longo dos contornos de grão da matriz sob longos tempos de exposição.
- A presença de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ mostrou-se extremamente prejudicial à resistência a corrosão da liga em estudo, já que houve redução da impedância nas baixas frequências e diminuição do potencial de quebra da camada passivadora.
- A fase δ não mostrou influência na resistência à corrosão já que, para as temperaturas nas quais ela estava presente, o comportamento da liga foi bastante semelhante.

6 REFERÊNCIAS

ACHARYA, M. V., FUCHS, G. E. The effect of long-term thermal exposures on the microstructure and properties of CMSX-10 single crystal Ni-base superalloys. **Materials Science and Engineering A**. v. 381, p. 143-153, 2004.

AGARWAL, D. C. & KLOEWER, J. Nickel Base Alloys: Corrosion Challenges In The New
AGUILAR, A., ALBARRAN, J. L., LOPEZ, H. F., MARTINEZ, L. Microstructural response on the cracking resistance of alloy 600. **Materials Letters**. v. 61, p. 274-277, 2007.

ALBUQUERQUE, V. H. C.; PAPA, JOAO PAULO; TAVARES, JOAO MANUEL R.S. Automatic Microstructural Characterization and Classification using Artificial Intelligence Techniques on Ultrasound Signals. *Expert Systems with Applications*, v. 40, p. 3096-3105, 2012.

ASM. Corrosion of nickel-base alloys. In: *Corrosion*. Ed. ASM International. Metals Park, Ohio, v.13, 10th ed., p. 641-657, 1993a.

ASM. Nickel and nickel alloys. In: *Casting*. Ed. ASM International. Metals Park, Ohio, v. 15, 10th ed., p. 815-823, 1993b.

ASM. Selection of Nickel, Nickel-Copper, Nickel-Chromium, and Nickel-Chromium-Iron Alloys. In: *Welding, Brazing and Soldering*. Ed. ASM International. Metals Park, Ohio, v. 6, 10th ed., p. 586-592, 1997c.

AWS. *The Welding Encyclopedia*. American Welding Society, Ed. Robert L. O'Brian, Miami, Florida, v.2, 8th ed., 1997.

AZADIAN, S., WEI, L.Y., WARREN, R., "Delta phase precipitation in Inconel 718", *Materials Characterization*, v. 53, pp.7-16, 2004.

CHEN, Q. Z., JONES, N., KNOWLES, D. M. The microstructures of base/modified RR2072 SX superalloys and their effects on creep properties at elevated temperatures **Acta Materialia**. v. 50, p. 1095-1112, 2002.

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.

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. 1998.

DURRAND-CHARRE, M. The Microstructure of Superalloys, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1997.

EISELSTEIN, H. L. & TILLACK, D. J. The Invention and Definition of Alloy 625. Superalloy 718, 625, and Various Derivates. E. A. Loria: TMS Warrendale PA: 1 - 14 p.1991. **Heat Treatment**. v. 43, n. 11-12, p 476-480, nov. 2001.

KUO.C.M., YANG,Y.T., BOR,H.Y., WEI,C.N., TAI,C.C., “Aging effects on the microstructure and creep behavior of Inconel 718 superalloy”, *Materials Science and Engineering A*, v. 510-511, pp.289-294, 2009.

LUKIN, V. I., SEMENOV, V. N., STAROVA, L. L., SOROKIN, L. I., ZHEGINA, I. P.,GOLEV, E. V. Formation of Hot Cracks in Welding of Refractory Alloys. **Metal Science and Heat Treatment**. v. 43, n. 11-12, p 476-480, nov. 2001.

MATHEW, M. D.; BHANU SANKARA RAO, K.; MANNAN, S. L. Creep properties of service-exposed Alloy 625 after re-solution annealing treatment. *Materials Science and Engineering A*, v.372, n.1-2, p.327-333, 2004. Millennium. Corrosion 2000: NACE International 2000.

MILLER,M.K., BABU,S.S., BURKE, M.G., “Intragranular precipitation in alloy 718”, *Materials Science and Engineering*, v. 270, pp.14-18, 1999.

NIANG,A., VIGUIER,B., LACAZE,J., “Some features of anisothermal solid-state transformations in alloy 718”, *Materials Characterization*, v. 61, pp.525-534, 2010.

NICKEL BASE SUPERALLOY FOR POWER PLANT APPLICATIONS PART 1
Mechanical properties modeling. **Materials science and technology**. V.19. Pp. 283-290,
2003.

OGBORN, J. S.; OLSON, D. L.; CIESLAK, M. J. Influence of solidification on the
microstructural evolution of nickel base weld metal. **Materials Science and Engineering A**,
v.203, n.1-2, p.134-139, 1995.

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.

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.

RAMIREZ, A. J., LIPPOLD, J. C. High temperature behavior of Ni-base weld metal Part I.
Ductility and microstructural characterization. **Materials Science and Engineering A**.v. 380,
p. 259 271, 2004.

SAHLAOU, H., MAKHLOUF, K., SIDHOM, H., PHILIBERT, J. Effects of ageing
conditions on the precipitates evolution, chromium depletion and intergranular corrosion
susceptibility of AISI 316L: experimental and modeling results. **Materials Science and
Engineering A**. v. 372, p. 98-108, 2004.

SILVA CC, AFONSO CRM, MIRANDA HC, RAMIREZ AJ, FARIAS JP. Microstructure of
Alloy 625 Weld Overlay. AWS Fabtech Conference, Chicago, IL, USA; 2011.

SILVA CC, MIRANDA HC, FARIAS JP, AFONSO CRM, RAMIREZ AJ. Carbide/Nitride
Complex Precipitation – An Evaluation by Analytical Electron Microscopy.

SILVA, C. C. **Revestimentos de Ligas de Níquel Depositados Pelo Processo TIG com
Alimentação de Arame Frio – Aspectos Operacionais e Metalúrgicos**. 2010. Tese.
Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 2010.

SIMONTTI, M. P., CARON, P. Role and behaviour of phase during deformation of a nickelbased single crystal superalloy. **Materials Science and Engineering A**. v. 254, p. 1-12, 1998.

SIMS, C. T. Superalloys: genesis and character. In: Sims, C. T., Stoloff, N. S. e Hagel, W. C. (Ed.). Superalloys II: John Wiley & Sons Inc., 1987. Superalloys: genesis and character, p. 3-25.

SPECIAL METALS. PRODUCT HANDBOOK OF HIGH-PERFORMANCE ALLOYS. Huntington, wv, usa: special metals corporation 2008.

TANCRET F., BHADESHIA, H. K. D. H., MACKAY D. J. C. Design Of A Creep Resistant Nickel Base Superalloy For Power Plant Applications Part 1 Mechanical Properties Modeling. **Materials Science and Technology**. v. 19. pp. 283-290, 2003.

YIN, Y. F., FAULKNER, R. G. Model predictions of grain boundary chromium depletion in Inconel 690. **Corrosion Science**. v. 49, p. 2177 2197, 2007.

