

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROJETO DE GRADUAÇÃO**

FILIPE ANDRADE VIDAL

**ANÁLISE COMPOSICIONAL EM REVESTIMENTOS DE INCONEL 625
DEPOSITADOS POR PTA-P EM AÇO ASTM A36**

**VITÓRIA
2014**

FILIPE ANDRADE VIDAL

**ANÁLISE COMPOSICIONAL EM REVESTIMENTOS DE INCONEL 625
DEPOSITADOS POR PTA-P EM AÇO ASTM A36**

Projeto de Graduação submetido ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro Mecânico.

Orientador: Prof.^o Dr. Temístocles de Sousa Luz.

VITÓRIA
2014

FILIPE ANDRADE VIDAL

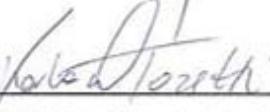
**ANÁLISE COMPOSICIONAL EM REVESTIMENTOS DE INCONEL 625
DEPOSITADOS POR PTA-P EM AÇO ASTM A36**

Projeto de Graduação submetido ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro Mecânico.

Aprovado em 19 de março de 2014.

COMISSÃO EXAMINADORA


Prof. Dr. Temístocles de Sousa Luz
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador


Prof. MSc. Karla Dubberstein Tozetti
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinadora

Caroline de Souza Carvalho Machado
Eng. Caroline de Souza Carvalho Machado
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinadora

A Deus, essencial na minha jornada, sem o qual nada seria possível.

A João e Maria Helena, meus pais, pelo amor e atenção dedicados.

Aos amigos e aos familiares, cujo apoio foi de grande importância para que eu pudesse chegar neste momento.

AGRADECIMENTOS

- ✓ Ao meu orientador, Prof.^º Dr. Temístocles de Sousa Luz, pela atenção, paciência, ensinamentos e por ter confiado a mim este projeto, contribuindo fundamentalmente para o sucesso do mesmo.
- ✓ Aos meus colegas, Lázaro Coutinho e André Canal, que contribuíram diretamente com a soldagem dos corpos de prova para que eu pudesse utilizá-los em meu projeto.
- ✓ Ao meu colega, Arthur Giuri, com quem trabalhei na metade inicial do projeto e que teve uma grande contribuição para o bom andamento do mesmo.

“O segredo da criatividade é saber como esconder as fontes.”

Albert Einstein

RESUMO

As superligas a base de níquel ganharam importância, principalmente no setor de petróleo e gás, por possuir um conjunto de características que permitem sua aplicação em ambientes agressivos devido aos elementos de liga nelas contidos. Algumas características podem ser citadas, tais como: excelentes propriedades mecânicas, elevada resistência ao desgaste e à corrosão e oxidação, principalmente a temperaturas elevadas. Como as superligas possuem um custo relativamente elevado, torna-se mais viável a utilização das mesmas como revestimento de materiais de menor custo, garantindo grande redução de custos e aplicando-as apenas na superfície, onde são realmente necessárias. Tendo em vista as vantagens proporcionadas por essas superligas, torna-se necessário um processo que possa realizar o revestimento de forma satisfatória, que atenda aos requisitos tais como baixa diluição, maior largura de um único passe e espessura de revestimento de acordo com as normas. Com o processo de soldagem Plasma de Arco Transferido Alimentado com Pó (PTA-P) busca-se as melhores condições dentro do que preconizam as normas que tratam apenas do assunto. Este trabalho tem como objetivo comprovar, através de análise composicional utilizando a técnica de Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS), a eficiência do PTA-P na qualidade final do revestimento com um aumento na produtividade, fator que justificaria a utilização do mesmo em substituição a outros processos, como o TIG, por exemplo. Para isso, foram analisadas amostras de aço ASTM A36 revestidas com Inconel 625 pelo processo PTA-P, cujos parâmetros resultaram de um processo estatístico de otimização, descrito no trabalho de outros autores. Com a análise por EDS foi possível, através da composição, calcular a diluição de ferro no revestimento e, com isso, verificou-se que algumas amostras forneceram um conjunto de parâmetros que garantiu uma diluição dentro dos critérios aceitáveis pelas normas, com a deposição de uma única camada.

Palavras-chave: Inconel 625; PTA-P; Revestimento; Diluição.

ABSTRACT

The nickel-based superalloys have gained importance, especially in the oil and gas sector, by having a set of characteristics that allow its use in harsh environments due to alloying elements they contain. Some features may be cited, such as excellent mechanical properties, high wear, corrosion and oxidation resistance, particularly at high temperatures. As superalloys have a relatively high cost, it becomes more feasible to use the same as a coating material for lower cost, providing great cost savings and applying them only on the surface where they are actually needed. Given the advantages provided by these superalloys, it is necessary that a process can perform satisfactorily coating that meets the requirements such as low dilution, higher bandwidth and a single pass coating thickness according to the rules. With the process of Plasma Transferred Arc welding with Powder (PTA- P) looking within the conditions prescribing the standards that treat only the subject. This paper aims to prove through compositional analysis using the technique of Energy Dispersive Spectrometry (EDS), the efficiency of PTA- P in the final coating quality with an increase in productivity, a factor that would justify its use instead other processes, such as TIG welding, for example. For this, samples of ASTM A36 steel coated with Inconel 625 by PTA- P process, whose parameters resulted from a statistical optimization process, described in the work of other authors were analyzed. With the EDS analysis was possible, through the composition and calculating the dilution of iron in the coating and, therefore, it has been found that some samples provided a set of parameters which ensured a dilution within acceptable criteria for the standards, with deposition of a single layer.

Keywords: Inconel 625; PTA-P; Coating; Dilution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Comparação dos processos Plasma com Arco Transferido Alimentado com Pó (PTA-P) e Plasma com Arco Transferido Alimentado com Arame (PTA-A) (DÍAZ <i>et al.</i> , 2010).	23
Figura 2.2: Esquema de uma tocha PTA-P genérica em corte associando sua tecnologia aos principais elementos envolvidos no processo (ALVES <i>et al.</i> , 2010)..	24
Figura 2.3: Comparação qualitativa de desempenho entre PTA-P e TIG (SILVA R, 2010).	27
Figura 2.4: Trinca induzida por hidrogênio em metal de solda inoxidável (ROWE <i>et al.</i> , 1999).	30
Figura 2.5: Desenho esquemático das características geométricas e diluição para um cordão de solda (SILVA C, 2010).	32
Figura 2.6: Esquema do modo de convecção de Marangoni na poça de fusão. Adaptado de LU e colaboradores (2004).	34
Figura 2.7: Modelo de convecção da poça de fusão mostrando a influência da camada óxida no perfil. As camadas menos espessas em a) e b) não resistem à temperatura da soldagem. Em c), a espessura da camada é maior. Adaptado de LU e colaboradores (2004).	35
Figura 2.8: (a) Seção longitudinal de fio-máquina, apresentando inclusão fragmentada. Deformação a quente concluída a 900 °C. Sem ataque. MEV, ER. (b) Espectro de raios X característico da inclusão apresentada em (a), obtido por EDS (COLPAERT, 2008).	36
Figura 3.1: Equipamento para corte metalográfico Struers - Labotom-3.....	38
Figura 3.2: Lixadeira rotativa Struers.	39
Figura 3.3: Aparelho de limpeza ultrassônica.....	39
Figura 3.4: Aparelho para identificação de amostras DREMEL 300 Series.	39
Figura 3.5: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Karl Zeiss EVO 40.....	40
Figura 3.6: Esquerda: amostra A05 (como recebida). Direita: seção transversal e vista superior da amostra A05.	42
Figura 3.7: Esquema das amostras após os cortes transversais.	43
Figura 3.8: Regiões analisadas no revestimento da amostra A01 (imagem gerada pelo MEV).	44

Figura 4.1: Gráfico representando a classificação das amostras pela faixa de valores de diluição química feitas por EDS.....	50
Figura 4.2: Amostras selecionadas em, pelo menos, um dos tipos de diluição. Em verde: diluição excelente; em amarelo: diluição aceitável; em vermelho: diluição ruim.	
.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades físicas e mecânicas do Níquel e do Ferro (ASM, 1990)	17
Tabela 2.2: Limites de composição química do Inconel 625 (%) (ASM, 2000).	19
Tabela 2.3: Comparação da diluição média para diferentes processos de soldagem (SILVA R, 2010).	27
Tabela 3.1: Composição química do metal de adição (ASM, 2000).....	37
Tabela 3.2: Composição química do metal de base (ASM, 1990).....	37
Tabela 3.3: Parâmetros e os respectivos valores mantidos constantes.....	41
Tabela 3.4: Parâmetros utilizados na soldagem das peças definitivas.	41
Tabela 4.1: Características geométricas dos revestimentos de Inconel 625.....	45
Tabela 4.2: Classificação das amostras conforme o produto entre diluição geométrica e índice de convexidade.....	47
Tabela 4.3: Teor de Fe nas amostras de A01 a A31 nas distâncias de 1,0 mm e 1,5 mm da interface substrato/revestimento.	48
Tabela 4.4: Diluição calculada e energia de soldagem aportada na soldagem.....	49
Tabela 4.5: Classificação final das amostras com melhores resultados, considerando as diluições geométrica e química igual ou abaixo de 5% e os menores valores do produto D x R/L.	52
Tabela 4.6: Teor de Fe calculado com base na diluição geométrica, comparado com os teores obtidos por EDS.....	53

LISTA DE SIGLAS

ADP: alimentador de pó.

ASM: *American Society for Metals*.

ASTM: *American Society for Testing and Materials*.

CCC: cúbica de corpo centrado.

CFC: cúbica de face centrada.

DBCP: distância bico de contato-peça.

EDS: Espectrometria por Dispersão de Energia

ER: eletrodo revestido.

ISO: *International Organization for Standardization*.

LCSM: Laboratório de Caracterização de Superfícies de Materiais.

MAG: *Metal Active Gas*.

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura.

MIG: *Metal Inert Gas*.

PTA-A: *Plasma Transferred Arc* (alimentado com arame).

PTA-P: *Plasma Transferred Arc* (alimentado com pó).

TCP: *Topologically Closed Packed*.

TIG: *Tungsten Inert Gas*.

