

DANIELLE BOND

**AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS SOLDADOS PROCESSADOS COM
MATERIAIS ATOMIZADOS**

**Tese apresentada como requisito parcial à obtenção
de grau de Doutor. Área de concentração:
Engenharia e Ciências dos Materiais, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Setor de
Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.**

**Orientador: Prof^ª. Ana Sofia C.M. D'Oliveira,
PhD.**

Curitiba
2008



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Setor de Tecnologia

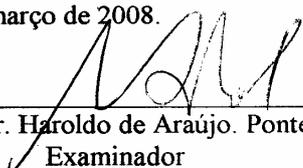
RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos trinta e um dias do mês de março de 2008, no auditório do PG-MEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof.Dr. José Viriato Coelho Vargas, coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a vigésima quinta defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do vice-coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Ana Sofia C.M. de Oliveira (UFPR), Ramón Sigifredo C Paredes (UFPR), Haroldo de Araújo. Ponte (UFPR), Augusto José de Almeida Buschinelli (UFSC), Jesualdo Pereira Farias (UFRGS). Às 13:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Danielle Bond** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada “**AValiação DE REVESTIMENTOS SOLDADOS PROCESSADOS COM MATERIAIS ATOMIZADOS**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

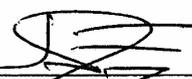
Curitiba, 31 de março de 2008.



Prof. Dra. Ana Sofia C.M. de Oliveira
Orientador



Prof. Dr. Haroldo de Araújo. Ponte
Examinador



Prof. Dr. Jesualdo Pereira Farias
Examinador



Prof. Dr. Augusto José de Almeida Buschinelli
Examinador



Prof. Dr. Ramón Sigifredo C Paredes
Examinador

**Com amor, dedico este trabalho
para meu esposo, André, e filhos
Gabriel e Gustavo.**

AGRADECIMENTOS

À orientadora, Prof^a Ana Sofia C.M.D'Oliveira, pela paciência, orientação, amizade e conhecimentos transmitidos.

Ao meu esposo André, pelo carinho, companheirismo, apoio, otimismo, e principalmente pela compreensão por todos os momentos de minha ausência.

À minha família: mãe, pai *in memoriam*, Osvaldo, Vera, Débora e Cláudio, pelo carinho e apoio inclusive com meus filhos.

Aos amigos Sueli Fisher Beckert e João Batista Rodrigues Neto pelo interesse, incentivo e esclarecimentos em momentos importantes desta jornada.

À amiga Teresinha Pires R. Martins que me ajudou com tanta dedicação e presteza.

Ao apoio da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, com recursos financeiros disponibilizados através do PRH-24.

Ao apoio da Universidade Federal do Paraná, em especial à equipe do laboratório de Engenharia de Superfícies (amiga Karin, Juliana, Edson, Douglas); ao LORXI e LACTEC (André, Ruimar e Joceli); aos professores Paulo Okimoto e Ramon Paredes.

À SOCIESC-IST, em especial aos colegas Guido, Rebelo, Modesto, Romulo, Mara, pelas valiosas discussões.

**“Ou nós encontramos um caminho,
ou abrimos um.”**

Aníbal

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE SÍMBOLOS	xv
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
CAPÍTULO 1	1
Introdução e Objetivo	2
CAPÍTULO 2	5
Fundamentos Teóricos	6
2.1 Relevância dos revestimentos	6
2.2 Processo de soldagem plasma por arco transferido (PTA)	7
2.2.1 Descrição do equipamento	10
2.2.2 Características principais do processo	13
2.3 Fundamentos da solidificação	14
2.3.1 Introdução	14
2.3.2 Processo de nucleação	14
2.3.3 Processo de crescimento	24
2.4 Solidificação de revestimentos soldados	30
2.4.1 Comparação entre a solidificação do fundido e da solda	30
2.4.2 Solidificação da poça de fusão	31
2.4.3 Estruturas de solidificação em revestimentos soldados	33
2.4.4. Técnica de soldagem-pulsação de arco	39

CAPÍTULO 3	42
Metodologia experimental	43
3.1 Introdução	43
3.2 Caracterização dos revestimentos	44
3.3 Processamento de revestimentos com PTA	48
3.4 Comparativo entre os revestimentos obtidos com material de adição atomizado (PTA e na forma de arame (TIG)	48
3.5 Comparativo entre os revestimentos obtidos com corrente contínua constante e contínua pulsada	51
3.6 Influência dos parâmetros no comportamento térmico das partículas	53
3.6.1 Granulometria do material de adição	54
3.6.2 Posicionamento da alimentação do material de adição	54
CAPÍTULO 4	56
Resultados e Discussões	57
4.1 Introdução	57
MAPEAMENTO DAS CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO	57
4.2 Processamento de revestimentos com PTA	57
4.2.1 Características gerais dos depósitos	58
4.2.2 Análise da zona fundida	63
4.3 Comparativo entre os revestimentos obtidos com material de adição atomizado (PTA) e na forma de arame (TIG)	77
4.3.1 Características gerais dos depósitos processados por TIG (GTAW)	78
4.3.2 Análise da zona fundida	80
4.4 Comparativo entre os revestimentos obtidos com corrente contínua constante e pulsada no processo PTA	83
4.4.1 Características gerais dos depósitos	83

4.4.2 Análise da zona fundida	85
4.4.3 Efeito da variação dos parâmetros de pulso	91
CORRELAÇÃO COM A TEORIA DE SOLIDIFICAÇÃO	97
4.5 Influência do material atomizado na poça de fusão	97
VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO	104
4.6 Influência dos parâmetros de deposição no comportamento térmico das partículas	104
4.6.1 Análise dos parâmetros de deposição através de Experimentos Fatoriais	104
4.6.2 Posicionamento da alimentação do material de adição	106
4.6.3 Granulometria do material de adição	112
4.6.4 Aporte de calor (intensidade e tipo de corrente)	114
CAPÍTULO 5	117
Conclusões	118
Recomendações para trabalhos futuros	120
Referências bibliográficas	121
Anexo I	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Parâmetros de processamento utilizados no processamento PTA.	44
Tabela 3.2	Composição química da liga atomizada, Stellite 6.	44
Tabela 3.3	Parâmetros utilizados no processamento TIG.	49
Tabela 3.4	Cálculo do aporte térmico para os processos TIG e PTA.	50
Tabela 3.5	Comparação entre corrente contínua constante e contínua pulsada.	52
Tabela 3.6	Tipo e intensidade de corrente testadas para os diferentes ângulos de alimentação.	55
Tabela 4.1	Dimensões dos perfis dos revestimentos.	62
Tabela 4.2	Comparação entre as médias de dureza da ZF.	81
Tabela 4.3	Planejamento fatorial 2^4 para o experimento.	105
Tabela 4.4	Experimentos analisados (distância tocha-peça 10mm).	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Comparação entre arco constrito e arco aberto, e distribuição de temperaturas.	8
Figura 2.2	Desenho esquemático do arco constrito com alimentação com material atomizado – PTA.	8
Figura 2.3	Esquema equipamento PTA.	10
Figura 2.4	Desenho esquemático da tocha PTA.	11
Figura 2.5	Corte transversal dos bicos constritores mostrando a entrada do fluxo de material atomizado no arco plasma.	12
Figura 2.6a,b	a. Arame direcionado a meia altura. b. Arame direcionado na poça de fusão.	13
Figura 2.7	Casos típicos de curvas de resfriamento.	15
Figura 2.8	Representação esquemática de um extrato das curvas da variação da energia livre com a temperatura para um elemento puro.	16
Figura 2.9	Evolução da variação total de energia livre (ΔG) com o raio do embrião ou núcleo.	19
Figura 2.10	Evolução da variação da energia livre crítica e do raio crítico do núcleo com o super-resfriamento.	20
Figura 2.11	Calota esférica de sólido formada sobre um substrato plano na nucleação heterogênea.	21
Figura 2.12	Variação do fator de forma $f(\theta)$ e do tamanho relativo da calota esférica (h/r) com o ângulo de contato (θ).	23
Figura 2.13	Tipo de interface a nível microscópico.	25
Figura 2.14	Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias, $k < 1$.	26
Figura 2.15	Indicação da região com super-resfriamento constitucional.	27
Figura 2.16	Correlação esquemática entre quantidade de soluto e parâmetro de solidificação para mostrar a tipo de solidificação.	29
Figura 2.17	Representação esquemática das diferentes zonas da solda.	32

Figura 2.18	Esquema ilustrativo do crescimento epitaxial e competitivo na zona fundida.	33
Figura 2.19	Gradiente térmico na interface sólido-líquido e estruturas formadas.	34
Figura 2.20	Relação entre a velocidade de crescimento do cristal e a velocidade de soldagem.	35
Figura 2.21	Efeito do aumento da velocidade de soldagem na forma da poça de fusão e no crescimento dos cristais no metal de solda.	36
Figura 2.22	Formação de novos grãos na poça de fusão.	38
Figura 2.23	Variáveis da corrente contínua pulsada.	40
Figura 3.1	Equipamento PTA com alimentação de pó STARWELD 300-Deloro Stellite, instalado no laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR.	43
Figura 3.2	Representação das medidas de reforço (r) e largura (L).	44
Figura 3.3	Medidas dos ângulos de contato entre depósito e substrato.	45
Figura 3.4	Regiões das medidas de dureza RHC ao longo do depósito.	45
Figura 3.5a,b	a. Medida de diluição pela relação dos teores de Fe. b. Medida de diluição pelo método das áreas.	46
Figura 3.6	Perfis de microdureza (1,2,3) na seção transversal dos depósitos.	47
Figura 3.7	Rendimento térmico do arco para os processos de soldagem.	50
Figura 3.8	Localização dos valores de microdureza utilizados como resposta ao planejamento experimental.	54
Figura 4.1	Partículas nas laterais do cordão (70A).	59
Figura 4.2	Perfil dos cordões obtidos com variação de corrente, entre 70 e 250A.	60
Figura 4.3	Aspecto geral e perfil dos cordões obtidos com variação de corrente, segundo lote, entre 50 e 250A.	61
Figura 4.4	Níveis de dureza nas faces dos revestimentos.	63

Figura 4.5	Falta de fusão de revestimento processado com baixas correntes (70A).	64
Figura 4.6	Perfil de microdureza na ZF a partir da extremidade do cordão.	64
Figura 4.7	Comparação entre os difratogramas do material de adição e revestimento processado com corrente contínua constante (I=130A).	66
Figura 4.8a,b	a. Aspecto geral da estrutura na região central dos depósitos (I=190A). b. Detalhe da estrutura dos revestimentos, onde se observa região dendrítica rica em Co e o eutético interdendrítico.	67
Figura 4.9	Tipo de crescimento da frente de solidificação dos revestimentos.	68
Figura 4.10	Variação da estrutura de solidificação em depósito com excesso de diluição (250A).	69
Figura 4.11	Variação da quantidade da região interdendrítica (%) com o aumento da intensidade de corrente.	71
Figura 4.12	Variação do espaço interdendrítico (λ) com o aumento da intensidade de corrente.	72
Figura 4.13	Depósito com a menor intensidade de corrente (50A), com partículas de material atomizado parcialmente fundidas.	74
Figura 4.14a,b	a. Aspecto geral da estrutura do revestimento com excesso de energia (250A, 1º lote). b. Detalhe da estrutura dos revestimentos, onde se observa grãos alotropomórficos e carbonetos refundidos.	75
Figura 4.15	Precipitação de carbonetos nas dendritas após tratamento térmico pós-soldagem (1000°C mantido por 4h) do revestimento processado com 130A.	76
Figura 4.16	Comparação entre os aportes de calor nos processos PTA e TIG.	78
Figura 4.17	Perfil dos depósitos processados com TIG.	79
Figura 4.18	Níveis de dureza nas faces dos cordões TIG.	79
Figura 4.19	Perfil de microdureza a partir da extremidade do cordão processados com TIG.	80

Figura 4.20	Varição da quantidade da região interdendrítica (%), no centro do depósito, com o aumento da intensidade de corrente no processo TIG.	82
Figura 4.21	Aspecto geral dos revestimentos processados com corrente contínua constante e pulsada.	84
Figura 4.22	Níveis de dureza nas faces dos revestimentos quando processados com corrente contínua constante e pulsada.	85
Figura 4.23	Diluição dos revestimentos processados com corrente contínua constante e pulsada.	86
Figura 4.24	Perfil de microdureza na zona fundida de revestimentos processados com corrente contínua constante e pulsada.	87
Figura 4.25	Média de microdureza na zona fundida de revestimentos processados com corrente contínua constante e pulsada.	88
Figura 4.26	Comparação entre os difratogramas do material de adição e revestimento processado com corrente contínua pulsada ($I_m=140A$).	89
Figura 4.27	Microestrutura e quantidade da região interdendrítica, na região central, de revestimentos processados com corrente contínua constante e pulsada.	90
Figura 4.28	Efeito do aumento do aporte de calor no espaçamento interdendrítico de revestimentos processados com corrente contínua pulsada.	91
Figura 4.29	Comparação entre os difratogramas dos revestimentos processados com corrente contínua constante (130A) e contínua pulsada ($I_m=130A$).	92
Figura 4.30	Aspecto geral dos revestimentos processados com variação dos parâmetros de pulso.	93
Figura 4.31a,b	a. Variação da diluição com aumento dos tempos de base e pico (P1). b. Variação da diluição com diminuição da corrente de pico (P2).	94
Figura 4.32	Comparação entre os perfis de microdureza na seção transversal dos depósitos dos revestimentos processados com variação dos parâmetros de pulso.	94
Figura 4.33	Saída do Minitab para a análise de variância dos perfis de dureza com variação dos parâmetros de pulso.	95

Figura 4.34	Saída do Minitab do método MDS de Fischer para a análise de perfis de dureza com variação dos parâmetros de pulso.	96
Figura 4.35	Spray térmico de gotas obtido em depósito processado com material atomizado & gota em processamento com arame.	98
Figura 4.36	Comparação entre a variação de energia livre no sistema utilizando material de adição na forma de pó e arame.	100
Figura 4.37	Representação esquemática do comportamento térmico das partículas, com diferentes massas, durante a passagem no plasma até a poça de fusão.	101
Figura 4.38	Desenho esquemático das gotas fundidas do material atomizado atingindo a poça de fusão com diferentes temperaturas em regiões de diferentes isotermas.	102
Figura 4.39	Gráfico da probabilidade normal dos efeitos, destacando o fator distância tocha-peça.	105
Figura 4.40	Correlação entre distribuição de temperaturas no plasma e posição de alimentação do material atomizado.	106
Figura 4.41	Falta de fusão com o aumento da distância tocha-peça (20mm).	107
Figura 4.42	Média de microdureza na zona fundida nos depósitos processados com distância tocha-peça maior (20mm).	108
Figura 4.43	Média de microdureza nos depósitos processados, com corrente contínua constante, com ângulo de alimentação de 30° e 60°.	110
Figura 4.44	Média de microdureza nos depósitos processados, com corrente contínua pulsada (160A) com ângulo de alimentação de 30° e 60°.	110
Figura 4.45	Presença de partículas parcialmente fundidas no depósito evidenciando o crescimento epitaxial dentro da poça de fusão.	110
Figura 4.46	Gráfico da probabilidade normal dos efeitos, nenhum fator se destaca.	111
Figura 4.47	Microdureza a partir da variação dos parâmetros de processamento, em destaque o aumento da intensidade de corrente (100 para 130A), contínua constante e pulsada.	113

Figura 4.48	Microdureza a partir da variação dos parâmetros de processamento, em destaque a diminuição da granulometria do material atomizado (comercial para comercial com adição de 35% finos).	115
Figura 4.49	Média de microdureza nos depósitos processados, com material atomizado com diferentes granulometria (75 μ m e 125 μ m).	116

LISTA DE SÍMBOLOS

C_o	-	Composição química da liga (%)
D_L	-	Coefficiente de difusão ($m^2 \cdot s^{-1}$)
f	-	Frequência de pulsação (Hz)
F	-	Energia livre
F_l	-	Energia livre por unidade de volume do líquido ($J \cdot m^{-3}$)
F_s	-	Energia livre por unidade de volume do sólido ($J \cdot m^{-3}$)
G	-	Gradiente térmico na interface ($K \cdot m^{-1}$)
H	-	Entalpia ($J \cdot m^{-3}$)
H_t	-	Aporte de calor ($J \cdot m^{-1}$)
I	-	Corrente (A)
I_b	-	Corrente de base (A)
I_m	-	Corrente média (A)
I_n	-	Taxa de nucleação (núcleos $\cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$)
I_p	-	Corrente de pico (A)
k	-	Coefficiente de distribuição / número de fatores
L	-	Calor latente ($J \cdot kg^{-1}$)
L	-	Largura do cordão (m)
P	-	Pressão (Pa)
p	-	Probabilidade
r	-	Raio (m)
R_e	-	Reforço do cordão (m)
R	-	Velocidade de solidificação ($m \cdot s^{-1}$)

r_c	-	Raio crítico (m)
S	-	Entropia ($J.m^{-3}K^{-1}$)
S_l	-	Entropia na fase líquida ($J.m^{-3}K^{-1}$)
S_s	-	Entropia na fase sólida ($J.m^{-3}K^{-1}$)
T	-	Temperatura (K)
t_b	-	Tempo de base (s)
T_f	-	Temperatura de fusão (K)
T_{liq}	-	Temperatura na linha <i>liquidus</i> (K)
t_p	-	Tempo de pico (s)
T_{sol}	-	Temperatura na linha <i>solidus</i> (K)
v	-	Velocidade de soldagem ($m.s^{-1}$)
V	-	Tensão (V)
V_o	-	Volume (m^3)

SÍMBOLOS GREGOS

η	-	Rendimento térmico (%)
α	-	Nível de significância
θ	-	Ângulo de molhamento ($^\circ$)
θ_c	-	Ângulo de crescimento ($^\circ$)
ΔF	-	Varição total de energia livre ($J.mol^{-1}$)
ΔF_c	-	Varição de energia livre associada ao raio crítico ($J.mol^{-1}$)
ΔF_s	-	Varição de energia livre associada à superfície ($J.m^{-2}$)
ΔF_v	-	Varição de energia livre associada ao volume ($J.m^{-3}$)
ΔT	-	Super-resfriamento térmico (K)
ΔT_s	-	Intervalo de solidificação da liga (K)
σ_{LT}	-	Energia superficial líquido/substrato ($J.m^{-2}$)
σ_{SL}	-	Energia superficial sólido/líquido ($J.m^{-2}$)
σ_{ST}	-	Energia superficial sólido/substrato ($J.m^{-2}$)

RESUMO

Técnicas de revestimento são utilizadas para prolongar a vida útil e o desempenho de componentes de equipamentos sujeitos a condições severas de operação. É o caso dos equipamentos de processo onde materiais têm de operar em ambientes hostis estando expostos a fenômenos de corrosão e erosão a temperatura elevada, como na indústria petroquímica. Entre os processos de soldagem de revestimento disponíveis o plasma com arco transferido (PTA), permite obter depósitos homogêneos e densos, com excelente ligação metalúrgica utilizando material de adição na forma de pó. A literatura ainda faz referência ao processo PTA, por produzir depósitos com estruturas mais refinadas quando comparadas aos outros processos de soldagem de revestimentos, os quais utilizam materiais de adição na forma de arames. Sugerindo que a condição atomizada do material de adição pode interferir nas características dos depósitos. Esta Tese de Doutorado pretende contribuir no estudo dos revestimentos processados com materiais atomizados mais especificamente na influência da forma atomizada do material de adição nas características do revestimento soldado. O trabalho, realizado com o processamento da liga a base de cobalto (Stellite 6), inicia com um mapeamento das condições de deposição, verificando a influência da variação do parâmetro de deposição intensidade de corrente, e faz um comparativo com outro processo de deposição por soldagem TIG (*tungsten inert gas*) o qual utiliza material de adição na forma de arame. Num segundo momento faz-se um comparativo entre revestimentos obtidos com corrente contínua constante e pulsada e avalia a influencia da condição atomizada do material de adição no desenvolvimento dos revestimentos. Finalmente, a partir destas evidências realiza-se um estudo dos revestimentos, através da variação dos parâmetros de deposição, e como este afeta as propriedades dos revestimentos. Pode-se concluir que paralelamente as características de escoamento de calor do processo dois fatores determinam a solidificação dos revestimentos processados com material de adição atomizado: a área da interface das partículas e a temperatura que cada uma chega à poça de fusão, a qual pode ser influenciada pelos parâmetros de deposição.

Palavras-chave: PTA, revestimento, material atomizado, solidificação.

ABSTRACT

Coating techniques are used to enhance service life and performance of components that are exposed to severe operation conditions. Process equipments as those used in oil industry operate in hostile environments exposing materials to corrosion and erosion phenomena at high temperatures. Among the available surface welding processes, Plasma Transferred Arc (PTA) allows for the processing of dense and homogeneous deposits with excellent metallurgical bond using feeding material in the powder form. Literature refers to PTA hardfacing for the finer microstructures produced when compared to those observed on coatings processed with conventional welding processes which use feeding material in the wire form thus, suggesting that the atomized condition of the feeding material can affect the features of the deposits. This thesis contributed to the study of coatings processed with an atomized alloy, as it focussed on the influence of the atomized condition of a cobalt based alloy (Stellite 6) on the characteristics of welded coatings. On a first stage the influence of current intensity on the features of the Co based alloy coatings was evaluated. It followed a correlation with deposits processed with TIG welding (Tungsten Inert Gas) which uses feeding alloy in the wire form. On a second stage, the influence of the atomized condition of the deposited alloy on the coatings processed with continuous and pulsed current was evaluated, which included an analysis of the effect of the pulse parameters on the hardness and features of the deposits. This research project concluded that together with the heat flow features associated with PTA process there are two determining factors on the solidification process of coatings processed with the atomized alloy tested: the total interface area of the atomized particles and the temperature of each particle when it reached the melt pool, the later being a consequence of the processing parameters.

Key-words: PTA, coating, atomized material, solidification.

CAPÍTULO 1

Introdução

e

Objetivo

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Desde a sua fundação nos anos 1950, a Petrobras buscou ampliar sua capacidade de exploração, produção e refino de petróleo, de modo a proporcionar ao Brasil a auto-suficiência, atingida em 2006. Com o desenvolvimento, a partir dos anos 1980, de tecnologia para a extração de petróleo em águas profundas, a estratégia da Petrobras, nos anos 1990, foi aumentar a produção da Bacia de Campos e adaptar as refinarias para processar óleo pesado, uma vez que, quando da instalação do seu parque de refino, nos anos 1960, o país era altamente dependente do óleo leve importado, principalmente do Oriente Médio. Projetando um crescimento de 2,4% ao ano, a Petrobras estima que o mercado de derivados de petróleo deve atingir o patamar de 2.023 mil barris por dia em 2010. Para fazer frente a esta demanda a empresa estabeleceu uma estratégia de crescimento da produção à taxa de 5,9% ao ano, alcançando em 2010 a marca de 2.300 mil barris por dia, processando em suas refinarias no Brasil 1.750 mil barris por dia, ressaltando-se que o óleo pesado representa cerca de 90% deste total (PETROBRAS, 2007). Considerando o cenário acima exposto, o processamento cada vez maior de óleo pesado expõe os equipamentos de refino a condições mais severas de operação (temperaturas e taxas de corrosão e erosão mais elevadas) levando à busca de materiais mais resistentes. Para prolongar a vida útil destes equipamentos pode-se realizar uma proteção superficial, *hardfacing*. Este pode ser obtido pela aplicação de um material (revestimento) duro e resistente ao desgaste na superfície de um outro que atenda as exigências estruturais (substrato) através por exemplo de um processo de soldagem.

Entre os processos de soldagem de revestimento disponíveis o plasma com arco transferido (PTA) permite obter depósitos homogêneos e densos, com excelente ligação metalúrgica, utilizando material de adição na forma de pó. Quando comparado com outros processos de soldagem, sua diluição é menor (5 a 20%), bem como a distorção do corpo de prova provocada pelo calor (DAVIS, 1993). Destaca-se também a grande

flexibilidade de composição química de material que pode ser depositado, por que permite a deposição de mistura de pós com composições químicas quase que ilimitada.

A literatura ainda faz referência ao processo PTA, por produzir depósitos com estruturas mais refinadas quando comparadas aos outros processos de soldagem de revestimentos, os quais utilizam materiais de adição na forma de arames. Sugerindo que a condição atomizada do material de adição pode interferir nas características dos depósitos. Porém efetivamente poucos trabalhos são encontrados a respeito (SILVÉRIO et al, 2003; DÍAZ, 2005). Além disso, as comparações são realizadas geralmente entre técnicas de deposição com características bem diferentes entre si, como fizeram LUGSCHEIDER et al, 1992; LIMA et al, 1998; MOHANDAS et al, 1999; FOLTRAN, 2000; D'OLIVEIRA et al, 2002; SILVÉRIO et al, 2003; KLIMPEL et al, 2006; BUCHANAN et al, 2007.

As propriedades dos revestimentos soldados dependem da sua microestrutura e esta, por sua vez, depende da solidificação dos mesmos. Alterando-se o modo de solidificação é possível aumentar o refinamento da microestrutura, sendo que a formação de grãos refinados na zona fundida resulta em duas principais vantagens: reduzem a suscetibilidade às trincas de solidificação, e elevam as propriedades mecânicas da solda, (KOU, 2002). O controle da estrutura de solidificação em soldas é mais difícil devido às altas temperaturas e gradientes térmicos em relação aos fundidos e ao tipo de crescimento de natureza epitaxial. Entretanto existem alguns métodos de refino de grão em soldas, os quais são citados em (SUNDARESAN et al, 1999), tais como: inoculação em nucleação heterogênea (SIMPSON, 1977 e MISRA et al, 1983) e (JANAKI RAM et al, 2000 e JANAKI RAM et al, 2003), nucleação na superfície induzida por gás (GARLAND, 1974), realização de distúrbios físicos através de técnicas tais como agitação eletromagnética (KOU et al, 1985 e PEARCE et al, 1981) e o uso de corrente pulsada (BECKER e ADAMS, 1979; GOKHALE et al, 1983; SHINODA et al, 1990; YAMAMOTO et al, 1993; VISHNU et al, 1995; MOHANDAS e REDDY, 1997; MADHUSUDHAN et al, 1998; SUNDARESAN et al, 1999; REDDY et al, 2000; JANAKI RAM et al, 2000, RAO et al, 2005).

Vale aqui ressaltar que a utilização da corrente contínua pulsada tem sido amplamente estudada para os processos de soldagem autógena e para os que utilizam material de adição na forma de arames. Porém a literatura é escassa em relação à sua utilização no processo PTA. Díaz (2005) afirmou que o uso de corrente contínua

pulsada não altera significativamente o refinamento da microestrutura. Embora Santos et al (2005) tenham relatado um refino na microestrutura com a utilização de corrente contínua pulsada o trabalho avaliou o efeito da corrente de pico, portanto não utilizou a mesma intensidade de corrente média para a comparação com corrente contínua constante, sendo a comparação realizada com diferentes aportes de calor entre os depósitos.

OBJETIVO

A teoria desenvolvida da solidificação de revestimentos soldados é baseada em processos que utilizam materiais de adição na forma de arames ou varetas, bem como em soldagens autógenas. Por isso é de grande importância extrapolar estas premissas para o processo de soldagem por PTA, o qual utiliza material de adição na forma de pó.

Portanto com o objetivo de dominar este tipo de processamento, e conseqüentemente otimizar os parâmetros de deposição, para obter revestimentos com qualidade superior, esta tese de doutorado pretende contribuir no estudo da influência da forma atomizada do material de adição nas condições de solidificação dos revestimentos soldados.

Objetivos específicos:

- Realizar mapeamento das condições de deposição pelo processo de soldagem PTA utilizando material de adição atomizado.
- Propor quais são os fatores relevantes na solidificação com material atomizado.
- Correlacionar estes fatores com o processamento dos revestimentos.

CAPÍTULO 2

Fundamentos teóricos

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Relevância dos revestimentos

Equipamentos que operam em ambientes agressivos, como por exemplo no refino do petróleo, têm o processo de deterioração dos seus materiais acelerado pela coexistência dos fenômenos de corrosão e erosão em elevadas temperaturas. A corrosividade do petróleo está relacionada com a presença de compostos de enxofre e ácidos naftênicos; e a erosão decorre da ação de partículas sólidas em suspensão sendo deslocadas em velocidade, como por exemplo, em poço termométrico, válvulas de controle de vazão em conversores de craqueamento catalítico e carcaça e internos de bombas. Portanto os materiais destes componentes irão se degradar, com taxas diferenciadas, dependendo da severidade de operação a que estarão sujeitos. Outros exemplos de degradação de materiais podem ser encontrados nos equipamentos sujeitos a desgaste abrasivo (martelos de moinho, ferramentas de escavação, roscas de extrusão, lâminas de corte e moinhos de bola) e atrito metal-metal com pouca ou nenhuma lubrificação (válvulas de controle, peças de chassi de tratores e escavadeiras e rolamentos de alta performance).

Para aumentar a campanha operacional destes equipamentos pode-se aplicar um revestimento o qual irá prolongar sua vida útil. Sendo assim haverá uma diminuição dos custos envolvidos na substituição de peças ou equipamentos, bem como da manutenção dos mesmos. Várias são as técnicas utilizadas para a proteção superficial, como a utilização de pintura, imersão a quente (galvanização), aspersão térmica (metalização), cladização (chapas revestidas), eletrodeposição (Cu, Ni), por difusão (cimentação e deposição em fase gasosa), redução química (niquelação) e soldagem (*surfacing*), entre outros, (GENTIL, 2003; DAVIS, 1993).

O termo *surfacing*, aplicado para a soldagem, refere-se à deposição de um material de adição num metal de base (substrato) com o objetivo de alcançar propriedades desejadas que o substrato não possui. Os processos utilizados são

classificados como: endurecimento superficial (*hardfacing*), recuperação (*buildup*), cladização (*cladding*), e amanteigamento (*buttering*). O endurecimento superficial (*hardfacing*) é aplicado para reduzir desgaste, abrasão, impacto, erosão, galling ou cavitação. Para tanto são utilizados os processos de soldagem oxigás, a arco e laser, os quais são aplicados, preferencialmente, para obter espessuras maiores quando comparados aos processos de aspensão térmica, nos quais não há fusão e sim um ancoramento mecânico entre material de base e de adição (DAVIS, 1993). Segundo WU et al, 1996 e TARNG et al, 2002, os processos de soldagem mais utilizados são: soldagem oxiacetilênica, TIG (*tungsten inert gas*), MIG/MAG (*metal inert gas/ metal active gas*), arco submerso e plasma por arco transferido (PTA) o qual também pode ser inserido nos processos de aspensão térmica em função do spray térmico decorrente das características do material de adição.

2.2 Processo de soldagem plasma por arco transferido (PTA)

Antes de descrever as características do processo PTA é interessante conhecer o processo de soldagem plasma, pois o PTA é uma subdivisão deste. A soldagem plasma (*plasma arc welding-PAW*) é um processo similar a soldagem TIG (*tungsten inert gas*) pois ambos os processos produzem a união por fusão das partes a serem unidas através de um arco elétrico estabelecido entre um eletrodo de tungstênio, não consumível, e a peça. O processo PAW difere do processo TIG, Figura 2.1, principalmente pelo fato de o arco estar restringido por um bocal constritor que limita seu diâmetro e aumenta consideravelmente a intensidade de calor, (DAVIS, 1993).

Há duas variações básicas do processo a arco plasma: arco transferido, que é aberto entre o eletrodo e a peça, e arco não transferido, estabelecido entre o eletrodo e o bocal constritor. Nesta segunda, o calor necessário para a fusão é transmitido às peças somente pelo gás de plasma. Na soldagem de peças condutoras, o arco transferido é mais usado pela sua melhor eficiência. A segunda variação permite a soldagem de peças não condutoras, como vidros, plásticos e também é usado quando se deseja minimizar a energia de soldagem. O processo PAW pode utilizar arames ou pó como material de adição, mas geralmente é mais utilizado o pó, e neste caso o processo é usualmente chamado de PTA, Figura 2.2, (BUDINSKI, 1988; DAVIS, 1993).

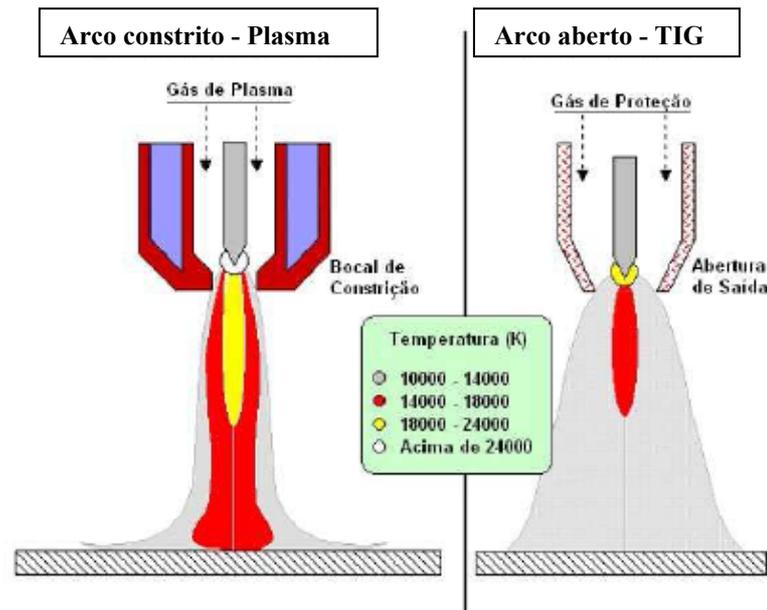


Figura 2.1. Comparação entre arco constrito e arco aberto, e distribuição de temperaturas, (MARCONI, 2002).

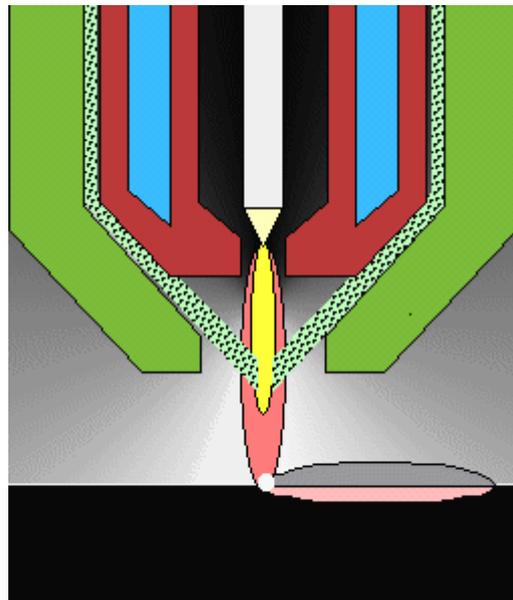


Figura 2.2. Desenho esquemático do arco constrito com alimentação com material atomizado - PTA, (PLASMA TEAM, 2007).

Há uma grande variedade de materiais que podem ser aplicados como revestimentos, entre os mais importantes podemos destacar as superligas a base de níquel e a base de cobalto. Os substratos mais comumente utilizados são os aços de baixo carbono ou médio carbono e os aços inoxidáveis, (DAVIS, 1993; WU, 1996). As superligas a base de níquel são conhecidas pela excelente resistência a corrosão em elevadas temperaturas. Já as a base de cobalto, além destas características elas possuem elevada resistência ao desgaste, sendo a superliga denominada Stellite 6, a mais conhecida e empregada. Este material possui excelente resistência às várias formas de degradação química e mecânica sob temperaturas e mantém a dureza até 800°C. Utilizada em muitos processos de *hardfacing* tem baixa tendência ao aparecimento de trincas (DELORO STELLITE, 2007).

O material de adição pode ser utilizado na forma de pós elementares e suas misturas; pós comerciais atomizados, os quais são fornecidos em uma faixa de granulometria; pós comerciais atomizados com apenas um tipo de granulometria ou até mesmo uma mistura do pó comercial com o mesmo material de granulometria bem menor. Neste caso, a adição de finos no processo PTA, tem como fator limitante a escoabilidade do material. Tigrinho (2005), para avaliar a possibilidade de modificar superfícies ferrosas pelo enriquecimento através da dissolução de carbonetos de tungstênio (WC-Co) depositados por PTA, utilizou uma dispersão muito fina de WC-Co. Este processamento, devido a problemas de escoabilidade do material de adição no momento da deposição, resultou em cordões muito irregulares, com grandes falhas, devido à quantidade insuficiente de material de adição na poça fundida. A solução encontrada foi utilizar material que garantisse o transporte de carbetos, no caso pó de ferro que foi misturado a diferentes quantidades dos carbetos. Takeyama (2005), mostrou que é possível modificar a liga Stellite 6 pela adição de uma fina dispersão de WC-Co (35µm). O aumento da quantidade de finos (35wt%) resultou em redução da granulometria da estrutura e aumento da dureza dos revestimentos, associado ao aumento da quantidade de região interdendrítica (região de carbonetos duros). Um aumento da diluição também foi reportado e associado ao aquecimento da poça de fusão pelos carbetos.

2.2.1 Descrição do equipamento

O processo plasma por arco transferido (PTA) é um processo de soldagem no qual o material de adição na forma de pó é introduzido no plasma para formar o revestimento junto ao substrato. Um equipamento típico de PTA possui a seguinte configuração, conforme Figura 2.3:

- Fonte de energia com 2 estágios, corrente contínua constante direta (eletrodo de tungstênio como cátodo) para ignição dos arcos voltaico e piloto.
- Tocha para alimentação do material de adição na forma de pó.
- Depósito de pó para alimentar a tocha.
- Suporte da tocha.
- Acessórios: para deslocar a tocha, a mesa de soldagem, cilindros de gás de argônio, sistema de refrigeração.

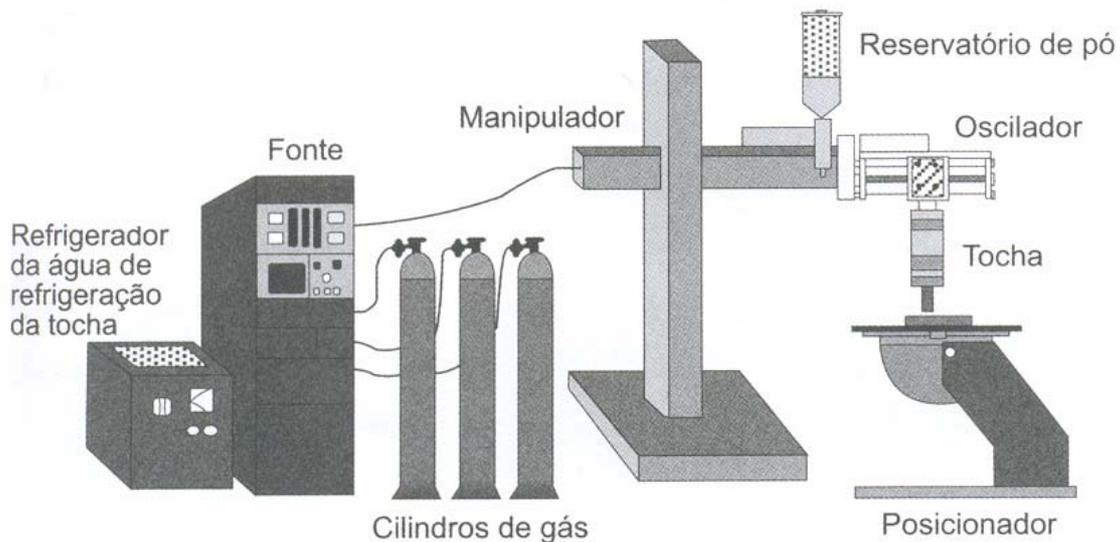


Figura 2.3. Esquema equipamento PTA, (citado por REIS e SCOTTI, 2007).