WDS: Espectrometria por Dispersão de Comprimento de Onda.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 SUPERLIGAS	16
2.1.1 Superligas de níquel	16
2.1.1.1 Inconel 625	18
2.2 EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA.....	20
2.3 CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS	22
2.3.1 Matriz γ.....	22
2.3.2 Fase γ'	22
2.4 PROCESSO PLASMA-PÓ (PTA-P).....	23
2.4.1 Vantagens, desvantagens e parâmetros do processo PTA-P	25
2.4.2 Comparações com outros processos	26
2.5 SOLDABILIDADE	28
2.5.1 Solidificação	28
2.5.2 Soldagem de materiais dissimilares.....	29
2.5.3 Soldagem de revestimento.....	30
2.5.3.1 Diluição.....	31
2.5.3.2 Convecção de Marangoni.....	33
2.6 EDS – ESPECTROMETRIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA.....	35
3 MATERIAIS E METODOLOGIA	37
3.1 MATERIAIS	37
3.2 EQUIPAMENTOS	38
3.3 METODOLOGIA	40
3.3.1 Preparação dos corpos de prova soldados	40
3.3.2 Preparação das amostras definitivas	42
3.3.3 Microscopia eletrônica	43

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS.....	45
4.2 AVALIAÇÃO DA DILUIÇÃO DE FERRO	47
5 CONCLUSÃO	55
6 REFERÊNCIAS.....	56
APÊNDICES	61

1 INTRODUÇÃO

Quando fala-se de recursos em relação à economia mundial, o petróleo surge como um dos mais importantes, responsável por ser a principal fonte de energia do mundo juntamente com o gás natural, correspondendo a quase 60% da matriz energética mundial. Os valores movimentados por este setor são da ordem de trilhões de dólares.

Os poços de petróleo constituem um ambiente muito agressivo devido às diversas substâncias que podem ser encontradas como compostos oxigenados, nitrogenados, água, sais minerais, entre outros. Um dos maiores problemas encontrados nesses ambientes é com relação à corrosão dos materiais utilizados nos poços (tubulações, por exemplo).

Pelas razões citadas anteriormente, grandes investimentos em pesquisas e desenvolvimento de novos materiais e tecnologias tornam-se necessários para diminuir o máximo possível esses problemas causados durante a extração e transporte do petróleo. Esses investimentos abrangem o desenvolvimento de processos de soldagem e a aplicação de novos materiais como revestimentos, bem como sua Soldabilidade, para serem utilizados como revestimento materiais de menor custo em dutos e outros equipamentos, por exemplo.

Nesse contexto, surge a importância do estudo voltado para a otimização dos processos de soldagem aplicados a revestimentos, bem como a avaliação da compatibilidade metalúrgica e do desempenho dos revestimentos depositados. Para essas aplicações, merecem atenção especial alguns materiais resistentes à corrosão, como as superligas a base de níquel, que possuem também elevada resistência mecânica nesse tipo de ambiente.

Com base no que foi dito, houve uma motivação para o estudo de revestimentos com superligas de níquel depositadas pelo processo de soldagem a Plasma com Arco Transferido Alimentado com Pó (PTA-P). Para justificar os custos de material e processo, um rigoroso estudo dos parâmetros de soldagem é necessário a fim de garantir uma boa qualidade dos revestimentos com menor desperdício de material. Entretanto, há uma grande diferença de preço entre as ligas, e as mesmas carecem ainda de informações a respeito de suas características microestruturais, visto que muitas delas são susceptíveis à precipitação de fases associadas a problemas de

trincas de solidificação ou que afetem suas propriedades, principalmente no quesito resistência à corrosão.

Os processos comumente utilizados para revestimentos, em geral, necessitam de deposição de duas ou três camadas para garantir um teor máximo de ferro inferior a 5% ou, para aplicações de menor responsabilidade, entre 5% e 10%. O custo de operação é elevado, além da utilização de maior quantidade de material nobre. Assim, justifica-se o estudo de parâmetros e técnicas de revestimentos que propiciem a deposição de menos camadas e, consequentemente, menor quantidade de material e de tempo, atendendo aos níveis de diluição aceitáveis para as aplicações requeridas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SUPERLIGAS

As superligas constituem uma classe especial de materiais de engenharia, com aplicação em ambientes sujeitos a temperaturas elevadas pelo fato de possuírem excelente resistência às degradações química e mecânica a temperaturas próximas do seu ponto de fusão (REED, 2006). Se caracterizam por possuírem baixa expansão térmica, estabilidade metalúrgica, excelente resistência à fluência, à fadiga térmica e mecânica, boa ductilidade e boa resistência à oxidação e corrosão em altas temperaturas de operação (BALDAN, 2009).

Turbinas a gás, tanto para propulsão a jato quanto para geração de eletricidade, constituem um dos principais exemplos de aplicação das superligas, pois o aumento de desempenho dos motores está diretamente relacionado com altas temperaturas de operação, o que proporciona economia de combustível e, consequentemente, redução das emissões de carbono na atmosfera (REED, 2006).

Há três grandes grupos de superligas, considerando o elemento químico principal em sua composição: superligas a base de níquel, superligas a base de cobalto e superligas a base de ferro (ASM, 2000). O presente trabalho aborda apenas as superligas a base de níquel.

2.1.1 Superligas de níquel

O níquel e suas ligas são altamente resistentes à corrosão em diversos ambientes, especialmente aqueles que são básicos (meios alcalinos) e, por isso, ele é um dos principais elementos de liga nos aços inoxidáveis e um dos principais constituintes das superligas (CALLISTER, 2012). O níquel puro possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC, austenítica) estável até seu ponto de fusão, sem transformações alotrópicas de fase, o que não ocorre com o ferro e o cobalto (ASM, 2000). Além disso, o níquel possui solubilidade completa com o cobre e boa faixa de solubilidade com diversos elementos, como o cromo e o ferro (ASM, 1990).

O níquel puro possui densidade de 8,9 g/cm³ e ponto de fusão de 1453 °C. Para as superligas, essa densidade é influenciada pela adição de elementos de liga. Por exemplo, alumínio, titânio e cromo reduzem a densidade, enquanto tungstênio e tântalo a aumentam (ASM, 2000). A condutividade térmica do níquel puro é da ordem de 0,089 (W/mm²) / (°C/mm), superior à do ferro puro, com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), que atinge apenas 0,072 (W/mm²) / (°C/mm). Porém, devido à ação de muitos elementos de liga em teores elevados, a condutividade térmica das ligas é inferior, da ordem de 10% desses valores (ASM, 1990). Ligas com maior condutividade térmica são desejáveis, pois isso aumentaria a dissipação de calor, minimizando os gradientes de temperatura, o que reduziria as tensões térmicas e, assim, aumentaria a resistência à fadiga térmica.

As ligas de níquel possuem expansão térmica menor que as ligas ferrosas austeníticas e isso é importante para aplicações com estreitas tolerâncias dimensionais para uma boa operação em serviço. Além disso, um baixo coeficiente de expansão térmica contribui para diminuir as tensões térmicas, reduzindo os riscos de empenamento e fadiga térmica (ASM, 1993a). Entretanto, para aplicações industriais de revestimentos sobre aços, esta condição é crítica, pois pode causar um gradiente de expansão térmica, gerando elevados níveis de tensões, podendo acarretar em problemas de fadiga térmica (SILVA C, 2010). A tabela 2.1 lista algumas características do níquel e do ferro.

Tabela 2.1: Propriedades físicas e mecânicas do Níquel e do Ferro (ASM, 1990).

Propriedades	Níquel	Ferro
Densidade (g/cm³)	8,89	7,87
Ponto de fusão (°C)	1453	1535
Coeficiente de expansão térmica (m/m°C)	$13,3 \times 10^{-6}$	$11,8 \times 10^{-6}$
Condutividade térmica (25°C) (W/mK)	92	80
Resistividade elétrica (Ωm)	$9,7 \times 10^{-8}$	7×10^{-8}
Módulo de elasticidade (kPa)	204×10^6	211×10^6
Limite de resistência (MPa)	462	-
Limite de escoamento, 0,2% (MPa)	148	-
Alongamento em 51mm (%)	47	-

Apesar de o níquel e o ferro possuírem características semelhantes, há uma grande diferença entre suas estruturas cristalinas (CFC no níquel e CCC no ferro). Isto torna a metalurgia do níquel e suas ligas diferente das ligas de ferro, o que possibilita uma grande versatilidade de elaboração de ligas com as mais variadas composições químicas para atender aos diversos requisitos de serviço no que diz respeito a resistência mecânica, resistência ao desgaste e resistência à corrosão em meios agressivos, tudo isso em temperaturas elevadas (ASM, 1990; ASM, 1993a).

As ligas de níquel possuem uma matriz gama (γ) com estrutura cúbica de face centrada (CFC), e são classificadas em quatro grupos, com base no mecanismo de aumento de resistência (SILVA C, 2010; ASM, 1990):

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

O endurecimento por solução sólida pode ser aplicado em praticamente todas as ligas a base de níquel. O segundo grupo usa como mecanismo endurecedor a formação de precipitados, como fases intermetálicas tipo Laves, além de boretos e carbonetos (ASM, 1990). O terceiro grupo obtém o aumento de resistência pela dispersão de partículas muito finas de óxido refratário ao longo da matriz. O último grupo é constituído por ligas que são destinadas a aplicações de fundição e podem ter sua resistência aumentada por solução sólida ou por precipitação.

2.1.1.1 Inconel 625

Os teores de elementos de liga do Inconel 625 permitem que esta superliga suporte uma larga variedade de meios corrosivos. Em ambientes moderados, como atmosfera ambiente, água doce e água do mar, sais neutros e meios alcalinos, a liga 625 é praticamente livre de corrosão. Em ambientes corrosivos mais severos, o cromo oferece boa resistência à oxidação química, enquanto o teor combinado de níquel e molibdênio proporciona boa resistência em ambientes não oxidantes. Devido ao elevado teor de molibdênio, a liga 625 é especialmente resistente à corrosão por pites e corrosão em frestas. O nióbio estabiliza a liga contra sensitização durante a soldagem, evitando um subsequente ataque intergranular. A resistência à corrosão

sob tensão em meios contendo íons cloretos é proporcionada pelo elevado teor de níquel (SMITH *et al.*, 2001; SPECIAL METALS, acesso em 20 jan. 2014; ASM, 2000).