O material de adição é transportado por um gás inerte (argônio) do depósito de pó até a tocha, Figura 2.4, onde será fundido. A energia utilizada para fundir o pó é proveniente da passagem forçada do gás de plasma (argônio) por um bocal, resfriado a água, que apresenta um orifício de restrição em sua extremidade. Para iniciar o processo, é necessário um arco não transferido (a peça não participa) chamado de arco piloto. Este é formado entre o eletrodo de tungstênio (cátodo) e o bocal de cobre interno da tocha (ânodo). Este arco piloto tem como objetivo iniciar e estabilizar o arco principal e é extinto assim que o arco principal se forma, (DAVIS, 1993).

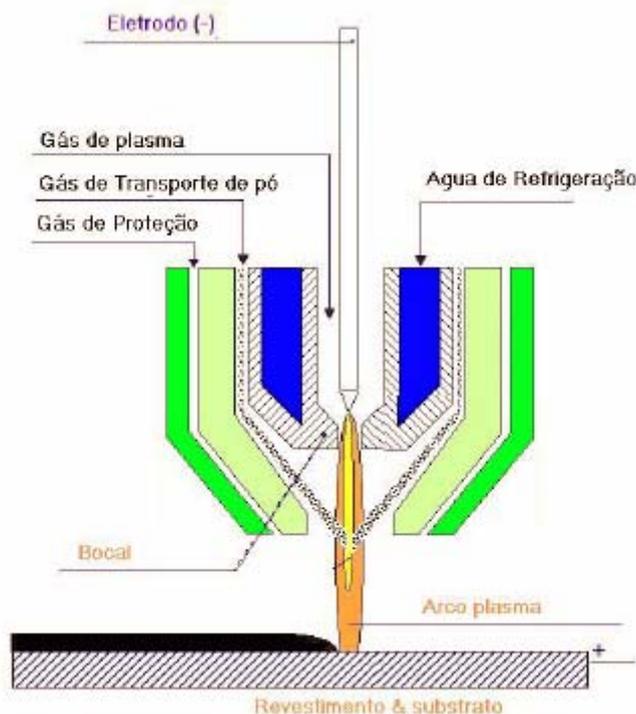


Figura 2.4. Desenho esquemático da tocha PTA, (citado por DÍAZ, 2005).

A alimentação do material de adição depende do tipo de bocal a ser utilizado. Díaz (2005), com base em Lin (1999) que verificou a influência do ângulo de convergência dos bocais usados no processo laser, comparou a qualidade dos depósitos utilizando dois diferentes bocais, Figura 2.5. O ângulo de convergência de 30° permite a entrada do material atomizado no arco plasma bem próximo da face externa do bocal; e numa situação extrema, o ângulo de convergência de 60° permite a entrada diretamente na poça de fusão, quando a distância tocha-peça é de 10mm. O ângulo de alimentação determina a temperatura e tempos de permanência no arco das partículas de material

atomizado antes de chegar à poça de fusão. Quando utilizado o bocal com ângulo de alimentação de 30° as partículas de material atomizado são alimentadas na parte superior do arco, onde as temperaturas são superiores; chegando a alimentação diretamente da poça de fusão com 60° . Sendo assim as partículas de material de adição ficam sujeitas a temperaturas e tempos de permanência diferentes.

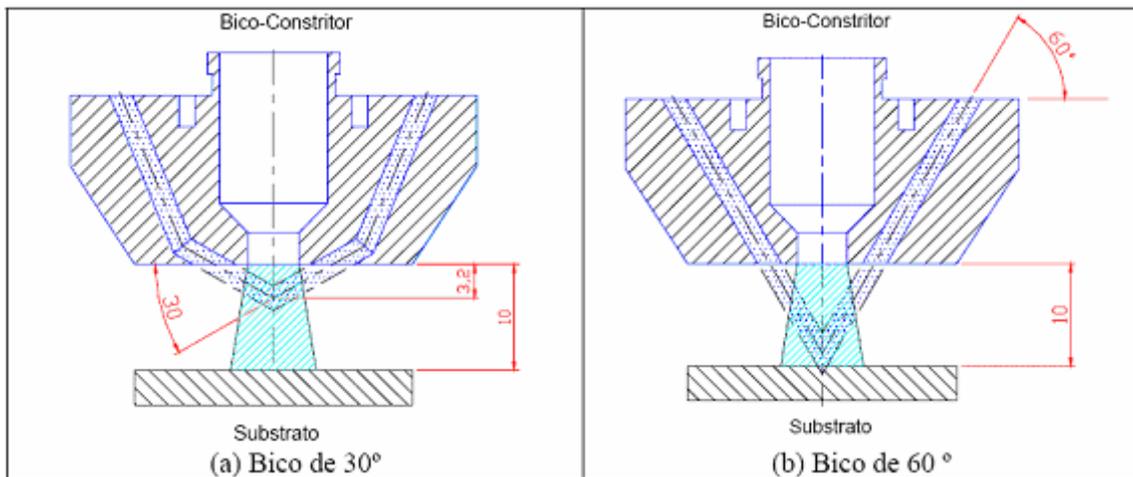


Figura 2.5. Corte transversal dos bicos constritores mostrando a entrada do fluxo do material de adição no arco plasma, (DÍAZ, 2005).

Análise similar foi realizada por Oliveira (2001), quando alterou o posicionamento da alimentação de arame, Figura 2.6, no estudo da soldagem plasma com alimentação automática de arame para aplicação em revestimentos metálicos. O arame alimentado à meia altura (Figura 2.6a), onde as temperaturas são superiores, possibilitou um aumento na velocidade de deposição e conseqüentemente na taxa de deposição. Este comportamento confirma que a alimentação do material de adição em regiões diferentes do plasma (em diferentes temperaturas), modifica o comportamento da poça de fusão.

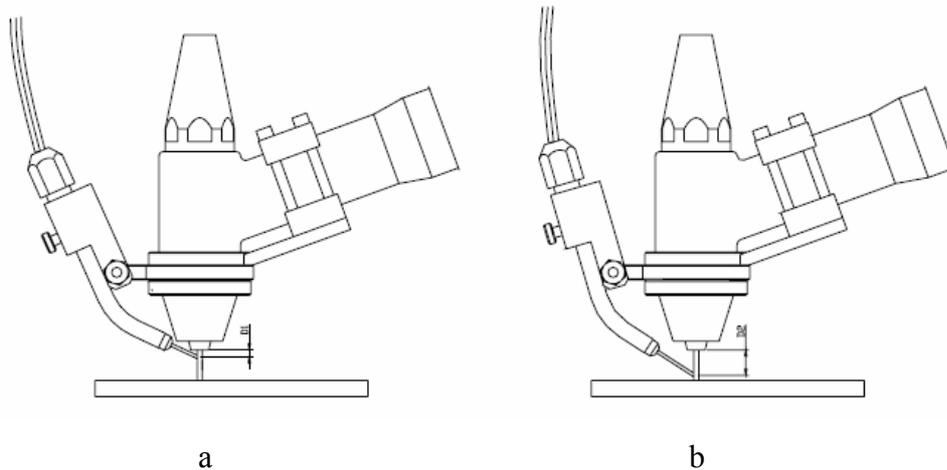


Figura 2.6. a. Arame direcionado a meia altura.
b. Arame direcionado na poça de fusão, (OLIVEIRA, 2001).

2.2.2 Características principais do processo

Dentre as principais características do processo PTA podem-se citar (BUDINSKI, 1988, DAVIS, 1993; PLASMA TEAM, 2007):

- O depósito resultante é denso e homogêneo, com excelente ligação metalúrgica com o metal de base, quando comparada aos processos de deposição de revestimentos por de aspersão térmica.
- O processo produz depósitos com baixa diluição (5% a 20%) e mínima distorção do substrato, com baixo aporte de calor e taxa de deposição que depende do equipamento (podendo chegar a 45kg/h).
- Grande flexibilidade de composição química de material que pode ser depositado, por que permite a mistura de pós com composições químicas diversas.
- Revestimentos com 0,6 a 6mm de espessura podem ser depositados rapidamente em um único passe.
- Equipamento de custo elevado quando comparado a outros processos de soldagem e necessidade de acessórios especiais caso as superfícies a serem revestidas não sejam planas ou cilíndricas.

2.3 FUNDAMENTOS DA SOLIDIFICAÇÃO

2.3.1 Introdução

As solidificação e fusão são transformações entre os estados cristalográficos e não cristalográficos de um metal puro ou ligado. Estas transformações são a base de aplicações tecnológicas como produtos fundidos, crescimento de monocristais dos semicondutores entre outros. Um bom entendimento do mecanismo de solidificação e como este pode ser afetado pela distribuição de temperatura, taxa de resfriamento e composição química é fundamental no controle das propriedades mecânicas dos metais fundidos e soldas por fusão, (PORTER, 1981).

Na solidificação ocorrem dois processos distintos: nucleação e crescimento, os quais serão discutidos abaixo.

2.3.2 Processo de nucleação

O processo de nucleação é fundamental na solidificação. Seus efeitos exercem uma forte influência no tamanho de grão e sua morfologia bem como na homogeneidade da composição química. Porém durante os processos de solidificação a observação direta e precisa da nucleação não é possível devido ao pequeno tamanho das partículas sólidas (raio crítico) e elevada taxa que os núcleos surgem, (KURZ e STEFANESCU, 1993).

A nucleação envolve a formação de partículas sólidas envolvidas pelo material líquido. Embora se admita que o líquido inicia a transformação em sólido quando atinge a temperatura de equilíbrio entre as duas fases, ou seja, o ponto de fusão, observa-se que o surgimento de partículas sólidas ocorre a temperaturas inferiores a T_f . A essa diferença de temperatura dá-se o nome de super-resfriamento (ΔT), a qual é fundamental na descrição dos estágios iniciais da solidificação-nucleação.

A Figura 2.7 apresenta alguns casos típicos de curvas de resfriamento a partir da monitorização da temperatura de uma certa massa de líquido. O caso da Figura 2.7a mostra que, quando o líquido atinge uma temperatura (T_r), esse se encontra super-resfriado, mas, uma vez iniciada a transformação em sólido, a temperatura do líquido

remanescente atinge rapidamente a temperatura de fusão em função do calor latente que é liberado. Quando a quantidade de líquido analisado for muito pequena, o calor latente liberado pode não ser suficiente para conduzir a temperatura de volta ao ponto de fusão, e a curva de resfriamento teria o aspecto mostrado na Figura 2.7b. Alguns materiais não formam um sólido cristalino, mas se solidificam na forma de um sólido amorfo. Esses sólidos apresentam uma estrutura similar à de um líquido super-resfriado e, como não ocorre uma mudança na ordenação atômica, o calor latente não é liberado e a curva de resfriamento correspondente assemelha-se à apresentada na Figura 2.7c, (citado por GARCIA, 2001).

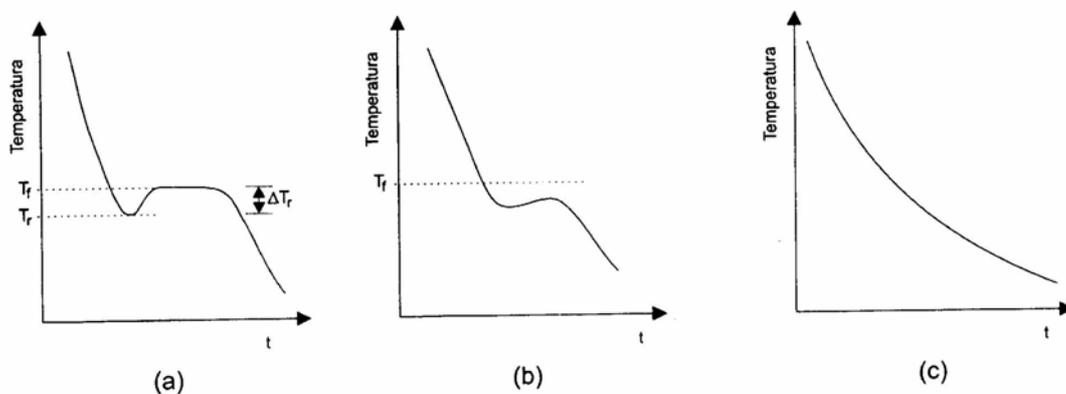


Figura 2.7. Casos típicos de curvas de resfriamento, (GARCIA, 2001).

- a) Elemento puro com super-resfriamento nítido;
- b) Mesma situação anterior sem retorno ao ponto de fusão;
- c) Sólido amorfo.

O nível de super-resfriamento (ΔT) necessário para o início da solidificação é uma consideração importante na compreensão da variedade de modificações estruturais e práticas de refinamento de grão comuns em ligas fundidas e é a base para a maioria das tecnologias de processos de solidificação, que utilizam métodos de solidificação rápida, (KURZ e STEFANESCU, 1993).

Nucleação Homogênea

Quando o sólido é formado dentro do próprio líquido sem o auxílio de nenhum agente externo, diz-se que a nucleação é homogênea. No caso dos metais, pode ocorrer o surgimento de regiões de ordenação cristalina de curto alcance, mesmo a temperaturas acima do ponto de fusão. Essas regiões constituem-se em embriões da fase sólida os quais não são estáveis e podem continuar instáveis mesmo a um certo nível de temperatura abaixo do ponto de fusão. Do ponto de vista termodinâmico, existe uma única temperatura de fusão (T_f) na qual uma substância pura no estado líquido pode coexistir com essa mesma substância sólida. Nessa temperatura as energias livres das duas fases, líquida (F_l) e sólida (F_s), são iguais conforme mostra a Figura 2.8.

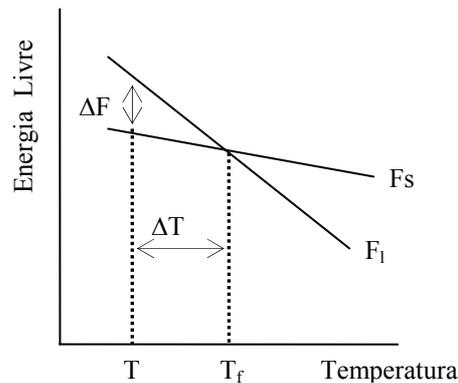


Figura 2.8. Representação esquemática de um extrato das curvas da variação da energia livre com a temperatura para um elemento puro, (PORTER, 1981).

Abaixo da temperatura de fusão, T_f , o sólido é a fase estável já que apresenta menor energia livre. A uma temperatura T abaixo de T_f , há um decréscimo na energia livre por conta da transformação de um determinado volume de líquido em sólido. Trazer o líquido a uma temperatura menor, ocorre um decréscimo na energia livre ainda maior. Isso indica que, quanto maior o grau de super-resfriamento (ΔT), maior a força motriz da transformação líquido/sólido.

Quando um agrupamento atômico arranja-se com ordenação cristalina para formar um embrião, desenvolve-se também uma superfície que o separa do líquido desordenado. Associada a essa superfície existe uma energia livre positiva, o que conduz a um aumento da energia livre à medida que essa superfície cresce. O embrião

só sobrevive se a energia livre total do sistema diminuir. Essa condição sugere que a nucleação homogênea possa se dar por meio da formação de embriões esféricos, já que essa forma geométrica é a que apresenta a menor relação superfície/volume ($3/r$), ou seja, a geometria mais indicada energeticamente para a sobrevivência do embrião.

Nessas condições, (citado por GARCIA, 2001), a variação total da energia livre (ΔF) será dada por:

$$\Delta F = \Delta F_v + \Delta F_s$$

onde: ΔF_v , é a variação de energia livre associada ao volume

ΔF_s , é a variação de energia associada à superfície.

A variação na energia livre, ΔF_v , para uma esfera de raio r , é dada por:

$$\Delta F_v = \frac{4}{3} \pi r^3 (F_s - F_l)$$

onde: F_l é a energia livre por unidade de volume do líquido e

F_s é a energia livre por unidade de volume do sólido.

Sendo: $F_{l,s} = E - TS + PV_o$,

onde: E é a energia interna da fase, T temperatura absoluta, P pressão, V_o volume, S entropia.

A entalpia de uma fase pode ser definida como: $H = E + PV$

Então: $F_{l,s} = H - TS$

$F_s - F_l = (H_s - H_l) - T(S_s - S_l)$,

E como: $H_l - H_s = L$,

onde: L é o calor latente.

$$\Delta S = S_l - S_s = \frac{L}{T_f}$$

Temos que: $\Delta F_v = -\frac{4}{3} \pi r^3 L \left(1 - \frac{T}{T_f}\right) = -\frac{4}{3} \pi r^3 L \frac{\Delta T}{T_f}$,

onde: ΔT é o super-resfriamento ($T - T_f$).

Com a formação da partícula sólida, estabelece-se uma interface sólido/líquido e, conseqüentemente, uma energia associada a essa interface. A variação de energia livre associada a essa superfície, ΔF_s , para o caso da geometria esférica, é dada por:

$$\Delta F_s = 4 \pi r^2 \sigma_{SL},$$

onde: σ_{SL} é a energia superficial sólido/líquido.

A variação total na energia livre, em razão da formação de uma partícula esférica sólida de raio r , pode ser quantificada pela soma dos dois termos, ΔF_v e ΔF_s , ou seja:

$$\Delta F = -\frac{4}{3} \pi r^3 L \frac{\Delta T}{T_f} + 4 \pi r^2 \sigma_{SL}$$

Os dois termos da equação acima, bem como a variação total da energia livre ΔF , são mostrados na Figura 2.9 em função do raio da partícula, r . Como o valor de σ_{SL} é sempre positivo e como com o crescimento do embrião a superfície cresce também, vê-se que ΔF_s cresce positivamente com r . Por outro lado, ΔF_v depende de ΔT e é negativo para valores positivos do super-resfriamento. A soma dessas duas componentes de energia conduz a uma curva resultante que passa por um valor máximo, ΔF_c , que pode ser entendido como a energia de ativação que precisa ser alcançada para formar um núcleo estável de raio crítico r_c . Esse ponto é determinado fazendo-se:

$$\frac{d(\Delta F)}{dr} = 0 \Rightarrow r_c = 2 \sigma_{SL} \frac{T_f}{L \Delta T}$$

E o valor máximo de ΔF pode ser determinado por: $\Delta F_c = \frac{16 \pi \sigma_{SL}^3 T_f^2}{3(L \Delta T)^2}$

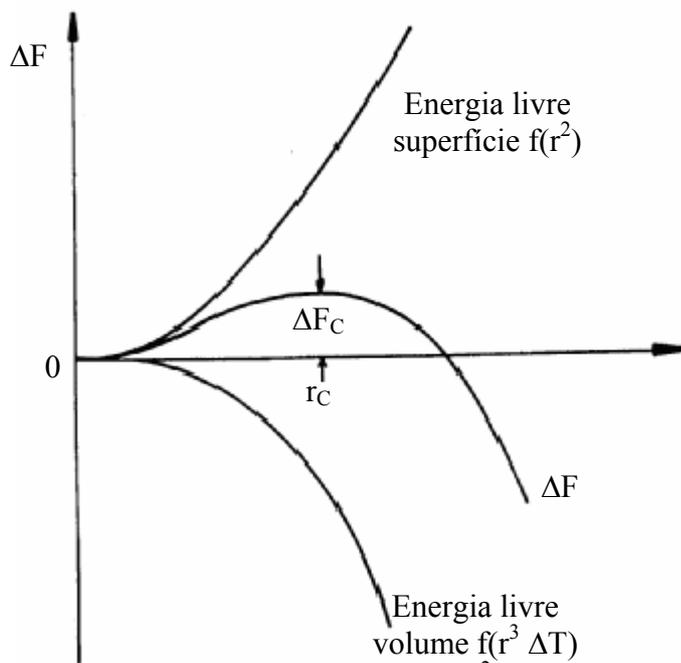


Figura 2.9. Evolução da variação total de energia livre (ΔF) com o raio do embrião ou núcleo, (PORTER, 1981).

Partículas que atinjam um raio $r > r_c$ constituem-se em núcleos estáveis que têm condições de crescer dentro da fase líquida, enquanto aquelas com $r < r_c$ são diluídas no líquido.

A figura 2.10 mostra graficamente a dependência de r_c e ΔF_c do super-resfriamento ΔT . Na vizinhança do ponto de fusão, o raio do núcleo crítico tende a infinito à medida que ΔT aproxima-se de zero, e conseqüentemente não há um decréscimo na energia livre de volume suficiente para compensar o aumento em energia livre por conta da parcela superficial. Por outro lado, à medida que aumenta o super-resfriamento, diminuindo mais a temperatura abaixo da temperatura de fusão, ocorre um maior estímulo à nucleação refletido em diminuições de r_c e ΔF_c .

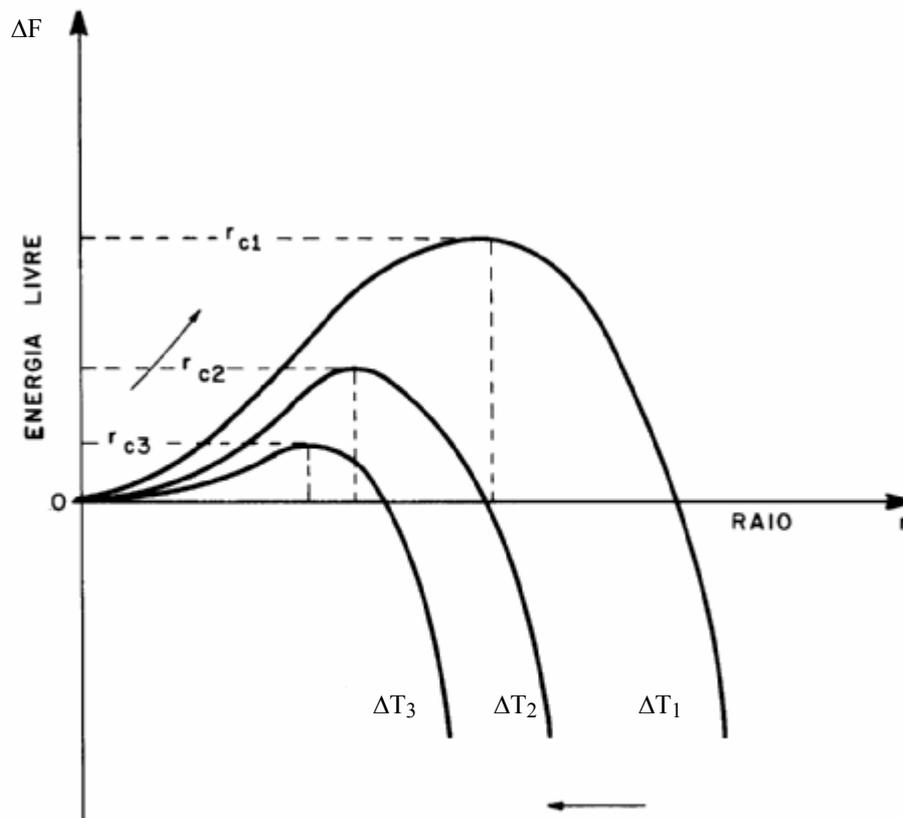


Figura 2.10. Evolução da variação da energia livre crítica e do raio crítico do núcleo com o super-resfriamento, (CAMPOS FILHO e DAVIES, 1978).

Nucleação Heterogênea

A nucleação homogênea cineticamente é difícil de ocorrer, pois é muito grande a barreira de ativação para o desenvolvimento de novos núcleos. Esta barreira só poderia ser vencida com grandes super-resfriamentos, mas na prática bastam alguns poucos graus na maioria dos fundidos. Este comportamento é explicado pela nucleação heterogênea na qual corpos estranhos, como inclusões de impurezas e filmes óxidos, agem para promover a cristalização com menores super-resfriamentos. Nestas condições a nucleação tem início exatamente nessas partículas estranhas ao sistema. Para promover a formação de cristais em um agente nucleante, a interface entre o nucleante e

o líquido (σ_{LT}) deverá ter uma energia maior do que a energia entre o nucleante e o sólido cristalino (σ_{ST}). Essa última quantidade de energia apresenta tendência de diminuição à medida que aumenta a similaridade entre os parâmetros das redes cristalinas do núcleo e do substrato nucleante e, também à medida que a afinidade química entre ambos aumenta. Além do requisito básico de compatibilidade cristalina, o líquido deverá molhar a superfície do nucleante, e para um refinamento uniforme o nucleante sólido deverá permanecer disperso em todo líquido, (KURZ e STEFANESCU, 1993).

Considerando que o núcleo surge na forma de uma calota esférica sobre um substrato plano, conforme o esquema da Figura 2.11, a estabilidade do núcleo exige o equilíbrio mecânico das tensões superficiais no ponto de junção entre as três superfícies em contato, ou seja:

$\sigma_{LT} - \sigma_{ST} = \sigma_{SL} \cos\theta$, onde σ_{LT} é a energia superficial líquido/substrato

σ_{ST} e a energia superficial sólido/substrato

σ_{SL} e a energia superficial sólido/líquido

E θ é o ângulo de molhamento que traduz a afinidade físico/química entre o embrião e o substrato.

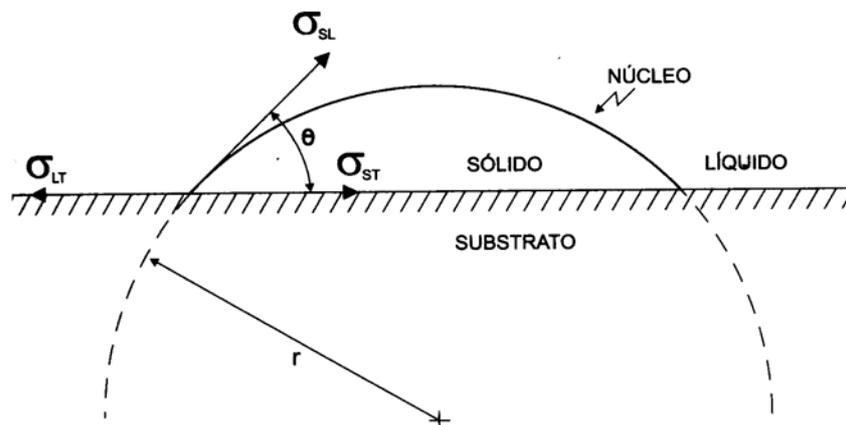


Figura 2.11. Calota esférica de sólido formada sobre um substrato plano na nucleação heterogênea, (citado por GARCIA, 2001).

Adotando-se um procedimento semelhante ao utilizado no tratamento da nucleação homogênea, pode-se determinar a variação total da energia livre ΔF através de:

$$\Delta F = S_{SL}\sigma_{SL} + S_{ST}\sigma_{ST} - S_{ST}\sigma_{LT} + V_o\Delta G_V$$

onde: $S_{SL}=2\pi r^2(1-\cos\theta)$ e

$S_{ST}=\pi r^2(1-\cos^2\theta)$, referem-se à superfície sólido/líquido e superfície sólido/substrato respectivamente.

$$V_o = \frac{1}{3}\pi r^3(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta), \text{ volume da calota esférica}$$

$$\Delta F_V = L \frac{\Delta T}{T_f}, \text{ variação da energia livre/unidade de volume}$$

Inserindo estas relações e derivando-se ΔF em relação ao raio, chega-se a uma expressão para o raio crítico do núcleo sólido idêntica à obtida para o caso de nucleação homogênea.

Então se determina a variação crítica da energia livre para a nucleação heterogênea, como:

$$\Delta F_C = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_f^2}{3(L\Delta T)^2} [1/4(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)]$$

Esta equação difere da obtida para a nucleação homogênea apenas pelo fator:

$$f(\theta) = 1/4(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \text{ conforme mostra a Figura 2.12.}$$

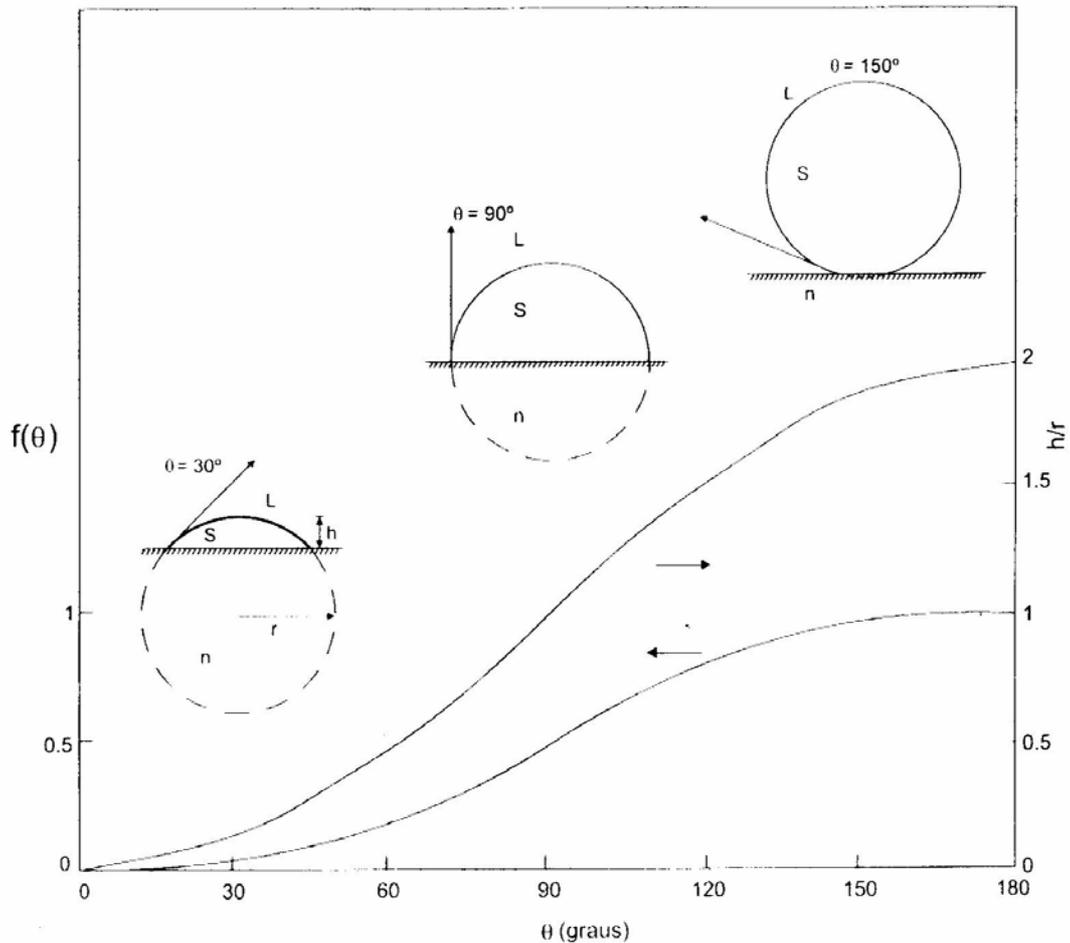


Figura 2.12. Variação do fator de forma $f(\theta)$ e do tamanho relativo da calota esférica (h/r) com o ângulo de contato (θ), (KURZ e STEFANESCU, 1993).

Para $\theta = 180^\circ$, a variação crítica de energia livre é a mesma que para a nucleação homogênea, $f(\theta) = 1$, mas a medida que a molhabilidade vai aumentando e, conseqüentemente, θ vai diminuindo, a nucleação heterogênea vai se tornando um processo energeticamente cada vez mais favorável. Ou seja, para $\theta < 180^\circ$ o fator $f(\theta)$ faz com que a expressão de ΔF_c diminua, tornando o processo energeticamente mais favorável. Para ângulos de molhamento pequenos, a barreira à nucleação também é pequena, o que explica os baixos valores de super-resfriamento observados na prática. (KURZ e STEFANESCU, 1993).

A taxa de nucleação heterogênea difere da homogênea da mesma forma que a variação crítica da energia livre, apenas pelo fator de $f(\theta)$, que atua como um redutor na energia livre em função do ângulo de contato.

A intensidade da nucleação controla a estrutura final e, conseqüentemente, as propriedades do sólido formado. Cada região de uma estrutura cristalina cresce a partir de um único núcleo, sendo, portanto o número de núcleos estáveis disponíveis no volume de líquido que irá determinar o tamanho de grão final. Em muitas aplicações práticas, particularmente quando se busca um maior nível de resistência mecânica, uma estrutura de granulação mais fina é mais indicada o que implica em disponibilizar o maior número possível de núcleos por ocasião da transformação líquido/sólido. As duas técnicas tradicionais de controle de tamanho de grão consistem no resfriamento controlado, ou seja, imposição de elevadas taxas de resfriamento para o refino de grão, e na adição de agentes nucleantes.

2.3.3 Processo de crescimento

Após a consolidação do núcleo sólido, segue-se uma fase de crescimento que depende da maior ou menor facilidade que os átomos encontrem para se ligar à interface de crescimento, ou, em outras palavras, depende da estrutura da interface sólido/líquido em nível atômico. Podem-se destacar dois tipos de estruturas de interface conforme mostra o esquema da Figura 2.13. Na Figura 2.13a, a transição líquido/sólido verifica-se ao longo de uma série de camadas atômicas à qual se dá o nome de interface rugosa ou difusa. O segundo tipo de interface mostrada na Figura 2.13b, consiste em uma interface densamente compacta e plana em nível atômico, na qual admite-se esquematicamente que a transição líquido/sólido ocorra em uma única camada atômica, embora na realidade da solidificação essa transição ocorra provavelmente em uma faixa de algumas poucas camadas atômicas. Esse tipo de interface denomina-se lisa, facetada ou atômica plana. A formação desse dois tipos de interface está ligada à variação da energia livre de superfície por ocasião da incorporação aleatória de átomos às camadas atômicas de maior ordenação. De um modo geral, pode-se afirmar que, quanto maiores as diferenças entre as estruturas e as ligações atômicas entre as fases líquida e sólida, mais estreita é a região de transição líquido/sólido. No crescimento difuso, todas as posições atômicas da interface são consideradas equivalentes, e a interface avança por

meio da adição aleatória de átomos. A interface difusa ocorre geralmente na solidificação dos metais e ligas, e para um mesmo ΔT o crescimento é contínuo e mais rápido. A interface lisa, faceta ou atômica plana, ocorre geralmente na solidificação de não-metais; o crescimento pode ser lateral, por degraus e necessita que a nucleação ocorra em duas dimensões, (citado por PORTER, 1981; GARCIA, 2001; WAINER et al, 2002).

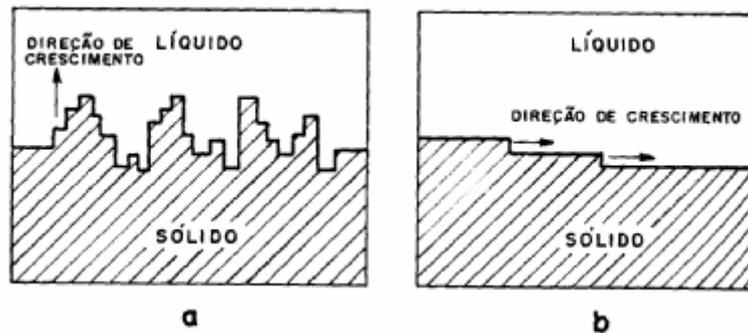


Figura 2.13. Esquema do tipo de interface a nível atômico: (a) interface atômica difusa; (b) atômica plana, (citado por WAINER et al, 2002).

No processo de crescimento da interface sólido-líquido, o acúmulo de soluto na frente da interface faz com que a temperatura do líquido nesta região seja mais baixa do que o valor do metal líquido a ser solidificado. Portanto ocorre um super-resfriamento na frente de solidificação, gerado por este acúmulo de soluto, chamado de super-resfriamento constitucional.

Super-resfriamento constitucional

Dada uma liga composta de dois elementos químicos A e B, de composição C_0 , existe uma diferença de composição química entre as partes líquida e sólida, dada por:

$k = \frac{C_S}{C_L}$, o coeficiente de distribuição no equilíbrio. A formação do sólido ocorre em

condições tais que o sólido e o líquido junto à interface podem ser considerados em equilíbrio local e têm suas composições dadas pelo diagrama de fases. Entretanto, nos casos de solidificação rápida, como a solidificação de camadas de pequena espessura

fundidas por meio de laser, ocorrem velocidades de deslocamento da interface sólido/líquido da ordem de 100mm/s ou mais, o que provoca um afastamento das condições locais de equilíbrio. Nestes casos, o valor de k se modifica com a velocidade da interface, até atingir a unidade quando ocorre solidificação sem redistribuição de soluto.

Os diagramas de fases permitem a determinação do coeficiente de distribuição no equilíbrio em função da concentração de soluto e da temperatura. Para uma situação idealizada, onde as linhas *solidus* e *liquidus* são retas, conforme mostra a Figura 2.14, o coeficiente de distribuição de soluto é constante. Embora seja uma simplificação, o fato de se considerar k constante facilita as abordagens teóricas sem afetar significativamente as conclusões. No caso em que a solubilidade do soluto no sólido for menor do que no líquido, o coeficiente de distribuição de soluto, (k), será menor do que a unidade, Figura 2.14.

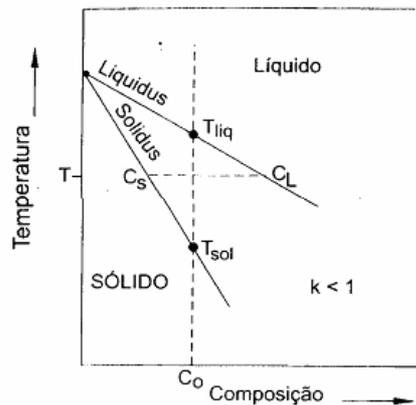


Figura 2.14. Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias, $k < 1$, citado por GARCIA (2001).

Analisando-se o resfriamento de um volume de líquido de composição nominal C_0 , verifica-se que, ao atingir-se a temperatura *liquidus*, o primeiro sólido a se formar deverá apresentar uma concentração menor em soluto do que a concentração do líquido que o origina, rejeitando conseqüentemente o soluto ($k < 1$). Estas rejeições provocam um acúmulo de soluto na interface sólido/líquido. As mobilidades destes constituintes, determinadas pela difusão no sólido e no líquido, pela convecção natural ou forçada no líquido e pela condição em que se desenvolve a solidificação (equilíbrio ou não), é que irão determinar a forma final do perfil de concentração de soluto no sólido formado.

No caso da solidificação em condições de equilíbrio, a linha *liquidus* representa a temperatura na qual o líquido começa a solidificar (T_{liq}), conforme a Figura 2.14, e o processo se completa quando a temperatura *solidus* (T_{sol}) é alcançada, ou a temperaturas abaixo da *solidus* quando se estabelecem condições fora do equilíbrio. A composição do sólido que se forma à temperatura T_{liq} difere da composição original do líquido e é dada por kC_0 . No caso de $k < 1$, essa concentração é menor que C_0 e o soluto em excesso, $C_0(1-k)$, é rejeitado na interface sólido/líquido. Não havendo tempo suficiente para que ocorra a difusão desse soluto no líquido, esse se acumulará junto a essa interface formando um perfil de soluto que tem seu ponto máximo localizado exatamente na interface e que diminui progressivamente até a concentração uniforme do líquido, conforme esquematizado na Figura 2.15a.