Essa combinação de resistência à corrosão tem feito do Inconel 625 um dos materiais mais utilizados em meios corrosivos severos. Ele tem sido recomendado, por exemplo, como material de construção para tanques de armazenamento de resíduos químicos, incluindo os ácidos clorídrico e nítrico. Esses ácidos representam tipos diretamente opostos de problemas de corrosão e, geralmente, um material que resiste a qualquer um desses ácidos é severamente atacado pelo outro (SPECIAL METALS, acesso em 20 jan. 2014).

Conforme a SPECIAL METALS (acesso em 20 jan. 2014), o Inconel 625, como metal de adição na soldagem, além da elevada resistência à corrosão e à oxidação, possui alta resistência mecânica e tenacidade numa faixa que vai de temperaturas criogênicas até 982 °C. Não é necessário tratamento pós soldagem para manter a alta resistência e a ductilidade. Quando utilizado na soldagem de materiais dissimilares, a liga pode tolerar um alto grau de diluição e ainda manter suas propriedades características.

Os limites típicos de composição química do Inconel 625 são apresentados na tabela 2.2, conforme ASM (2000).

Tabela 2.2: Limites de composição química do Inconel 625 (%) (ASM, 2000).

Ni	58,0 mín.	Si	0,50 máx.
Cr	20,0 – 23,0	P	0,015 máx.
Mo	8,0 – 10,0	S	0,015 máx.
Fe	5,0 máx.	Al	0,40 máx.
Nb + Ta	3,15 – 4,15	Ti	0,40 máx.
C	0,10 máx.	Co	1,0 máx.
Mn	0,50 máx.	-	-

2.2 EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA

O níquel puro tem como característica uma elevada solubilidade de elementos de liga, pois possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Essa solubilidade permite que suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão possam ser modificadas para atender aos requisitos de serviço de acordo com a quantidade de cada elemento de liga adicionado ao metal puro (SILVA C, 2010). Os principais elementos de liga adicionados e seus respectivos efeitos são:

- Alumínio (Al): Auxilia na resistência à corrosão da liga através da formação de óxidos de Al_2O_3 na superfície. Além disso, proporciona um aumento de resistência mecânica da liga, pois contribui para a precipitação da fase γ' (TANCRET, 2003).
- Carbono (C): Forma carbonetos, que podem precipitar nos contornos de grão, o que limita o deslizamento, proporcionando um aumento de resistência mecânica. Entretanto, o teor de carbono deve ser mantido baixo (0,07% em peso é considerado um balanço apropriado) para evitar a formação de filmes de carbonetos nos contornos de grão, o que prejudica a resistência em temperaturas elevadas (TANCRET, 2003).
- Cromo (Cr): Possibilita a formação do óxido de cromo (Cr_2O_3), que constitui uma camada passivadora com forte aderência na superfície. Melhora a resistência à corrosão em ambientes contendo ácido nítrico (HNO_3) e ácido crômico (H_2CrO_4). Teores de cromo acima de 20% contribuem para o aumento da resistência à corrosão em altas temperaturas, incluindo os ambientes contendo vapores sulfurosos. Melhora as propriedades mecânicas devido ao mecanismo de endurecimento por solução sólida (ASM, 1993b; TANCRET, 2003).
- Ferro (Fe): Atua no mecanismo de aumento de resistência por solução sólida. Aumenta a solubilidade do carbono no níquel, propiciando maior resistência a altas temperaturas. Pode ser adicionado na forma de ferro-cromo por ser um meio mais barato de se obter cromo em relação à fonte de cromo puro, que é bem mais cara. Diminui a solubilidade de Mo e Nb na matriz, aumentando o potencial de segregação destes elementos. Entretanto, é necessário limitar o teor de ferro em certas aplicações de forma a não comprometer a resistência à corrosão da liga (SILVA C, 2010; TANCRET, 2003; DUPONT *et al.*, 2003; DUPONT *et al.*, 2009). No trabalho de GITTO & GOOC (1996) foi recomendado que valores abaixo de

5% na diluição de ferro em revestimentos de uma liga de Ni garantem um ótimo desempenho contra a corrosão por pites.

- Manganês (Mn): Possui grande afinidade com o enxofre atuando, portanto, como elemento dessulfurante (RAMIREZ, 2004a).
- Molibdênio (Mo): Contribui fortemente para o aumento da resistência à corrosão em atmosferas ácidas não oxidantes, à corrosão localizada (pites e frestas) e da resistência a temperaturas elevadas. Além disso, participa da formação de carbonetos e é um forte formador de fases topologicamente compactas (TCP), que diminuem as propriedades de resistência mecânica e resistência à corrosão (ASM, 1993b; ASM, 1993c).
- Nióbio (Nb): Participa da segregação do líquido nas reações finais de solidificação. Atua na formação da fase γ'' , pois participa do aumento de resistência mecânica por solução sólida e por precipitação. Além disso, propicia a formação de alguns tipos de carbonetos e é um forte formador de fase Laves, que está associada às trincas de solidificação (DUPONT, 2003; RAMIREZ, 2004b).
- Silício (Si): Elemento desoxidante. Deve apresentar-se em pequenas quantidades, normalmente inferiores a 0,4%, pois aumenta a tendência de ocorrer trinca a quente na soldagem. Quando ocorre em teores abaixo de 0,4%, o silício promove um aumento de resistência à corrosão em temperaturas elevadas. O teor deve ser mínimo e rigorosamente controlado em ligas contendo Fe, Co, Mo, W, visando evitar a formação de fases intermetálicas e carbonetos indesejados (ASM, 1993c; TANCRET, 2003).
- Titânio (Ti): Possui efeito similar ao alumínio em relação à formação de precipitados. Quando os dois estão presentes, torna-se necessário ajustar suas composições de forma a ajustar as distorções na interface γ/γ' (TANCRET, 2003).
- Tungstênio (W): Seu comportamento é similar ao molibdênio no aumento de resistência em atmosferas ácidas não oxidantes e à corrosão localizada. Tem participação importante no mecanismo de aumento de resistência por solução sólida tanto na matriz γ quanto nos precipitados de γ' . Juntamente com o molibdênio, atua na formação de fases TCP. Não é utilizado em grandes quantidades por apresentar densidade atômica quase duas vezes maior que o molibdênio, além de ser um dos elementos mais raros na natureza (ASM, 1993b; TANCRET, 2003).

2.3 CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS

A adição de elementos de liga em quantidade elevada proporciona uma grande variedade de microestruturas que podem se formar nas ligas de níquel, desde sua matriz gama (γ) característica até microestruturas complexas formadas por diferentes fases precipitadas. Dentre essas fases, a γ' e a γ'' são precipitadas intencionalmente para aumentar a resistência mecânica. Fases secundárias, cuja formação, em geral, não é desejada podem surgir pela decomposição das fases γ' e γ'' ou pela variação localizada de composição química (segregação). As principais fases secundárias formadas nas ligas de níquel são as fases δ , fases η , fases TCP (*topologically closed-packed*) – σ , μ , P , Laves -, carbonetos, nitretos e boretos.

2.3.1 Matriz γ

As ligas de níquel são constituídas por uma matriz γ contínua e homogênea, de estrutura CFC a base de níquel. É uma fase não magnética capaz de solubilizar grande quantidade de elementos de liga em solução sólida, sendo que os principais elementos que contribuem para a estabilização desta fase são o ferro, o cromo, o molibdênio, o tungstênio e o cobalto, uma vez que o raio atômico destes elementos não difere muito do raio atômico do níquel (REED, 2006). Entretanto, quando a quantidade de elementos de liga adicionados ultrapassa o limite de solubilidade dos mesmos na liga, pode ocorrer a precipitação de fases secundárias como as citadas anteriormente e que, em geral, são indesejadas.

2.3.2 Fase γ'

Os principais elementos de liga que contribuem para a formação da fase γ' são o alumínio, o nióbio, o titânio e o tântalo, sendo que o alumínio e o titânio destacam-se em relação aos outros. Esses elementos possuem raio atômico maior que o do níquel. (REED, 2006; PLATI, 2003).

A fase $\gamma' \text{ Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ é um composto intermetálico estrutural do tipo A_3B e, dependendo da fração volumétrica, composição química e tratamentos térmicos, pode apresentar principalmente forma esferoidal ou cuboidal. Os precipitados de γ' são quase sempre coerentes com a matriz γ , ou seja, a aresta da célula de γ' é exatamente paralela à

aresta correspondente da fase γ . A deformação resultante dessa coerência pode trazer uma contribuição significativa para o endurecimento total da superliga (BALDAN, 2009).

A precipitação da fase γ' é o principal mecanismo de endurecimento das superligas comerciais, pois as discordâncias presentes na matriz γ encontram maior dificuldade de penetrar na fase γ' , em parte porque esta possui estrutura CFC atomicamente ordenada (KOTVAL, 1969; LEE & LEE, 1990; NATHAL & EBERT, 1983).

2.4 PROCESSO PLASMA-PÓ (PTA-P)

O processo de deposição por Plasma com Arco Transferido (do inglês *Plasma Transfered Arc*) pode utilizar material de adição em forma de arame (PTA-A) ou pó (PTA-P). É chamado de soldagem por arco transferido porque a peça a ser revestida também faz parte do circuito elétrico gerado. O PTA-P, além do tipo de material de adição, também difere do PTA-A pela necessidade de um terceiro gás para transporte do pó, além do gás de proteção e do gás de plasma, denominado gás de arraste (GRAF, 2004). A figura 2.1 apresenta uma comparação entre os dois processos.

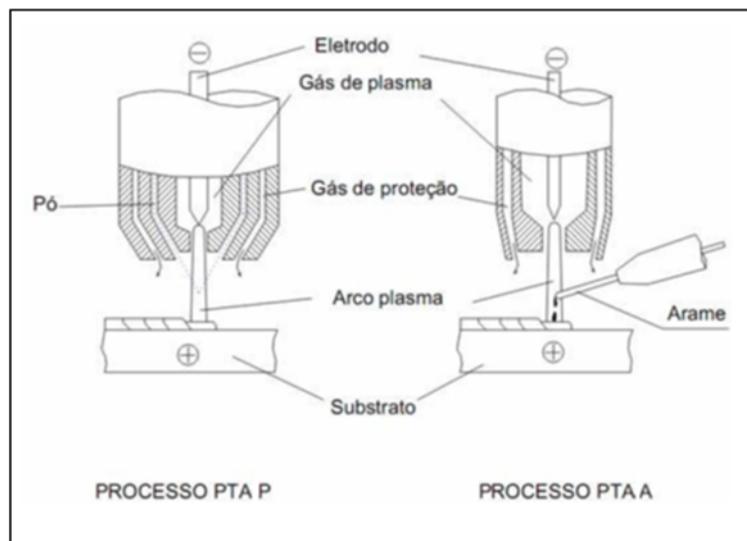


Figura 2.1: Comparação dos processos Plasma com Arco Transferido Alimentado com Pó (PTA-P) e Plasma com Arco Transferido Alimentado com Arame (PTA-A) (DÍAZ *et al.*, 2010).

No processo PTA-P, o eletrodo de tungstênio fica confinado em uma câmara refrigerada a água denominada bico constritor, que tem como função concentrar a energia, liberando-a em forma de feixe pelo orifício central. Um esquema do processo

PTA-P, relacionando a tecnologia da tocha com os principais componentes da bancada pode ser visto na figura 2.2.

Pelo fato de o eletrodo ficar confinado no interior do bico constrictor, é necessário um arco auxiliar, também chamado de arco piloto (arco não-transferido), para a abertura do arco. Para isso, é necessário utilizar uma fonte de energia alternativa (fonte de corrente), que fica conectada ao eletrodo e ao bico constrictor. Esta fonte possui um ignitor de alta frequência, que causa o aquecimento de uma certa região do fluxo de gás (normalmente é argônio, pois este é de fácil ionização), produzindo um arco capaz de fechar o circuito.

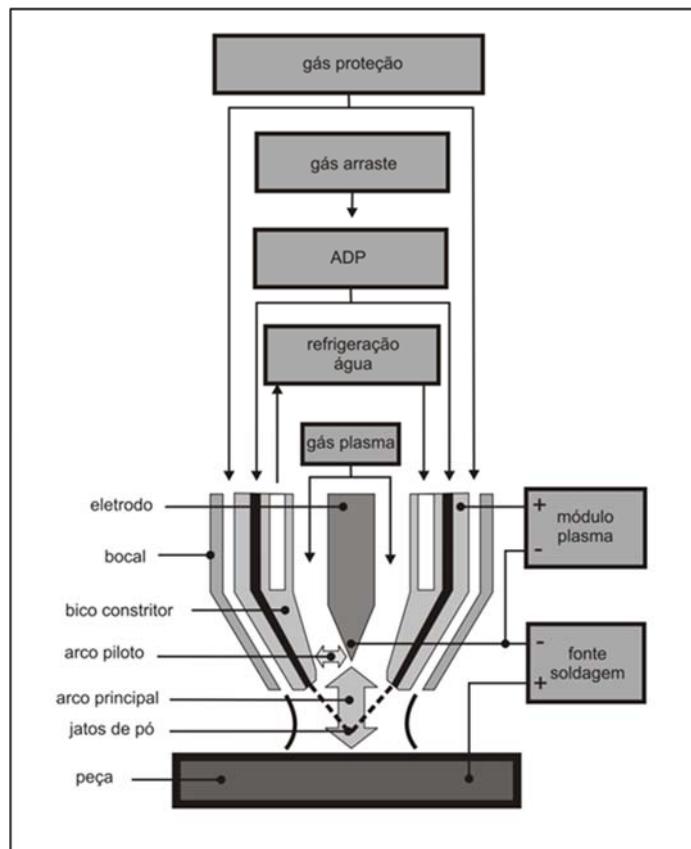


Figura 2.2: Esquema de uma tocha PTA-P genérica em corte associando sua tecnologia aos principais elementos envolvidos no processo (ALVES *et al.*, 2010).

Na figura 2.2, pode-se observar a presença de um bocal externo ao bico constrictor. Entre eles há um canal por onde passa o gás de proteção (geralmente argônio), que evita o contato da poça de fusão com a atmosfera. Além disso, a tocha apresenta canais de alimentação de pó, este carreado com o auxílio do gás de arraste

(normalmente argônio), que é transportado pneumáticamente a partir do alimentador de pó (ADP).

O fluxo do gás de plasma, quando ionizado pelo arco piloto, transforma-se numa espécie de condutor gasoso, que proporciona um meio para a abertura do arco. Quando a diferença de potencial é estabelecida pela fonte de soldagem, o arco transfere-se para a peça, fundindo o metal de base e o pó metálico.

2.4.1 Vantagens, desvantagens e parâmetros do processo PTA-P

O processo PTA-P possui diversas vantagens em relação a outros processos. Dentre elas, podem ser citadas (SILVA R, 2010; GRAF, 2004):

- Em relação a outros processos de revestimento sem fusão do metal de base como aspersão térmica, por exemplo, o PTA-P tem a vantagem de resultar numa união metalúrgica;
- A constrição do arco via bico constrictor torna a coluna do arco mais homogênea e menos divergente em relação ao processo TIG;
- Bom acabamento superficial, com menor índice de retrabalho e pouco desperdício de material;
- Pode ser obtida uma diluição da ordem de 5%, muito inferior aos valores típicos de 20% a 25% obtidos com processos MIG e TIG;
- Os depósitos se caracterizam por uma microestrutura mais refinada em relação àquelas obtidas pelos processos MIG e PTA-A;
- Não produz resíduos sólidos e, portanto, evita a poluição atmosférica e da água;
- Não há contaminação pelo eletrodo de tungstênio, pois não há como este entrar em contato com a poça de fusão, aumentando, assim, sua vida útil;
- Maior facilidade para a produção de ligas experimentais para diferentes finalidades, mediante a mistura de diferentes tipos de pó;
- O processo PTA-P oferece uma alta taxa de deposição, pois o pó oferece maior área superficial para troca de calor no sistema, aproveitando melhor a energia para fundir o material de adição.

O processo PTA-P possui algumas desvantagens, tais como (GRAF, 2004):

- Equipamento possui um custo elevado quando comparado a outros processos convencionais de soldagem;
- Acessórios especiais podem ser necessários caso as superfícies a serem revestidas não sejam planas ou cilíndricas;
- Exigem maior qualificação por parte do soldador.

Os itens seguintes mostram os principais parâmetros do processo PTA-P, acompanhado de uma breve descrição da influência prática de cada um:

- Corrente de soldagem: É a variável que define a energia do processo de soldagem. Sendo assim, influencia decisivamente na diluição e na taxa de fusão obtida;
- Distância do recuo do eletrodo em relação ao orifício do bocal de constrição: Modifica a rigidez do arco. Quanto maior o recuo, mais o arco tende ao formato cilíndrico. Quanto menor o recuo, o arco tende ao formato de um arco TIG (formato de sino). A variação no formato do arco também altera a penetração;
- Vazão do gás de plasma: Altera a estabilidade do arco e afeta a penetração;
- Diâmetro do orifício do bocal constrictor: Modifica a geometria do arco, alterando a penetração e a largura do cordão;
- Taxa de alimentação do pó: Define a quantidade de pó que será depositada;
- Ângulo de alimentação do pó: É uma variável importante, já que define a posição que o pó é injetado no meio do arco.

2.4.2 Comparações com outros processos

Alguns trabalhos realizaram comparações diretas entre o processo PTA-P e outros, especificamente para operações de revestimento, sob diferentes critérios e condições. HUANG e colaboradores (1998) apresentaram o gráfico em rede da Figura 2.3, comparando qualitativamente o desempenho do PTA-P com o do TIG em relação a diferentes aspectos.

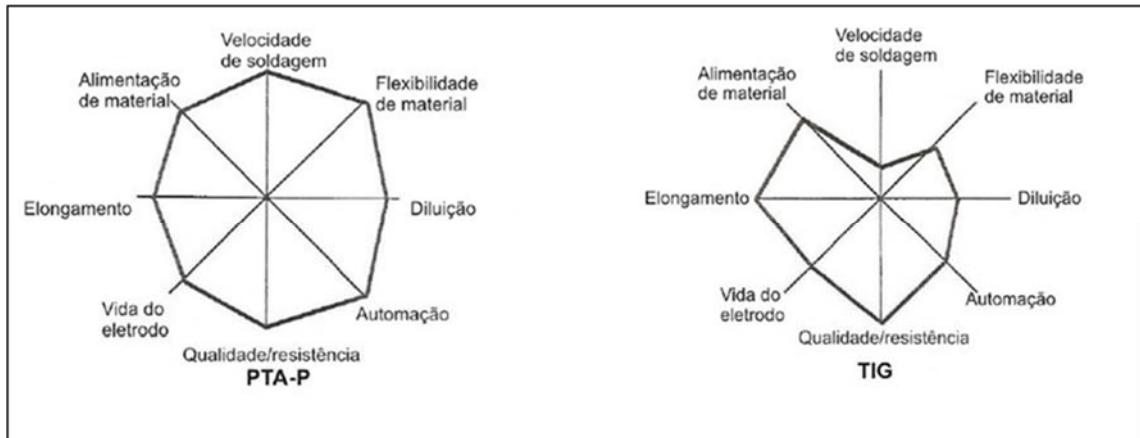


Figura 2.3: Comparação qualitativa de desempenho entre PTA-P e TIG (SILVA R, 2010).

A diluição para o PTA-P pode ser reduzida à ordem de 5% (HONGYING *et al.*, 2002) em vantagem sobre outros métodos. A Tabela 2.3, mostra uma comparação da diluição média para diferentes processos de soldagem a arco, mesma composição do material de adição e mesmo material de base. Com baixa diluição, é possível conseguir a resistência almejada em um ou poucos passes de soldagem, reduzindo custo de materiais, o que também é proporcionado pela possibilidade de se utilizar, para o corpo da peça, materiais não ligados de menor preço (HUANG *et al.*, 1998).