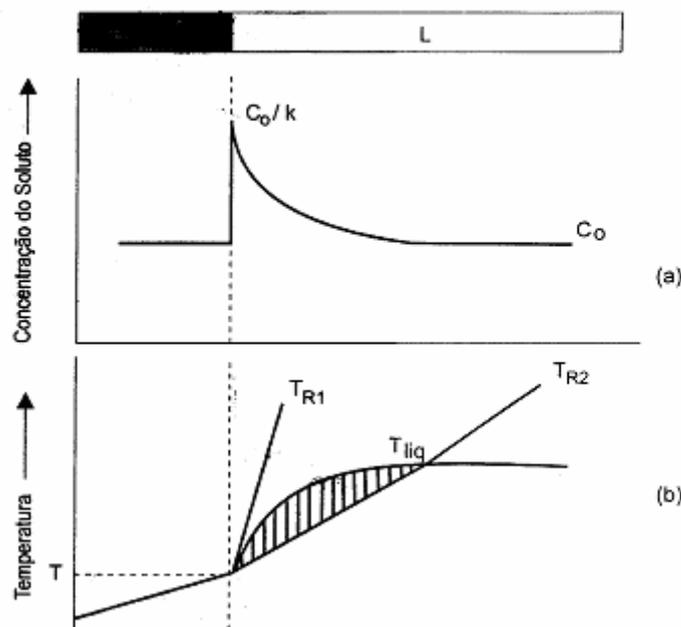


Figura 2.15. Indicação da região com super-resfriamento constitucional, (KURZ e STEFANESCU, 1993).

- a) Perfil de acumulação de soluto à frente da interface S/L;
- b) Perfil de temperatura *liquidus* correspondente e região super-resfriada constitucionalmente (área hachurada) quando o perfil real de temperatura no metal líquido for aquele indicado por T_{R2} .

Ao perfil de acumulação de soluto no líquido corresponderá um perfil inverso de temperatura *liquidus*, já que T_{liq} diminui à medida que a concentração de soluto aumenta (para $k < 1$) conforme mostrado na Figura 2.14. Esta Figura mostra dois gradientes de temperatura que poderiam existir no líquido, ambos positivos, como o que ocorre nas soldas. Quando o líquido à frente da interface encontra-se a temperaturas reais (T_{R2}) abaixo do perfil de temperaturas *liquidus*, há uma região sombreada que indica que o líquido está super-resfriado, o qual se denomina super-resfriamento constitucional.

O super-resfriamento constitucional desestabiliza a interface plana (atômicamente difusa), permitindo que cresça uma protuberância na interface sólido/líquido e, conseqüentemente a interface deixe de ser plana. Para que a interface se mantenha plana é necessário que o gradiente de temperatura no líquido seja igual ou maior que o gradiente da curva *liquidus* na interface sólido-líquido, condição T_{R1} na Figura 2.15. Esta condição de estabilidade planar, conhecida como critério do super-resfriamento constitucional (citado por KURZ e STEFANESCU, 1993), pode ser traduzida na expressão:

$$\frac{G}{R} \geq \frac{\Delta T_s}{D_L}, \text{ onde:}$$

G , gradiente térmico na interface

R , a velocidade de solidificação

ΔT_s , intervalo de solidificação da liga (diferença entre temperatura *liquidus* e *solidus*)

D_L , coeficiente de difusão do soluto no líquido.

A razão G/R , conhecida como parâmetro de solidificação, determina o modo de solidificação (planar ou não planar). Se ela for maior ou igual a razão entre intervalo de solidificação da liga e seu coeficiente de difusão do soluto no líquido (propriedades da liga), a interface planar é estável. A Figura 2.16, baseada em observações experimentais, relaciona G , R e a composição da liga com as estruturas desenvolvidas. A liga que possui maior quantidade de soluto, para mesma razão G/R , possui maior tendência do material ao crescimento celular e dendrítico. O mesmo comportamento ocorre quando se diminui a razão G/R para mesma composição da liga. A Figura 2.16

traduz o fato de que, experimentalmente, a correlação com G/\sqrt{R} é melhor que G/R . Com o aumento do super-resfriamento constitucional, maior a diferença da temperatura *liquidus* e temperatura do líquido na interface, há um aumento da velocidade de solidificação. Já o produto GR , determina a escala da estrutura de solidificação. E quanto maior o produto GR , mais fina será a estrutura de solidificação, celular ou dendrítica (KOU, 2002).

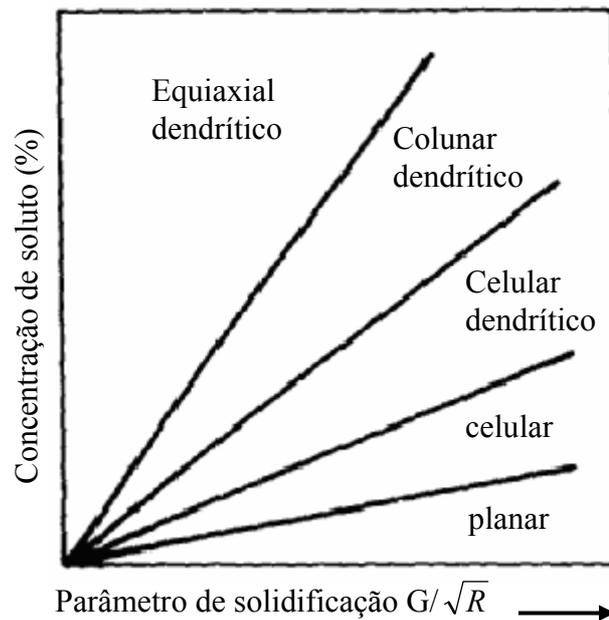


Figura 2.16. Correlação esquemática entre quantidade de soluto e parâmetro de solidificação para mostrar a tipo de solidificação, (KURZ e STEFANESCU, 1993).

2.4 SOLIDIFICAÇÃO DE REVESTIMENTOS SOLDADOS

2.4.1 Comparação entre a solidificação do fundido e da solda

Embora as soldas possam ser consideradas mini-fundidos, sendo aplicados os mesmos fundamentos da solidificação, há algumas diferenças básicas entre os dois processos. As diferenças resultam em modificações na estrutura de solidificação e conseqüentemente nas propriedades. Estas particularidades serão discutidas a seguir (PORTER, 1981, KOU, 2002, SOLOMON, 1993):

a) O metal de solda deve ter boa molhabilidade no material de base, ao contrário dos fundidos os quais são preparados para impedir esta molhabilidade. Isto permite que a solda, de materiais similares, tenha excelente transferência de calor, fazendo com que o metal de base seja aquecido a temperaturas próximas de seu ponto de fusão, evitando a região de grãos equiaxiais no início da solidificação.

b) Diferente dos fundidos, a fonte de calor é dinâmica e permanente, ou seja o calor é continuamente fornecido à poça de fusão resultando em grandes gradientes de temperatura dentro desta. Nos fundidos o início da solidificação ocorrerá pela nucleação heterogênea nas paredes do molde. O calor latente liberado juntamente com a baixa transmissão de calor através do molde (pela falta de molhabilidade) aumentará a temperatura das paredes do molde, acarretando num pequeno gradiente térmico negativo a partir das paredes do molde, favorecendo a frente de solidificação não planar. Já para as soldas o gradiente de temperatura é positivo, isto é, a temperatura aumenta na direção ao centro da poça de fusão.

c) A solidificação nos fundidos ocorre pela nucleação heterogênea nas paredes do molde; já na soldagem de materiais similares ocorre através do crescimento epitaxial, a partir dos grãos do material de base na linha de fusão da solda, sendo portanto, necessários menores super-resfriamentos para a solidificação. Este tipo crescimento nem sempre ocorre. Nelson et al. (1999) propuseram a ocorrência de nucleação heterogênea na zona parcialmente fundida, quando o material de base e a zona fundida

têm duas estruturas cristalinas diferentes na temperatura de solidificação, como no caso da soldagem entre materiais dissimilares (revestimentos).

d) Tendo as soldas um volume fundido menor e maior taxa de transferência de calor, faz com estas possuam maiores taxas de resfriamento e de solidificação.

e) A agitação da poça de fusão, mecanismo de convecção, promove uma mistura do metal líquido, resultando numa maior homogeneidade da solda em relação aos fundidos. As forças responsáveis pelo efeito convectivo na poça de fusão, citados por Barra, (2003) são: a força devido à tensão superficial (gradiente de tensão na superfície da poça), a força eletromagnética, a força de flutuação (ou força devido à convecção com fluxo líquido – *buoyancy force*), a força devido à pressão do arco sobre a poça e a força devido ao impacto das gotas metálicas (SAVAGE et al, 1979; KOU, 2002; GRONG, 1994; WAHAB et al, 1998; KIM et al, 1998; SUNDARESAN et al, 1999; WANG et al, 2001).

2.4.2 Solidificação da poça de fusão

Cahn, (1996), cita que o estudo da solidificação das solda teve início com Savage, et al, (1965). Posteriormente foram desenvolvidos trabalhos correlacionando parâmetros de solidificação e microestruturas da solda por Davies e Garland, (1975), Easterling (1984), e David e Vitek (1989).

Nas soldas por fusão podem ser identificadas as seguintes regiões: zona fundida misturada (ZF) e zona fundida não misturada (ZFNM), zona parcialmente fundida (ZPF), zona termicamente afetada (ZTA) e material de base (MB), Figura 2.17. Wainer et al, (1992), cita que a solidificação inicia na zona parcialmente fundida de acordo com o modelo sugerido por Savage et al, (1976). Segundo o modelo, nesta região, existem locais onde o ponto de fusão é maior que o ponto de fusão da liga da zona fundida, o que é devido à concentração diferenciada do soluto. Nestes pontos inicia-se a solidificação e seu crescimento é epitaxial.

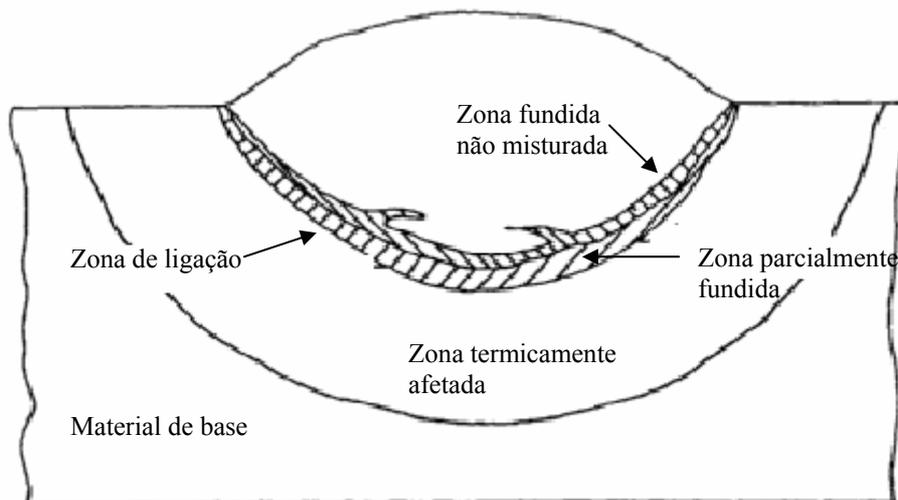


Figura 2.17. Representação esquemática das diferentes zonas da solda. (SAVAGE E SZEKERES, 1967).

O crescimento epitaxial refere-se ao crescimento dos grãos com a mesma orientação cristalina dos grãos da ZPF, Figura 2.18. O fato da poça de fusão ter grandes gradientes térmicos e contato direto entre o líquido e o sólido de composições químicas e estruturas semelhantes, quando da soldagem de união, facilita o crescimento direto do sólido sem a nucleação de novos grãos e com super-resfriamento térmico mínimo. Isto significa que um aumento do tamanho de grão da ZTA, provocará uma ZF também com grande tamanho de grão (ZF com grãos grosseiros). Vale aqui ressaltar que a nucleação heterogênea seguirá os mesmos fundamentos de solidificação discutidos anteriormente. Além disso, há outro mecanismo que atua no crescimento dos grãos da ZF, denominado crescimento competitivo. Os grãos que apresentam suas direções coincidentes com a direção de extração de calor, e direções preferenciais de crescimento (direção $\langle 100 \rangle$ para materiais cúbico de face centrada e cúbico de corpo centrado e $\langle 1010 \rangle$ para hexagonal compacta), têm velocidade de crescimento maior que os outros grãos, Figura 2.18, (PORTER, 1981).

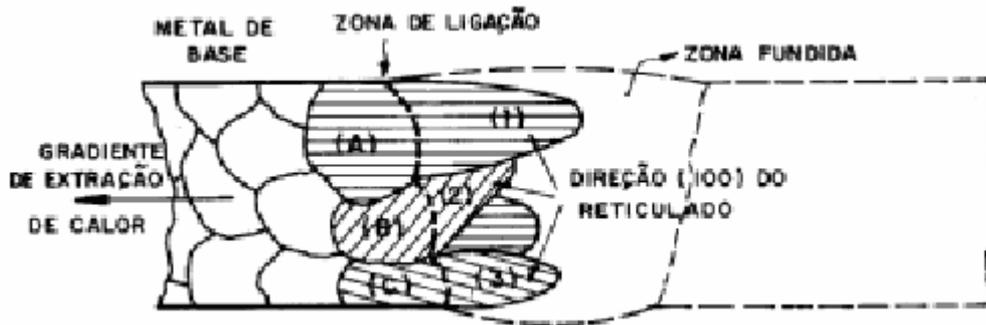


Figura 2.18. Esquema ilustrativo do crescimento epitaxial e competitivo na zona fundida, (WAINER et al, 2002).

2.4.3 Estruturas da solidificação em revestimentos soldados

As condições de solidificação (gradientes térmicos, velocidade de solidificação e concentração de soluto) irão influenciar o tipo de interface sólido-líquido, e conseqüentemente a estrutura a ser formada. O modo de solidificação pode variar desde o crescimento planar, celular, celular dendrítico até o crescimento equiaxial dendrítico dependendo do gradiente térmico no líquido junto a interface sólido/líquido e da concentração de soluto nesta região. A Figura 2.19 mostra a correlação entre o gradiente térmico na interface sólido-líquido com o tipo de estrutura formada.

A interface sólido/líquido planar, necessita de grandes gradientes térmicos para ser formada. Já a formação de crescimento não planar é favorecida por pequenos gradientes térmicos e pelo enriquecimento de soluto do líquido adjacente à interface sólido-líquido. Como nas soldas o gradiente térmico é positivo (a temperatura cresce em direção ao centro da poça fundida), é necessário que haja um super-resfriamento constitucional, o qual permite o crescimento não planar mesmo com o gradiente térmico positivo na poça de fusão.

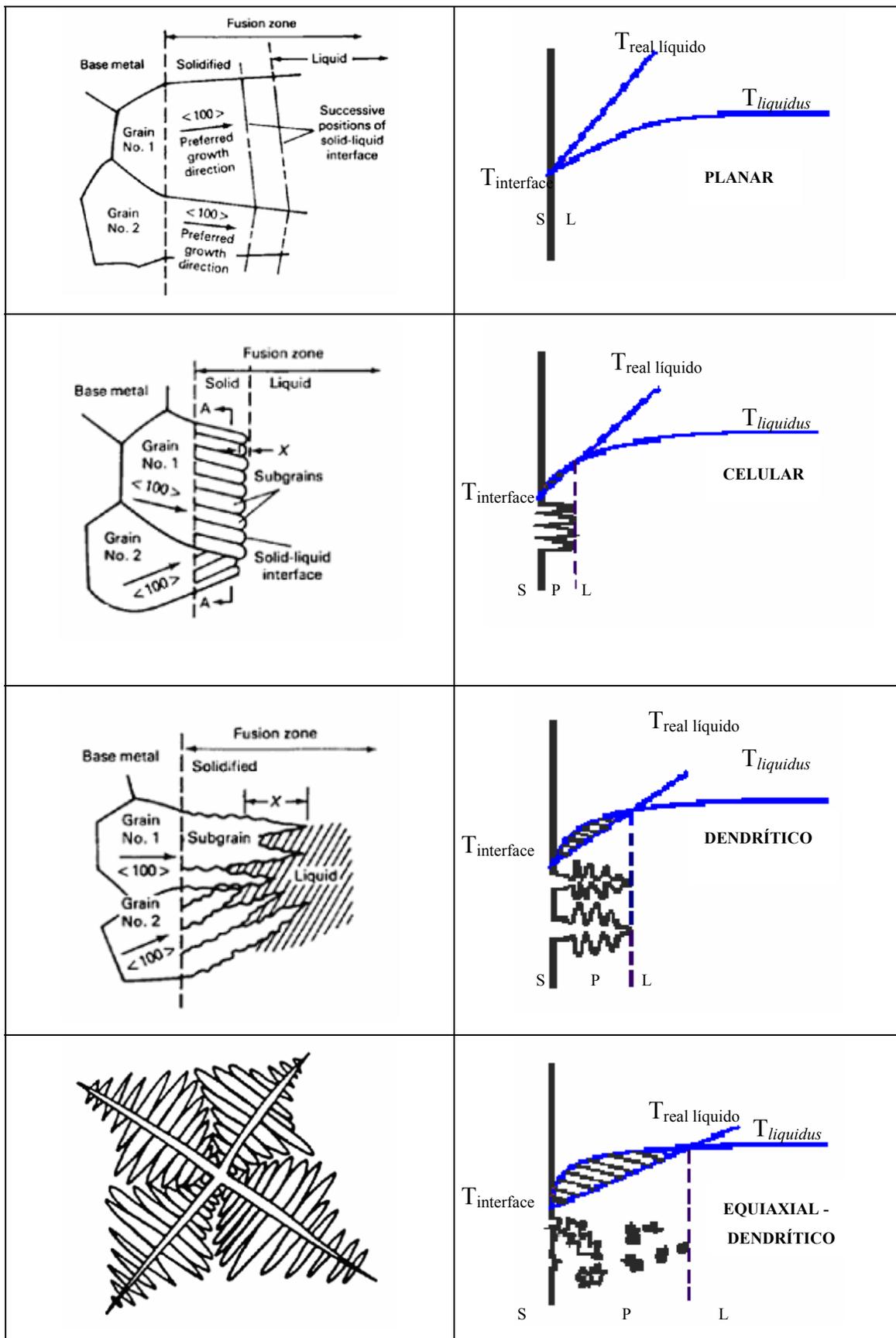


Figura 2.19. Gradiente térmico na interface sólido-líquido e estruturas formadas. Adaptado de (SOLOMON, 1993; KOU, 2002).

Em revestimentos soldados geralmente tem-se uma pequena região de crescimento planar, seguida do crescimento celular podendo chegar num crescimento dendrítico. As técnicas que envolvem maior densidade de energia, isto é, concentração de energia em uma área menor, provocam um aumento no gradiente de temperatura na interface sólido-líquido da linha de fusão, favorecendo o início da solidificação planar nesta região. Com a diminuição deste gradiente térmico, em direção ao centro da poça de fusão a estrutura tende ao crescimento não planar (celular e dendrítico).

Os parâmetros de soldagem podem interferir no tipo de crescimento da interface, através da variação do aporte de calor. A diminuição do aporte de calor (diminuição da tensão e /ou corrente de soldagem, ou aumento da velocidade de soldagem), faz com que o gradiente térmico na interface sólido-líquido seja maior, favorecendo a segregação de soluto e conseqüentemente o super-resfriamento constitucional. Estas condições favorecem o crescimento dendrítico e com maior velocidade de solidificação, uma vez que a diferença entre a temperatura *liquidus* e a temperatura real do líquido, é maior. Portanto com a diminuição do aporte de calor há um refinamento da estrutura uma vez que o produto GR é maior.

Variações na geometria da poça de fusão

A velocidade de soldagem, v , não afeta somente a velocidade de solidificação (R), mas também o formato da poça de fusão, que por sua vez influencia diretamente a estrutura de solidificação. Este comportamento pode ser traduzido por: $R = v \cos\theta_c$, onde θ_c é o ângulo que faz a direção do crescimento dos cristais (perpendicular às isothermas) com a direção de soldagem, Figura 2.20.

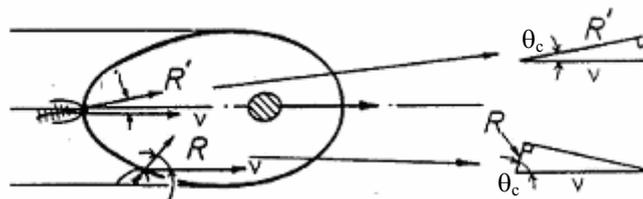


Figura 2.20. Relação entre a velocidade de crescimento do cristal e a velocidade de soldagem (PORTER, 1981).

Observa-se que a velocidade de solidificação é maior na linha central da solda, θ_c é zero, e menor nas extremidades da poça de fusão, θ_c é máximo. Se a velocidade de solidificação for maior ou igual à velocidade de soldagem (solidificação rápida), os grãos desenvolvem-se encurvando até ao centro e a poça de fusão terá o formato em elipse Figura 2.21b,d; se a velocidade de solidificação máxima for inferior à de soldagem (solidificação lenta), os grãos desenvolvem-se quase perpendicularmente à zona de ligação e a poça de fusão terá o formato em gota, Figura 2.21a,c. Portanto para a soldagem, com elevadas velocidades, é esperado o crescimento de grãos colunares que irão crescer aproximadamente retos até o centro da poça de fusão; e para baixas velocidades estes crescem curvos na direção de máximo gradiente de temperatura. Estas condições se aplicam para metais puros com baixa quantidade de soluto. Caso contrário, em metais ligados, a velocidade de solidificação R é aumentada devido ao aumento do super-resfriamento constitucional, e não apenas a forma da poça de fusão é modificada, mas também a morfologia dos grãos muda. Não haverá apenas grãos colunares, como também irá formar, a partir da nucleação heterogênea, grãos equiaxiais no centro da poça fundida, Figura 2.21c,d, os quais irão interromper o crescimento colunar dos grãos.

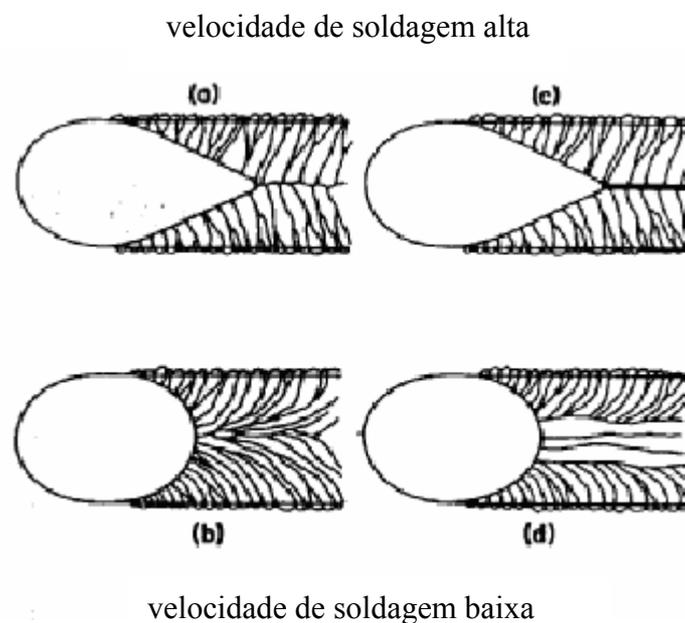


Figura 2.21. Efeito do aumento da velocidade de soldagem na forma da poça de fusão e no crescimento dos cristais no metal de solda, (KOU, 2002).

Refino da estrutura dos revestimentos soldados

A formação de novos grãos na poça de fusão, além do crescimento epitaxial, resulta em estruturas mais refinadas, o que promove um aumento da resistência mecânica no metal de solda, ao mesmo tempo em que diminui a suscetibilidade da solda ao aparecimento de trincas a quente. Os novos grãos podem ter origem a partir de 4 mecanismos, descritos abaixo, Figura 2.22, e obtidos através das respectivas técnicas de soldagem (KOU, 2002):

- Fragmentação de dendritas: ocorre devido ao movimento de convecção a que o metal de solda é submetido durante a soldagem. Estes fragmentos servirão como multiplicadores da estrutura cristalina. Este é o mecanismo mais aceito para o refino de grão na poça de fusão. O mecanismo de destacamento de grãos, também é gerado pelo movimento de convecção e poderá destacar alguns grãos da zona parcialmente fundida, os quais também atuarão como multiplicadores da estrutura cristalina.

Técnica de soldagem: Agitação da poça de fusão, oscilação de arco e pulsação de arco.

- Nucleação heterogênea: a utilização de partículas estranhas, inoculantes, age para promover a cristalização com menores super-resfriamentos. Isto quer dizer que, o número de embriões que estabilizam e se tornam núcleos aumenta e conseqüentemente refina a estrutura.

Técnica de soldagem: inoculação do metal de solda e/ou agitação da poça de fusão, pois a agitação promove uma diminuição da temperatura da poça de fusão e aumento do seu super-resfriamento térmico. Kou, (2002) cita que Pearce e Kerr (1981) acham que o mecanismo preponderante de refino de grão, obtido em ligas de alumínio com quantidades pequenas de titânio, é a nucleação heterogênea em relação à fragmentação de dendritas. Porque na soldagem TIG, diferente da fundição, a poça líquida e a zona de dendritas com líquido (*mushy zone*) são bem menores, e portanto dificulta o metal líquido da poça de fusão penetrar e quebrar as dendritas, as quais são curtas e muito densas. Além disso, a agitação da poça de fusão faz com que a temperatura da poça de fusão diminua, favorecendo a sobrevivência de núcleos heterogêneos.

- Nucleação em superfície resfriada: A superfície da poça de fusão pode ser termicamente super-resfriada para induzir a nucleação pelo jato de um gás, pela redução instantânea ou remoção da energia de soldagem. Quando isto ocorre, haverá a nucleação da fase sólida na superfície da poça de fusão como mostra a Figura 2.22b. Estes núcleos irão para dentro da poça de fusão, na direção da interface com o substrato, pois sua densidade será maior do que o metal líquido ao seu redor.

Técnica de soldagem: Jato de gás argônio direcionado na superfície da poça de fusão.

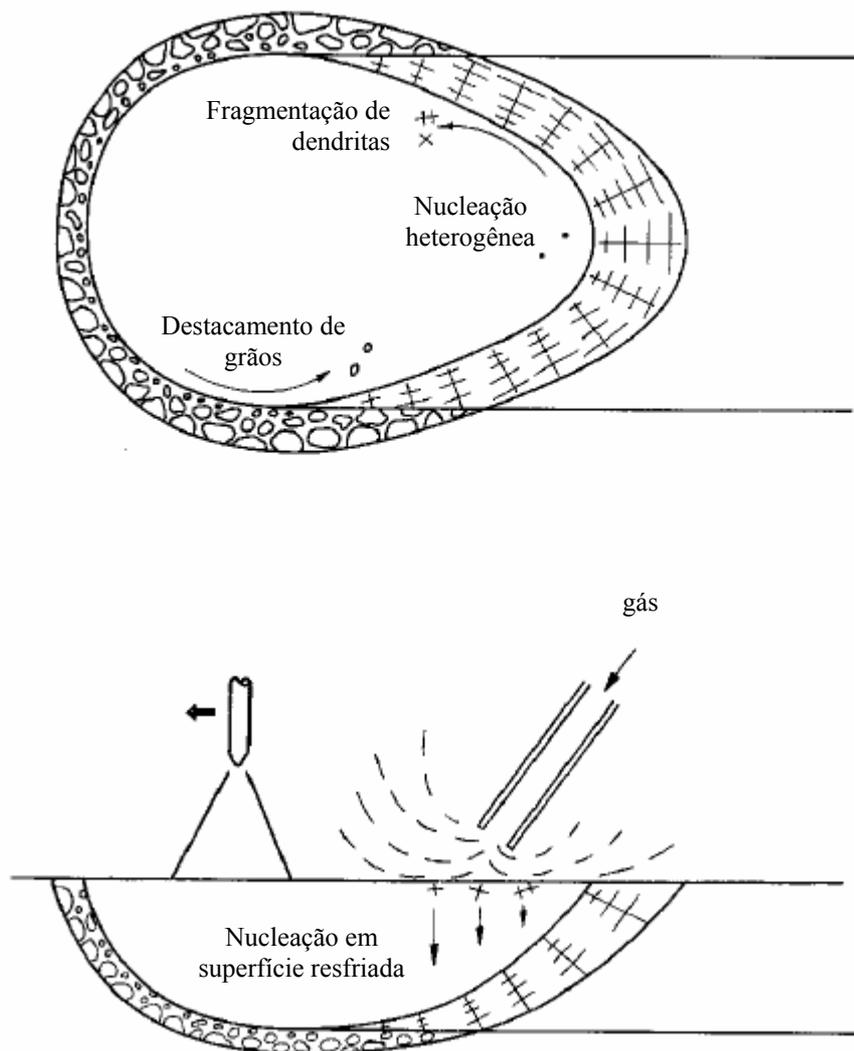


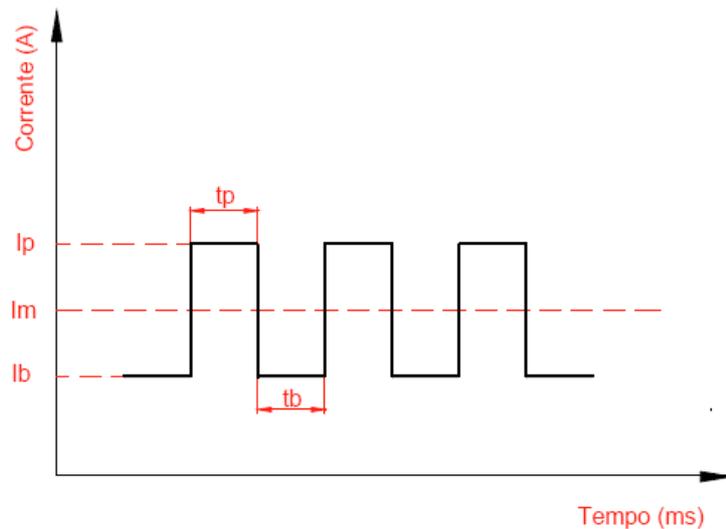
Figura 2.22. Formação de novos grãos na poça de fusão, (Kou, 2002).

2.4.4. Técnica de soldagem - pulsação de arco

A técnica de soldagem, pulsação de arco, é realizada com a utilização de corrente pulsada em substituição a corrente constante. Esta técnica promove um refinamento da microestrutura sem aumentar a taxa de resfriamento e não permite que o crescimento colunar-dendrítico ocorra até o centro da solda, restringindo as trincas de solidificação. Sundaresan (1999) cita que significantes refinamentos da microestrutura e mudança do crescimento colunar para equiaxial foi observado: em ligas de alumínio por: Madhusudhan et al (1998), Garland (1974), Yamamoto et al (1993); em aços inoxidáveis por: Gokhale et al (1983), Vishnu (1995), Shinoda et al (1990) e em tântalo por Grill, (1981). Podemos destacar ainda os trabalhos com resultados semelhantes em: ligas de titânio, Sundaresan et al (1999), principalmente quando utilizada corrente alternada pulsada; em aços de alta resistência (UHSS), equivalentes aos AISI 4340, Mohandas e Reddy (1997); em ligas de Al-Cu, Koteswara Rao et al (2005), destacam a importância da frequência de pulso; em ligas de Al-Li, Reddy et al (2000); em ligas de Al-Li-Cu e Al-Zn-Mg, JANAKI RAM et al, (2000). Becker e Adams (1979) apresentaram resultados em titânio, onde não ocorreu variação significativa do tamanho de grão, porém ocorreu em aços baixo carbono. O refinamento neste caso foi atribuído aos múltiplos ciclos térmicos dentro da região austenítica a que a zona fundida foi submetida após sua solidificação.

A utilização de corrente pulsada é caracterizada pela variação da amplitude de corrente entre os valores de corrente de base (I_b) e pico (I_p), nos respectivos tempos de base (t_b) e pico (t_p), Figura 2.23, resultando na corrente média calculada segundo a equação $I_m = \frac{I_b.t_b + I_p.t_p}{(t_b + t_p)}$ (citado por Wainer, 2002). A intensidade da corrente de base

(I_b) é muito baixa para causar fusão do metal de base, serve apenas para manter o arco voltaico, (PALANI e MURUGAN, 2006).



I_p =corrente de pico, I_b =corrente de base, t_p =tempo de pico, t_b =tempo de base,
 I_m =corrente média.

Figura 2.23. Variáveis da corrente contínua pulsada.

Esta forma de corrente causa uma variação periódica do aporte de calor na poça de fusão causando flutuações térmicas, as quais dependem das condições de pulsação. Sendo assim a utilização de corrente pulsada na soldagem interfere diretamente no modo de solidificação da zona fundida. Uma das conseqüências das flutuações térmicas é a interrupção periódica do processo de solidificação. Como a corrente de pulso diminui, a interface sólido-líquido avança na direção do arco; quando esta aumenta a solidificação é interrompida e pode ocorrer uma refusão das dendritas solidificadas. A corrente pulsada também promove um aumento das forças convectivas existentes na poça de fusão. Estas forças promovem vibrações, as quais dependem da frequência de pulso utilizada ($F = \frac{1}{(t_p + t_b)}$). Sundaresan (1999) comenta que o refino da poça de

fusão tem sido atribuído ao mecanismo de fragmentação de dendritas. A variação de temperaturas que ocorre na frente de solidificação devido ao efeito da corrente pulsada pode refundir e quebrar os braços dendríticos. Além disso, a ação mecânica da turbulência da poça de fusão trás para a frente de solidificação, fragmentos das dendritas. Estes fragmentos podem crescer e interromper o crescimento colunar. Koteswara Rao et al (2005) relatam que a corrente pulsada utilizada junto com outra técnica de soldagem (oscilação de arco), em ligas de Al-Cu, promovem a quebra das dendritas como resultado da agitação da poça de fusão e são fortemente dependentes das

amplitude de oscilação e frequência de pulso. Yamamoto et al (1993), Madhusudhan et al (1998) assim como Suresh et al, (2004), mostram que há uma faixa de frequência de pulso, onde o refinamento da microestrutura é máximo.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Introdução

Para a realização dos experimentos neste trabalho utilizou-se o equipamento de PTA STARWELD 300-Deloro Stellite, Figura 3.1, com gás argônio e parâmetros de processamento segundo a Tabela 3.1. Como material de adição foi depositado, em chapas 100x100x12,7mm no aço SAE1020, liga atomizada com granulometria na faixa de 45 μ a 180 μ , comercialmente conhecida por Stellite 6 (a base de cobalto), conforme composição química da Tabela 3.2.



Figura 3.1. Equipamento PTA com alimentação de pó STARWELD 300-Deloro Stellite, instalado no laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR.

Tabela 3.1. Parâmetros de processamento utilizados no processamento PTA.

Distância tocha à peça	Vazão gás plasma	Vazão gás proteção	Vazão gás arraste	Velocidade de avanço	Taxa de alimentação
10mm	2 l/min	15 l/min	2l/min	10 cm/min	Constante

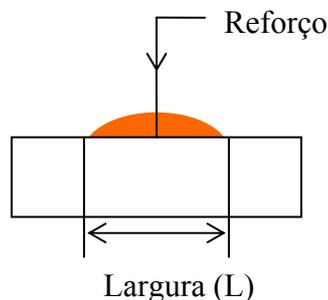
Tabela 3.2. Composição química da liga atomizada, Stellite 6.

Co	Cr	W	C	Si	Mn	Ni	Fe
Bal.	28%	4.5%	1.2%	1.1%	1%	máx 3%	máx 3%

3.2 Caracterização dos revestimentos

Os revestimentos foram caracterizados segundo as etapas abaixo:

- Com o auxílio de uma lupa para avaliação do acabamento superficial, descontinuidades, bem como da presença de partículas fundidas e aderidas ao redor dos cordões;
- Medição do reforço (R_e) e largura (L) da seção transversal do revestimento, através do software Image ProPlus, em microscópio ótico marca Olympus, modelo BX51, conforme figura 3.2.

**Figura 3.2.** Representação das medidas de reforço (R_e) e largura (L).

- c) Medição dos ângulos de molhamento (θ), esquerdo e direito, Figura 3.3, através do software Image ProPlus. Para correlacionar com a molhabilidade entre o depósito e substrato, sendo $\theta < 90^\circ$ há molhabilidade e $\theta > 90^\circ$ não há, (KURZ e STEFANESCU, 1993).

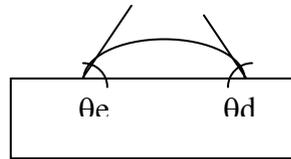


Figura 3.3. Medidas dos ângulos de contato entre depósito e substrato.

- d) Realização da média de 3 medidas de dureza HRC, em durômetro marca Wolpert Testor modelo HT1a, realizadas ao longo das faces dos depósitos, Figura 3. As propriedades mecânicas dos revestimentos podem ser avaliadas através do ensaio de dureza, medida da resistência do material à deformação plástica localizada, (COTRELL, 1975).

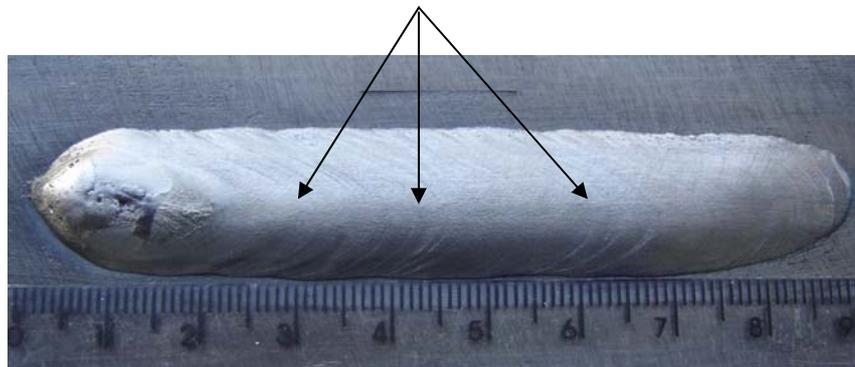


Figura 3.4. Regiões das medidas de dureza HRC ao longo do depósito.

- e) Diluição

A quantidade de material base que se mistura com o material de adição é chamada de diluição. O objetivo nos processos de deposição é produzir a mínima diluição possível, suficiente apenas para garantir uma perfeita ligação metalúrgica, para que o revestimento permaneça com as propriedades da liga a ser depositada. A alta concentração de energia por unidade de área entregue ao substrato pelo processo PTA possibilita a obtenção de revestimentos com baixa distorção e diluição da ordem de 5 a 20% (DAVIS, 1993), tradicionalmente medida pela relação de áreas. A diluição pode ser também avaliada pelo teor de Fe, procedimento pertinente

principalmente quando se esperam baixos níveis de diluição (YAEDU, 2005). Vale aqui ressaltar que os valores da literatura são referência pelo método das áreas, porém, segundo Yaedu (2005), os valores obtidos pela relação dos teores de Fe, apesar de serem sempre superiores, apresentam as mesmas tendências.

A determinação do valor de diluição, nos depósitos com regiões com falta de fusão, foi realizada pela variação da composição química, especificamente através da medição da relação dos teores de Fe no depósito e no substrato (YAEDU, 2005), medidos em 1mm^2 em cada região, pela análise em microscópio eletrônico de varredura, com microsonda acoplada para análise de energia dispersiva de raio-X (EDAX), Figura 3.5a. Como o fabricante da liga indica um máximo teor de Fe de 3% no material de adição, este valor foi subtraído do teor medido no revestimento após a deposição.

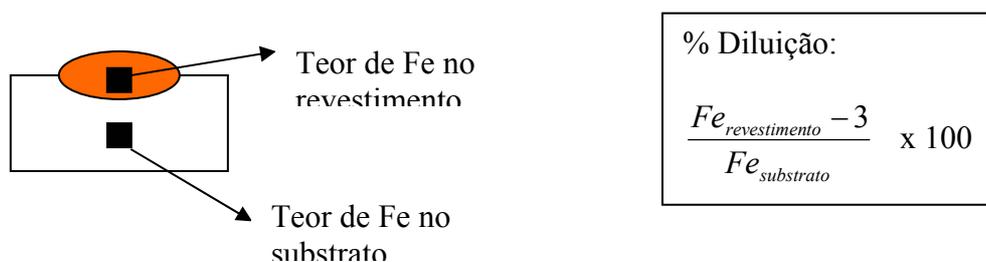


Figura 3.5a. Medida de diluição pela relação dos teores de Fe.

Nos depósitos íntegros, a diluição foi calculada pelo método das áreas, segundo a Figura 3.5b. Para a medição das áreas foi utilizado o software Image ProPlus.

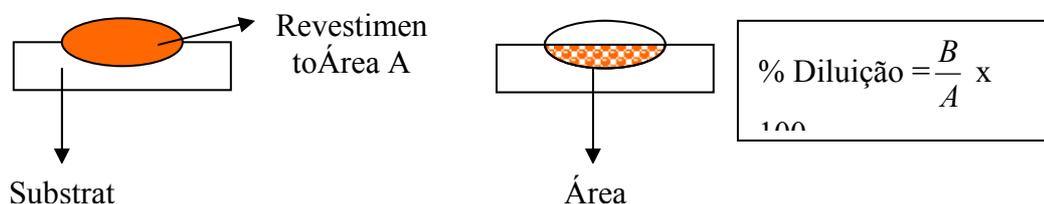
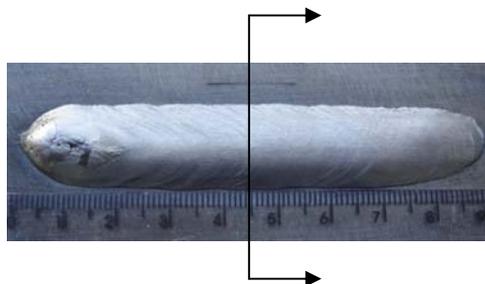


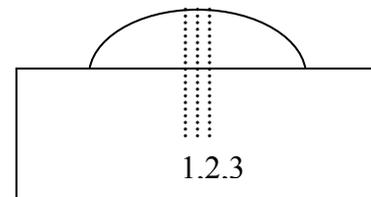
Figura 3.5b. Medida de diluição pelo método das áreas.

- f) As variações microestruturais ocorridas durante a solidificação da zona fundida, tais como variação do espaçamento dendrítico, quantidade da região eutética interdendrítica e dureza da fase rica em cobalto, são refletidas em variações nos níveis de microdureza dos revestimentos. Evitando a medição de variações pontuais, selecionou-se carga de 0,5kgf para realização do ensaio de microdureza. Estes valores têm suas limitações quando extrapolados aos valores por exemplo de resistência ao desgaste, porém este método tem sido amplamente utilizado na avaliação de revestimentos processados por PTA, conforme afirma Gatto et al (2004), e cita os trabalhos desenvolvidos por AOH et al (2001), KIM et al, 2001, D'OLIVEIRA et al (2002), BOURITHIS et al (2002). Outros trabalhos também utilizam microdureza como Branagan et al (2006), que além da microdureza também avaliam os revestimentos através de macrodureza em escala Rockwell (HRC).

Foram realizados perfis de microdureza Vickers (HV0,5), em durômetro marca Leitz Wetzlar Germany modelo 6833, na seção transversal de cada zona fundida, calculado através da média de 3 perfis, Figura 3.6, coletados a partir de 0,125mm da extremidade do cordão com intervalo de 0,20mm, conforme norma ABNT NBR 6672/81.



3.6a. Revestimento depositado



3.6b. Seção transversal do revestimento

Figura 3.6. Perfis de microdureza (1,2,3) na seção transversal dos depósitos.

- g) A microestrutura da zona fundida, na seção transversal de cada depósito foi analisada por microscopia ótica e eletrônica de varredura sendo que a quantidade das fases presente foi medida através de software analisador de imagem (Image ProPlus). O espaço dendrítico foi medido, nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando o método das interseções (razão entre o comprimento das retas e do número de interseções com as dendritas). Para isto as amostras foram lixadas, polidas e a microestrutura revelada com uma solução

de ácido oxálico. As fases presentes na zona fundida foram analisadas através de difração de raios-X na superfície externa dos cordões.

3.3 Processamento de revestimentos com PTA

Para a realização de um mapeamento das condições de processamento no processo PTA, foram realizados revestimentos conforme parâmetros da Tabela 3.1 e 3.2 e taxa de alimentação 26g/min. Inicialmente foram utilizadas as intensidades de corrente 70A, 130A 250A. Posteriormente para confirmar e ampliar os resultados, utilizou-se também 50A e 190A, sendo estes processamentos realizados após uma limpeza no equipamento e afiação de eletrodo não consumível de tungstênio com 2% óxido de tório (EWTh-2). O ângulo do eletrodo foi mantido constante a 30°.

Após preparação e análise metalográfica dos depósitos processados com 130A, as amostras foram tratadas termicamente objetivando a verificação de alterações microestruturais. Estas foram aquecidas à temperatura de 1000°C por 4h em forno sem atmosfera controlada e resfriadas ao ar.

3.4 Comparativo entre os revestimentos obtidos com material de adição atomizado (PTA) e na forma de arame (TIG)

Com o objetivo de verificar o comportamento do processamento de materiais atomizados em relação aos processados com arames realizou-se um comparativo entre os processos PTA e TIG.

Foram selecionados os depósitos processados pelo processo PTA, segundo o procedimento descrito na etapa anterior item 3.3, os quais utilizaram os níveis de corrente: 130A, 190A e 250A bem como os parâmetros de processamento da Tabela 3.1 e 3.2. Para o processamento com TIG, utilizou-se uma fonte de soldagem TIG, com eletrodo não consumível de tungstênio com 2% óxido de tório (EWTh-2) e diâmetro 3,2mm, gás de proteção argônio e bocal nº06. O material depositado, no aço SAE 1020, foi novamente a liga comercial Stellite6, a base de cobalto, na forma de varetas de 3,2mm de diâmetro. Utilizaram-se os mesmos níveis de corrente das amostras obtidas com o PTA, conforme mostra a Tabela 3.3. Vale aqui ressaltar que a taxa de deposição

neste processo é função da corrente de soldagem, diferente do processo PTA no qual pode ser controlada separadamente.

Tabela 3.3. Parâmetros utilizados no processamento TIG.

CORRENTE	TENSÃO	VELOCIDADE DE SOLDAGEM*
T 130A	12,5V	10,8cm/min
T 190A	13,5V	14,4cm/min
T 250A	17V	17,4cm/min

*As velocidades foram variáveis por ser este um processo manual.

Para comparação entre o aporte térmico de ambos os processos, utilizou-se a equação 1 (SMARTT, 1993):

Equação 1: $Ht = \eta \frac{VI}{v} \times 60$, onde:

V = tensão de soldagem (V); I = corrente de soldagem (A); v = velocidade de soldagem (cm/min); η = rendimento térmico.

O rendimento térmico depende do processo de soldagem utilizado. Os processos que utilizam eletrodo consumível como no caso dos processos MIG/MAG (metal inert gas/metal active gas) e AS (Arco Submerso) apresentam maiores rendimentos térmicos do que os processos que utilizam eletrodo permanente, Figura 3.7. Oliveira (2001) cita que a explicação sugerida por DuPont et al (1995) pelo menor rendimento apresentado pelo plasma em relação a TIG, se deve ao calor retirado do arco através dos bocal constritor e sistema de refrigeração sempre presentes no processo plasma.

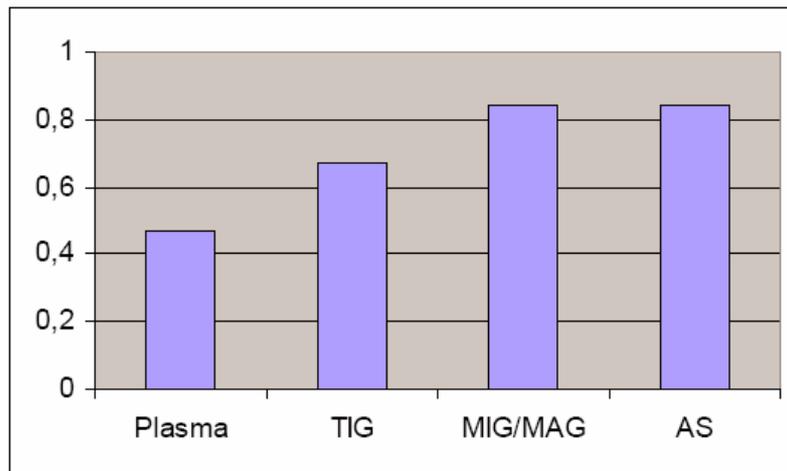


Figura 3.7. Rendimento térmico do arco para os processos de soldagem (DuPont et al, 1995).

Adotando portanto um rendimento térmico para o processo TIG de 0,67 e para o processo PTA de 0,47, calcula-se o aporte térmico segundo a equação 1, assumindo os valores das Tabela 3.3 (TIG) e 3.1 (PTA). A Tabela 3.4 mostra um resumo dos valores utilizados para o cálculo do aporte térmico.

Tabela 3.4. Cálculo do aporte térmico para os processos TIG e PTA.

Parâmetros de soldagem	TIG		PTA	
	130A	250A	130A	250A
η	0,67	0,67	0,47	0,47
V (V)	12,5	17	24	30,3
v (cm/min)	10,8	17,4	10	10
Ht (J/cm)	6.000	10.000	9.000	21.000

3.5 Comparativo entre os revestimentos obtidos com corrente contínua constante e pulsada

Nesta etapa foram processados revestimentos, conforme parâmetros da Tabela 3.1 e 3.2 e taxa de alimentação 17g/min. Foram realizados depósitos com corrente contínua constante e corrente contínua pulsada, utilizando a mesma corrente média para a comparação, Tabela 3.5; e para avaliação da influencia dos parâmetros de pulso.

Os parâmetros de processamento utilizados com corrente contínua pulsada, foram ajustados objetivando a utilização de níveis de corrente média iguais aos de corrente contínua constante, para que o aporte térmico mantenha-se constante, calculados segundo a equação 3 e 4 e frequência de pulsação equação 5 (citado por WAINER, 2002):

$$\text{Equação 3: } I_m = \frac{I_b.tb + I_p.tp}{(tb + tp)}$$

$$\text{Equação 4: } Ht = \eta \frac{V I_m}{v} \times 60,$$

$$\text{Equação 5: } f = \frac{1}{(tp + tb)}$$

Tabela 3.5. Comparação entre corrente contínua constante e contínua pulsada.

Lote	Corrente Média	Tipo de Corrente Contínua	Características Pulsada:
Corrente contínua constante & pulsada	100A	Constante	f=77hz tp/tb=0,6
		Pulsada tp=5ms, tb=8ms, Ib=75A, Ip=140A	
	140A	Constante	
		Pulsada tp=5ms, tb=8ms, Ib=75A, Ip=244A	
Efeito dos parâmetros de pulso	130A	Constante P3 tp=5ms, tb=8ms, Ib=75A, Ip=218A	
		Pulsada P2 tp=5ms, tb=8ms, Ib=95A, Ip=186A	
		Pulsada P1 tp=50ms, tb=80ms , Ib=75A, Ip=218A	f=8hz tp/tb=0,6

Análise de variância

Para verificar o efeito da variação dos parâmetros de pulso, através da comparação das médias dos perfis de dureza na seção transversal dos depósitos foi utilizada a análise de variância (ANOVA), através do software Minitab. Estabeleceu-se a hipótese nula como sendo: $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3$, as médias dos perfis de dureza das condições P1, P2 e P3 e nível de significância (α) 0,05.

A hipótese nula é rejeitada quando $p > \alpha$, onde: o valor de p representa a probabilidade de fazer um Erro Tipo I, erro que está rejeitando a hipótese nula quando esta é verdadeira. Quanto menor o valor de p, menor é a probabilidade de estar cometendo um erro, rejeitando a hipótese nula. Quando a hipótese nula é rejeitada após a análise de variância, então se sabe que pelo menos um dos tratamentos é diferente dos demais. Especificamente no presente estudo, os tratamentos P1 (variação dos **tempos** de base e pico), P2 (variação das **corrente** de base e pico) e P3 (corrente contínua **constante**) respectivamente. Para determinar se esta diferença é significativa pode ser

aplicado o método de Fisher de mínima diferença significativa (MDS), que compara todos os pares possíveis entre si (FONSECA, 1996).

3.6 Influência dos parâmetros de deposição no comportamento térmico das partículas

Para avaliação dos parâmetros de deposição foram processados revestimentos, conforme parâmetros da Tabela 3.1 e 3.2 e taxa de alimentação 17g/min.

Foi desenvolvido um planejamento fatorial 2^k , dois níveis e k fatores, com o objetivo de verificar a influência de cada fator no comportamento do processamento com PTA. Os fatores, e seus níveis, escolhidos foram:

- distância tocha-peça: 10mm e 20mm
- granulometria do material de adição: comercial (45 a 180 μ) e comercial com adição de 35wt% finos (45 μ) de mesma composição química da liga atomizada
- intensidade de corrente: 100A e 130A
- tipo de corrente: contínua constante e pulsada

Na medida que cresce o número de fatores em um experimento fatorial, cresce também o número de efeitos que podem ser estimados. Quando o número de fatores é grande, como neste caso 4, uma prática comum é rodar apenas uma replicação de planejamento 2^k e então combinar as interações de ordem maior como uma estimativa do erro, (MONTGOMERY, 2004). Como resposta ao experimento utilizou-se a média de 11 valores de microdureza de cada perfil de dureza, conforme Figura 3.8.

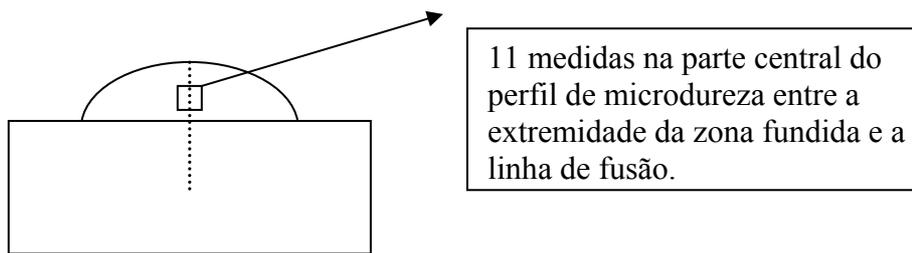


Figura 3.8. Localização dos valores de microdureza utilizados como resposta ao planejamento experimental.

3.6.1 Granulometria do material de adição

Com o objetivo de ampliar o estudo do efeito da granulometria do material atomizado no comportamento térmico das partículas, foram processados revestimentos com material atomizado com granulometria de $75\mu\text{m}$ e $125\mu\text{m}$. Realizou-se um peneiramento no material atomizado comercial, Stellite 6, e adotou-se como revestimento $75\mu\text{m}$, para o material atomizado que se encontra na faixa entre 65 e $75\mu\text{m}$; e revestimento $125\mu\text{m}$, na faixa entre 125 e $150\mu\text{m}$.

3.6.2 Posicionamento da alimentação do material de adição

A avaliação da influência do posicionamento da alimentação do material de adição neste trabalho, foi realizada através de experimentos com dois tipos de bocal, Figura 2.3, com ângulos de alimentação diferenciados fazendo 30° e 60° com o bocal. Com 60° a alimentação do material de adição é feita diretamente na poça de fusão, enquanto a 30° é introduzido no plasma, estando assim sujeito a temperaturas diferentes.

Estes processamentos foram realizados no equipamento de PTA desenvolvido pelo LABSOLDA/UFSC, conforme parâmetros da Tabela 3.6. Por possuir, este equipamento de PTA, características de processamento diferentes do equipamento utilizado no Laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR, o qual utiliza alimentação a 45° com o bocal. Este fator não foi selecionado no planejamento

experimental apresentado anteriormente, pois os resultados só podem ser confrontados entre si.

Tabela 3.6. Tipo e intensidade de corrente testadas para os diferentes ângulos de alimentação.

Ângulo de alimentação	Corrente Média	Tipo de Corrente Contínua
30°	100A	Constante
	160A	
	220A	
60°	100A	Constante
	160A	
	220A	
30°	160A	Pulsada
60°		

CAPÍTULO 4

Resultados e discussões

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Introdução

Este capítulo avalia os resultados experimentais obtidos através da deposição da liga atomizada a base de cobalto (Stellite 6) em aço baixo carbono, pelo processo plasma com arco transferido (PTA); bem como apresenta a contribuição principal deste trabalho: análise do modo de solidificação dos revestimentos processados com material atomizado.

Com o objetivo de realizar uma varredura e conhecimento do processo, o trabalho inicia com um mapeamento das condições de deposição, verificando a influência da variação do parâmetro de deposição intensidade de corrente; faz um comparativo com outro processo de deposição, que segue o mesmo princípio, a soldagem TIG (*tungsten inert gas*) porém utiliza material de adição na forma de arame e compara os revestimentos processados com corrente contínua constante e pulsada, outra possibilidade do processo PTA. Num segundo momento o trabalho faz uma análise dos revestimentos através da correlação com a teoria de solidificação e propõe quais são os fatores relevantes na solidificação com material atomizado. Finalmente, a partir destas premissas realiza-se uma correlação com o processamentos dos revestimentos, através da análise do comportamento térmico das partículas em função da variação dos parâmetros de deposição.

MAPEAMENTO DAS CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO

4.2 Processamento de revestimentos com PTA

Para a análise do desempenho dos revestimentos no processo PTA, em relação ao aparecimento de descontinuidades e propriedades mecânicas, foram processados

revestimentos com diferentes aportes de calor, obtidos com a variação da intensidade de corrente. Os níveis de corrente utilizados foram: 70A, 130A e 250A.

4.2.1 Características gerais dos depósitos

O aspecto geral dos depósitos varia em função dos parâmetros de processamento. A variação da intensidade de corrente (aporte de calor) provoca o aparecimento de depósitos com descontinuidades. Os depósitos obtidos com intensidades de corrente menores (70A) apresentaram mordeduras e reforço excessivo, irregulares ao longo de sua largura e com partículas do material atomizado ao redor do cordão, parte destas fundidas e aderidas ao substrato. A presença de partículas fundidas em torno do cordão pode ser verificada, em análise transversal do depósito, conforme Figura 4.1. Observou-se que os cordões com menor intensidade de corrente possuem grande quantidade destas partículas nas suas laterais. Observa-se no detalhe a estrutura fundida das partículas atomizadas. Os demais cordões (130A e 250A) apresentaram-se íntegros, sem descontinuidades e com total união metalúrgica com o substrato. Porém a qualidade do acabamento dos cordões processados com correntes de 250A ficou comprometida. Observou-se uma grande região de oxidação ao redor do cordão como também um aumento acentuado da penetração do depósito, indicando excesso de energia, atribuído a uma redução na taxa de alimentação em função da presença de umidade no sistema de alimentação.

O comparativo dos perfis dos cordões processados com as três correntes avaliadas, 70A, 130A e 250A, Figura 4.2, mostra seu efeito sobre a molhabilidade dos cordões. Com o aumento da intensidade de corrente é esperado que haja uma elevação da temperatura da poça de fusão, diminuindo a tensão superficial o que favorece o aumento da molhabilidade do cordão no substrato. Esta molhabilidade pode ser correlacionada com a variação do ângulo de molhamento θ , sendo que, quanto mais este ângulo se aproxima de zero maior é a molhabilidade do depósito (KURZ e STEFANESCU, 1993). Este comportamento se confirma para correntes de 130 e 250A.

Com o objetivo de confirmar, e ampliando a faixa de avaliação do comportamento dos depósitos anteriores, foi realizada a deposição de um segundo lote, utilizando as mesmas intensidades de corrente incluindo: nível inferior (50A) e

intermediário (190A). O processamento dos cordões com correntes de 50, 70, 130, 190 e 250A confirma as observações iniciais.

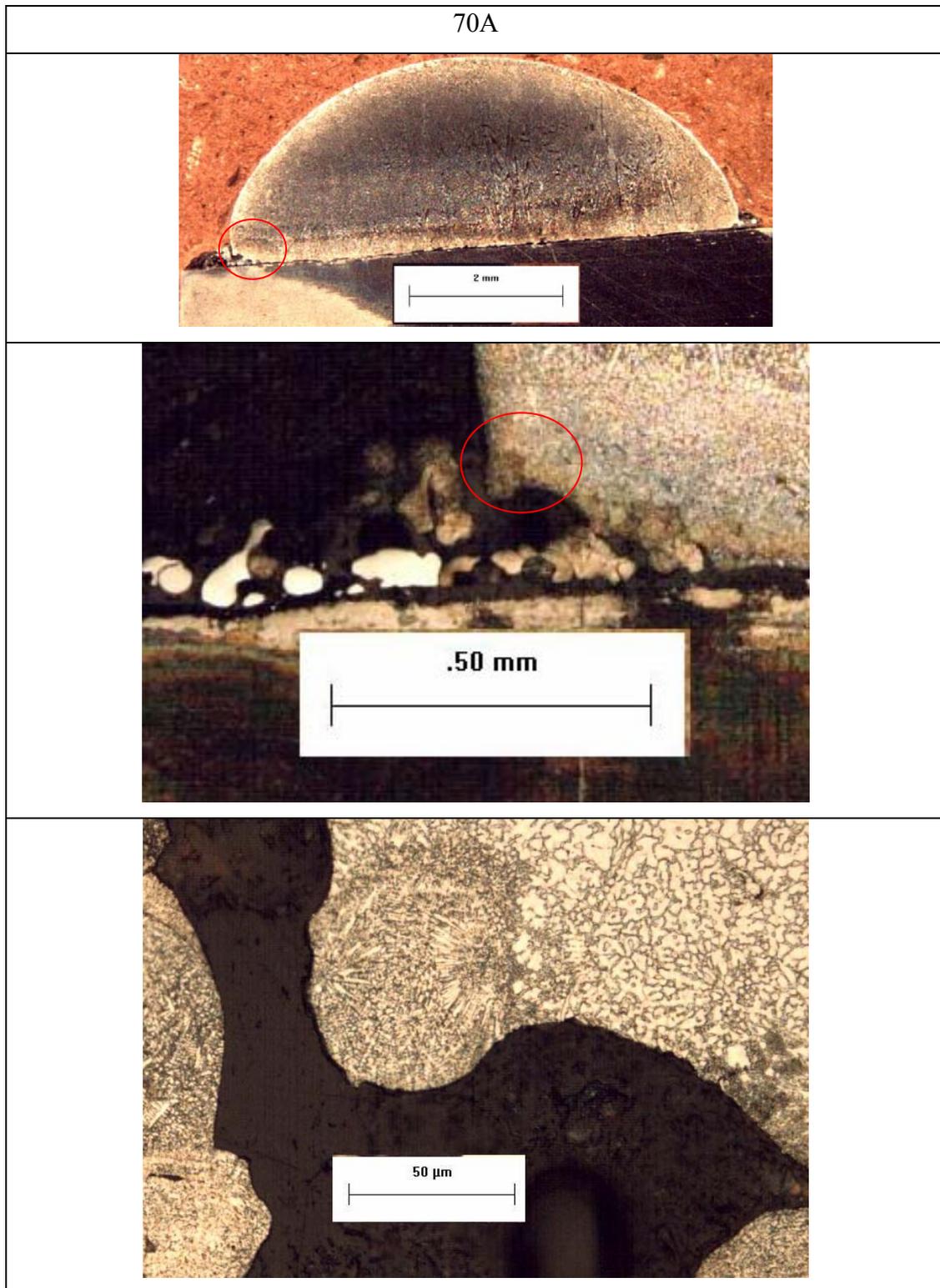


Figura 4.1. Partículas nas laterais do cordão (70A).

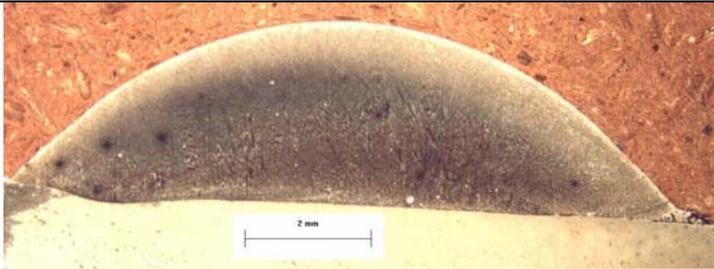
	<p>70A</p> <p>Reforço: 2,5mm</p> <p>Largura: 6,7mm</p> <p>Molhabilidade</p> <p>$\theta_e = 93^\circ$</p> <p>$\theta_d = 76^\circ$</p>
	<p>130A</p> <p>Reforço: 2,9mm</p> <p>Largura: 11mm</p> <p>Molhabilidade</p> <p>$\theta_e = 48^\circ$</p> <p>$\theta_d = 50^\circ$</p>
	<p>250A</p> <p>Reforço: 2,1mm</p> <p>Largura: 12,5 mm</p> <p>Molhabilidade</p> <p>$\theta_e = 33^\circ$</p> <p>$\theta_d = 69^\circ$</p>

Figura 4.2 Perfil dos cordões obtidos com variação de corrente, entre 70 e 250A.

Observou-se, Figura 4.3, que após a soldagem, estes revestimentos resultaram num acabamento superficial superior, tornando os cuidados com a limpeza do equipamento e afiação do eletrodo de tungstênio, realizados para este lote, essenciais para os processamentos posteriores. Por isso a caracterização dos revestimentos, descrita posteriormente, foi realizada a partir de lotes processados com estes cuidados. Neste caso a soldagem com 50A resultou em um cordão sem continuidade o qual apresentou total falta de fusão com o substrato tendo se destacado durante o corte transversal; já com 250A apresentou menor penetração quando comparado ao primeiro lote. As dimensões dos perfis podem ser comparadas na Tabela 4.1. A tendência de

aumento da largura, e molhabilidade, dos cordões com o aumento da intensidade de corrente é confirmado.

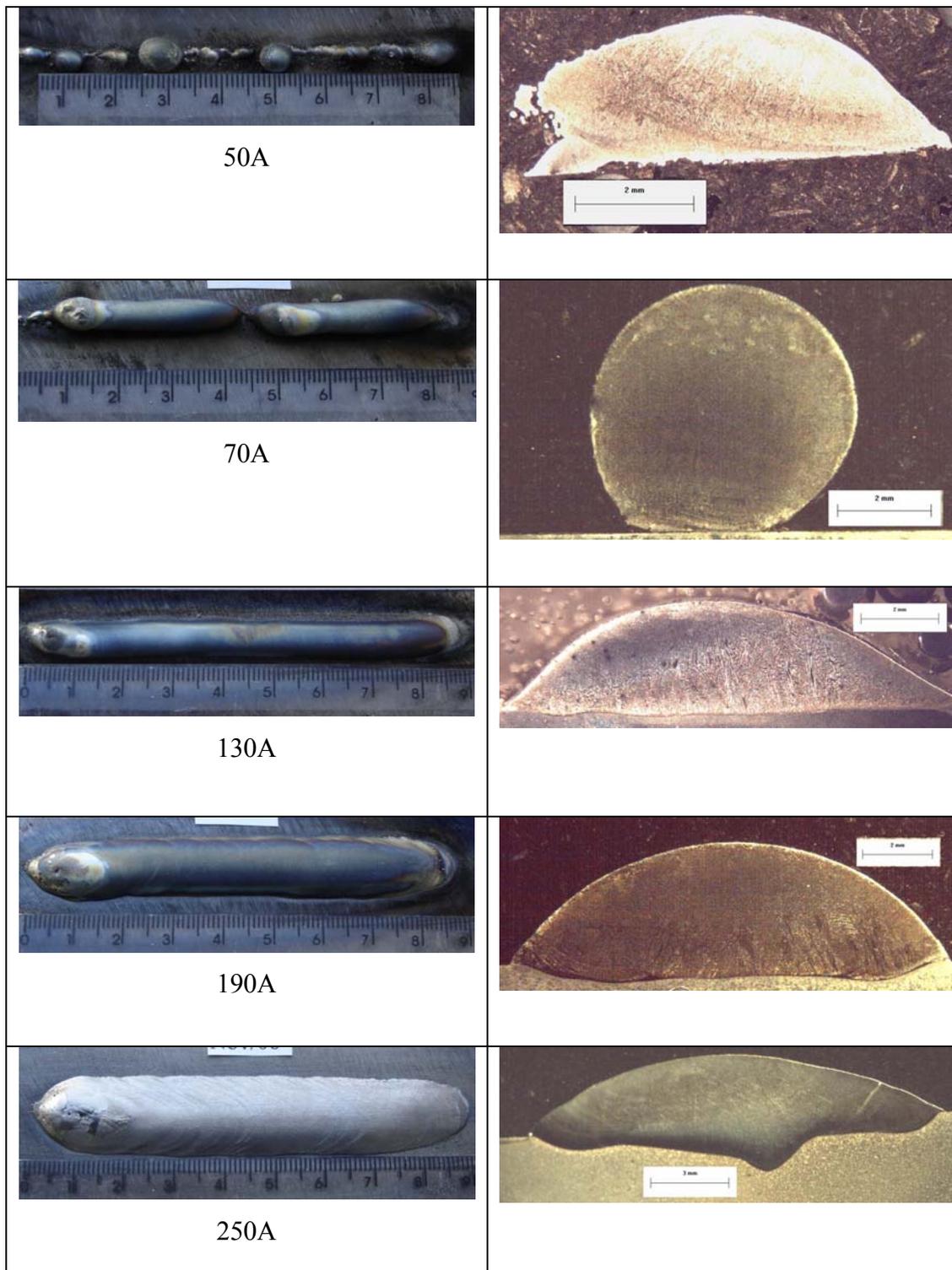


Figura 4.3 Aspecto geral e perfil dos cordões obtidos com variação de corrente, segundo lote, entre 50 e 250A.

Tabela 4.1. Dimensões dos perfis dos revestimentos.

Intensidade de corrente (A)	Reforço (mm)		Largura (mm)		Molhabilidade	
	Lote 1	Lote 2	Lote 1	Lote 2	Lote 1	Lote 2
50	X	*	X	*	X	*
70	2,5	5,3	6,7	2,3	93° 76°	137° 149°
130	2,9	2,9	11	12	48° 50°	42° 33°
190	X	3,5	X	12,6	X	52° 56°
250	2,1	2,7	12,5	16,0	33° 69°	60° 30°

* :O depósito com 50A não foi medido, pois este foi destacado durante o corte.

X :Não realizado.

As medidas de dureza nas faces dos depósitos mostram-se constantes ao longo de cada cordão, para cada uma das correntes avaliadas, indicando que estes são homogêneos ao longo do seu comprimento. Na Figura 4.4 observa-se que os níveis de dureza das amostras produzidas com 50, 70 e 130 estão de acordo com os níveis citados pelo fabricante da liga atomizada depositada (40-46HRC), (DELOORO STELLITE, 2007). Estes valores diminuem progressivamente com o aumento da corrente até alcançar uma perda de aproximadamente 30% nos cordões processados com 250A. Isto indica que para níveis inferiores de corrente utilizados neste trabalho, a dureza da liga de Co não é afetada durante a deposição. Sendo esta a condição mais favorável para deposição desde que se garanta a integridade do revestimento pela ligação metalúrgica entre revestimento e substrato bem como o perfil adequado do cordão. Esta condição foi obtida para o processamento com intensidade de corrente de 130A.

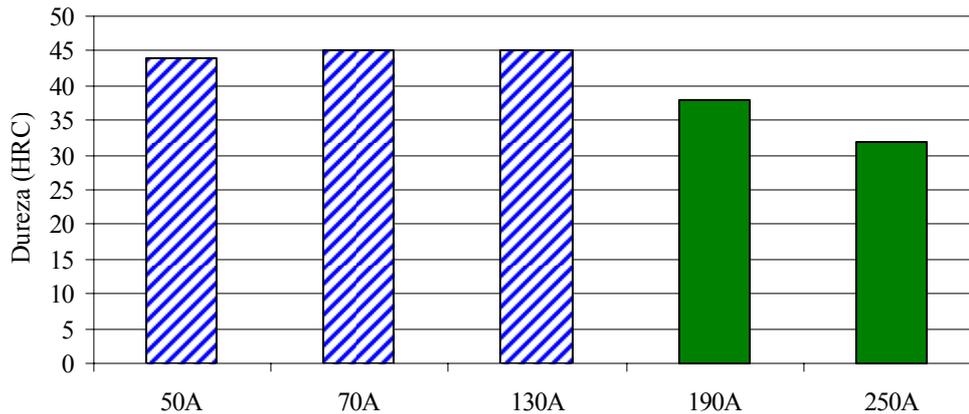


Figura 4.4. Níveis de dureza nas faces dos revestimentos.

4.2.2 Análise da zona fundida

Diluição

Nos depósitos com baixas intensidades de corrente (50A) não houve fusão entre o material de base e o cordão, Figura 4.3, e este se destacou do substrato quando submetido ao corte; com (70A) o cordão manteve-se unido ao substrato aparentemente, mas em análise metalográfica observou-se falta de fusão, Figura 4.5. Neste caso, como a união entre revestimento e substrato ocorreu em poucos pontos ao longo da seção transversal, resultando numa diluição nula, mediu-se o teor de Fe. Como o esperado o valor do teor de Fe no revestimento foi baixo (3%), indicando que não houve acréscimo de Fe através da mistura com o material de base. E no outro extremo, para alta intensidade de corrente (250A) a diluição (30%), medida pelo método das áreas, foi bem maior do que o valor referenciado para o processo PTA de 5 a 20%. Estes elevados valores de diluição resultam num comprometimento das propriedades do revestimento (DAVIS, 1993), nas superligas de cobalto onde se espera uma queda da resistência ao desgaste com o aumento da quantidade de Fe.

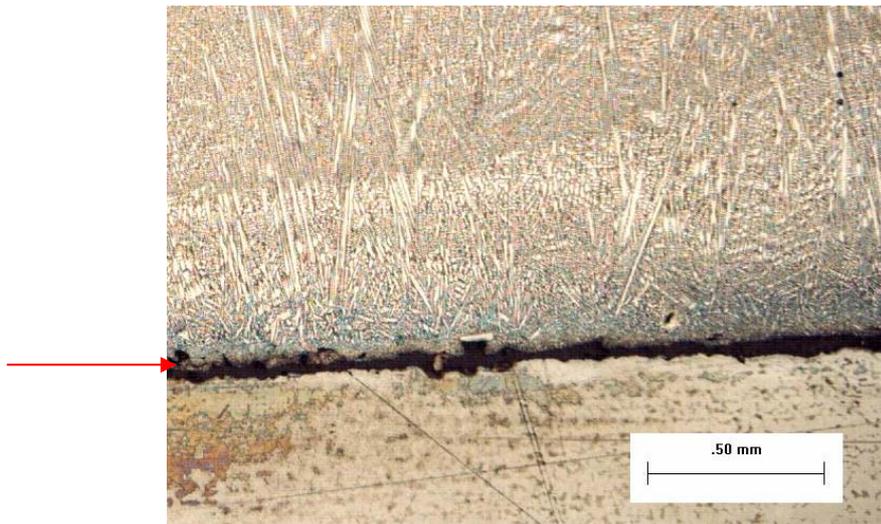
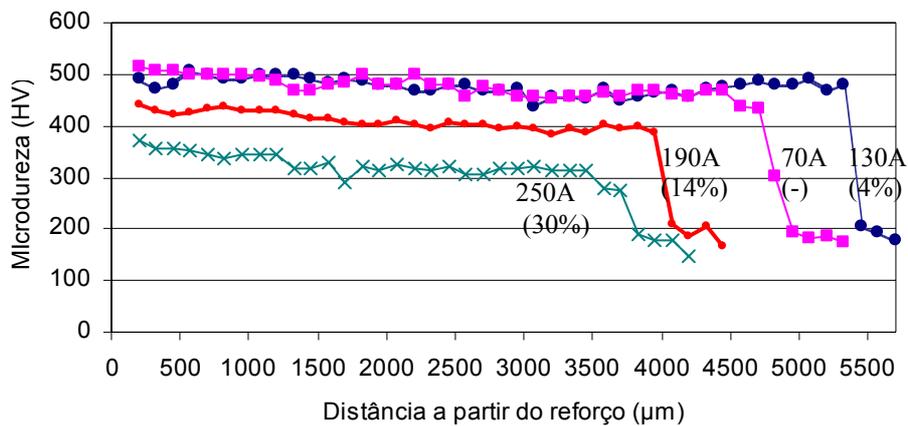


Figura 4.5. Falta de fusão de revestimento processado com baixas correntes (70A).

Microdureza

A dureza, escala Rockwell (HRC), apresentada anteriormente nas faces dos revestimentos, permitiu observar a homogeneidade dos mesmos. Na Figura 4.6 é apresentado o perfil de microdureza (HV 0,5) na seção transversal da zona fundida.



*(%) Diluição medida pelo método das áreas.

Figura 4.6. Perfil de microdureza na ZF a partir da extremidade do cordão.

É esperado que o aumento da intensidade de corrente (aumento da energia de soldagem), diminua o gradiente térmico entre a poça de fusão e o material de base. Assim sendo menor será o produto GR (gradiente térmico e velocidade de solidificação), o qual determina a escala da estrutura de solidificação, tornando a microestrutura menos refinada, diminuindo a dureza do material (KOU, 2002; SOLOMON, 1993). Além deste fator, o aumento da intensidade de corrente provocará um aumento da diluição, e conseqüentemente diminuirá a dureza do revestimento, pois aumentará a quantidade de substrato (menos resistente) incorporada à poça de fusão. Neste caso o que compromete o revestimento é a quantidade de Fe, proveniente do substrato de aço C, misturada ao depósito a base de cobalto. Este comportamento ocorre no processamento com diferentes intensidades de corrente conforme Figura 4.6. Observa-se que para níveis inferiores de intensidade de corrente (70 e 130A) e diluição (zero e 4%), os perfis de microdureza encontram-se numa mesma faixa de valores (477 e 471HV) respectivamente. Com o aumento da intensidade de corrente para 190A aumenta a diluição 14% e a faixa de microdureza diminui em 13% (411HV). E seguindo a mesma tendência, o aumento da intensidade de corrente para 250A, com conseqüente aumento para 30% de diluição, resultou numa diminuição de 31% (325HV). Portanto o aumento na intensidade de corrente resultou em aumento da diluição e em queda de microdureza na mesma proporção.

Microestrutura

Um melhor entendimento do comportamento apresentado para as diferentes condições de processamento, pode ser obtido pela análise da microestrutura dos depósitos. Em uma primeira avaliação realizaram-se análises de difração de raios-x na liga atomizada e em um depósito com o objetivo de identificar quanto o processo de deposição altera a liga de cobalto depositado. Na Figura 4.7 observa-se a presença de picos correspondentes à solução sólida de cobalto, tanto nos difratogramas da liga atomizada como do revestimento. Espera-se ainda a presença de carbeto $Cr_{23}C_6$. Observa-se assim que ocorrem poucas alterações nas fases presentes.