Tabela 2.3: Comparação da diluição média para diferentes processos de soldagem (SILVA R, 2010).

Forma do material de adição	Processo de soldagem	Diluição média
Vareta	TIG	20%
Eletrodo revestido	ER	25%
Pó	PTA-P	3%

De acordo com Bewley (1980), a menor diluição propiciada pelo PTA-P se deve ao fato de que neste processo a energia nunca está diretamente focalizada sobre o substrato. Ao invés disso, a poça metálica está sempre sob o arco, tendendo a isolar o substrato do contato direto com o arco.

2.5 SOLDABILIDADE

Soldabilidade pode ser definida como a capacidade que um material tem de ser unido sob determinadas condições de fabricação e/ou reparo, de forma que suas propriedades atendam às condições de serviço.

A maior parte das ligas existentes são soldáveis. Entretanto, dependendo do processo aplicado, algumas ligas podem ser mais difíceis de serem soldadas que outras. Já o desempenho esperado para uma junta soldada depende fundamentalmente do tipo de aplicação a que esta se destina. Assim, para determinar a Soldabilidade de um dado material, é necessário considerar o processo e o procedimento de soldagem, bem como sua aplicação. Portanto, é importante conhecer o material a ser soldado, o projeto da solda e da estrutura e os requisitos de serviço (cargas, ambiente, etc.) (MODENESI, 2001).

Nas ligas de níquel, algumas de suas propriedades podem ser muito afetadas devido aos efeitos causados pela solidificação e pelos ciclos térmicos de soldagem, que podem provocar mudanças microestruturais, precipitação de fases indesejadas de baixo ponto de fusão, além do surgimento de tensões residuais que, combinadas às tensões de serviço, podem provocar ruptura ou falha do componente ou estrutura em questão (SILVA C, 2010).

2.5.1 Solidificação

A solidificação das superligas é governada, assim como a de todos os metais, pelas leis termodinâmicas observadas nos diagramas de fase. No entanto, a cinética do processo de solidificação determina de fato qual será a microestrutura resultante. O processo de solidificação se inicia com a nucleação e posterior crescimento, geralmente por solidificação dendrítica, na direção do gradiente térmico e composicional (DUPONT *et al.*, 2009).

A presença de soluto em quantidades elevadas nas superligas resultam em maior dificuldade de controle na solidificação destas ligas quando comparadas às ligas comuns como as ligas de cobre, as de alumínio e o aço. Assim, para a maior parte das superligas, é necessário que a solidificação ocorra sob condições controladas. Quando as taxas de solidificação são muito baixas, o soluto rejeitado, proveniente das primeiras dendritas formadas, pode promover a formação de canais contínuos com

grandes quantidades de soluto que se solidificam com concentrações muito altas de soluto para serem dissolvidos num posterior tratamento térmico resultando, assim, em defeitos contínuos no material. Fases secundárias, como a fase Laves e os carbonetos, prejudiciais principalmente às propriedades mecânicas e à resistência à fadiga, formam-se nestas regiões ricas em soluto (DUPONT *et al.*, 2009).

2.5.2 Soldagem de materiais dissimilares

A soldagem de materiais dissimilares tem conquistado um importante espaço dentro das atividades de construção e reparo de equipamentos para as indústrias nucleares, de petróleo e gás natural. A motivação vem das características possuídas por algumas classes de materiais, como os aços inoxidáveis e as superligas de níquel, que possuem excelente resistência mecânica e à corrosão em alta temperatura. Pelo fato de esses materiais possuírem custo elevado, os mesmos são aplicados na forma de revestimentos sobre um substrato de baixo custo de forma a minimizar a quantidade utilizada e tornar viável economicamente sua aplicação.

Um dos problemas existentes na soldagem dissimilar entre ligas de Ni e os aços comumente utilizados (C-Mn e baixa liga) é a formação de uma região com alta dureza localizada preferencialmente na interface substrato/revestimento, cuja estrutura é geralmente martensítica, mas a presença das fases σ e χ também têm sido reportadas (KEJELIN *et al.*, 2007). Tal região pode ter diversas denominações dependendo do autor, tais como “zonas parcialmente diluídas”, “zonas diluídas intermediárias”, “zonas de transição”, “zonas não misturadas”, “zonas empobrecidas de metal de adição”, “zonas duras”, “zonas parcialmente misturadas” (KEJELIN *et al.*, 2007; DOODY, 1992; OMAR, 1998; ROWE, 1999; BAESLACK III *et al.*, 1979; YANG & KOU, 2007; BEAUGRAND *et al.*, 2009). KEJELIN e outros (2007) constataram que o controle da taxa de resfriamento e da temperatura de interpasso para uma dada espessura do metal de base, e a limitação da diluição de carbono do metal de base durante a soldagem resultaram na redução drástica da formação das zonas parcialmente diluídas.

A região de alta dureza formada na interface substrato/revestimento pode constituir um ponto crítico para nucleação e crescimento de trincas. ROWE e colaboradores

(1999) citam que esta região pode tornar-se sensível ao acúmulo de hidrogênio na interface, acarretando em trincas induzidas por hidrogênio (Figura 2.4).

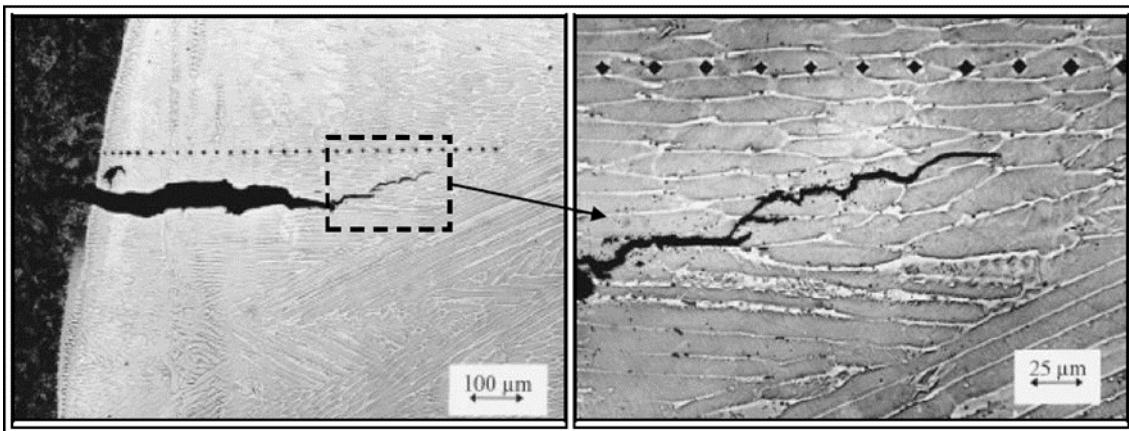


Figura 2.4: Trinca induzida por hidrogênio em metal de solda inoxidável (ROWE *et al.*, 1999).

2.5.3 Soldagem de revestimento

Geralmente, os aços estruturais que fornecem as propriedades mecânicas requeridas aos projetos não possuem a resistência à corrosão muitas vezes necessária. Assim, é necessário especificar materiais mais nobres e, portanto, de maior custo para atender a esse requisito, o que pode inviabilizar o projeto.

Como solução, pode-se revestir a superfície desses componentes por soldagem, depositando o material mais nobre apenas como camada externa ao invés de utilizar um componente fabricado maciço desse mesmo material. O revestimento, além de ser resistente à corrosão, deve ter boa compatibilidade metalúrgica com o substrato.

A principal diferença entre a soldagem de revestimento e a soldagem convencional (soldagem de união) está relacionada à geometria do cordão de solda. Ao contrário das aplicações convencionais, em que é desejável alta penetração para garantir a resistência da junta soldada, na soldagem de revestimento o perfil geométrico desejado é constituído de grandes larguras, baixos reforços¹, baixas penetrações e baixas porcentagens de diluição. Esse perfil é importante para que haja recobrimento de maiores áreas com menos passes, resultando em economia de material e tempo.

¹ KEJELIN (2012) cita que alguns autores sugerem uma maximização do reforço nos revestimentos devido à utilização de processos de soldagem que impõem altos níveis de diluição, necessitando de mais de uma camada para garantir que a composição química do revestimento tenha mínima contaminação por ferro proveniente do metal de base.

O ajuste dos parâmetros que permita a obtenção desse perfil característico é um dos principais desafios da soldagem de revestimento (KEJELIN, 2012).

Inúmeros processos de soldagem têm sido aplicados para revestimentos, tais como eletrodo revestido, arco submerso, MIG/MAG, arame tubular, TIG com alimentação de arame, plasma com arco transferido e alimentação de pó, dentre outros (ASM, 1990).

A soldagem de revestimento, definida internacionalmente como *weld overlay* pode ser classificada de acordo com o objetivo específico do revestimento a ser depositado. Revestimentos do tipo *weld cladding* correspondem à deposição de uma ou mais camadas de material resistente à corrosão, em geral, com espessura mínima de 3 mm. Quando o recobrimento da superfície é realizado com um material duro e resistente ao desgaste com o objetivo de reduzir a perda de material por abrasão, erosão, escamação, cavitação ou outro mecanismo de desgaste, o termo aplicado é *hardfacing*. No caso de indicar a deposição de um metal de solda sobre a superfície de um metal de base para restaurar seus requerimentos dimensionais utiliza-se *buildup*. Já o termo *buttering* refere-se a deposição de uma ou mais camadas de metal de solda sobre as faces de uma junta com o propósito de assegurar alguns aspectos metalúrgicos antes do preenchimento da junta, sendo esta uma prática comum na união de materiais dissimilares (ASM, 2000).

2.5.3.1 Diluição

A grande diferença entre os processos de união e de revestimento de materiais está na importância dada ao controle da diluição, a qual pode ser definida como o grau de mistura entre o metal de base e o metal de solda ou a contribuição do metal base ou substrato para a formação da zona fundida (Figura 2.5). A importância dada à diluição justifica-se pelo fato de que uma baixa contaminação do revestimento pelo metal de base preservará as características pelas quais aquele foi especificado, necessitando de menos passes de soldagem para garantir a composição química mínima que atenda aos requisitos, principalmente de resistência à corrosão.