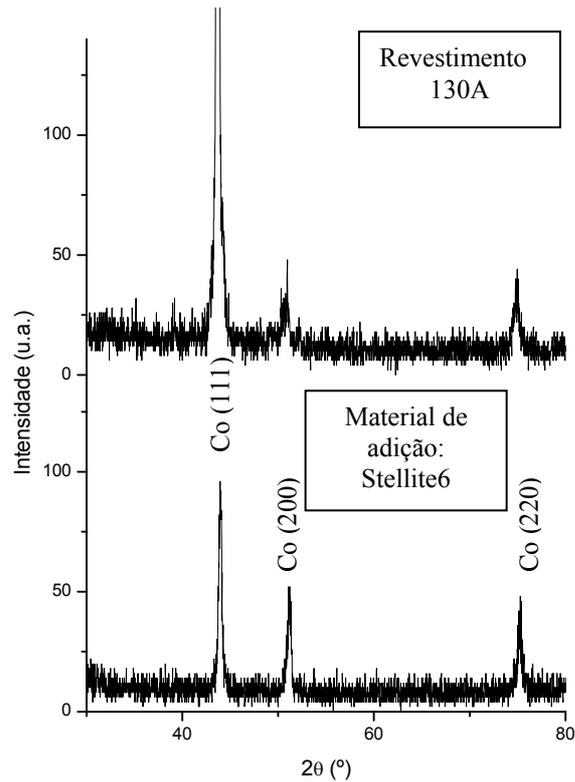


Figura 4.7. Comparação entre os difratogramas do material de adição e revestimento processado com corrente contínua constante ($I=130A$).

Para as condições de processamento testadas a microestrutura da zona fundida consiste numa região dendrítica de solução sólida rica em cobalto (α), e na região interdendrítica pode se encontrar o eutético (α e carbonetos), conforme Figura 4.8. O tipo de carboneto predominante nesta liga é de cromo M_7C_3 , embora também possam ser formados os carbonetos ricos em tungstênio M_6C e $M_{23}C_6$ quando o teor de carbono é menor, (DAVIS, 1993).

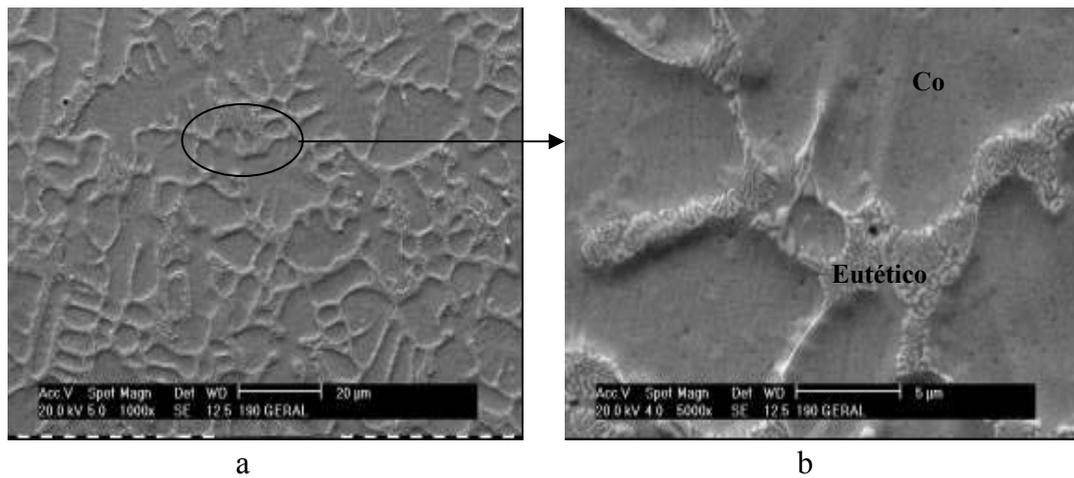


Figura 4.8a. Aspecto geral da estrutura na região central dos depósitos (I=190A).
b. Detalhe da estrutura dos revestimentos, onde se observa região dendrítica rica em Co e o eutético interdendrítico.

Os revestimentos processados com intensidade de corrente de 130 e 190A apresentaram interface entre o cordão e o metal de base com frente planar de solidificação, seguida de crescimento celular e celular-dendrítico, conforme Figura 4.9. A interface do revestimento processado com 250A, segue a mesma tendência porém devido ao excesso de diluição, a interface não é uniforme ao longo de toda zona de fusão, Figura 4.10. A região celular pode ser resultado do fenômeno de recristalização, como ocorre no metal de solda de aços inoxidáveis. Este fenômeno pode ocorrer em materiais que não estão sujeitos a transformações secundárias, sendo principalmente visto quando a soldagem ocorre em altas temperaturas de interpasses e alto aporte de calor (Folkhard, 1988), caso destes revestimentos. De acordo com a literatura, Hou et al, (2005), nos revestimentos de cobalto processados por PTA, há dois tipos de microestrutura: perto da linha de fusão, celular-dendrítico; e no centro da ZF colunar-dendrítica paralelo à direção do fluxo de calor. Devido a heterogeneidade dos grãos na região a da Figura 4.10, optou-se em realizar os perfis de dureza ao lado desta região.

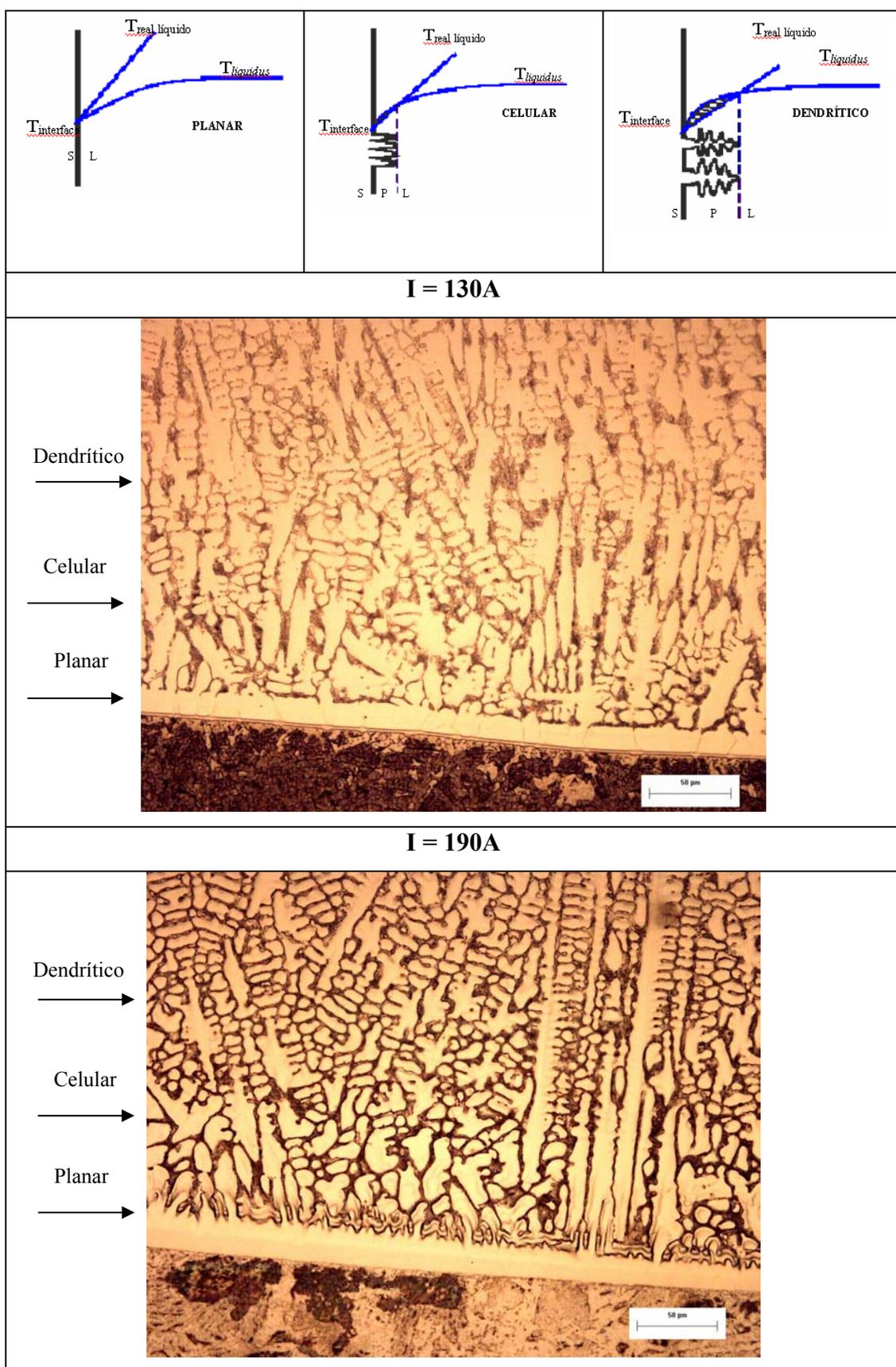


Figura 4.9. Tipo de crescimento da frente de solidificação dos revestimentos.

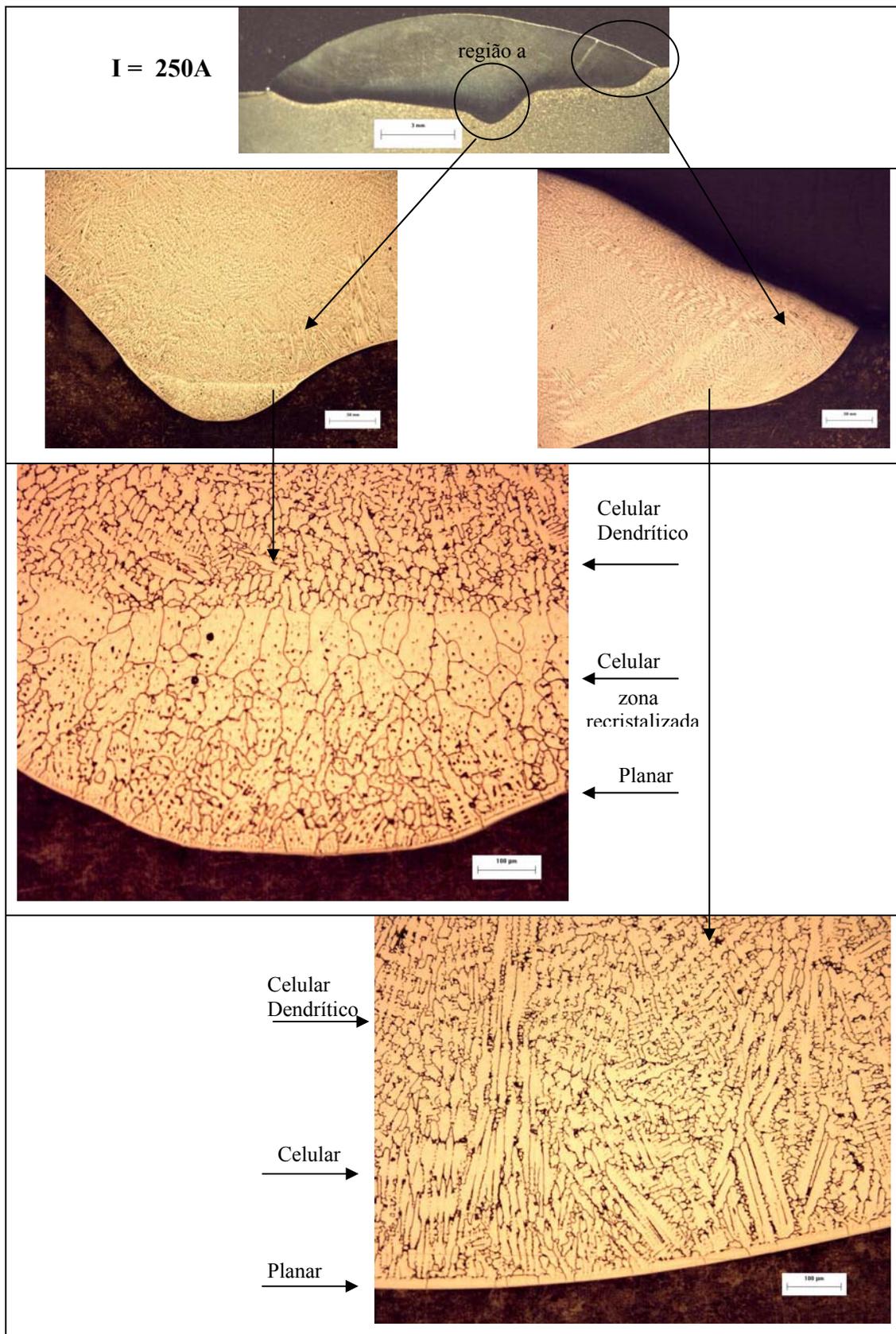


Figura 4.10. Variação da estrutura de solidificação em depósito com excesso de diluição (250A).

A ocorrência da interface planar observada nos depósitos, mesmo não sendo um material puro, mostra que neste caso o super-resfriamento térmico prevalece sobre o super-resfriamento constitucional, o qual gera crescimento celular e dendrítico, (SOLOMON, 1993). Este comportamento, se deve ao fato do processo de soldagem PTA, produzir um elevado gradiente térmico na interface sólido-líquido favorecendo o crescimento planar. Se o aquecimento não for concentrado (menor densidade de energia), maior volume do substrato é aquecido, portanto menor o gradiente térmico da interface sólido/líquido(G); se o aquecimento for concentrado (maior densidade de energia), como no caso do processo PTA, menor volume do substrato é aquecido, portanto maior o gradiente térmico da interface sólido/líquido.

O efeito do aumento do aporte de calor pode ser observado na microestrutura dos depósitos, Figura 4.11 e 4.12. É esperada uma perda do refino da estrutura a medida que a corrente aumenta, refletida por uma redução da quantidade de região eutética interdendrítica (%) e aumento do espaçamento dos braços dendrítico (μm), atribuídos a uma taxa de solidificação menor. Este comportamento é subsidiado pela análise quantitativa de região interdendrítica que mostrou tendência a diminuir com o aumento de corrente: 34% para 130A, 29% para 190A e 20% para 250A; e pela medição do espaçamento dos braços dendrítico que foi superior com o aumento da corrente: 7 μm para 130A e 10 μm para 250A.

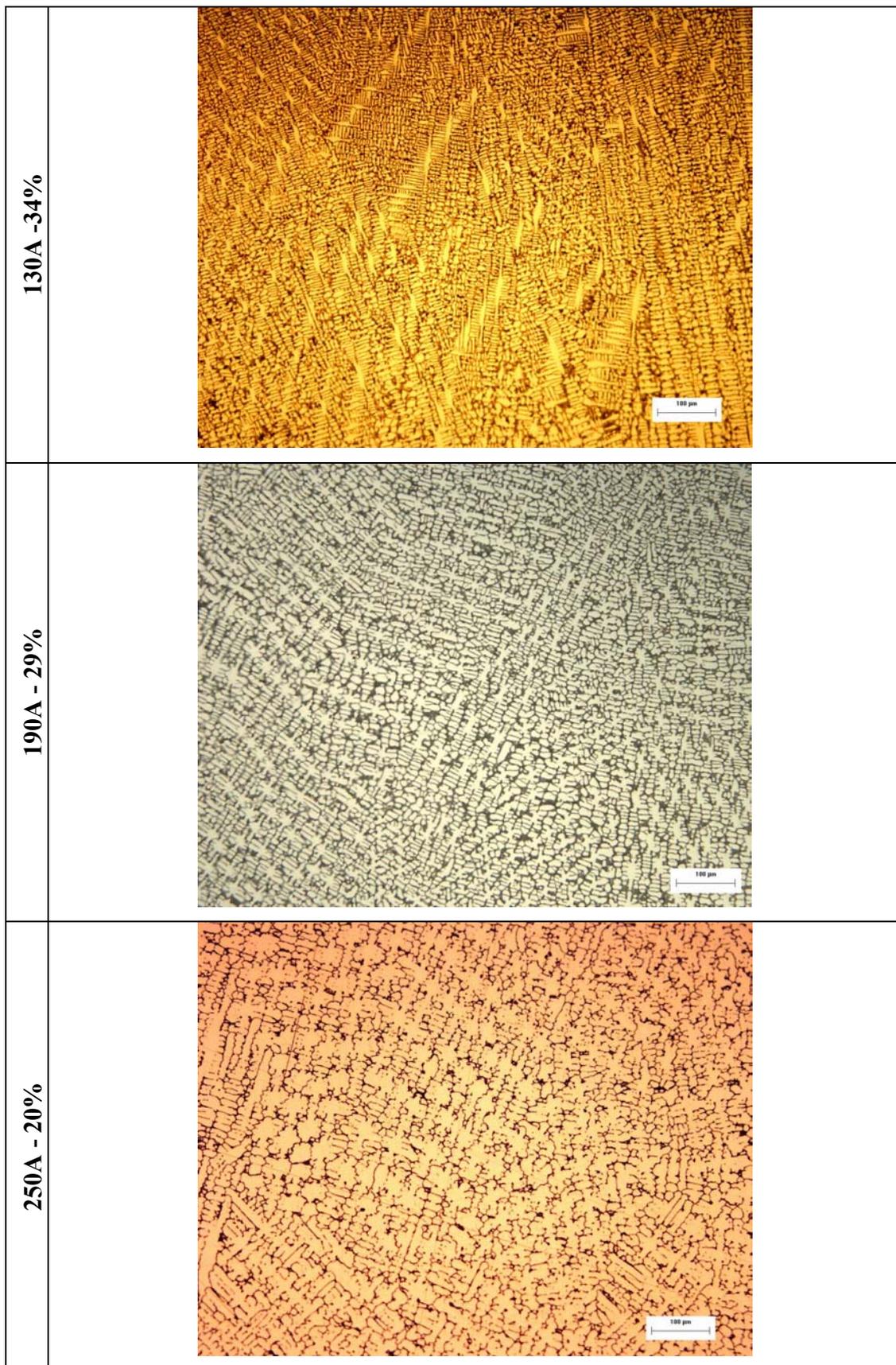


Figura 4.11. Variação da quantidade da região interdendrítica (%) com o aumento da intensidade de corrente.

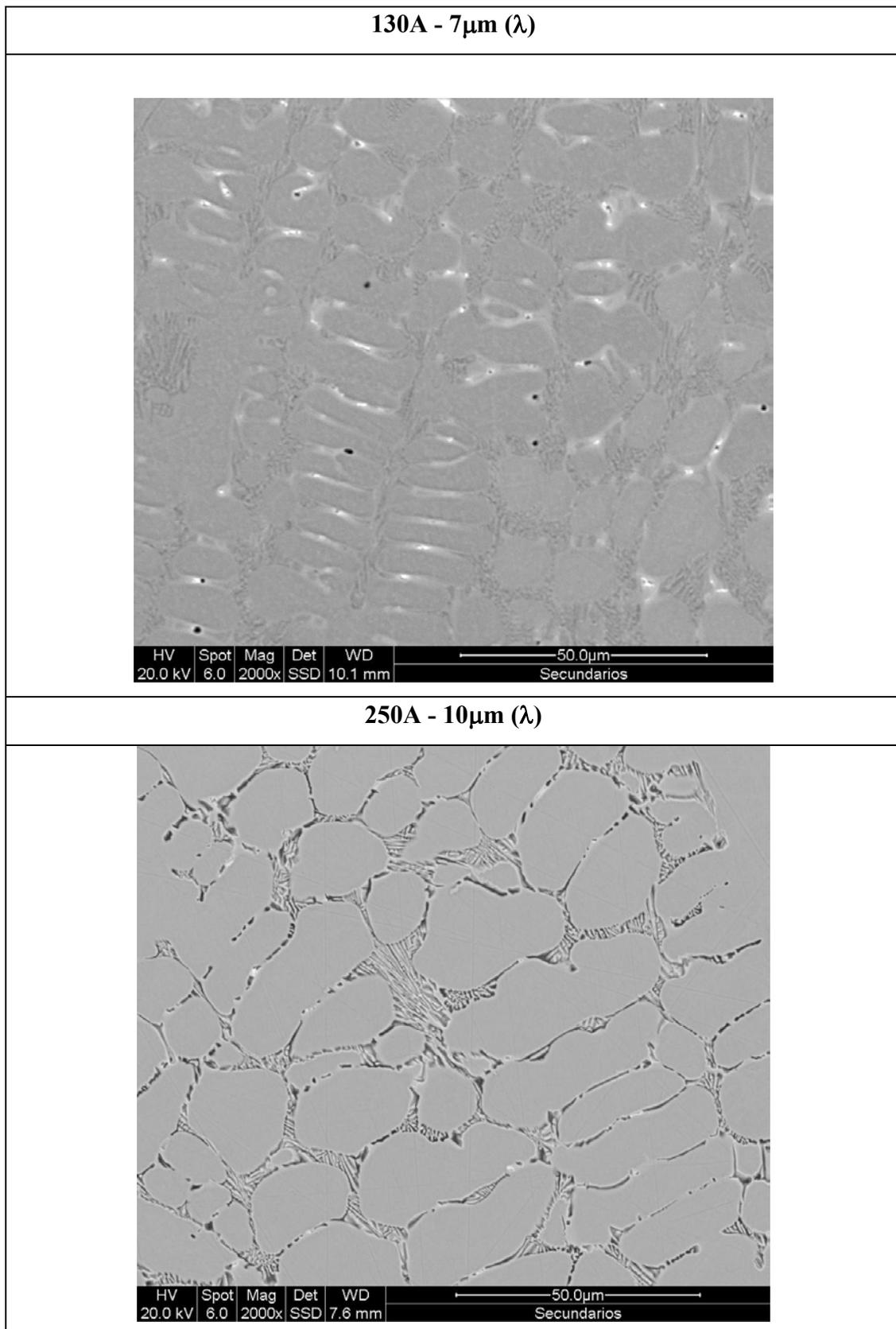
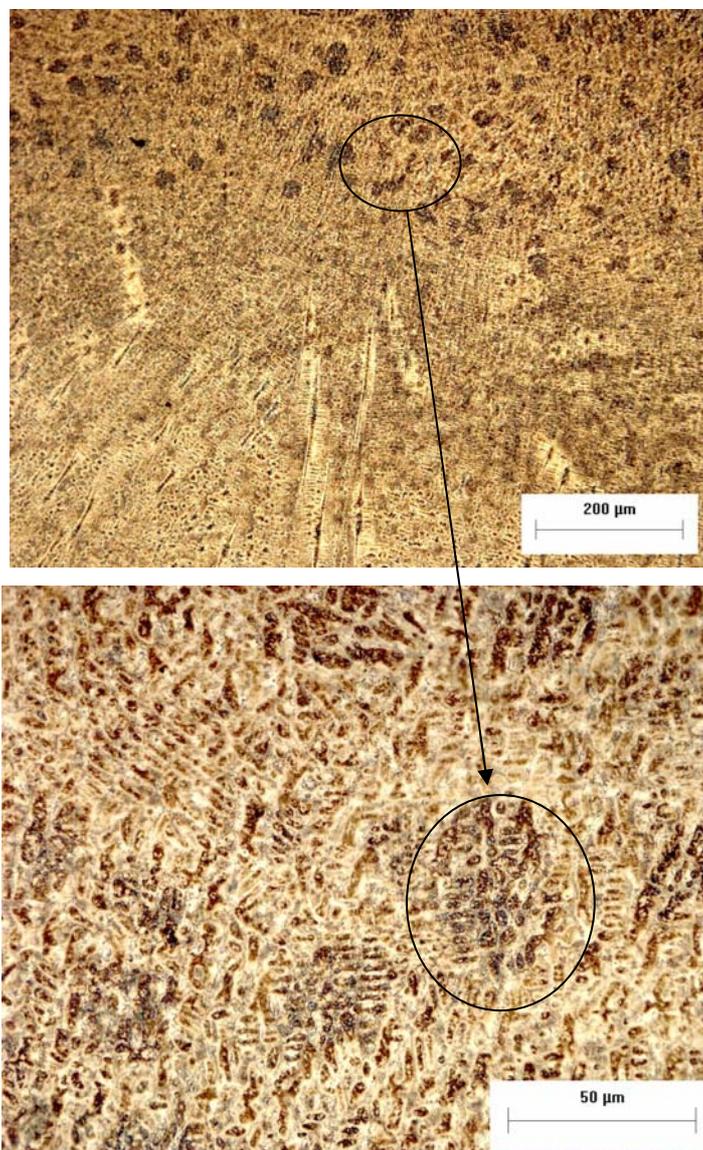


Figura 4.12. Variação do espaço interdendrítico (λ) com o aumento da intensidade de corrente.

Depósitos processados com menor aporte de calor

Com o intuito de avaliar o desenvolvimento das microestruturas em função do aporte de calor, o cordão processado com 50A também foi analisado. Este depósito não teve fusão com o metal de base, foi analisado o cordão que se destacou quando do corte das amostras. Tal como nos revestimentos anteriores observa-se uma estrutura dendrítica, com algumas regiões não homogêneas na parte superior, Figura 4.13. Análise mais detalhada revelou poder tratar-se de partículas parcialmente fundidas na poça de fusão, com dimensões ligeiramente inferiores às partículas da liga atomizada. Evidenciando que a zona fundida, dependendo do nível de corrente utilizada, pode ter partículas ou agregados de partículas que não são incorporadas totalmente assim que atingem a poça de fusão. Este comportamento poderia afetar a solidificação dos revestimentos que utilizam material de adição atomizado.

Superfície do cordão



Detalhe das partículas

Figura 4.13. Depósito com a menor intensidade de corrente (50A), com partículas de material atomizado parcialmente fundidas.

Depósitos processados com aporte de calor excessivo

Para o revestimento processado com excesso de energia, corrente de 250A do primeiro lote, não se identificou a estrutura dendrítica presente nos demais depósitos, Figuras 4.14 a,b. Este revestimento apresentou contornos de grãos alotriomórficos e carbonetos refundidos. Este tipo de contorno de grão, que ocorre com baixos super-resfriamentos, promove o crescimento da fase rica em cobalto na forma de blocos (PORTER, 1981). Este comportamento em elevada corrente não se confirmou, no lote 2.

Objetivando verificar se esta forma de carbonetos poderia surgir depois da solidificação, resultante de um super-aquecimento do cordão, realizou-se tratamentos térmicos nos depósitos processados com intensidade de corrente de 130A. As análises mostraram que ocorre precipitação de carbonetos nas dendritas, Figura 4.15. Hou et al, 2005 observaram que a estrutura dendrítica diminui o refinamento e o eutético muda sua morfologia e distribuição em revestimentos de ligas de Co processados por PTA e tratados termicamente pós-soldagem.

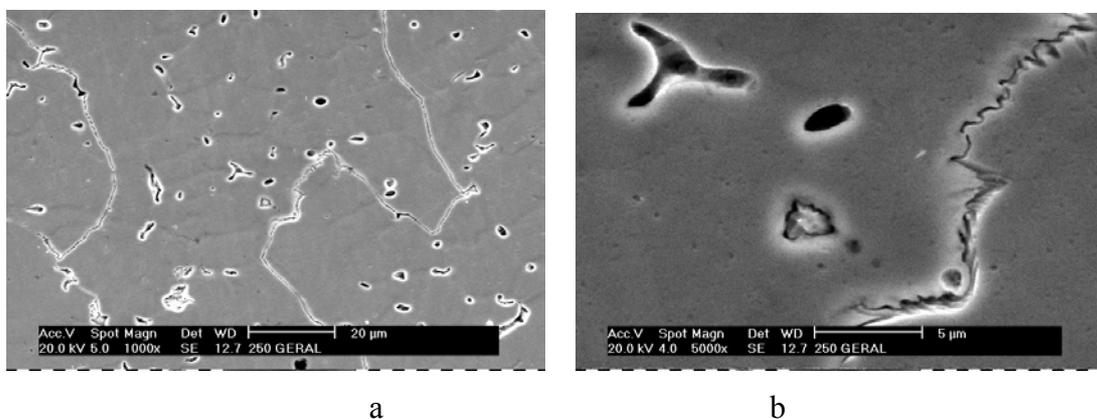


Figura 4.14a. Aspecto geral da estrutura do revestimento com excesso de energia (250A, 1º lote).

b. Detalhe da estrutura dos revestimentos, onde se observa grãos alotriomórficos e carbonetos refundidos.

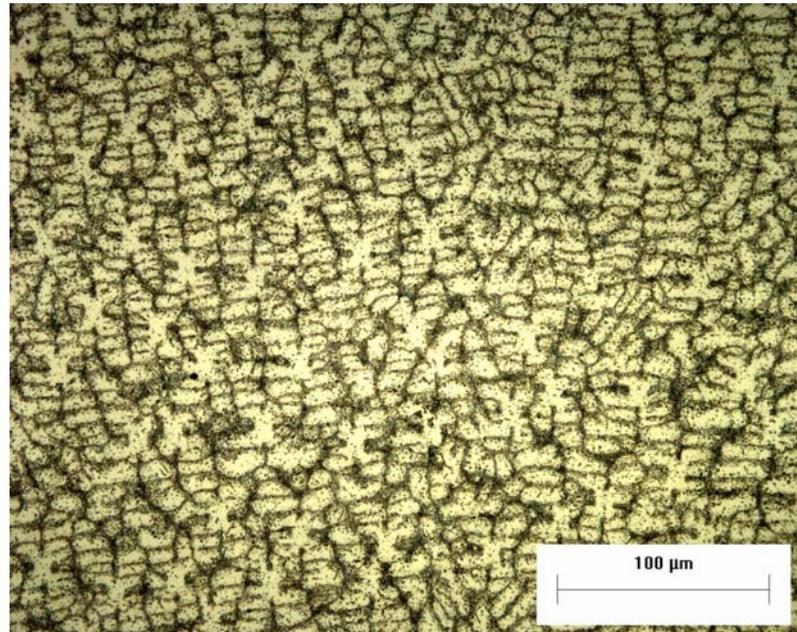


Figura 4.15. Precipitação de carbonetos nas dendritas após tratamento térmico pós-soldagem (1000°C mantido por 4h) do revestimento processado com 130A.

A microestrutura com contornos de grãos alotriomórficos e carbonetos refundidos, Figura 4.14, pode portanto ser resultado de um superaquecimento do metal líquido da amostra devido ao comprometimento da taxa de alimentação. O impacto do superaquecimento do metal líquido sobre a microestrutura já foi identificado por Yin et al (2007). Eles comparam a microestrutura de superligas a base de Ni e mostram que a formação de carbonetos MC sofre a influência do ciclo de aquecimento do metal líquido. A quantidade de carbonetos aciculares que precipitaram, a partir de um fundido que não teve o líquido super-aquecido, foi bem maior durante o tratamento térmico realizado.

4.3 Comparativo entre os revestimentos obtidos com material de adição atomizado (PTA) e na forma de arame (TIG)

A correlação entre depósitos processados por diferentes técnicas de soldagem é freqüentemente citada na literatura (LIMA et al, 1998; MOHANDAS et al, 1999; FOLTRAN, 2000; D'OLIVEIRA et al, 2002; SILVÉRIO et al, 2003; KLIMPEL et al, 2006; BUCHANAN, 2007). No entanto nem sempre é analisado se as condições de deposição são comparáveis. Neste trabalho para um melhor entendimento dos depósitos processados por PTA, faz-se uma comparação entre depósitos processados com material de adição na forma atomizada e arame, para isso além do processo PTA utilizou-se o processo de soldagem TIG (*tungsten inert gas*) para processar a liga à base de cobalto (Stellite 6). Para os dois processos foram utilizados os mesmos níveis de corrente: 130, 190 e 250A, conforme já descrito anteriormente.

Faz-se necessário, antes de se comparar ou correlacionar resultados, avaliar quais as condições de processamento que são de fato comparáveis. Determinou-se o aporte de calor nos dois processos nas condições empregadas, conforme Tabela 3.4, e mostrados na Figura 4.16. Observa-se que para a mesma faixa de intensidade de corrente os aportes de calor são significativamente diferentes, o que se atribui às características de cada técnica. No processo PTA a taxa de alimentação é controlada independentemente dos demais parâmetros e foi mantida constante; diferente do processo TIG que exige um aumento da velocidade de alimentação do material de adição (vareta) com o aumento da corrente. Resultados mostram que apesar das elevadas correntes utilizadas no processo TIG, os resultados poderão ser correlacionados com os cordões processados por PTA com corrente de até 130A.

Sendo o aporte de calor a quantidade de energia fornecida à junta por unidade de comprimento da mesma, (SMARTT, 1993), a variação deste irá influenciar na taxa de resfriamento da zona fundida. Quanto maior o aporte de calor imposto pelas condições de processamento, menor será a velocidade de resfriamento da zona fundida. Alterando portanto a microestrutura, e conseqüentemente as propriedades, dos revestimentos.

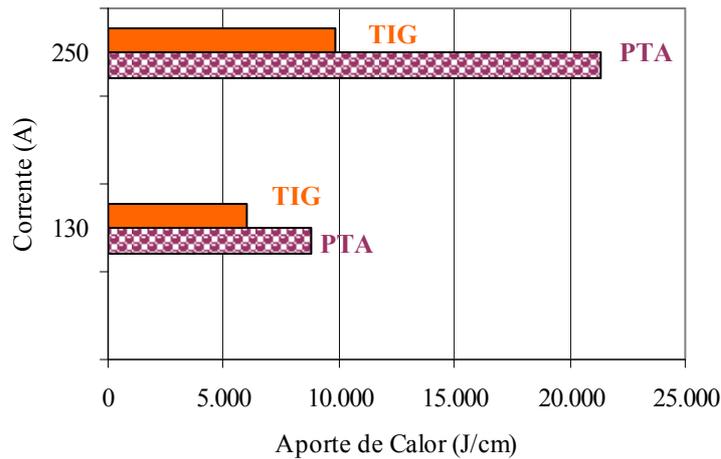


Figura 4.16. Comparação entre os aportes de calor nos processos PTA e TIG.

4.3.1 Características gerais dos depósitos processados por TIG (GTAW)

No processamento TIG, conforme já mencionado, o aumento da intensidade de corrente acarretou na variação dos parâmetros tensão e velocidade de avanço. Durante a deposição com os níveis de corrente pré-estabelecidos (130, 190 e 250A), buscou-se realizar cordões íntegros e sem descontinuidades produzindo desta forma diferentes perfis, Figura 4.17.

As medidas de dureza nas faces dos depósitos também se mostram constantes ao longo de cada cordão, para cada uma das correntes avaliadas, indicando que estes são homogêneos ao longo do seu comprimento. Observa-se que os níveis de macrodureza nas faces dos depósitos, Figura 4.18, produzidos com intensidade de corrente de 130, 190, e 250A se mantêm próximos aos esperados pelo fabricante da liga depositada em varetas (36-45HRC), (DELORO STELLITE, 2007), mesmo com o aumento da intensidade de corrente. Já para os depósitos processados com PTA os valores diminuem progressivamente com o aumento da corrente até alcançar uma perda de aproximadamente 30% nos cordões processados com 250A, como apresentado na Figura 4.4. Para os depósitos obtidos com o processo TIG, não houve falta de fusão com o material de base, mesmo porque nos níveis inferiores de corrente o arco voltaico torna-se instável, não viabilizando a deposição.

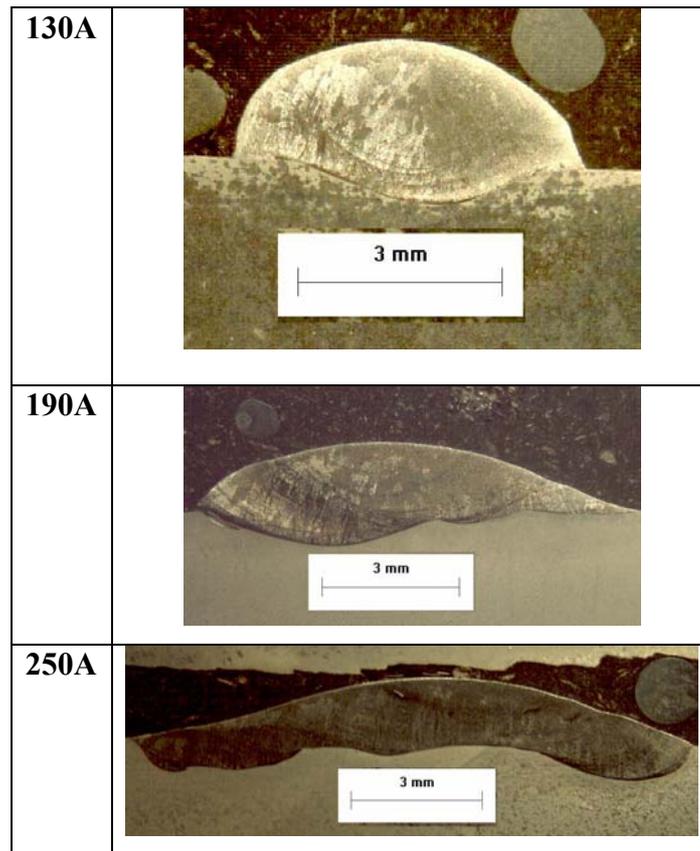


Figura 4.17. Perfil dos depósitos processados com TIG.

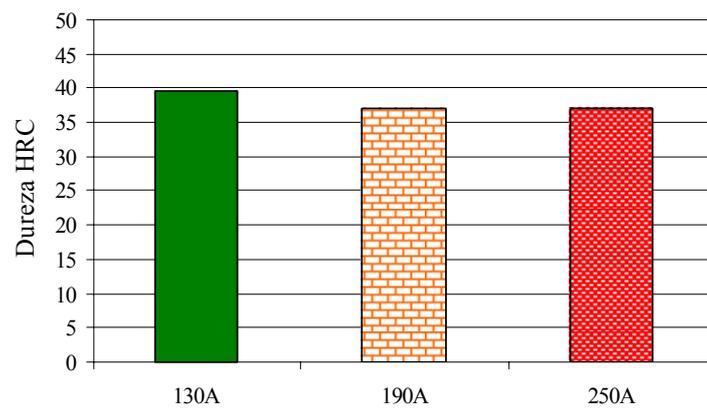
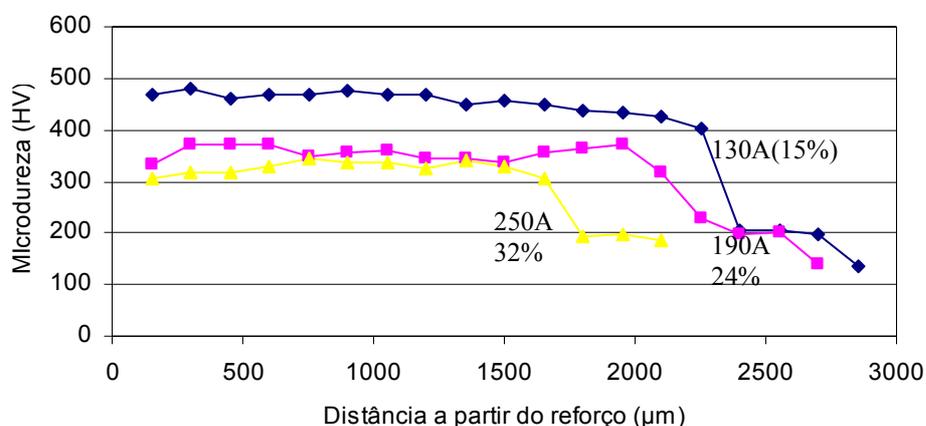


Figura 4.18. Níveis de dureza nas faces dos cordões TIG.

4.3.2 Análise da zona fundida

Maior detalhamento do efeito da variação da corrente no processamento dos depósitos por TIG foi obtido através de medidas da diluição e perfis de microdureza, Figura 4.19. Seguindo tendências já observadas nos revestimentos por PTA, verifica-se que um aumento da corrente resulta em incremento da diluição e queda de dureza. Esta variação está de acordo com a alteração do aporte de calor determinado na Figura 4.16 para o processo TIG, uma vez que um aumento da intensidade de corrente (aumento do aporte de calor) reduz a velocidade de resfriamento/solidificação e aquece/funde um maior volume do substrato.



*(%) Diluição

Figura 4.19. Perfil de microdureza a partir da extremidade do cordão processados com TIG.

Os valores médios de dureza HV(0,5) na zona fundida e níveis de diluição medidos nos revestimentos processados por PTA e TIG estão apresentados na Tabela 4.2. É interessante observar como a variação de corrente no processamento PTA impõe uma faixa maior na variação de dureza, 150HV, quando comparada com a variação de 90HV no processamento TIG. Esta diferença pode ser melhor compreendida levando em consideração os diferentes aportes de calor, Figura 4.16, o que pode explicar a menor dureza dos revestimentos processados por PTA com 250A.

A comparação entre os processos é complexa pois pode ser realizada a partir de 3 critérios diferentes: diluição, aporte de calor e intensidade de corrente.

- Comparando os revestimentos que possuem mesmo nível de diluição, em negrito na Tabela 4.2: diluição de 15% e 14% dos revestimentos com 130A TIG e 190A PTA respectivamente; 32% e 30% dos revestimentos com 250A TIG e PTA respectivamente. Verifica-se que os depósitos processados com TIG têm maior dureza pois o aporte de calor sendo menor, Figura 4.16, maior é a dureza dos revestimentos.
- Comparando os revestimentos que possuem mesmo aporte de calor, revestimentos soldados com 250A processo TIG e 130A processo PTA, a diluição no PTA é bem menor, 32% e 4% respectivamente, maior a dureza.
- Comparando os revestimentos processados com a mesma intensidade de corrente (130, 190 e 250A) a diluição exibida pelos revestimentos PTA é menor, principalmente para os níveis inferiores de corrente. Este comportamento pode ser explicado pela maior densidade de energia inerente a esta técnica. Assim a energia fornecida se concentra mais junto da superfície, resultando em menores diluição e maiores gradientes térmicos na interface, levando a uma maior velocidade de solidificação, o que contribui para um refino da estrutura e conseqüentemente maior dureza.

Estas diferenças tão significativas motivam o estudo detalhado do processamento com PTA.

Tabela 4.2. Comparação entre as médias de dureza da ZF.

Intensidade de corrente	Processo TIG	Processo PTA
130A	454HV (15%)	471HV (4%)
190A	353HV (24%)	411HV (14%)
250A	362HV (32%)	325HV (30%)

* (%) diluição

A análise da microestrutura na zona fundida dos revestimentos mostrou estruturas dendríticas semelhantes entre si, sendo que a medida de fração volumétrica da região interdendrítica não mostrou resultados consistentes, Figura 4.20. Já que este processo é manual, a microestrutura apresentada mostrou-se mais heterogênea na seção transversal do revestimento, exigindo neste caso diversos cortes transversais para se ter medidas representativas.

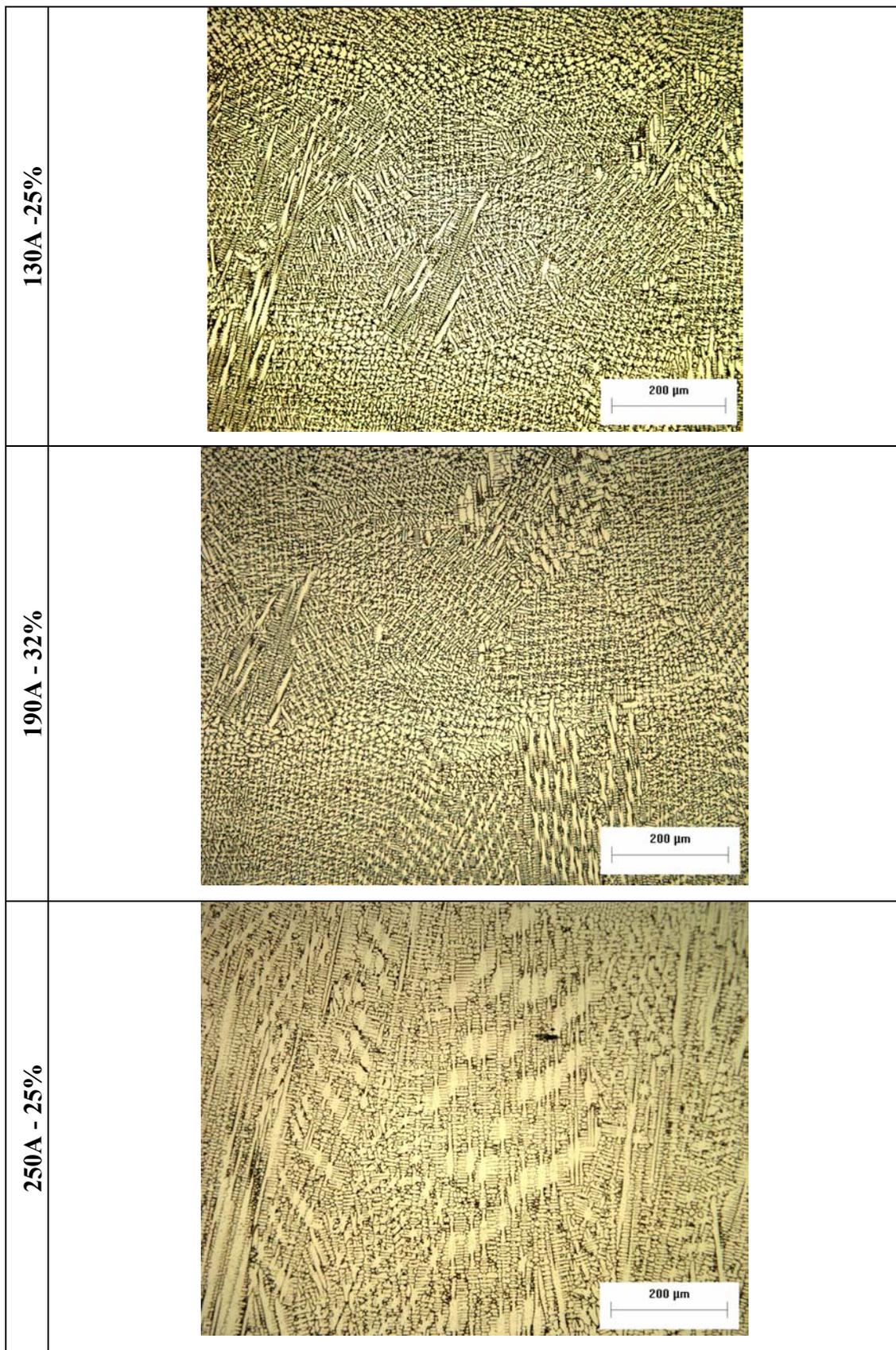


Figura 4.20. Variação da quantidade da região interdendrítica (%), no centro do depósito, com o aumento da intensidade de corrente no processo TIG.

4.4 Comparativo entre os revestimentos obtidos com corrente contínua constante e contínua pulsada no processo PTA

Uma vez que a comparação com outro processo de soldagem deve ser cautelosa, outra ferramenta que pode ser utilizada no próprio processamento por PTA, é a análise do efeito de pulsação de corrente sobre as características dos depósitos. Para isso realizou-se um comparativo entre depósitos obtidos com corrente contínua constante e pulsada.

Esta técnica de refino tem sido utilizada nos processos de soldagem TIG e MIG/MAG, ou seja em soldagens autógenas ou com material de adição na forma de arames (PALANI e MURUGAN, 2006). Vale aqui ressaltar que quando se trata do processo PTA, não se pode pulsar a injeção de pó, ou alimentar pó somente na fase de pulso, como ocorre no processo com alimentação automática de arame.

Para este estudo foram comparados os depósitos obtidos com corrente contínua constante e pulsada, utilizando material de adição com granulometria na faixa de 45μ a 180μ , comercialmente conhecida por Stellite 6 (a base de cobalto). A comparação foi realizada utilizando-se o mesmo aporte de calor para ambos os tipos de correntes, (SUNDARESAN et al, 1998; REDDY et al, 2002). Com o mesmo aporte de calor, é esperado que não haja diferença entre as taxas de resfriamento dos revestimentos (não altera o produto GR). Sendo assim, os parâmetros escolhidos foram, de acordo com a Tabela 3.5: intensidade de corrente contínua constante: 100A e 140A; corrente contínua pulsada com as mesmas correntes médias (para manter o mesmo aporte de calor), permitindo avaliar se o comportamento do aporte de calor com pulsação de corrente segue as mesmas tendências já observadas.

4.4.1 Características gerais dos depósitos

Os depósitos apresentaram-se com bom acabamento superficial, sem descontinuidades. Os revestimentos processados com corrente contínua constante sugerem uma tendência a apresentarem-se mais estreitos, quando comparados com os obtidos com corrente contínua pulsada, Figura 4.21. Este comportamento é atribuído a utilização, momentânea, de correntes mais elevadas (corrente de pico) aumentando a temperatura, fazendo com que os depósitos sejam mais largos em consequência de um

suposto aumento da molhabilidade. Observa-se que este comportamento é claro para o aumento da corrente média.

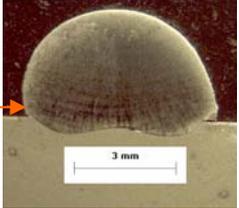
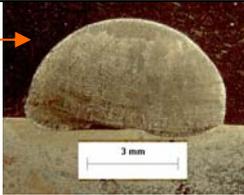
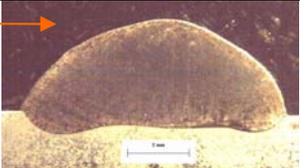
Im=100A		
<p>Constante</p>  <p>1 Dez/06</p>		<p>Reforço: 3,6mm Largura: 5,5mm Molhabilidade $\theta_e = 100^\circ$ $\theta_d = 75^\circ$</p>
 <p>2 Dez/06</p> <p>Pulsada</p>		<p>Reforço: 3,4mm Largura: 6,5mm Molhabilidade $\theta_e = 111^\circ$ $\theta_d = 99^\circ$</p>
Im=140A		
<p>Constante</p>  <p>10 Dez/06</p>		<p>Reforço: 3,2mm Largura: 8,2mm Molhabilidade $\theta_e = 72^\circ$ $\theta_d = 67^\circ$</p>
 <p>20 Dez/06</p> <p>Pulsada</p>		<p>Reforço: 3,0mm Largura: 8,6mm Molhabilidade $\theta_e = 67^\circ$ $\theta_d = 76^\circ$</p>

Figura 4.21. Aspecto geral dos revestimentos processados com corrente contínua constante e pulsada.

Mantendo o comportamento observado para os parâmetros anteriores, as medidas de macrodureza nas faces dos depósitos mostram-se constantes ao longo de cada cordão, indicando que estes são homogêneos ao longo do seu comprimento, Figura 4.22.

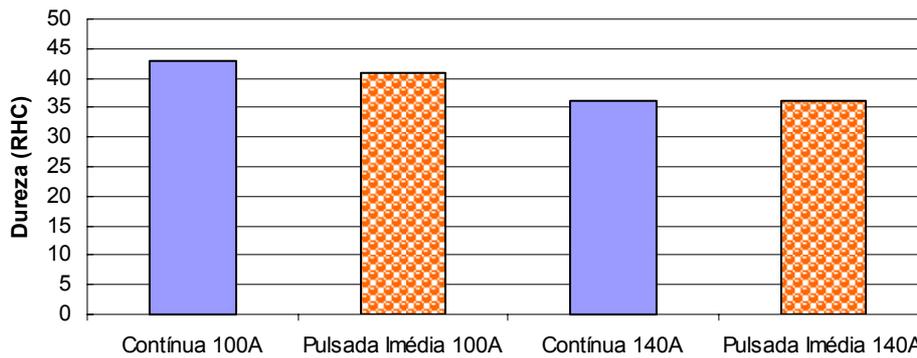


Figura 4.22. Níveis de dureza nas faces dos revestimentos quando processados com corrente contínua constante e pulsada.

4.4.2 Análise da zona fundida

Diluição

Nos depósitos obtidos com corrente contínua pulsada os níveis de diluição apresentaram-se superiores aos de corrente contínua constante, Figura 4.23. Este comportamento mostra a importância da intensidade de corrente de pico, já identificada na molhabilidade, quando o material fica submetido momentaneamente a intensidades de corrente superiores à corrente média, aumentando a diluição do material de base. Observa-se um aumento da diluição para a maior corrente média testada, 140A, que corresponde a uma corrente de pico de 244A, superior à utilizada para processar os cordões com corrente média de 100A e corrente de pico de 140A.

Mesmo com a corrente contínua pulsada os níveis de diluição apresentaram-se no intervalo dos valores referenciados para o processo PTA (5 a 20%), (DAVIS, 1993).

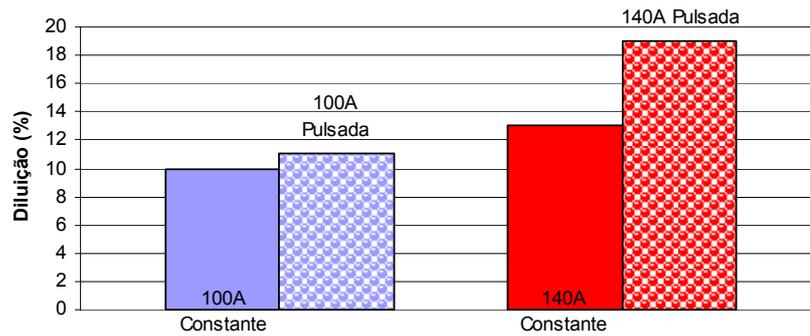


Figura 4.23. Diluição dos revestimentos processados com corrente contínua constante e pulsada.

Microdureza

A expectativa de aumento da dureza como consequência do refino da estrutura não foi atingida como se observa na Figura 4.24, diferentemente do que a literatura afirma ocorrer em soldagens autógenas ou com arames (Garland et al, 1974; Grill et al, 1981; Gokhale et al, 1983; Shinoda et al, 1990; Yamamoto et al, 1993; Vishnu et al, 1995; Mohandas e Reddy; 1997; Madhusudhan et al, 1998; Reddy et al, 2000; Janaki Ram et al, 2000, Koteswara Rao et al, 2005). Observa-se a semelhança dos perfis de microdureza medidos em revestimentos processados com corrente contínua constante e contínua pulsada.

No processamento com PTA, material de adição na forma atomizada, Díaz (2005) também não observou aumento significativo de dureza nos depósitos. A pulsação de corrente também não afetou a resistência à cavitação e ao desgaste por deslizamento adesivo, através de ensaio do tipo pino sobre disco. Santos et al (2005) observaram um refinamento da microestrutura, porém o trabalho avaliou o efeito da corrente de pico, portanto não utilizou a mesma intensidade de corrente média para a comparação com corrente contínua constante, sendo a comparação realizada com diferentes aportes de calor entre os depósitos.

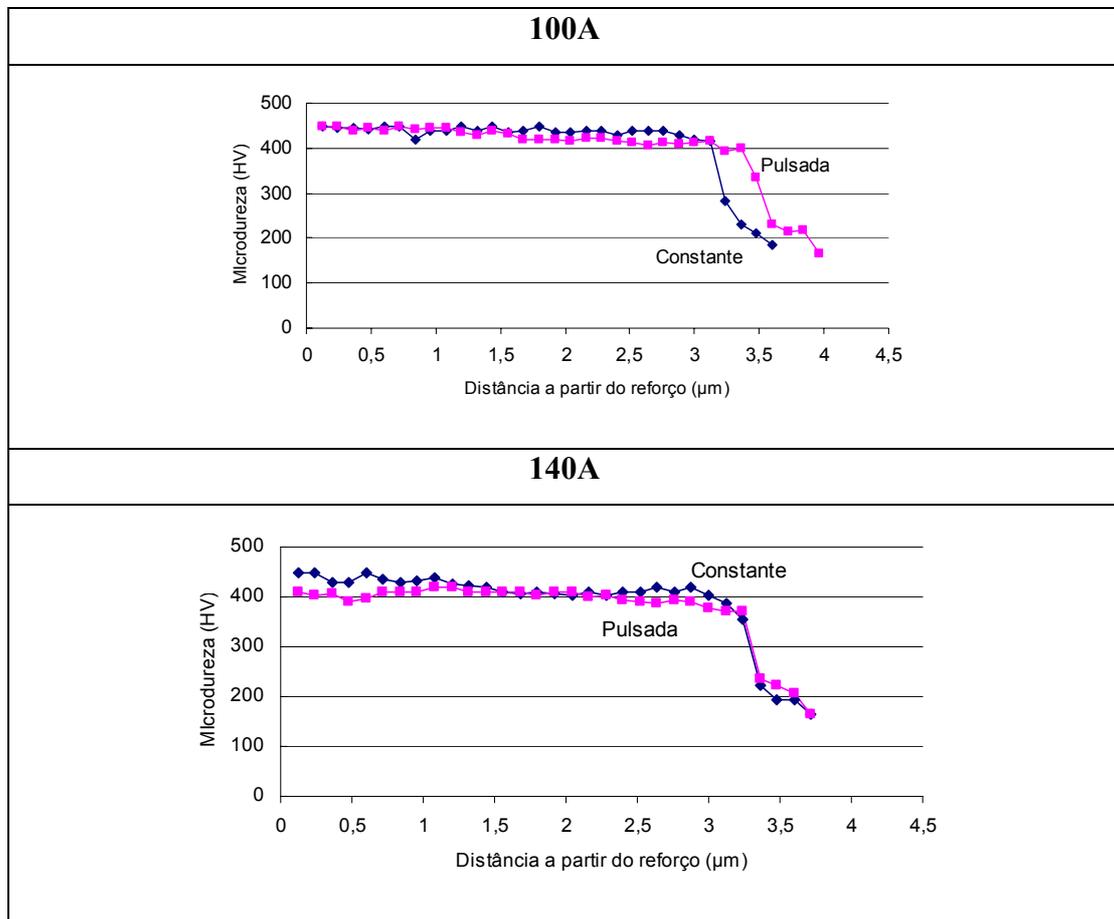


Figura 4.24. Perfil de microdureza na zona fundida de revestimentos processados com corrente contínua constante e pulsada.

Para melhor visualização dos resultados calculou-se a média das medidas de microdureza na zona fundida, dados apresentados na Figura 4.24. Observa-se que nos depósitos processados com corrente contínua pulsada a dureza apresenta ligeira queda em relação às medidas feitas nos depósitos processados com corrente contínua constante, Figura 4.25, conforme já antecipada pelas medidas de macrodureza.

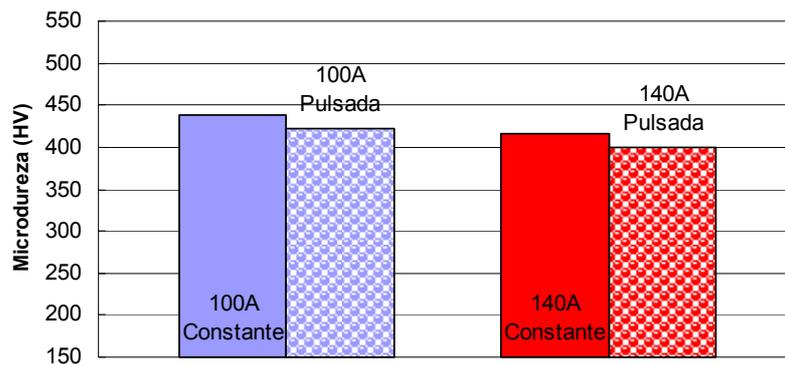


Figura 4.25. Média de microdureza na zona fundida de revestimentos processados com corrente contínua constante e pulsada.

Análise através de difração de RX não mostrou diferenças nas fases formadas decorrentes do processamento com corrente contínua pulsada. A figura 4.26 compara o difratograma do material de adição (Stellite 6) atomizado e do revestimento processado com corrente contínua pulsada (corrente média de 140A). Comportamento similar ao observado com corrente contínua constante, quando comparou o material de adição e o revestimento processado com 130A, Figura 4.8, e foi identificado solução sólida de cobalto.

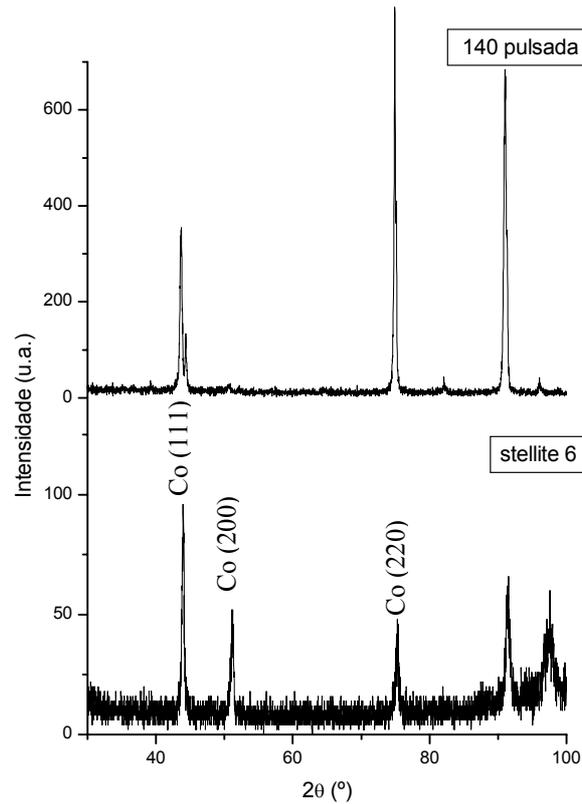


Figura 4.26. Comparação entre os difratogramas do material de adição e revestimento processado com corrente contínua pulsada ($I_m=140A$).

As microestruturas dos depósitos processados com corrente contínua constante e pulsada mostram-se semelhantes, Figura 4.27, sem variações significativas da quantidade da região interdendrítica, o que está de acordo com as durezas apresentadas. O aumento do aporte de calor, nos depósitos processados com corrente contínua pulsada, segue a mesma tendência dos processados com corrente constante, Figura 4.12, apresentando pequeno aumento do espaço dendrítico, Figura 4.28.

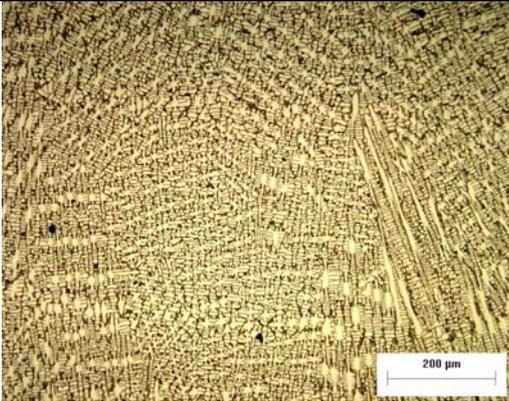
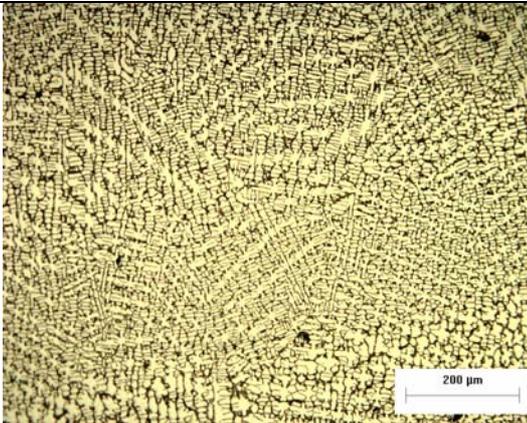
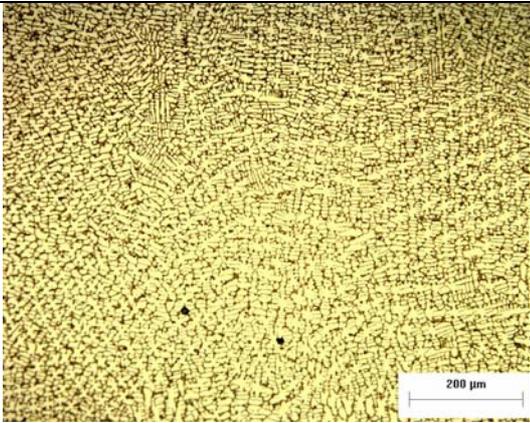
	Constante	Pulsada
100A	 28% (região interdendrítica)	 27% (região interdendrítica)
140A	 29% (região interdendrítica)	 22% (região interdendrítica)

Figura 4.27. Microestrutura e quantidade da região interdendrítica, na região central, de revestimentos processados com corrente contínua constante e pulsada.

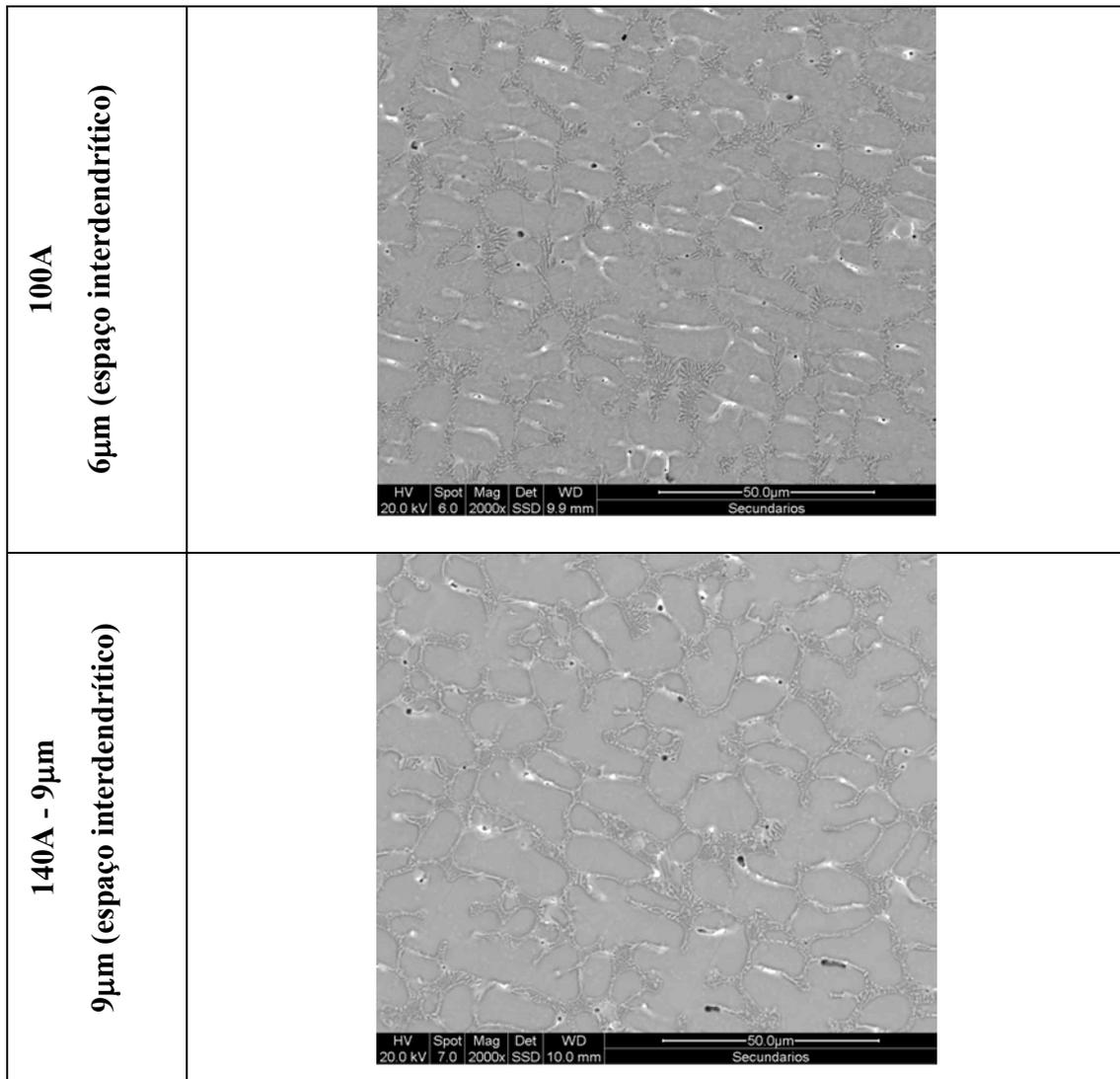


Figura 4.28. Efeito do aumento do aporte de calor no espaçamento interdendrítico de revestimentos processados com corrente contínua pulsada.

4.4.3 Efeito da variação dos parâmetros de pulso

A variação dos parâmetros quando aplicada corrente pulsada (I_b , I_p , t_b , t_p) influencia desde as características de processo como a estabilidade do arco, até a geometria do cordão, seu acabamento superficial e a qualidade da solda. A seleção incorreta destes parâmetros pode causar defeitos tais como superfície irregular do cordão e falta de fusão (PALANI et al, 2006). Do ponto de vista metalúrgico a

literatura ainda tem mostrado que o refinamento da estrutura pode ter correlação com a frequência de pulso.

Neste trabalho considerando uma corrente média de 130A, foram processados depósitos com corrente contínua constante e contínua pulsada (P3). Conforme esperado a difração de RX confirma a similaridade das fases produzidas, Figura 4.29.

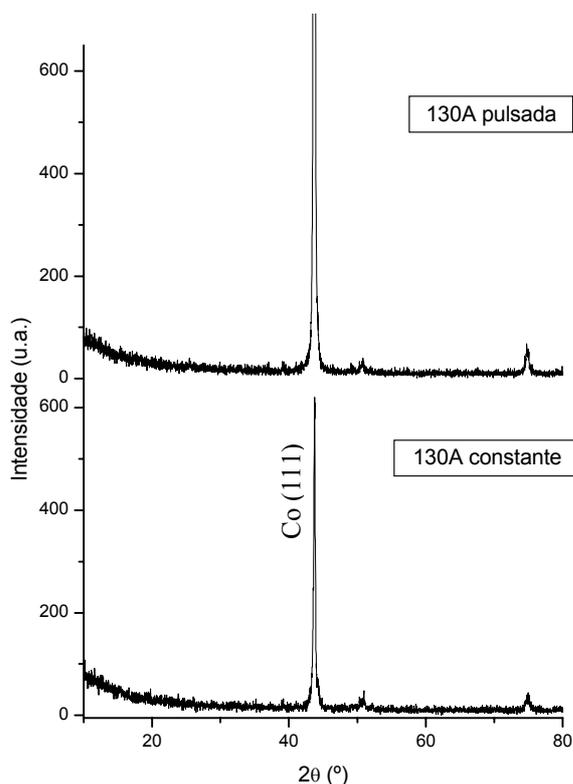


Figura 4.29. Comparação entre os difratogramas dos revestimentos processados com corrente contínua constante (130A) e contínua pulsada ($I_m=130A$).

Posteriormente em relação a esta condição de pulsação de corrente foi avaliado o efeito do aumento dos tempos de pulso e base (diminuição da frequência de pulso) (P1) e diminuição da corrente de pico (P2), permanecendo com a mesma corrente média. Avaliação macroscópica dos depósitos em função da variação dos parâmetros de pulso mostrou depósitos íntegros e sem discontinuidades, e com bom acabamento superficial, Figura 4.30. As medidas de dureza nas faces dos depósitos, também se mostraram

constantes ao longo de cada cordão e com níveis de dureza (40HRC) similar ao medido para o depósito processado com corrente contínua constante.

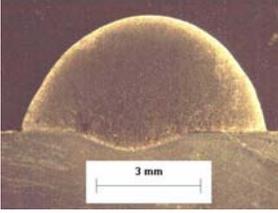
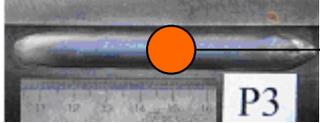
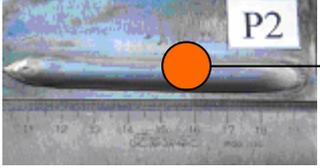
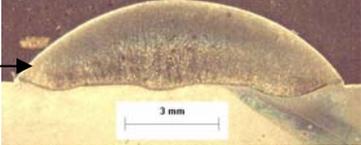
		Reforço: 3,4mm Largura: 7,1mm Molhabilidade $\alpha_e = 95^\circ$ $\alpha_d = 74^\circ$ Dureza: 43 HRC
		Reforço: 2,6mm Largura: 10,9mm Molhabilidade $\alpha_e = 46^\circ$ $\alpha_d = 47^\circ$ Dureza: 43 HRC
		Reforço: 2,7mm Largura: 11mm Molhabilidade $\alpha_e = 56^\circ$ $\alpha_d = 56^\circ$ Dureza: 42 HRC

Figura 4.30. Aspecto geral dos revestimentos processados com variação dos parâmetros de pulso.

A utilização de tempos de base e pico maiores (P1) levou, a obtenção de depósitos mais estreitos e com níveis inferiores de diluição quando comparados aos parâmetros utilizados como referência (P3). Este comportamento não era o esperado, pois seguindo resultados anteriores quanto ao efeito da corrente de pico Figura 4.23, a maior permanência na corrente de pico, deveria aumentar a diluição, Figura 4.31a. Provavelmente este aumento não foi suficiente para promover este comportamento nos níveis estudados, sendo contraposto pelo aumento do tempo de permanência nas correntes de base. Para os mesmos tempos de pulso, a redução da corrente de pico parece ser o parâmetro que determina a redução da diluição, confirmando observações anteriores, Figura 4.31b.

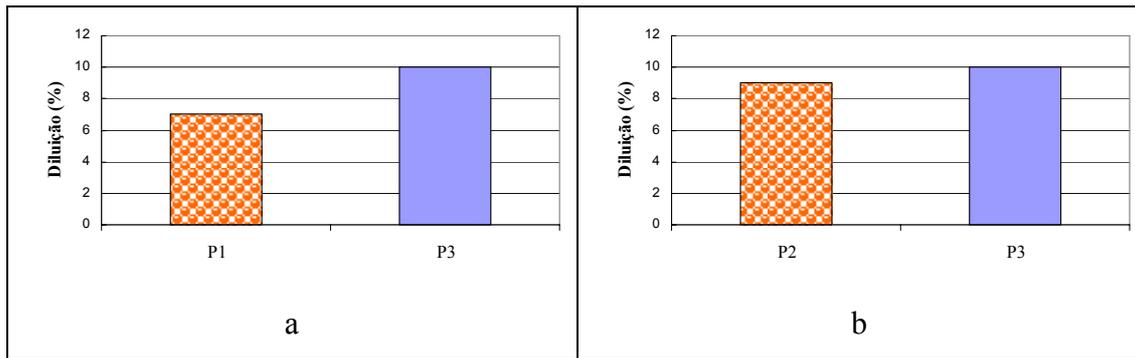


Figura 4.31a. Variação da diluição com aumento dos tempos de base e pico (P1).
b. Variação da diluição com diminuição da corrente de pico (P2).

Os perfis de microdureza medidos na seção transversal destes depósitos são consistentes com os resultados da diluição, esperando-se um aumento da dureza com a redução de diluição. A Figura 4.32 mostra o efeito do aumento dos tempos de base e de pico e da variação das correntes de base e de pico sobre o perfil da microdureza. Com o intuito de avaliar a existência de diferenças significativas entre as três condições de processamento (P1, P2, P3), utilizou-se a análise de variância, Figura 4.33, para comparar as médias dos valores de cada perfil. Esta análise mostra que como $p < \alpha$ ($0 < 0,05$), a hipótese nula (as médias de microdureza são iguais) é rejeitada. Então se conclui que pelo menos um dos perfis é diferente dos demais.

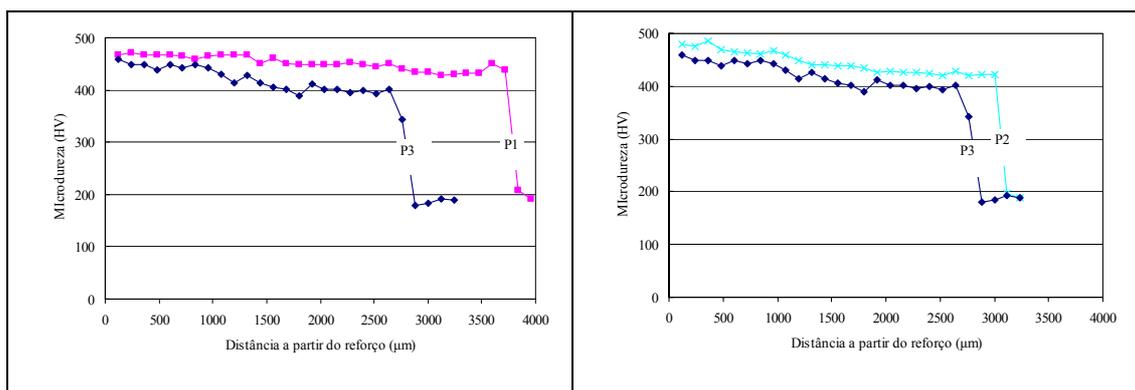


Figura 4.32. Comparação entre os perfis de microdureza na seção transversal dos depósitos dos revestimentos processados com variação dos parâmetros de pulso.

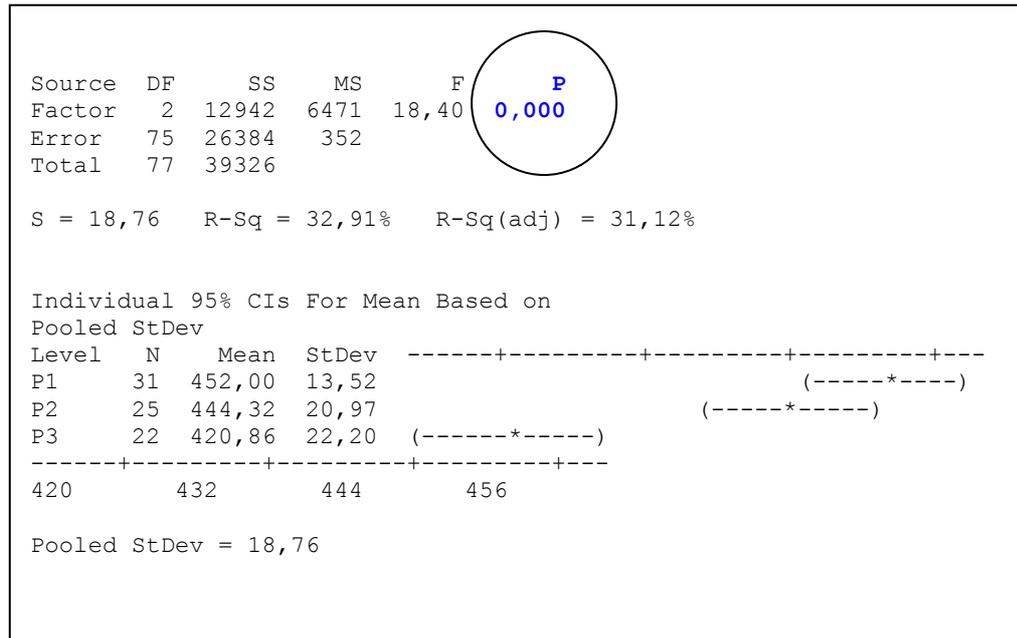


Figura 4.33. Saída do Minitab para a análise de variância dos perfis de dureza com variação dos parâmetros de pulso.