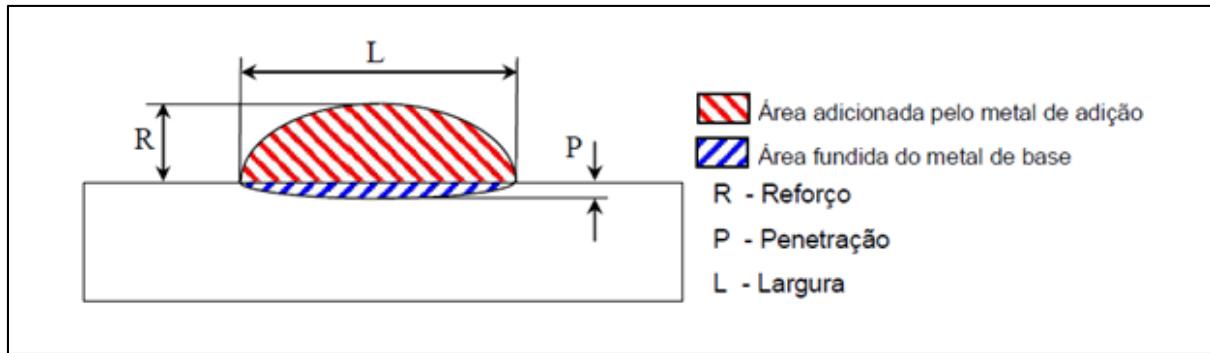


Figura 2.5: Desenho esquemático das características geométricas e diluição para um cordão de solda (SILVA C, 2010).

A diluição (D) pode ser calculada basicamente por dois métodos. O primeiro método, mais utilizado, é o da relação de áreas, no qual se divide a área transversal fundida do metal de base pela área transversal total do metal de solda (figura 2.5). O segundo método baseia-se na composição de ferro no revestimento, no qual se estabelece uma relação entre a composição de ferro encontrada no revestimento ou metal de solda (C_{ms}), a composição de ferro original do metal de adição (C_{ma}) e a composição de ferro original do metal de base (C_{mb}). A composição de Fe pode ser determinada por EDS (Espectrometria por Dispersão de Energia). O segundo método é recomendado para processos com baixa diluição e assimetria na geometria do depósito, como o PTA-P (SILVA R, 2010). A relação entre os teores de ferro é a seguinte (SILVA *et al.*, 2012):

$$D = \frac{C_{ms} - C_{ma}}{C_{mb} - C_{ma}}$$

GITTOS & GOOCH (1996) estudaram a resistência à corrosão por pites de revestimentos de uma liga de Ni depositadas sobre aço C-Mn pelos processos eletrodo revestido, MIG/MAG e TIG com adição de arame quente variando os parâmetros para obter vários níveis de diluição. Os autores verificaram que a resistência à corrosão por pites foi reduzida com o aumento da diluição. Os resultados conduziram a uma recomendação geral de que o teor de ferro na solda deve estar abaixo de 5% para garantir um ótimo desempenho.

Neste mesmo contexto, normas internacionais para construção de equipamentos voltados para o setor petróleo e gás especificam os teores máximos de ferro em revestimentos depositados por solda. Segundo a norma ISO 10423 (2003), os teores de ferro podem ser enquadrados em duas categorias: FE 5, para teores de ferro (% em massa) igual ou inferiores a 5%; FE 10, para revestimentos que apresentam teores

de ferro igual ou inferior a 10% e superior a 5%. Estas considerações são referentes a revestimentos com a liga Inconel 625, medidos a 3 mm da superfície original do metal de base.

Quanto à espessura, a norma Petrobras N-1707 (2010), que regulamenta o projeto e a construção de equipamentos com revestimento metálico interno de aços inoxidáveis, níquel e ligas de níquel, tanto para chapas cladeadas quanto para tiras soldadas (*lining*) e deposição de soldas (*weld overlay*), recomenda uma espessura mínima de 3 mm para revestimentos depositados por soldagem. A norma exige ainda que a deposição seja realizada em mais de uma camada para evitar a contaminação por ferro.

2.5.3.2 Convecção de Marangoni

A presença de elementos ativos como enxofre e oxigênio pode provocar alterações no perfil da poça de fusão, que é resultado da interação de forças que comandam o movimento de convecção, sendo predominante a ação da Força de Marangoni, investigada primeiramente por C. G. M. Marangoni no século XIX (MILLS *et al.*, 1998; HEIPLE & ROPER, 1982). A convecção de Marangoni possui direção e magnitude controladas pelo gradiente de tensão superficial com a temperatura (dy/dT). Conforme o modelo proposto por HEIPLE & ROPER (1982), o aumento da presença desses elementos ativos provoca a inversão do gradiente de tensão superficial de negativo para positivo. Assim, a tensão superficial torna-se maior nos pontos de maior temperatura da poça de fusão, ou seja, no centro em relação às bordas, tornando possível a obtenção de uma maior penetração por causa do movimento de convecção (da região com menor tensão superficial para a maior). Entretanto, se o teor de elementos ativos não for suficiente para alterar esse gradiente, a tensão superficial diminui com o aumento da temperatura e o fluxo ocorre do centro para as bordas, produzindo uma poça larga e rasa (NOVICKI *et al.*, 2011), que é mais adequada quando o objetivo é utilizar a soldagem para serviços de revestimento. Esse modo de convecção está ilustrado no esquema da figura 2.6.

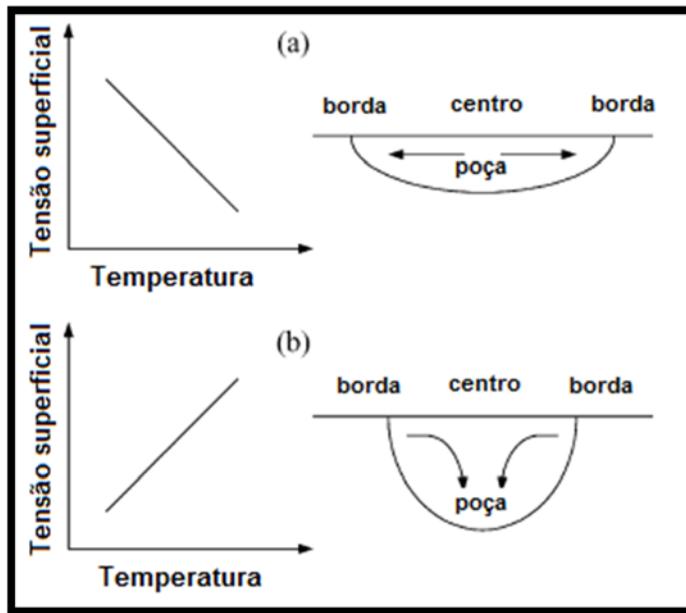


Figura 2.6: Esquema do modo de convecção de Marangoni na poça de fusão. Adaptado de LU e colaboradores (2004).

A influência do oxigênio no mecanismo de convecção da poça foi investigada mais recentemente por LU e colaboradores (2004), utilizando soldagens TIG autógenas. Ao final do trabalho, eles concluíram que havia um limite de absorção de oxigênio pela poça de fusão e que acima desse limite formava-se uma espessa camada de óxido na periferia da superfície da poça, ausente na sua parte central por causa da maior temperatura. Portanto, a barreira proporcionada pela camada de óxido na periferia da poça, que impede a absorção de oxigênio proveniente do processo de soldagem, não se faz presente na parte central, o que provoca a inversão do movimento de convecção nessa região. A influência da camada óxida no perfil diferenciado do movimento de convecção, quando a poça parece não sofrer mais a influência do oxigênio, está ilustrada no modelo proposto por LU e colaboradores (2004), reproduzido na figura 2.7.

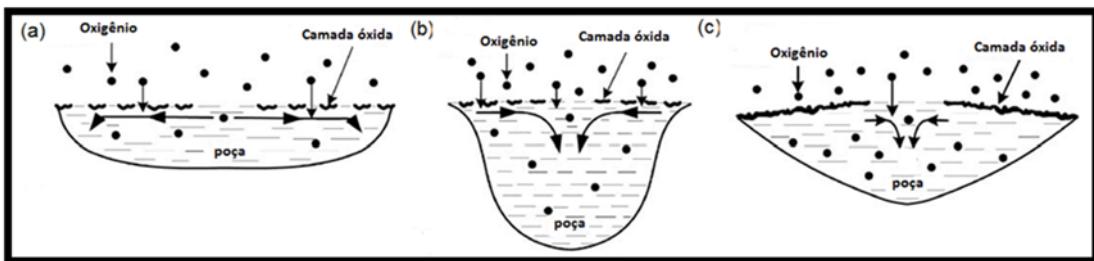


Figura 2.7: Modelo de convecção da poça de fusão mostrando a influência da camada óxida no perfil. As camadas menos espessas em a) e b) não resistem à temperatura da soldagem. Em c), a espessura da camada é maior. Adaptado de LU e colaboradores (2004).

2.6 EDS – ESPECTROMETRIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA

Há dois métodos principais que são empregados para analisar o espectro de energia dos raios X emitidos: o WDS (espectrometria por dispersão de comprimento de onda) e o EDS (espectrometria por dispersão de energia) (COLPAERT, 2008). Na presente revisão, apenas o método de EDS será abordado.

Quando um feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida, que é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos (menor que 5 µm) (GIURI, 2013).

O método de EDS se tornou o mais comum, pois requer menos intensidade de feixe incidente e é bem mais rápido do que o WDS pelo fato de as energias serem mostradas simultaneamente. Apesar disso, o método de EDS é menos preciso que o método de WDS (COLPAERT, 2008). A figura 2.8 apresenta um exemplo de aplicação de EDS na identificação de inclusões não-metálicas.