Após a conclusão que pelo menos um dos perfis é diferente dos demais, é preciso compará-los aos pares através do método de mínima diferença significativa de Fisher. O método calcula a diferença entre as médias dos perfis num intervalo de confiança. Se o zero estiver dentro deste intervalo, significa que a diferença não é significativa ou seja muito próxima de zero. De acordo com o resultado apresentado na Figura 4.34, observa-se que:

- $P3 \neq P1$. Há diferença significativa entre os perfis de microdureza dos depósitos processados com as condições 3 e 1.
- $P3 \neq P2$. Há diferença significativa entre os perfis de microdureza dos depósitos processados com as condições 3 e 2.

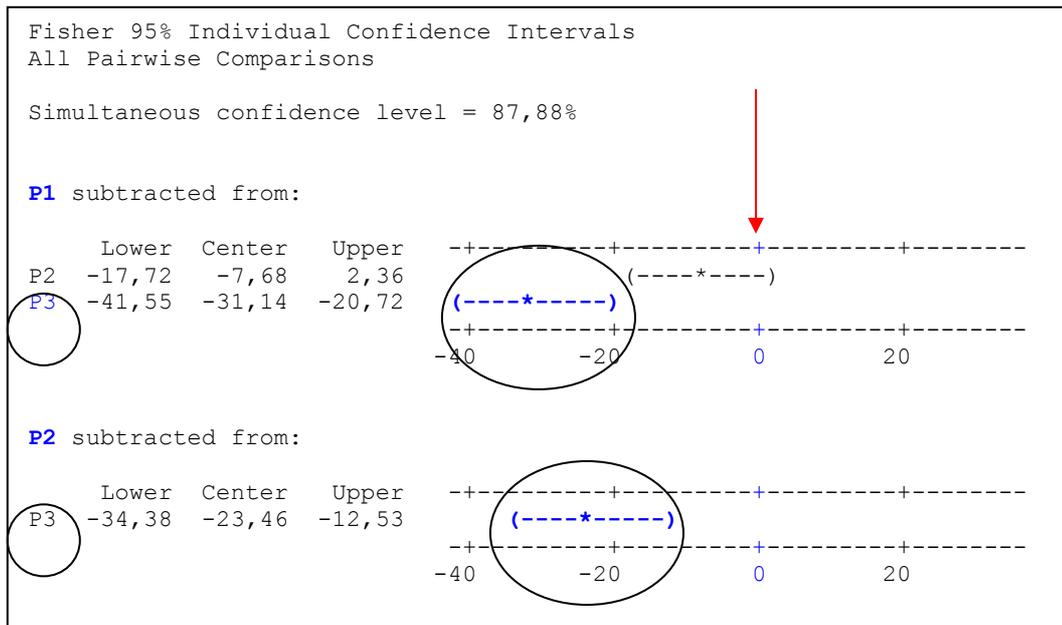


Figura 4.34. Saída do Minitab do método MDS de Fischer para a análise de perfis de dureza com variação dos parâmetros de pulso.

Portanto o aumento dos tempos de base e pico (P1) promove aumento real da microdureza nos revestimentos, seguindo a diminuição dos níveis de diluição, apesar do aporte de calor se manter constante (mesma corrente média). O mesmo comportamento segue a diminuição da corrente de pico (P2).

Como os depósitos processados com corrente contínua constante e pulsada, foram comparados com o mesmo aporte de calor, a relação GR (que determina o refinamento da estrutura) não se alterou (SOLOMON, 1993). Porém a pulsação deveria provocar a fragmentação das dendritas, pela agitação da poça de fusão ou pelo gradiente térmico na interface sólido-líquido, refinando a microestrutura com conseqüente aumento da microdureza. Este aumento de dureza não ocorreu mesmo quando alterou-se os parâmetros de pulso. Portanto o desvio observado em relação às previsões da literatura sugere que outros fatores podem estar interferindo na solidificação dos revestimentos se sobrepondo aos efeitos de pulsação de corrente. Análise dos resultados obtidos sugere que a condição atomizada do material de adição deve estar afetando os revestimentos. Pretende-se agora avaliar seu impacto na solidificação dos revestimentos.

CORRELAÇÃO COM A TEORIA DE SOLIDIFICAÇÃO

4.5 Influência do material atomizado na poça de fusão

A solidificação do metal líquido da poça de fusão ocorre de acordo com os fundamentos de solidificação, nas etapas de nucleação e crescimento as quais influenciam o desenvolvimento da microestrutura dos revestimentos (soldagem de materiais dissimilares).

Na etapa de crescimento a utilização do mecanismo de multiplicação onde os braços das dendritas são quebrados pela agitação na poça de fusão e continuam crescendo como novos núcleos, ou seja promovendo o refino da microestrutura, não é adequado para explicar o refinamento da estrutura no processo PTA. Na soldagem, diferentemente da fundição, a poça líquida e a região sólido e líquido (*mushy zone*) são bem menores dificultando a penetração do metal líquido entre os braços secundários para promover a quebra das dendritas as quais são muito curtas e agrupadas densamente (KOU, 2002). A literatura afirma que, o processo PTA produz estrutura mais refinada quando comparada com outros processos de soldagem (SILVÉRIO et al, 2003; DÍAZ, 2005; LUGSCHEIDER e OBERLANDER, 1992), o que torna as dendritas ainda mais curtas e agrupadas densamente. Mesmo que ocorra a quebra, os finos braços das dendritas, menores que as partículas atomizadas, teriam pouca chance de atuar como multiplicadores na estrutura cristalina pois iriam ser refundidos. Portanto nos revestimentos obtidos pelo processamento PTA, os resultados sugerem que a etapa de crescimento não é preponderante na obtenção do refinamento da microestrutura e sim a etapa de nucleação.

Na etapa de nucleação, (KURZ e STEFANESCU, 1993), a fase líquida inicia a transformação na fase sólida quando atinge a temperatura de equilíbrio, ou seja o ponto de fusão. Observa-se, Figura 2.8, que o surgimento de partículas sólidas ocorre em temperaturas inferiores a esta, a esta diferença de temperatura dá-se o nome de super-resfriamento térmico (ΔT). Este super-resfriamento térmico ocorre devido à criação da interface sólido/líquido. À medida que essa superfície cresce há um aumento de energia livre; já a criação do volume baixa a energia do sistema. A variação total na energia livre, em razão da formação de uma partícula esférica sólida de raio r , pode ser

quantificada pela soma dos dois termos, ΔF_v (variação de energia livre associada ao volume) e ΔF_s (variação de energia associada à superfície), ou seja:

$$\Delta F = \Delta F_v + \Delta F_s$$

$$\Delta F = -\frac{4}{3}\pi r^3 L \frac{\Delta T}{T_f} + 4\pi r^2 \sigma_{SL}$$

Portanto duas abordagens são pertinentes no estudo da solidificação, etapa de nucleação, dos revestimentos processados por PTA: a influência da interface (σ_{SL}) e do super-resfriamento térmico (ΔT).

Para a análise da influência da interface propõe-se uma comparação entre o arame e o pó, sendo fundidos, com mesmo volume, Figura 4.35.

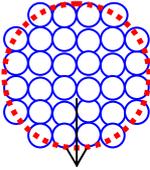
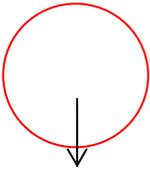
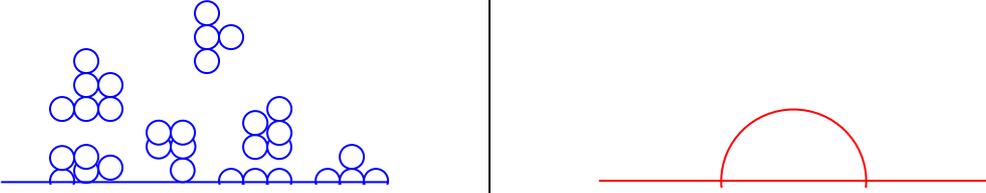
Gotas material de adição na forma atomizada	Gota material de adição na forma de arame
 <p data-bbox="395 1335 587 1368">Poça de Fusão</p>	 <p data-bbox="1007 1335 1198 1368">Poça de Fusão</p>
	
<p data-bbox="204 1729 938 1762">Energia livre de superfície do líquido: $F_{SL}(\text{pó}) > F_{SL}(\text{arame})$</p> <p data-bbox="456 1812 1136 1845">⇒ portanto a interface, no pó, é um fator importante.</p>	

Figura 4.35. Spray térmico de gotas obtido em depósito processado com material atomizado comparado com a gota obtida em processamento com arame.

O spray térmico que ocorre quando o material atomizado é fundido, gera diversas gotas de metal líquido e em conseqüência uma grande área de interface. Quanto menor a porção de matéria que constitui o sistema, tanto maior é o peso relativo da interface. As partículas do material de adição atomizado quando fundidas, mesmo se aglomeradas, provocam um aumento da energia livre superficial do sistema quando comparada com a gota produzida pela fusão do material de adição na forma de arame, Figura 4.35, a qual normalmente é desprezada. Para mostrar que a energia livre de superfície do líquido é relevante com o processamento de pó apresentam-se os cálculos, de forma aproximada, no anexo I.

Portanto na etapa de nucleação, considerando a interface já existente das gotas do material atomizado fundido, as quais não devem ser desprezadas como apresentado anteriormente, temos que:

$$\Delta F = \Delta F_v + \Delta F_s$$

Para pó/aramé: $\Delta F_v \rightarrow$ a energia é a mesma: $-V \Delta F_v$

Arame: $\Delta F_s \rightarrow + A_{SOL/L} \sigma_{SOL/L}$

Pó: $\Delta F_s \rightarrow + A_{SOL/L} \sigma_{SOL/L} - F_{Sl}$

A variação de energia livre de superfície necessária para a formação da interface sólido/líquido (ΔF_s) é menor quando utilizado material de adição na forma de pó, devido a contribuição (negativa) da energia livre de superfície do líquido das gotas de pó fundidas (F_{Sl}). A existência inicial da interface das gotas do pó fundido vai diminuir a variação de energia total (ΔF) necessária para a formação de um núcleo sólido na solidificação. Fazendo uma correlação com o que ocorre nos materiais no estado sólido, onde os defeitos na estrutura cristalina minimizam a energia de transformação de fase (PORTER, 1981), a interface das gotas tem a mesma função, Figura 4.36. Portanto, a variação de energia livre necessária (ΔF_C), para a transformação l/s, nos materiais atomizados, deverá ser menor quando comparada com materiais na forma de arame, permitindo a nucleação com raio crítico menor. Isto acarreta na necessidade de um super-resfriamento térmico menor para iniciar a solidificação. Se o sistema exige um super-resfriamento térmico menor e o processo PTA impõe um grande super-

resfriamento, pelas condições inerentes de operação, menor será o raio crítico necessário para a transformação de embriões em núcleos. Resultando num maior número de núcleos, o que refina a estrutura de solidificação.

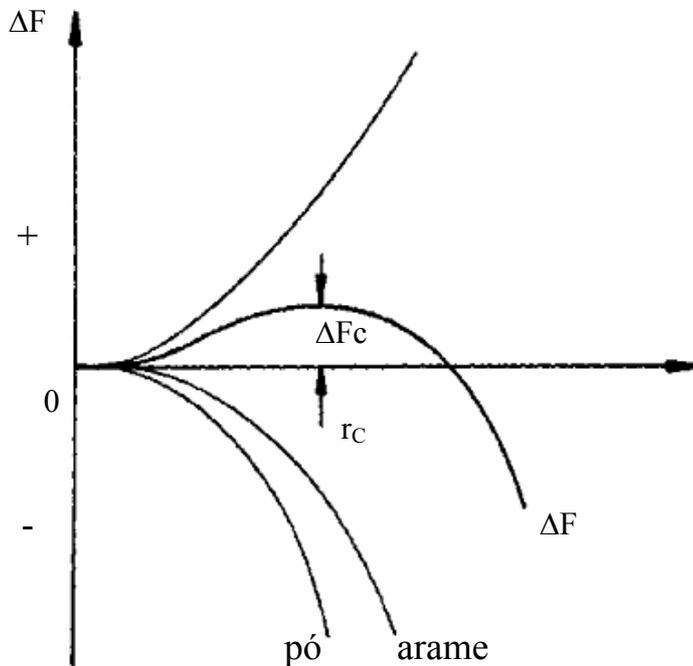


Figura 4.36. Comparação entre a variação de energia livre no sistema utilizando material de adição na forma de pó e arame.

O estudo do impacto das gotas na poça de fusão é complexo, pois além da influência da interface, as gotas impõem um fluxo de massa e distribuição de temperaturas na poça de fusão que são importantes na evolução da microestrutura de solidificação. WANG et al (2001) desenvolveram um modelo matemático, envolvendo estes fatores resultantes da combinação da quantidade de movimento causada pelo impacto das gotas, força eletromagnética, tensão superficial e gravidade, para processos de soldagem a arco com proteção gasosa (GMAW). HU et al, (2007), num estudo mais abrangente, consideram também a formação de ondulações na superfície do cordão de solda no modelamento matemático da poça de fusão. No caso do PTA, aumenta ainda mais a complexidade dos fenômenos de transporte causados pelo impacto simultâneo de muitas gotas na poça de fusão. Portanto faz-se necessário estudar o comportamento térmico das partículas ao cruzarem o plasma e atingirem a poça de fusão.

Análise do comportamento térmico da partícula, ao cruzar o arco de plasma, pode prever a que temperatura e/ou estado físico que o material atomizado chega na poça de fusão.

Xibao e Hua (1998) estudaram o comportamento térmico de ligas atomizadas a base de Fe com diferentes tamanhos durante o processamento com PTA. Para isso, foi calculado o tempo que a partícula leva para ser aquecida até determinada temperatura a partir do estado sólido (t_1). A partir de t_1 e comparando com o tempo médio que a partícula permanece no plasma, pôde-se calcular se a partícula funde ou não, e quando não funde qual é a temperatura que ela atinge ao chegar na poça de fusão. Nas condições limites têm-se que partículas de maior tamanho atingem a poça de fusão com temperaturas menores; e as processadas com maior intensidade de corrente, com temperaturas maiores. O tempo de permanência das partículas no plasma não depende da intensidade de corrente utilizada, mas depende do seu volume e massa.

Sendo assim pode-se mostrar esquematicamente este comportamento na Figura 4.37. Dependendo da massa das partículas e da intensidade de corrente utilizada no processo, estas são evaporadas (1), fundidas e aquecidas (2), fundidas (3), fundidas parcialmente (4) ou aquecidas (5). A faixa de granulometria dentro de cada uma dessas fases depende dos parâmetros de processamento e claro da composição química do material.

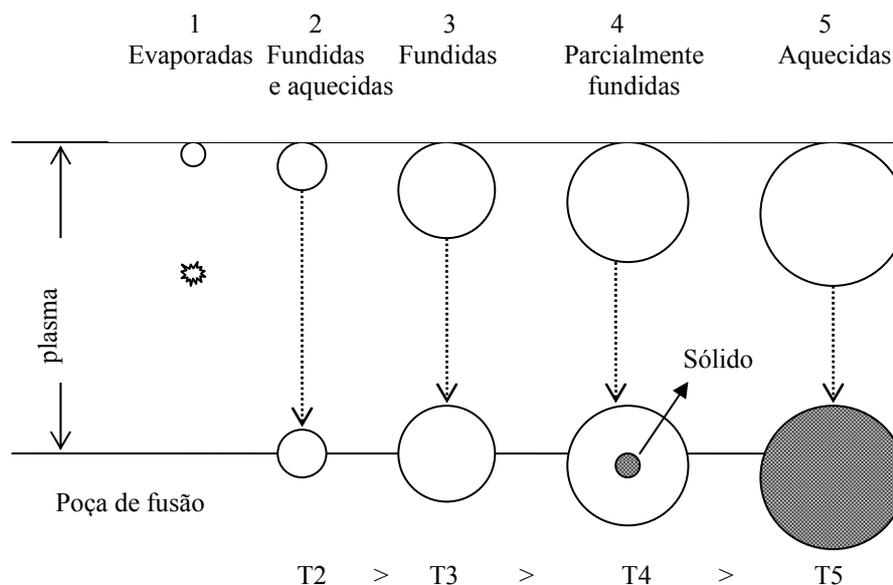


Figura 4.37. Representação esquemática do comportamento térmico das partículas, com diferentes massas, durante a passagem no plasma até a poça de fusão.

Transferindo este comportamento para a poça de fusão, podemos concluir que durante o processamento PTA as partículas atingem a poça de fusão com diferentes temperaturas uma vez que o material de adição utilizado possui uma faixa de granulometria (45 a 180 μm). Além disso, as partículas, com temperaturas diferentes, atingem regiões de diferentes temperaturas na poça de fusão, Figura 4.38.

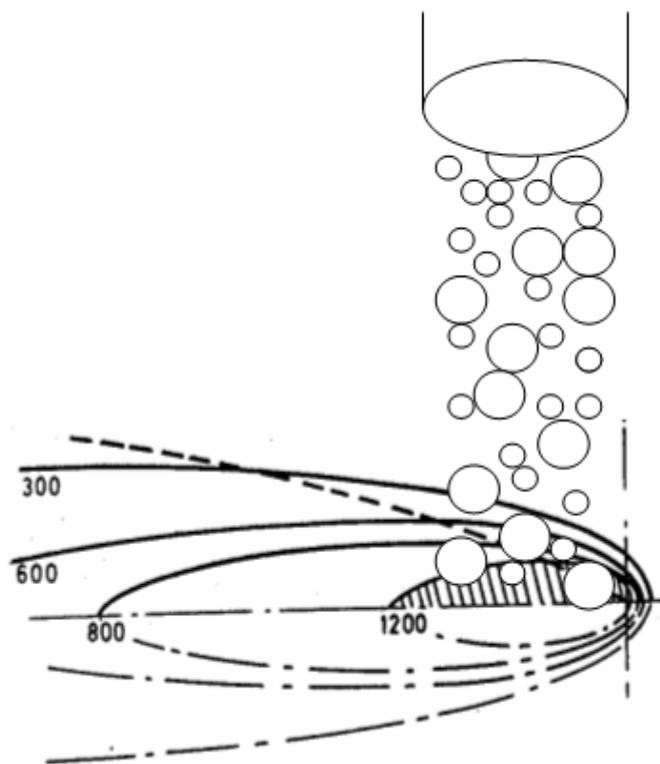


Figura 4.38. Desenho esquemático das gotas fundidas do material atomizado atingindo a poça de fusão com diferentes temperaturas em regiões de diferentes isotermas.

Depois que as partículas aquecem pela passagem no plasma, quando estas chegam na superfície da poça de fusão, são aquecidas pela poça de fusão. Segundo Xibao et al (2006), em estudos de partículas cerâmicas B_4C , a quantidade de calor absorvida pela partícula aumenta com o tamanho das partículas, pois estas chegam na poça de fusão com temperaturas menores. Este fator só é importante, quando partículas ainda sólidas chegam à poça de fusão, pois elas retiram calor do metal líquido e continuam seu aquecimento podendo chegar à fusão.

De acordo com esta fundamentação é possível que gotas que chegam na poça de fusão numa temperatura próxima ao ponto de fusão solidificam independentes, e as

demais podem ser incorporadas à poça de fusão. Para estas gotas que solidificam independentes pode-se aplicar a teoria proposta anteriormente, na qual a interface é relevante e contribui para o aumento da taxa de nucleação e refinamento da microestrutura.

A presença de partículas parcialmente fundidas já foi confirmada quando se utilizam baixas correntes de processamento, Figura 4.13. Por isso faz-se necessário avaliar a influência dos parâmetros de processamento, uma vez que esta pode alterar o comportamento térmico das partículas quando atingem a poça de fusão preservando ou não a interface das mesmas.

VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

4.6 Influência dos parâmetros de deposição no comportamento térmico das partículas

Com o objetivo de estudar o comportamento térmico do material de adição atomizado, para prever se as partículas atingem diferentes temperaturas e em consequência se irão ou não ser incorporadas na poça de fusão, foram selecionados parâmetros de deposição do processo PTA que possam influenciar na temperatura que o material atomizado atinge a poça de fusão: posicionamento da alimentação do material de adição (distância tocha-peça e ângulo de alimentação do material de adição), granulometria do material de adição, aporte de calor (intensidade e tipo de corrente).

4.6.1 Análise dos parâmetros de deposição através de Experimentos Fatoriais

Quando há vários fatores de interesse num dado experimento, deve-se utilizar um experimento fatorial, garantindo que todas as combinações possíveis entre os níveis escolhidos sejam investigados.

Para verificar a influência de cada fator no comportamento do processamento com PTA, os parâmetros escolhidos (e os níveis) foram: granulometria do material atomizado (comercial e comercial com adição de 35% finos), intensidade de corrente (100A e 130A), tipo de corrente (constante e pulsada), e distância tocha-peça (10mm e 20mm), conforme mostrado na Tabela 4.3. Utilizando como resposta ao experimento a média de microdureza da zona fundida, Figura 3.8, o planejamento fatorial foi distribuído conforme Tabela 4.3.

Análise do planejamento experimental através de software comercial (MINITAB), mostra que a média de microdureza dos experimentos realizados com a variação dos fatores comporta-se como uma distribuição normal, Figura 4.39, onde apenas um fator, distância tocha-peça, encontra-se distante dos demais. Sendo assim este fator é considerado o fator que tem maior significância durante o processamento dos revestimentos, o posicionamento da alimentação do material de adição.

Tabela 4.3. Planejamento fatorial 2⁴ para o experimento.

Intensidade Corrente (I)	Tipo Corrente (constante ou pulsada)	Granulometria (%finos)	Distância Tocha-Peça (mm)	Média Microdureza (HV)
100	C	0	10	438
100	P	0	10	426
100	C	35	10	463
100	P	35	10	465
100	C	0	20	472
100	P	0	20	470
100	C	35	20	449
100	P	35	20	479
130	C	0	10	415
130	P	0	10	421
130	C	35	10	467
130	P	35	10	415
130	C	0	20	460
130	P	0	20	475
130	C	35	20	469
130	P	35	20	468

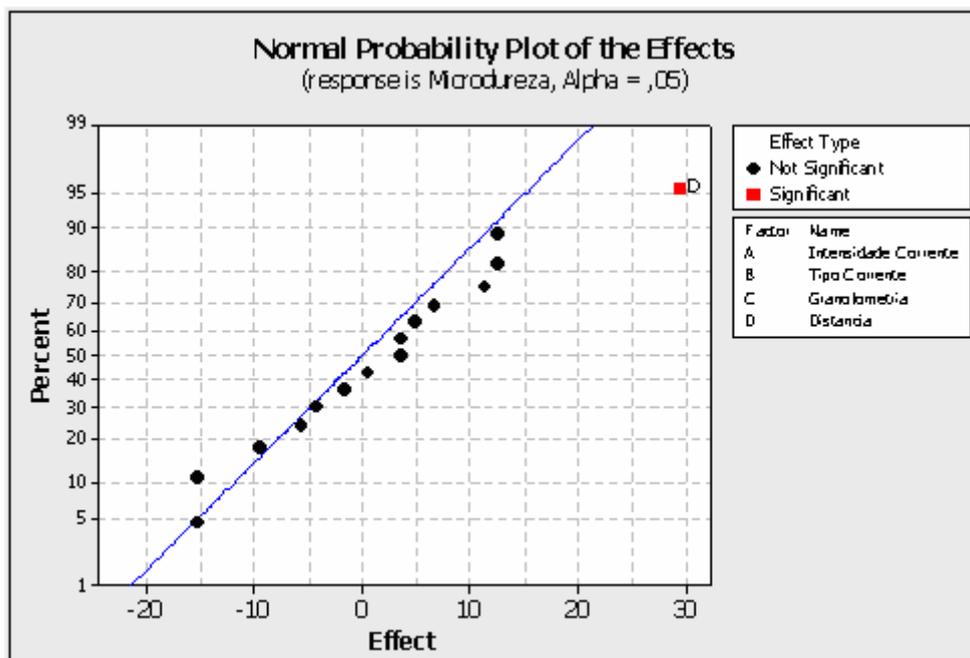


Figura 4.39. Gráfico da probabilidade normal dos efeitos, destacando o fator distância tocha-peça.

4.6.2 Posicionamento da alimentação do material de adição

É esperado que o posicionamento da alimentação do material de adição influencie o comportamento térmico das partículas. A entrada do fluxo de material atomizado é feita através do bico constritor, que além de produzir a constrição do arco, permite a entrada do material de adição de forma convergente na coluna do plasma, Figura 2.2. Há duas maneiras de modificar a trajetória da entrada do material atomizado no jato de plasma: através da alteração da **distância tocha-peça** e **ângulo de alimentação** de material de adição. Se o material atomizado é alimentado numa distância tocha-peça maior e/ou na parte superior do plasma (posição 1), as partículas ficam sujeitas a temperaturas e tempos de permanência diferentes quando comparadas com a posição 2, conforme Figura 4.40.

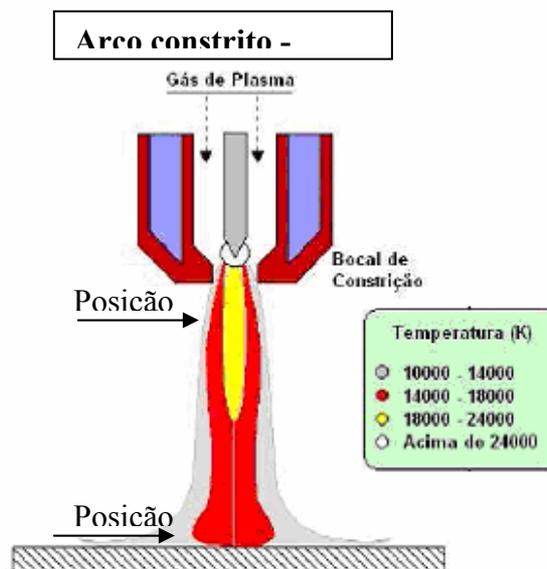


Figura 4.40. Correlação entre distribuição de temperaturas no plasma e posição de alimentação do material atomizado. Adaptado de (MARCONI, 2002).

É esperado que com o aumento da **distância tocha-peça** as partículas de material atomizado cheguem mais aquecidas na poça de fusão, pois estas permanecem mais tempo no jato de plasma. Análise metalográfica, revelou que o aumento da distância tocha-peça (de 10 para 20mm), resultou em cordões com falta de fusão, Figura 4.41. Oliveira (2001) comenta que Paula Jr (1997), num dos poucos estudos realizados para avaliar a influência da DTP no plasma, técnica *keyhole*, afirma que a largura do

cordão de solda é aumentada devido a mudança de forma do arco de cilíndrica para ligeiramente cônica. Portanto há redução da potência efetiva do arco, reduzindo a penetração do cordão. Deuis et al (1997), afirmam que o aumento da DTP pode modificar as condições ideais de processamento. Para poder ter um bom rendimento de deposição a DTP não deve ser excessiva pois a eficácia da proteção gasosa é reduzida significativamente. Neste trabalho o aumento de 10 para 20mm reduziu tanto a penetração que, em algumas regiões, houve falta de fusão.

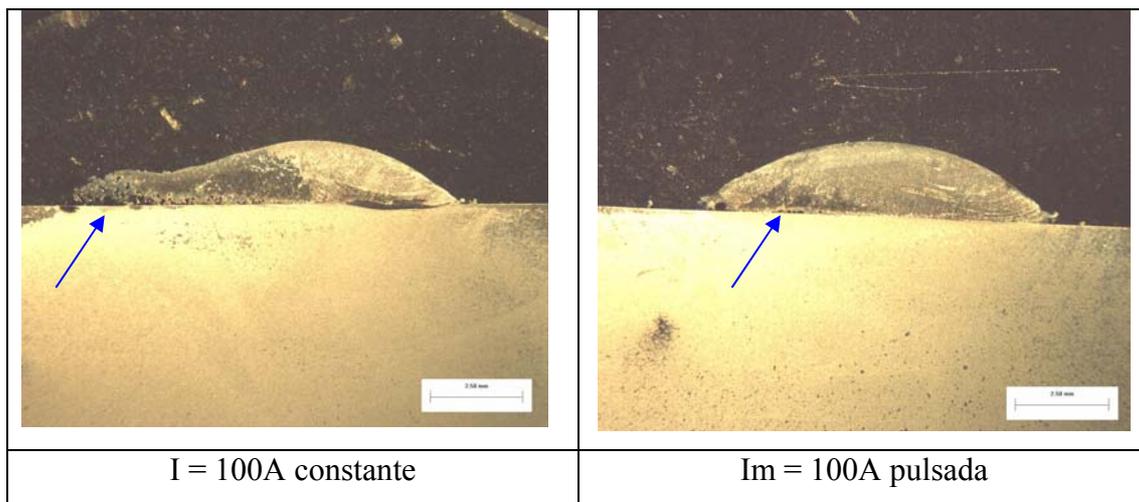


Figura 4.41. Falta de fusão com o aumento da distância tocha-peça (20mm).

Regiões com falta de fusão, entre o substrato e revestimento, faz com que o revestimento seja menos afetado pelo material de base e sua dureza seja preservada. Esta condição se sobrepõe ao efeito de aquecimento das partículas e é determinante para explicar os valores superiores das médias das medidas de microdureza na seção transversal dos depósitos, tanto para a condição com corrente contínua constante como contínua pulsada, pois não houve mistura do revestimento com o metal de base. Por isso este fator se destacou como o de maior significância no experimento fatorial (os níveis de dureza foram muito superiores ao demais). Os níveis elevados de dureza, na faixa acima de 450HV (Figura 4.42), destes revestimentos encontram-se similares aos processados com 70A (477HV), já apresentados na Figura 4.6, que também apresentaram falta de fusão.

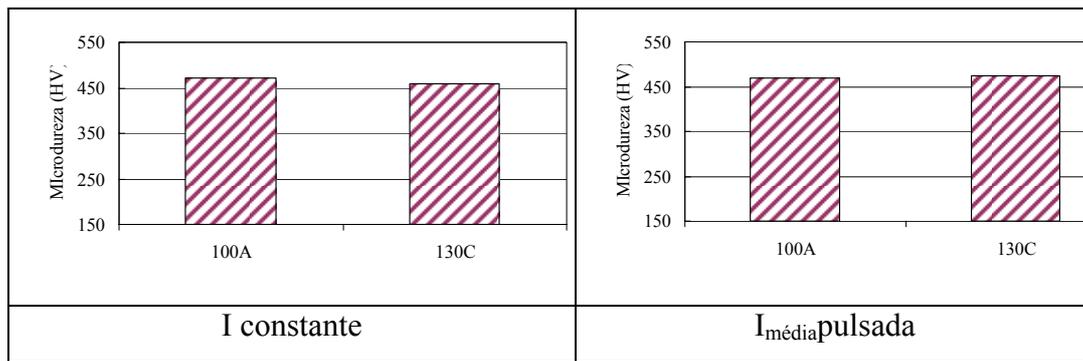


Figura 4.42. Média de microdureza na zona fundida nos depósitos processados com distância tocha-peça maior (20mm).

O aumento da DTP alterou as condições ideais de processamento não sendo adequado fazer uma análise do comportamento térmico das partículas nestas condições, através do método de resposta escolhido no planejamento experimental (microdureza).

Outra maneira de modificar a trajetória da entrada do material de adição no jato de plasma é através da alteração do **ângulo de alimentação do material de adição**, que pode ser realizada modificando-se o bocal de alimentação do equipamento. Para este experimento foram realizados experimentos com dois tipos de bocal (30° e 60°), Figura 2.5, no laboratório de soldagem da UFSC. Por possuir, este equipamento de PTA, características de processamento diferentes do equipamento utilizado no laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR, o qual utiliza ângulo de alimentação do bocal de 45°, este fator foi analisado separadamente pois os resultados só podem ser confrontados entre si.

Alimentação do material atomizado feita em regiões de temperaturas mais elevadas (bocal com ângulo de alimentação 30°) resultou em níveis de dureza menor, Figura 4.43. As partículas são direcionadas na região mais quente do plasma, atingindo maior temperatura permanecendo mais tempo no jato de plasma. As partículas muito finas podem ser evaporadas, o que diminui o rendimento da deposição; além disso maior quantidade destas tendem a ser incorporada na poça de fusão.

O efeito do aumento da intensidade de corrente, segue tendência anterior, diminuindo os níveis de dureza mas mantém a observação de redução de dureza para ângulo de alimentação de 30°.

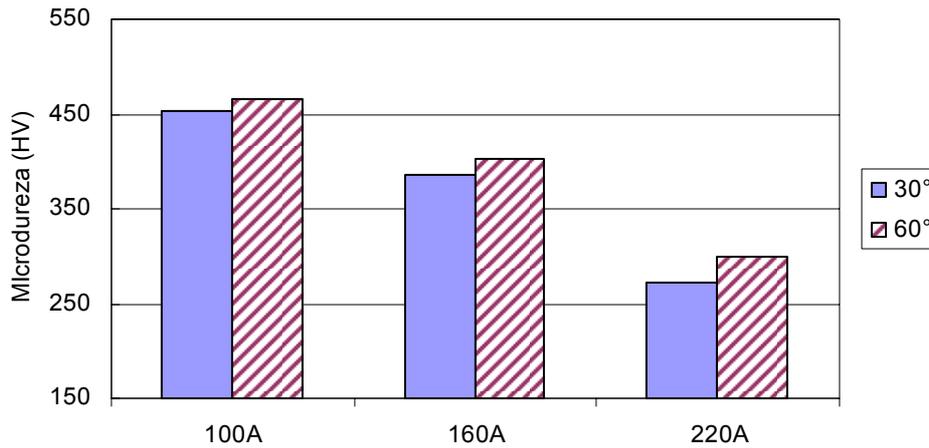


Figura 4.43. Média de microdureza nos depósitos processados, com corrente contínua constante, com ângulo de alimentação de 30° e 60°.

Ao se processar com corrente contínua pulsada, Figura 4.44, o impacto da alimentação na dureza do revestimento se mantém; ou seja alimentação direcionada à poça de fusão (ângulo de alimentação 60°) resulta em maiores durezas. Maior quantidade de gotas que tendem a se solidificar individualmente quando a poça de fusão resfria, preservando a interface inicial das gotas, o que aumenta a taxa de nucleação e refina a estrutura. A pulsação de corrente confirma resultados anteriores, onde não se observa aumento significativo de dureza em relação às medidas feitas em depósitos processados com corrente contínua constante.

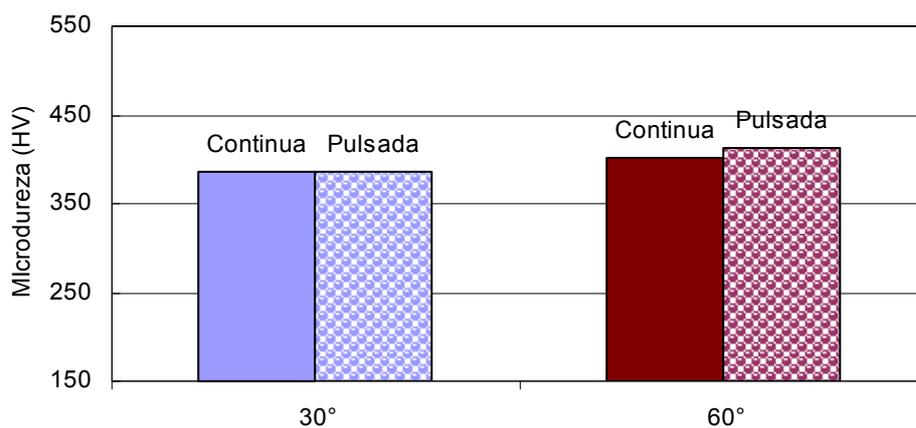


Figura 4.44. Média de microdureza nos depósitos processados, com corrente contínua pulsada (160A) com ângulo de alimentação de 30° e 60°.

No processamento com este equipamento observam-se muitas partículas parcialmente fundidas, provavelmente devido a grande quantidade de material atomizado que chega ao substrato, sem passar pela parte central do plasma (característica inerente ao equipamento utilizado). A Figura 4.45, mostra que estas partículas sólidas quando aquecidas pela poça de fusão, fundem e se incorporam ao depósito de forma epitaxial, contribuindo para formação de um depósito denso.

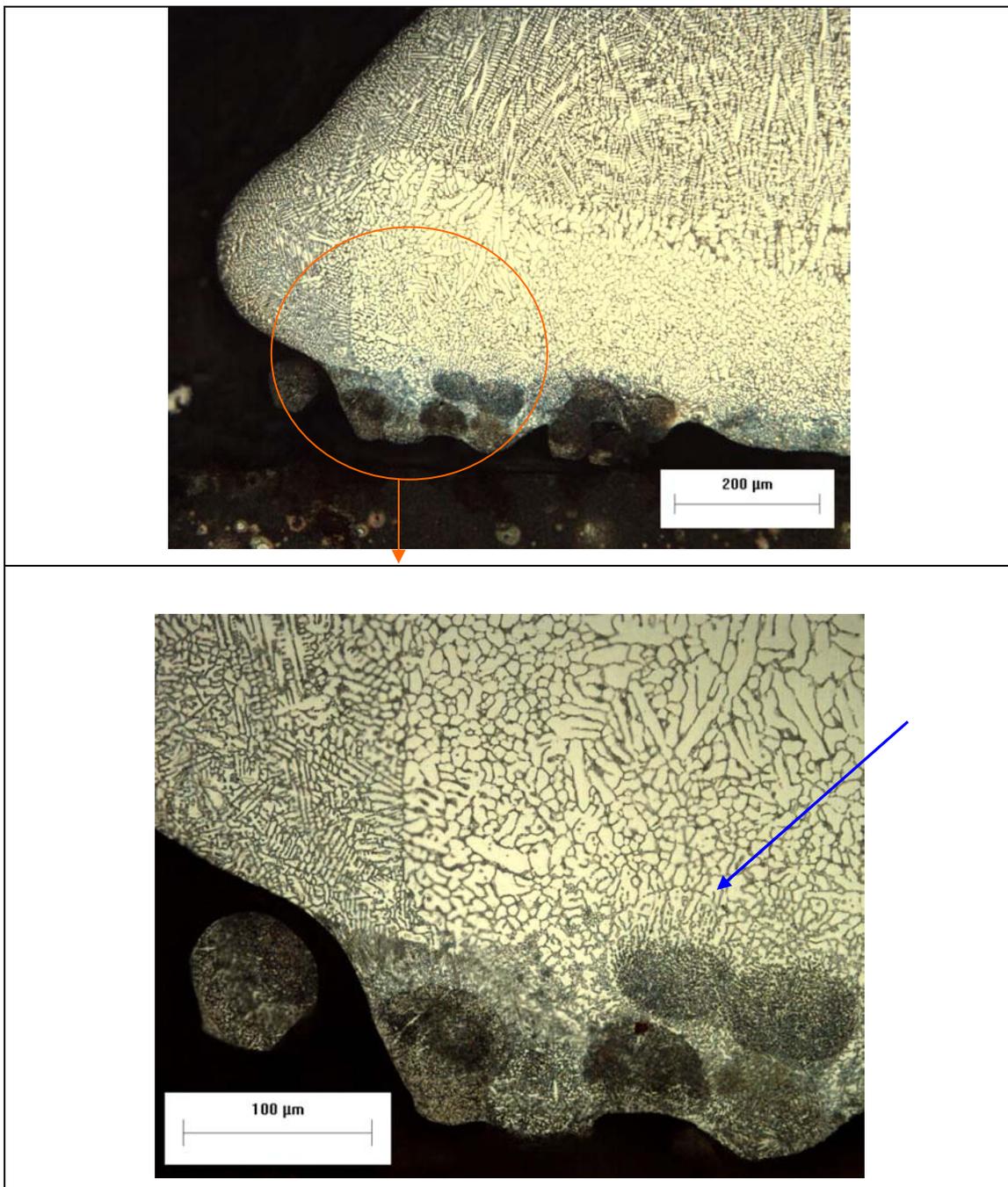


Figura 4.45. Presença de partículas parcialmente fundidas no depósito evidenciando o crescimento epitaxial dentro da poça de fusão.