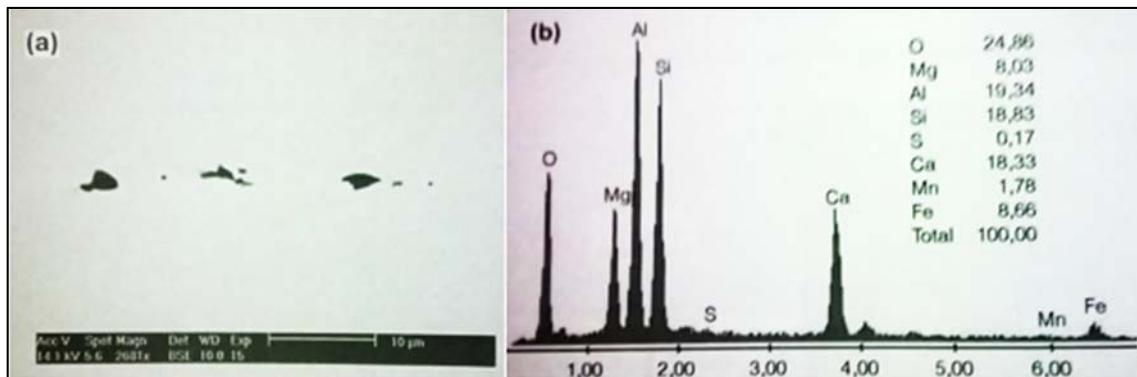


Figura 2.8: (a) Seção longitudinal de fio-máquina, apresentando inclusão fragmentada. Deformação a quente concluída a 900 °C. Sem ataque. MEV, ER. (b) Espectro de raios X característico da inclusão apresentada em (a), obtido por EDS (COLPAERT, 2008).

É possível empregar os raios X para produzir uma imagem que retrate os pontos da estrutura onde é maior a intensidade de determinada energia e, consequentemente, deve ser maior a concentração de determinado elemento. Esse método também pode ser chamado de mapeamento de raios X (COLPAERT, 2008).

3 MATERIAIS E METODOLOGIA

É importante esclarecer que, para este trabalho, foram utilizados corpos de prova já soldados, pois este é um estudo que tem como precedente um trabalho de otimização estatística dos parâmetros de soldagem, realizado por SILVA & CANAL (2014).

3.1 MATERIAIS

Para a soldagem dos corpos de prova os seguintes consumíveis foram empregados: eletrodo, metal de adição, metal de base e gás de proteção. O eletrodo de tungstênio utilizado no processo PTA-P foi do tipo toriado com diâmetro de 4,0 mm. O metal de adição da liga à base de níquel Inconel 625 foi adquirido na forma de pó metálico e constituiu o objeto principal de estudo deste trabalho. A composição química do metal de adição é apresentada na tabela 3.1.

O metal de base utilizado como substrato para a deposição da liga de Ni foi o aço ASTM A36 em forma de barras, usadas tanto nos testes preliminares quanto no ensaio definitivo de soldagem do cordão isolado. Como gás de proteção foi utilizado o argônio puro com composição de 99,99%. Na tabela 3.2 encontra-se a composição química do metal de base.

Tabela 3.1: Composição química do metal de adição (ASM, 2000).

	Composição (peso %)						
	Ni	C	Cr	Mo	Fe	Nb	Al
Inconel 625	64,43	0,011	22,2	9,13	0,19	3,53	0,09
	Cu	Mn	Ti	Si	Co	P	S
	0,01	0,01	0,23	0,05	0,03	0,002	0,002

Tabela 3.2: Composição química do metal de base (ASM, 1990).

	Composição (peso %)						
	Ni	C	Cr	Fe	Al	Mn	Si
ASTM A36	0,02	0,23	0,02	Bal.	0,03	0,67	0,09

3.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos listados abaixo foram aqueles efetivamente utilizados neste trabalho nas etapas de preparação metalográfica e análise de EDS.

- Equipamento para corte metalográfico Struers - Labotom-3 (figura 3.1).
- Lixadeira rotativa Struers (figura 3.2).
- Politriz automática Struers.
- Soprador térmico.
- Aparelho de limpeza ultrassônica (figura 3.3).
- Paquímetro digital.
- Régua metálica.
- Aparelho para identificação de amostras (figura 3.4).
- Máquina fotográfica digital.
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Karl Zeiss EVO 40 (figura 3.5).



Figura 3.1: Equipamento para corte metalográfico Struers - Labotom-3.



Figura 3.2: Lixadeira rotativa Struers.



Figura 3.3: Aparelho de limpeza ultrassônica.



Figura 3.4: Aparelho para identificação de amostras DREMEL 300 Series.



Figura 3.5: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Karl Zeiss EVO 40.

3.3 METODOLOGIA

3.3.1 Preparação dos corpos de prova soldados

Os corpos de prova soldados foram produzidos utilizando o processo de soldagem Plasma com alimentação de pó metálico. A metodologia consistiu de uma etapa preliminar para determinar os melhores parâmetros de soldagem com o intuito de obter resultados satisfatórios para a deposição da superliga de níquel sobre a barra de aço, estabelecendo como critérios de aceitação a ausência de defeitos no cordão de solda, as menores razões reforço/largura e os menores níveis de diluição (preferencialmente abaixo de 5%, mas considerando-se aceitáveis níveis de diluição menores ou igual a 10%).

Após a realização dos ensaios preliminares, foram definidas as condições de soldagem para a realização dos ensaios definitivos. Para a realização desta etapa, alguns parâmetros foram mantidos constantes (tabela 3.3).

Alguns valores de parâmetros demonstraram melhor desempenho durante o processo da etapa preliminar. Por esse motivo, durante o processo de soldagem da etapa definitiva, variou-se cada um desses parâmetros entre os valores que propiciaram melhor desempenho, conforme é apresentado na tabela 3.4.

Tabela 3.3: Parâmetros e os respectivos valores mantidos constantes (SILVA & CANAL, 2014).

Parâmetros Fixos	
Plasma (l/min)	2,5
Frequência (Hz)	0,6
Arraste (l/min)	2,7
Eletrodo 2% tório	30°
Velocidade transversal (mm/s)	23,67
Gás de proteção (l/min)	12
Tempo de soldagem (s)	110
Comprimento dos corpos de prova (mm)	220
Largura da barra de aço (mm)	100

Tabela 3.4: Parâmetros utilizados na soldagem das peças definitivas (SILVA & CANAL, 2014).

Amostra	Corrente (A)	Alimentação (Kg/h)	DBCP (mm)	Recuo (mm)
A01	168	3,79	18	2,0
A02	168	3,79	18	2,7
A03	168	3,79	21	2,0
A04	168	3,79	21	2,7
A05	168	4,61	18	2,0
A06	168	4,61	18	2,7
A07	168	4,61	21	2,0
A08	168	4,61	21	2,7
A09	183	3,79	18	2,0
A10	183	3,79	18	2,7
A11	183	3,79	21	2,0
A12	183	3,79	21	2,7
A13	183	4,61	18	2,0
A14	183	4,61	18	2,7
A15	183	4,61	21	2,0
A16	183	4,61	21	2,7
A17	160	4,17	19	2,4
A18	190	4,17	19	2,4
A19	175	3,47	19	2,4
A20	175	4,85	19	2,4

Continuação da tabela 3.4

Amostra	Corrente (A)	Alimentação (Kg/h)	DBCP (mm)	Reculo (mm)
A21	175	4,17	16	2,4
A22	175	4,17	22	2,4
A23	175	4,17	19	1,8
A24	175	4,17	19	3,0
A25	175	4,17	19	2,4
A26	175	4,17	19	2,4
A27	175	4,17	19	2,4
A28	175	4,17	19	2,4
A29	175	4,17	19	2,4
A30	175	4,17	19	2,4
A31	175	4,17	19	2,4

3.3.2 Preparação das amostras definitivas

O objeto deste trabalho inicia-se a partir desta etapa.

A partir dos resultados obtidos do ensaio definitivo com cordão isolado, foi disponibilizado para o estudo deste trabalho o total de 31 amostras, como a apresentada na figura 3.6, com diferentes parâmetros. Utilizando o equipamento para corte metalográfico (figura 3.1), com o disco abrasivo AROTEC AA-4 obteve-se, por cortes transversais, amostras com dimensões aproximadas de 20 x 20 mm, como no esquema da figura 3.7.

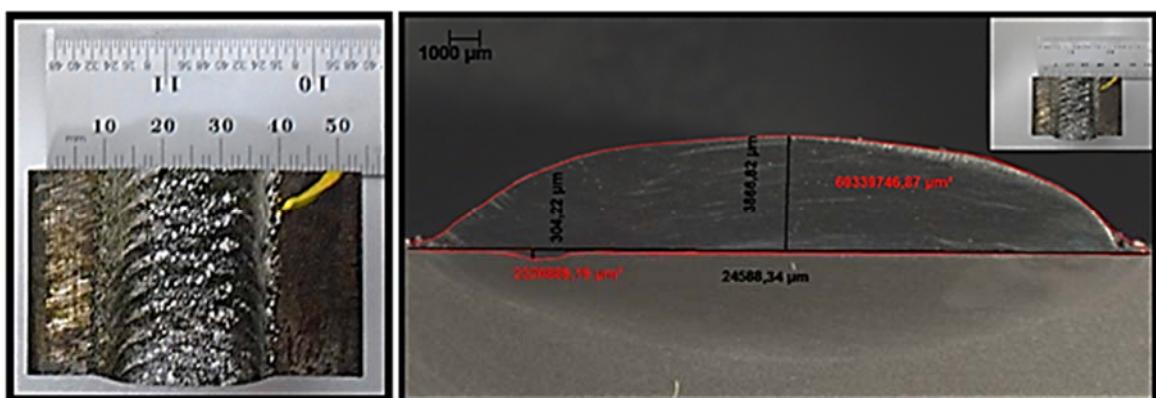


Figura 3.6: Esquerda: amostra A05 (como recebida). Direita: seção transversal e vista superior da amostra A05.

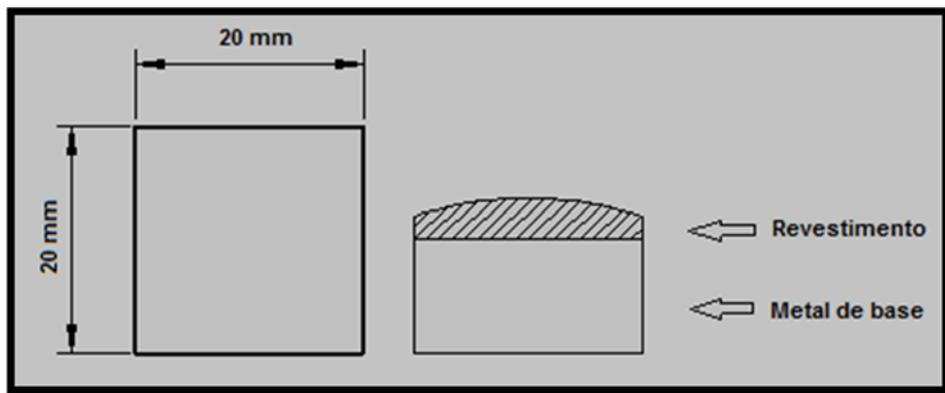


Figura 3.7: Esquema das amostras após os cortes transversais.