Analisando a partir deste momento apenas os cordões íntegros (DTP 10mm) e realizados com ângulo de alimentação do bocal a 45°, observa-se na Figura 4.46 que nenhum dos fatores (intensidade e tipo de corrente e granulometria do material de adição) se destaca. Todos os fatores passam a ser importantes devido à diminuição de um fator (eliminação da DTP 20mm), itens 4.6.3 e 4.6.4.

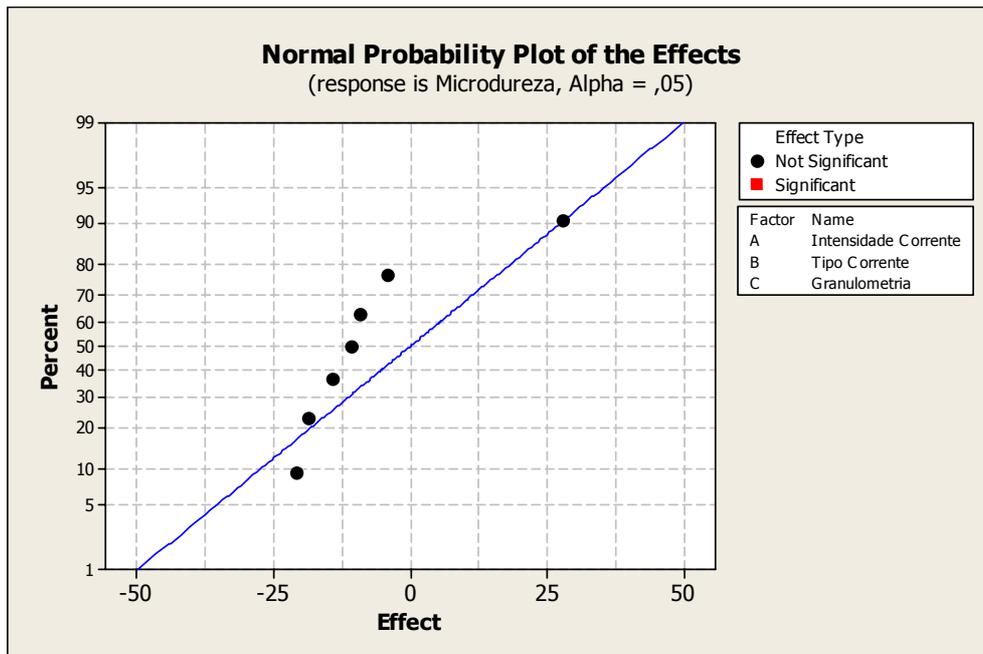


Figura 4.46. Gráfico da probabilidade normal dos efeitos, nenhum fator se destaca.

Para melhor visualização dos resultados estes foram dispostos na forma de Box-plot, que agrupa todos os valores de microdureza obtidos em cada condição de processamento (1 a 8 da Tabela 4.4), facilitando a observação para a par das variações ocorridas decorrentes das alterações dos fatores e/ou níveis dos experimentos.

Tabela 4.4. Experimentos analisados (distância tocha-peça 10mm).

Condição de processamento	Intensidade Corrente (I)	Tipo Corrente (constante ou pulsada)	Granulometria (%finos)
01	100	C	0
02			35
03		P	0
04			35
05	130	C	0
06			35
07		P	0
08			35

4.6.3 Aporte de calor (intensidade e tipo de corrente)

O aporte de calor tem influencia na solidificação da poça de fusão, uma vez que interfere diretamente no gradiente térmico (G) no líquido junto à interface sólido/líquido. Com o aumento do aporte de calor há diminuição do gradiente térmico, com conseqüente redução da velocidade de resfriamento diminuindo o refinamento da microestrutura. O aumento do aporte de calor pode ser realizado através do aumento da intensidade de corrente.

O aumento da intensidade de corrente, provocou diminuição na média dos valores de dureza, conforme o esperado, Figura 4.47. O processamento com corrente contínua pulsada não aumentou a dureza média dos revestimentos, confirmando tendência já verificada quando comparada ao processamento com corrente contínua constante.

Vários fatores colaboram para diminuição nos níveis de dureza. Além de diminuir a velocidade de resfriamento, o aumento da intensidade de corrente provoca um aumento da diluição, diminuindo a dureza do revestimento, pois aumenta a quantidade de elementos do substrato incorporada à poça de fusão. Por outro lado, o aumento da intensidade de corrente pode provocar um aumento de temperatura no jato de plasma, promovendo um aquecimento maior das partículas as quais são incorporadas

à poça de fusão destruindo a interface inicial das gotas, o que não aumenta a taxa de nucleação e refinamento do revestimento.

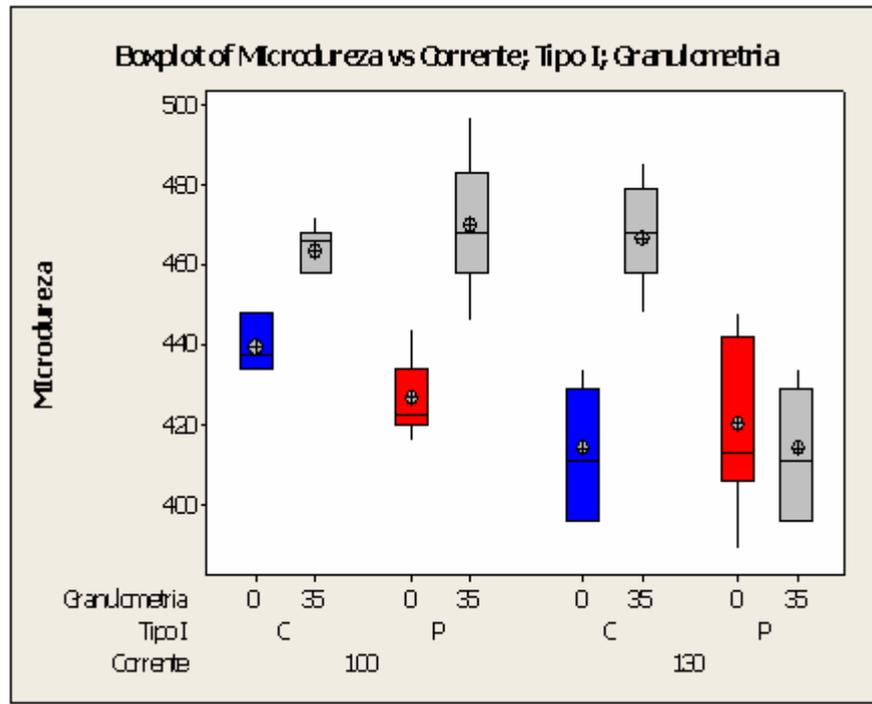


Figura 4.47. Microdureza a partir da variação dos parâmetros de processamento, em destaque o aumento da intensidade de corrente (100 para 130A), contínua constante e pulsada.

4.6.4 Granulometria do material de adição

A análise da temperatura das partículas do material atomizado, através da modificação dos parâmetros de deposição, também pode ser realizado variando-se a granulometria do material de adição. Neste trabalho optou-se por adicionar 35wt% de finos (45μ) na liga comercial a base de cobalto Stellite 6 (45 a 180μ). Com a adição destes finos, no material de adição, pode-se esperar que haja um aumento da quantidade de partículas que chegam com temperaturas maiores na poça de fusão, sendo incorporadas e diminuindo a contribuição da interface das gotas, resultando numa diminuição da dureza.

Os resultados mostram que o aumento da quantidade de finos (35%wt) resulta num aumento da dureza nos revestimentos com exceção dos revestimentos processados com corrente contínua pulsada ($I_m=130A$), Figura 4.48. Este comportamento não era esperado, uma vez que nesta condição esperava-se uma diminuição de dureza como citado anteriormente. Uma das possíveis contribuições para este desvio pode ser o fato dos finos adicionados serem de outro fabricante o que pode acarretar em flutuações na composição química, e conseqüentemente no ponto de fusão das mesmas. Para os revestimentos processados com corrente pulsada de 130A, a diminuição da dureza, sugere que devido à intensidade de pico utilizada nesta condição de processamento, grandes quantidades de partículas finas adicionadas podem ter evaporado e como tal não afetaram o desenvolvimento da microestrutura e conseqüentemente a dureza.

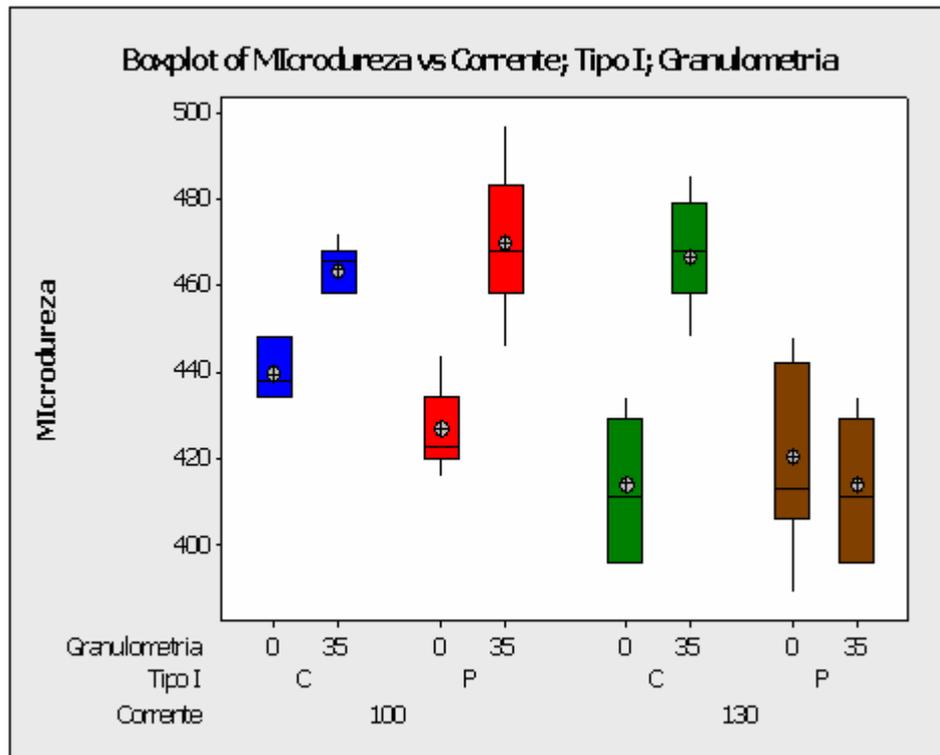


Figura 4.48. Microdureza a partir da variação dos parâmetros de processamento, em destaque a diminuição da granulometria do material atomizado (comercial para comercial com adição de 35% finos).

Ampliando a análise da influência da granulometria

Com o objetivo de diminuir o ruído em relação às diferenças de composição química do material atomizado, utilizou-se pó do mesmo fabricante com granulometrias diferentes (125 e 75 μ m), as quais garantem a escoabilidade do material no equipamento de PTA.

As medidas das durezas em função destas granulometrias para as duas intensidades de corrente testadas estão apresentadas na figura 4.49. Estes resultados preliminares mostram que o comportamento foi o esperado. Observa-se que a utilização de pó com granulometria maior (125 μ m), segue tendência de aumento da dureza. Sugerindo que nesta condição as partículas chegam na poça de fusão com temperaturas menores quando comparadas às de granulometria menor (75 μ m), tendendo a solidificação individual preservando a interface inicial das gotas, aumentando a taxa de

nucleação e conseqüentemente refinando a microestrutura, aumentando a dureza do revestimento.

O aumento da intensidade de corrente, segue tendência anterior, diminuindo os níveis de dureza mas mantém o aumento de dureza quando utilizado material atomizado com granulometria maior (125 μ m).

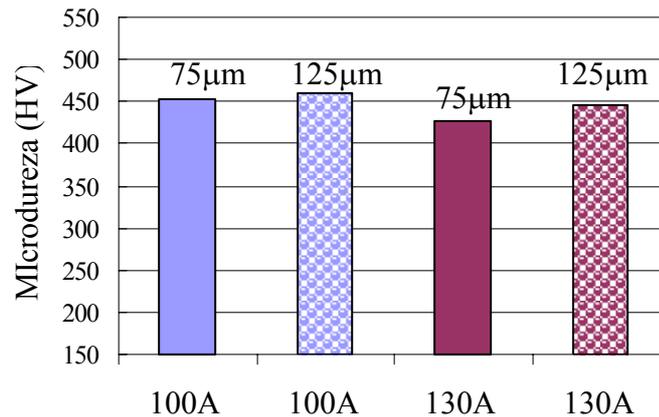


Figura 4.49. Média de microdureza nos depósitos processados, com material atomizado com diferentes granulometria (75 μ m e 125 μ m).

Para que as gotas fundidas do material de adição se solidifiquem independentes preservando a interface, o que contribui para o aumento da taxa de nucleação e refinamento da microestrutura, é necessário que as gotas cheguem na poça de fusão numa temperatura próxima a de fusão e não se incorporem na mesma. Como o esperado, este comportamento foi verificado quando as partículas do material de adição foram alimentadas na parte inferior do plasma (com ângulo de alimentação 60°), onde a temperatura é menor assim como seu tempo de permanência; bem como para intensidades de correntes inferiores e com a utilização de pós com granulometria maior. Portanto o comportamento térmico das partículas foi modificado pela variação dos parâmetros de processamento, que dependendo da sua massa preservam ou não a interface das mesmas influenciando na taxa de nucleação.

CAPÍTULO 5

Conclusões

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O presente trabalho contribui no estudo dos revestimentos processados com materiais atomizados mais especificamente na influência da forma atomizada do material de adição nas características do revestimento soldado. A abordagem se centrou na influência sobre a solidificação dos revestimentos, que processados com PTA (elevada densidade de energia), resulta em menores diluições e maiores gradientes térmicos na interface na linha de fusão, levando a elevadas taxas de resfriamento, e conseqüentemente revestimentos com microestrutura muito refinada e densa.

O estudo mostrou que para além das características do processo, quando o processamento de revestimentos soldados é feito com material atomizado dois fatores influenciam a solidificação do revestimento: a temperatura de cada uma das partículas e a área da interface.

Para o mesmo volume de material depositado a área de interface de uma gota que se destaca do arame tem uma contribuição pequena para a solidificação do revestimento. Em oposição, o spray térmico gerado na deposição de material atomizado amplia significativamente a influência da interface no processo de solidificação, contribuindo para reduzir a dimensão do núcleo crítico necessário para iniciar a solidificação.

As características do revestimento são fortemente influenciadas pela faixa de temperatura a que o material atomizado está exposto. A temperatura que cada partícula atomizada atinge depende das condições de processamento e principalmente da sua massa. Partículas finas podem se evaporar não participando do revestimento e no outro extremo encontram-se partículas semi-fundidas. Dentro deste intervalo, as partículas podem chegar à poça de fusão com temperatura muito elevada e se incorporam à poça de metal líquido ou podem chegar com temperaturas menores que permitam a sua solidificação imediata, neste caso funcionando como núcleos e agentes nucleadores e contribuindo para o refino da estrutura. A temperatura das partículas atomizadas com os diferentes volumes e massa é diretamente influenciada pelos parâmetros de processamento como: intensidade e tipo de corrente e posicionamento da alimentação

do material de adição (ângulo de alimentação e distância tocha-peça), que determinam a trajetória e tempo de permanência das diversas partículas no arco de plasma.

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar o comportamento térmico de ligas atomizadas a base de Co com ampla faixa de granulometria durante o processo PTA.
- Ampliar o estudo da influência da adição de finos, com diferentes composições químicas de ligas metálicas, no comportamento da solidificação dos revestimentos.
- Estudar influência de outros parâmetros de deposição na temperatura das partículas do material atomizado, tais como: vazão de alimentação do pó e vazão do gás de proteção.
- Analisar o rendimento da deposição de revestimentos processados com diferentes granulometrias.
- Estudar o comportamento da poça de fusão dos revestimentos em função da condutividade térmica do substrato.
- Fazer um comparativo entre a solidificação de revestimentos que utilizam ligas atomizadas com ligas a base de pós elementares.
- Ampliar o estudo com outros tipos de pós: aglomerados, fundidos e sinterizados.
- Abordagem numérica do problema estudado.
- Realizar comparação entre revestimentos processados com material de adição em arame e material atomizado, obtidos com ciclos térmicos semelhantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOH, J.-N.; CHEN, J.-C.; On the wear characteristics of cobalt-based hardfacing layer after thermal fatigue and oxidation. **Wear**, vol 250, n 1-12, p.611-620, 2001.

BARRA, S.R. Influência do processo MIG/MAG térmico sobre a microestrutura e a geometria da zona fundida. 2003. **Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)**- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis.

BOURITHIS, E.; TAZEDAKIS, A.; PAPADIMITRIOU, G. A study on the surface treatment of “Calmax” tool steel by a plasma transferred arc (PTA) process. **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 128, n 1-3, p.169-177, 2002.

BECKER, D.W., ADAMS Jr, C.M. Role of pulsed GTA welding variables in solidification and refinement. **Welding Journal**, vol 58, n 5, p.143-s, 1979.

BRANAGAN, D.J.; MARSHALL, M.C.; MEACHAM, B.E. High toughness high hardness iron based PTAW weld materials. **Materials Science and Engineering**, vol A428, n 1-2, p.116-123, 2006.

BUCHANAN, V.E; MC CARTNEY, D.G.; SHIPWAY, P.H. A comparison of the abrasive wear behaviour of iron-chromium based hardfaced coatings deposited by SMAW and electric arc spraying. **Wear**, Article in Press, 2007

BUDINSKI, K.G. **Surface Engineering for Wear Resistance**. United States: Prentice-Hall Inc.,1988.

CAMPOS FILHO, M.P. e DAVIES, G.J. **Solidificação e fundição de metais e suas ligas**. Livros Técnicos e Científicos e Editora da USP, 1978.

CAHN, R.W., HAASEN, P. **Physical Metallurgy**, vol I, cap. Solidification, Amsterdam, North-Holland: Elsevier Science B.V., 1996.

COTRELL, A. **Introdução à Metalurgia**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1975.

DAVIES, G.J., GARLAND, J.G. Solidification structures and properties of fusion welds. **International Metallurgical Reviews**, v.20, p.83-106, 1975.

DAVIS, J.R. **Hardfacing, weld cladding, and dissimilar metal joining**: Welding, Brazing and Soldering, Metals Handbook, 10^a ed. Ohio: ASM International, Metals Park, v.6, 1993.

DELORO STELLITE. Apresenta as características de seus produtos. Disponível em: <http://www.stellite.co.uk/Products/PTALaserPowder/tabid/66/Default.aspx>. Acesso em: 28 novembro 2007.

DEUIS, R.L., YELLUP, J. M., SUBRAMANIAN, C. Metal-matrix composite coatings by PTA surfacing. **Composites Science and Technology**, vol 58, n^o2, p.299-309, 1998.

DIAS LOPES, E.M., MIRANDA, R.M. **Metalurgia da soldadura**, Lisboa, Portugal: Instituto de Soldadura e Qualidade, 1993.

DÍAZ, V.M.V. Inovação do equipamento e avaliação do processo plasma de arco transferido alimentado com pó (PTAP) para soldagem fora de posição. 2005. **Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)** - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis.

DUPONT, J. N., MARDER, A.R. Thermal efficiency os arc welding process. **Welding Journal**, vol 74, n12, p.406s-416s, 1995.

D'OLIVEIRA, A. S. C. M., VILAR, R., FEDER, C.G. High temperature behaviour of plasma transferred arc and laser Co-based alloy coatings. **Applied Surface Science**, v 2001, n1-4, p.154-160, 2002.

FOLKHARD, E. **Welding metallurgy of stainless steels**. Austria: Springer-Verlag/Wien, 1988.

FOLTRAN, B. Comparação dos revestimentos de superligas à base de cobalto (Co-Cr-W-C) depositados por eletrodo revestido, plasma por arco transferido e laser. 2000. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos)** - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos-PIPE, UFPR, Curitiba.

FONSECA, J.; MARTINS, G. **Curso de Estatística**. 6ª Edição. São Paulo, SP: Editora Atlas, 1996.

GATTO, A.; BASSOLI, E.; FORNARI M. Plasma transferred arc deposition of powdered high performances alloys: process parameters optimization as a function of alloy and geometrical configuration. **Surface & Coatings Technology**, v 187, p.265-271, 2004.

GARCIA, A. **Solidificação, fundamentos e aplicações**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2001.

GARLAND, J.G. Weld pool solidification control. **Met. Constr. Br. Welding Journal**, vol 6, n 4, 1977.

GENTIL, V. **CORROSÃO**. 4ª Edição. Rio de Janeiro, RJ: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.

GOKHALE, A.A., TZAVARAS, A.A., BRODY, H.D., ECER, G.M. Grain structure and hot cracking in pulsed current GTAW of AISI 321 stainless steel. **Grain Refinement in Castings and Welds**, p.223-247, 1983.

GRILL, A. Effect of current pulses on the temperature distribution and microstructure in TIG tantalum welds. **Metallurgical and Materials Transactions B**, vol 12, n 1, 1981.

GRONG, O. **Metallurgical Modeling of Welding**. London, England: The Institute of Materials, 1994.

HOU, Q.Y., GAO, J.S., ZHOU F. Microstructure and wear characteristics of cobalt-based alloy deposited by plasma transferred arc weld surfacing. **Surface&Coatings Technology**, v 194, p.238-243, 2005.

HU, J., GUO, H., TSAI, H.L. Weld pool dynamics and the formation of ripples in 3D gas metal arc welding. **International Journal os Heat and Mass Transfer**, In Press, 2007.

JANAKI RAM, G.D., MITRA, T.K., RAJU, M.K., SUNDARESAN, S. Microstructural refinement through inoculation of type 7020 Al-Zn-Mg alloy welds and its effect on hot cracking and tensile properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v.142, n.1, p174-181, 2003.

JANAKI RAM, G.D., REDDY, G.M., SUNDARESAN, S. Effect of pulsed welding current on the solidification structures in Al-Li-Cu and Al-Zn-Mg alloy welds. **Practical Metallography**, v.37, n5, p.276-288, 2000.

KIM, I. et al. A mathematical model of heat transfer and fluid flow in the gas metal arc welding process. **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 77, p.17-27, 1998.

KIM, H.-J.; YOON, B.-H.; LEE, C.-H. Wear performance of the Fe-based alloy coatings produced by plasma transferred arc weld-surfacing process. **Wear**, vol 249, n 10-11, p.846-852, 2001.

KLIMPEL, A. et al. The study of the technology of laser and plasma surfacing of engine valves face made of X40CrSiMo10-2 steel using cobalt-based powders. **Journal of Materials Processing Technology**, vol 175, n1-3, p.251-256, 2006.

KOTESWARA RAO, S.R., REDDY, G.M., KAMARAJ, M., PRASAD RAO, K. Grain refinement through arc manipulation techniques in Al-Cu alloy GTA welds. **Materials Science and Engineering**, v. A404, p.227-234, 2005.

KOU, S., LE, Y. Alternating Grain Orientation and Weld Solidification Cracking. **Metallurgical and Materials Transactions**, v.16A, n. 10, p. 1887-1896, 1985.

KOU, S. **Welding metallurgy**. New York: John Willey&Sons, 2002.

KURZ, W., STEFANESCU, D.M. **Principles of solidification: casting**, Metals Handbook, Ohio: ASM International, Metals Park, v.15, 1993.

LIMA, C.R.C.; CAMARGO, F.; MARQUES, P.V. Estudo comparativo das propriedades de revestimentos a base de cobalto (Stellite) aplicados por soldagem e por aspersão térmica. Fortaleza: **XXIV Encontro Nacional de Tecnologia da Soldagem**, Setembro, 1998.

LIN, J.A. A simple model of powder catchment in coaxial laser cladding. **Optics & Laser Technology**, p.233-238, 1999.

LUGSCHEIDER, E. ; OBERLANDER, B. C. A Comparison of the Properties of Coatings Produced by Laser Cladding and Conventional Methods. **Materials Science and Technology**, v.8, n.8, p.657-665, 1992.

MADHUSUDHAN, G.; REDDY, A.A.; GOKHALE, K.; RAO, P. Optimization of pulse frequency in pulsed current gas tungsten arc welding of aluminium-lithium alloy sheets. **Materials Science and Technology**, v.14, n.1, p. 61-66, 1998.

MARCONI, M. MARCONI, B. **Tecnologie del Plasma – PTA**. On line: CD-ROM vol1, 2002.

MATSUDA, F., NAKATA, K., TSUKAMOTA, K., UCHIYAMA, T. Enhancement of Beneficial Effect of Zirconium on Improvement of Crack Susceptibility by Application of Electromagnetic Stirring. **Transactions of the Japan Welding Society**, v.13, n.1, p. 57-66, 1984.

MISRA, M.S.; OLSON, D.L.; EDWARDS, GR. The Influence of Process Parameters and Specific Additions on Epitaxial Growth in Multiple Pass Ti-6Al-4V Welds. **Grain Refinement in Castings and Welds**, TMS-AIME, Warrendale, PA, 1983, p.259.

MOHANDAS, T., REDDY, G.M. A comparison of continuous and pulse current gas tungsten arc welds of an ultra high strength steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v.69, p. 222-226, 1997.

MOHANDAS, T., REDDY, G.M. The effect of frequency on microstructure and mechanical properties of gas tungsten arc welding of titanium alloy welds. **Journal of Materials Science Letters**, 1996.

MOHANDAS, G. et al. A comparative evaluation of gas tungsten and shielded metal arc welds of a ferritic stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, vol 94 n2-3, p 133-140, 1999.

MONTGOMERY, D.C. **Introduction to statistical quality control**, 4^aed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

NETZ, P.A., ORTEGA, G.G. **Fundamentos de físico-química**. Porto Alegre: Artmed, 2002.

OLIVEIRA, M.A. Estudo da soldagem plasma com alimentação automática de arame para aplicação em revestimentos metálicos. 2001. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)** - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis.

PALANI, P.K., MURUGAN, N. Selection of parameters of pulsed current gas metal arc welding-Review. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 172, 2006.

PAULA Jr., O.S. Desenvolvimento e aplicação da soldagem plasma pela técnica keyhole. 1997. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)** - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis.

PEARCE, B.P.; KERR, H.W. Grain Refinement in Magnetically Stirred GTA Welds of Aluminum Alloys. **Materials Transactions**, v.12B, n. 3, p. 479-489, 1981.

PETROBRAS. Apresenta informações sobre a empresa. Disponível em: http://www2.petrobras.com.br/portugues/ads/ads_Petrobras.html. Acesso em: 28 outubro 2007.

PLASMA TEAM. Apresenta informações sobre a empresa. Disponível em: <http://www.plasmateam.com/Products>. Acesso em 05 setembro 2007.

PORTER, D. A., EASTERLING, K, E. **Phase transformations in metals and alloys**. New York: Van Nostrand Reinhold Co. Ltd., 1981.

RAGONE, D.V. **Thermodynamics of materials**. New York: Jonhn Wiley & Sons, Inc., vol II, 1995.

REDDY,G.M, GOKHALE, A.A, RAO, K.P. Effect of the ratio of peak and background current durations on the fusion zone microstructure of pulsed current gas tungsten arc welded Al-Li alloy. J. **Journal of Materials Science Letters**, v.21, 2002.

REDDY,G.M, GOKHALE, A.A, SAXENA, V.K., RAO, K.P. Effect of welding techniques on microstructures and mechanical properties of aluminium-lithium alloy welds. **Materials Science Forum**, v. 331, 2000.

REIS, R.P., SCOTTI, A. **Fundamentos e prática da soldagem a plasma**. São Paulo: Artliber Editora, 2007.

SMARTT, H.B. **Transfer of Heat and Mass to the Base Metal in Gas-Metal Arc Welding:** Welding, Brazing and Soldering, Metals Handbook, Ohio: ASM International, Metals Park, v.6, 1993.

SANTOS, R.L.C, PAREDES R.S.C., D'OLIVEIRA, ASCM. Pulsed current plasma transferred arc hardfacing. **Journal of Materials Processing Technology**, 2005.

SAVAGE, W. F., LUNDIN, C.D., ARONSON, H. Weld metal solidification mechanics. **Welding Journal**, v. 44, n.4, p. 175s-181s, 1965.

SAVAGE, W.F. et al. Solidification mechanisms in fusion welds. **Welding Journal**, v.55, n.8, p. 213s-221s, 1976.

SAVAGE, W.F. et al. Effect of arc force on defect formation in GTA welding. **Welding Journal**, p. 212s-224s, July, 1979.

SAVAGE, W.F. Solidification, segregation and weld imperfections. **Welding in the World**, p. 89-112, v.18, 1980.

SHINODA, T.; UENO, Y.; MASUMOTO, I. Effect of Pulsed Welding Current on Solidification Cracking in Austenitic Stainless Steel Welds. **Transactions of the Japan Welding Society**, v.21, n.1, p. 18-23, 1990.

SILVÉRIO, R.B., D'OLIVEIRA, A.S.C.M. Revestimento de liga a base de cobalto por PTA com alimentação de pó e arame. Uberlândia: **2º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação - 2º COBEF**, Maio, 2003.

SIMPSON, R.P. Controlled weld-pool solidification structure and resultant properties with yttrium inoculation of Ti--6Al--6V--2Sn welds. **Weld Journal**, v.56, n.3, 1977.

SOLOMON, H.D. **Fundamentals of weld solidification:** Welding, Brazing and Soldering, Metals Handbook, Ohio: ASM International, Metals Park, v.6, 1993.

SUCHENTRUNK, R. STAUDIGI, G. JONKE, FUESSER, H.J. Industrial applications for plasma processes-examples and trends. **Surface and Coatings Technology**, v.97, n.1-3, p. 1-9, 1997.

SUNDARESAN, S.; JANAKI RAM, G.D.; MADHUSUDHAN REDDY,G. Microstructural refinement of weld fusion zones in α - β titanium alloys using pulsed current welding. **Materials Science and Engineering**, A262, p.88-100, 1999.

SURESH, M.V.; KRISHNA, B.V.; VENUGOPAL, P.; RAO, K.P.Effect os pulse frequency in gas tungsten arc welding of powder metallurgical preforms. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 9, n. 4, p.362-368, 2004.

TAKEYAMA, R.R. Caracterização de revestimentos de ligas à base de Co modificadas pela adição de carbonetos de tungstênio. 2005. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)** - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica-PGMEC, UFPR, Curitiba.

TARNG, Y.S.; JUANG, S.C.; CHANG, C.H. The use of grey-based Taguchi methods to determine submerged arc welding process parameters in hardfacing. **Journal of Materials Processing Technology**, v.128, n.1-3, p. 1-6, October 2002.

TIGRINHO, J.J. Superfícies enriquecidas por carbonetos de tungstênio depositados a plasma por arco transferido. 2005. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos)** - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos-PIPE, UFPR, Curitiba.

VISHNU, P.R. Modelling microstructural changes in pulsed weldments. **Welding World**, v.35, n.4, p. 214-222, July-August 1995.

WAINER, E.; BRANDI, S.D.; MELLO, F.D.H. **Soldagem-processos e metalurgia**, São Paulo, SP: Editora Edgar Blücher Ltda, 2002.

WANG, Y. et al. Impingement of filler droplets and weld pool dynamics during gas metal arc welding process. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, vol.44, p.2067-2080, 2001.

WIBAO, W., HUA, L. Metal powder thermal behaviour during the plasma transferred-arc surfacing process. **Surface and Coatings Technology**, v.106, n.2-3, p. 156-161, August 1998.

WIBAO, W., HUA, L. The powder's thermal behavior on the surface of the melting pool during PTA powder surfacing. **Surface and Coatings Technology**, v.201, n.6, p. 2648-2654, December 2006.

WU, W., WU, L. The wear behaviour between hardfacing materials. **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol.27A, 1996.

YAEDU, A.E., D'OLIVEIRA, A.S.C.M. Cobalt based alloy PTA hardfacing on different substrate steels. **Materials Science and Technology**, vol 21 n°4, 2005.

YAMAMOTO, H. et al. . Beneficial effect of low frequency pulsed MIG welding process on grain refinement of weld metal and improvement of solidification crack susceptibility for aluminium alloy. **Journal of Light Metal Welding and Construction**, vol 311, n 2, 1993.

ANEXO I

Numa abordagem simplificada pode-se confirmar que a energia livre de superfície para o número total de gotas equivalente ao volume de uma gota de arame (F_s Tgota) é maior do que a energia livre de superfície para uma gota de arame (F_s arame), Tabela A1. Isto confirma o comportamento descrito na Figura 4.37, ($F_{Sl} (pó) > F_{Sl}$ (arame)).

Para o cálculo da energia de superfície segundo a equação:

$$\Delta F_s = 4 \pi r^2 \sigma_{SL}, \text{ onde}$$

$$\sigma_{SL} \text{ para o cobalto: } 55,7 \cdot 10^{-7} \text{ (cal/cm}^2\text{)}$$

Nesta equação r é determinado em função do diâmetro da gota de material atomizado e do arame utilizado, sendo assim:

- A energia livre de superfície, considerando 1 gota de material atomizado (**Fs 1gota**):

r : raio do material atomizado variando de $45/2\mu\text{m}$ à $180/2\mu\text{m}$

Para um mesmo volume de material (arame e material atomizado), o número de gotas de material atomizado para cada gota de arame é:

Número total de gotas = V_o arame/ V_o material atomizado, Tabela A2.

Considerando o diâmetro da gota de arame igual ao diâmetro do arame, o volume da gota é dado por:

$$V_o = \frac{4}{3} \pi r^3, \text{ onde}$$

r : raio do arame, calcula-se V_o arame

r : raio do material atomizado, calcula-se V_o material atomizado

A energia livre de superfície, considerando o número total de gotas de material atomizado equivalente a uma gota de arame (**Fs Tgota**):

F_s 1 gota x número total de gotas

- A variação da energia livre de superfície, considerando o 1 gota de arame (**Fsarame**):

r : raio do arame

Tabela A1. Energia livre de superfície.

diâmetro material atomizado (cm)	raio material atomizado (cm)	Fs 1gota (cal.cm ⁻²)	Fs T gota (cal.cm ⁻²)	diâmetro gota arame (cm)	raio gota arame (cm)	Fs arame (cal.cm ⁻²)
0,0045	0,00225	3,53869E-10	6,7104E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0050	0,0025	4,36875E-10	6,03936E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0055	0,00275	5,28619E-10	5,49033E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0060	0,003	6,291E-10	5,0328E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0065	0,00325	7,38319E-10	4,64566E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0070	0,0035	8,56275E-10	4,31383E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0075	0,00375	9,82969E-10	4,02624E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0080	0,004	1,1184E-09	3,7746E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0085	0,00425	1,26257E-09	3,55256E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0090	0,0045	1,41548E-09	3,3552E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0095	0,00475	1,57712E-09	3,17861E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0100	0,005	1,7475E-09	3,01968E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0105	0,00525	1,92662E-09	2,87589E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0110	0,0055	2,11448E-09	2,74516E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0115	0,00575	2,31107E-09	2,62581E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0120	0,006	2,5164E-09	2,5164E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0125	0,00625	2,73047E-09	2,41574E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0130	0,0065	2,95328E-09	2,32283E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0135	0,00675	3,18482E-09	2,2368E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0140	0,007	3,4251E-09	2,15691E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0145	0,00725	3,67412E-09	2,08254E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0150	0,0075	3,93188E-09	2,01312E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0155	0,00775	4,19837E-09	1,94818E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0160	0,008	4,4736E-09	1,8873E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0165	0,00825	4,75757E-09	1,83011E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0170	0,0085	5,05028E-09	1,77628E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0175	0,00875	5,35172E-09	1,72553E-06	0,12	0,06	2,5164E-07
0,0180	0,009	5,6619E-09	1,6776E-06	0,12	0,06	2,5164E-07

Tabela A2. Número de gotas do material atomizado equivalente a uma gota de arame.

diâmetro gota arame (cm)	raio gota arame (cm)	Volume gota arame (cm)	diâmetro material atomizado (cm)	raio material atomizado (cm)	Volume gota material atomizado (cm)	Número de gotas material atomizado na gota de arame
0,12	0,06	0,000904	0,0045	0,00225	4,77E-08	18962,96
0,12	0,06	0,000904	0,0050	0,0025	6,54E-08	13824
0,12	0,06	0,000904	0,0055	0,00275	8,71E-08	10386,18
0,12	0,06	0,000904	0,0060	0,003	1,13E-07	8000
0,12	0,06	0,000904	0,0065	0,00325	1,44E-07	6292,217
0,12	0,06	0,000904	0,0070	0,0035	1,8E-07	5037,901
0,12	0,06	0,000904	0,0075	0,00375	2,21E-07	4096
0,12	0,06	0,000904	0,0080	0,004	2,68E-07	3375
0,12	0,06	0,000904	0,0085	0,00425	3,21E-07	2813,759
0,12	0,06	0,000904	0,0090	0,0045	3,82E-07	2370,37
0,12	0,06	0,000904	0,0095	0,00475	4,49E-07	2015,454
0,12	0,06	0,000904	0,0100	0,005	5,23E-07	1728
0,12	0,06	0,000904	0,0105	0,00525	6,06E-07	1492,711
0,12	0,06	0,000904	0,0110	0,0055	6,97E-07	1298,272
0,12	0,06	0,000904	0,0115	0,00575	7,96E-07	1136,188
0,12	0,06	0,000904	0,0120	0,006	9,04E-07	1000
0,12	0,06	0,000904	0,0125	0,00625	1,02E-06	884,736
0,12	0,06	0,000904	0,0130	0,0065	1,15E-06	786,5271
0,12	0,06	0,000904	0,0135	0,00675	1,29E-06	702,332
0,12	0,06	0,000904	0,0140	0,007	1,44E-06	629,7376
0,12	0,06	0,000904	0,0145	0,00725	1,6E-06	566,8129
0,12	0,06	0,000904	0,0150	0,0075	1,77E-06	512
0,12	0,06	0,000904	0,0155	0,00775	1,95E-06	464,0328
0,12	0,06	0,000904	0,0160	0,008	2,14E-06	421,875
0,12	0,06	0,000904	0,0165	0,00825	2,35E-06	384,6732
0,12	0,06	0,000904	0,0170	0,0085	2,57E-06	351,7199
0,12	0,06	0,000904	0,0175	0,00875	2,8E-06	322,4257
0,12	0,06	0,000904	0,0180	0,009	3,05E-06	296,2963