Com todas as amostras já cortadas, a etapa posterior consistiu no lixamento das mesmas utilizando a lixadeira rotativa (figura 3.2) com as lixas de granulações 220, 320, 400, 500, 600 1200 mesh, variando em 90º a direção de lixamento para cada lixa utilizada. Após o lixamento, seguiu-se o procedimento de polimento com alumina 1 µm, utilizando a politriz automática. Para a retirada da alumina remanescente do processo de polimento, foi realizada uma limpeza por ultrassom nas amostras (figura 3.3).

3.3.3 Microscopia eletrônica

Para a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizado o equipamento Karl Zeiss EVO 40 do Laboratório de Caracterização de Superfícies de Materiais (LCSM). Assim, foi possível utilizar a análise por EDS para determinar qualitativamente a composição química dos elementos presentes no revestimento de Inconel 625 com o objetivo principal de avaliar o comportamento da diluição do elemento Fe e verificar se este encontra-se dentro dos limites aceitáveis.

A região central do revestimento foi escolhida para análise devido à melhor qualidade da imagem. Conforme pode ser visto na figura 3.8, foi utilizada uma ferramenta de varredura por área para obter a composição de elementos químicos em duas regiões do revestimento, medidas a partir da interface substrato/revestimento: a primeira região foi localizada 1 mm acima da interface e a segunda região, 1,5 mm acima.

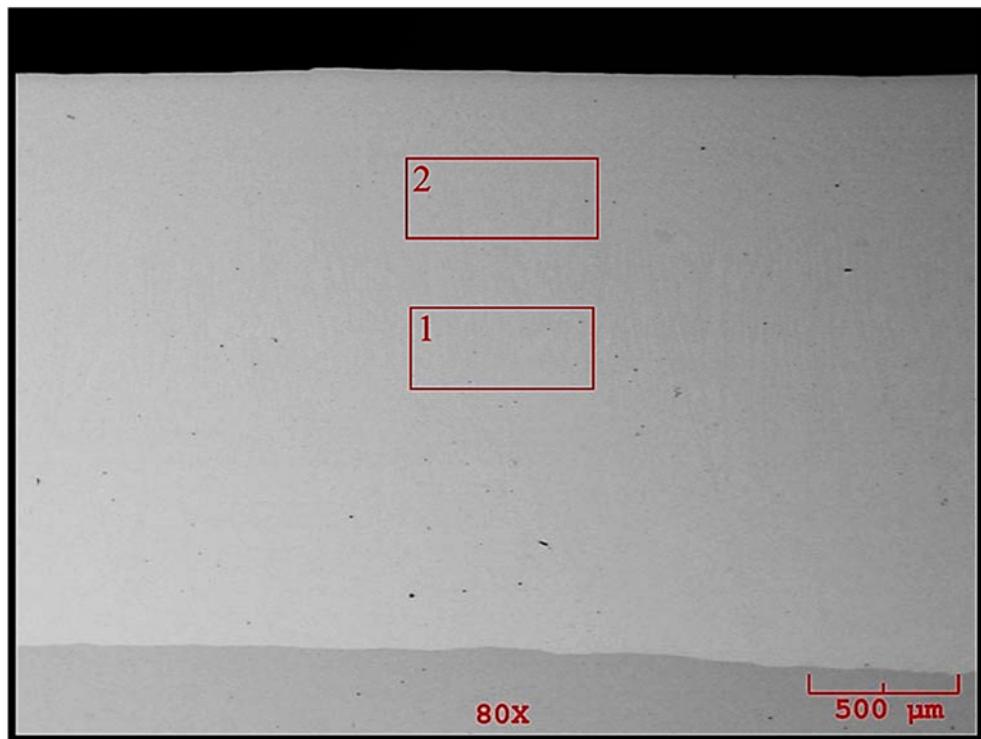


Figura 3.8: Regiões analisadas no revestimento da amostra A01 (imagem gerada pelo MEV).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são abordados os resultados obtidos das análises feitas nas amostras resultantes dos ensaios definitivos com cordão isolado. Resultados a respeito das características geométricas dos revestimentos foram obtidos por meio da aquisição de imagens a partir do MEV e softwares para análise geométrica dessas imagens. As características analisadas foram largura (L), reforço (R), índice de convexidade (R/L), diluição (D) e penetração máxima.

A boa qualidade dos revestimentos está diretamente ligada à minimização da diluição de Fe, ao menores índices de convexidade e, consequentemente ao produto destes dois parâmetros. Juntamente com a análise química, essas características constituem bons critérios de avaliação dos resultados, pois a diluição está relacionada às alterações na composição química dos revestimentos (SILVA C, 2010; ISO 10423, 2003; GITTO & GOOCH, 1996).

4.1 CARACTERÍSTICAS GEOMÉTRICAS

Na tabela 4.1 são apresentados os dados referentes às características geométricas obtidas através de imagens de MEV e softwares para análise dessas imagens.

Tabela 4.1: Características geométricas dos revestimentos de Inconel 625

Amostra	Largura (mm)	Reforço (mm)	R/L	Diluição (%)	D x R/L	Penetração máx. (mm)
A01	21,33	3,64	0,17	3,28	0,56	0,373
A02	22,58	3,81	0,17	9,66	1,64	0,843
A03	22,86	3,80	0,17	9,51	1,62	0,768
A04	23,34	3,63	0,16	5,20	0,83	0,768
A05	23,80	4,25	0,18	2,55	0,46	0,500
A06	23,21	4,52	0,19	4,07	0,77	0,576
A07	23,96	4,38	0,18	3,70	0,67	0,346
A08	23,51	4,47	0,19	6,50	1,24	0,864

Continuação da tabela 4.1

Amostra	Largura (mm)	Reforço (mm)	R/L	Diluição (%)	D x R/L	Penetração máx. (mm)
A09	21,88	3,63	0,17	9,92	1,69	0,826
A10	22,88	3,77	0,16	13,89	2,22	0,999
A11	23,48	3,85	0,16	14,84	2,37	1,018
A12	23,13	3,91	0,17	16,42	2,79	1,325
A13	22,5	4,25	0,19	7,95	1,51	0,837
A14	23,72	4,44	0,19	13,27	2,52	1,471
A15	24,24	4,61	0,19	12,35	2,35	1,189
A16	23,78	4,53	0,19	5,66	1,08	0,899
A17	22,50	4,06	0,18	6,06	1,09	0,531
A18	23,67	4,08	0,17	12,88	2,19	1,368
A19	21,89	3,55	0,16	10,78	1,72	0,878
A20	23,90	4,81	0,20	4,34	0,87	0,599
A21	23,35	4,17	0,18	12,43	2,24	1,103
A22	22,27	4,44	0,20	3,39	0,68	0,694
A23	21,53	4,06	0,19	2,77	0,53	0,306
A24	24,84	3,87	0,16	17,13	2,74	1,225
A25	23,29	4,14	0,18	11,21	2,02	0,776
A26	23,09	4,15	0,18	11,05	1,99	0,939
A27	23,36	4,21	0,18	16,22	2,92	1,144
A28	23,19	4,11	0,18	7,43	1,34	0,756
A29	23,33	4,11	0,18	11,67	2,10	0,878
A30	23,77	3,83	0,16	14,35	2,30	0,837
A31	24,25	4,10	0,17	10,02	1,70	0,878

Conforme foi abordado no capítulo de revisão bibliográfica, é muito importante que o revestimento seja realizado com o menor número de passes e de camadas possíveis, atendendo aos requisitos, além de aumentar a produtividade com um menor desperdício de material nas etapas de acabamento. Assim, é desejável que o processo resulte em cordões de maior largura. Um baixo reforço também é desejável, desde que se utilize um processo que resulte em baixa diluição (nesse caso, ligada a uma baixa penetração) e um baixo índice de convexidade. Com essas características,

menor acabamento será necessário para deixar a superfície revestida plana, resultando em menor perda de material nobre.

Na tabela 4.1, se for considerado como critério de aceitação diluições (geométricas) abaixo de 5%, que é considerado excelente conforme a norma ISO 10423 (2003), as amostras que se enquadram nessa especificação são as amostras A01, A05, A06, A07, A20, A22 e A23. Com essas amostras, que obtiveram melhores resultados, foi realizada uma classificação das mesmas conforme os valores obtidos com o produto da diluição geométrica pelo índice de convexidade, pois os demais dados da tabela 4.1 são consequências destes dois: o índice de convexidade depende da largura e do reforço, enquanto a diluição geométrica depende da penetração. Como consequência, os melhores resultados são obtidos com menores valores desse produto. Assim, ao final dessa análise, pôde-se classificar as amostras selecionadas conforme é apresentado na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Classificação das amostras conforme o produto entre diluição geométrica e índice de convexidade.

Classificação	Amostra	D x R/L	Classificação	Amostra	D x R/L
1	A05	0,46	5	A22	0,68
2	A23	0,53	6	A06	0,77
3	A01	0,56	7	A20	0,87
4	A07	0,67	-	-	-

Com os resultados apresentados na tabela 4.2, concluiu-se que, segundo os critérios adotados, a amostra A05 obteve o revestimento com a melhor combinação de parâmetros dentre as 31 amostras utilizadas neste estudo, com baixa diluição e baixo índice de convexidade.

4.2 AVALIAÇÃO DA DILUIÇÃO DE FERRO

Utilizando a análise por EDS, foi possível obter a composição química dos revestimentos na região analisada. É importante frisar que a análise por EDS é apenas de caráter qualitativo, pois tratamos de situações pontuais, não sendo possível, portanto, utilizá-la como um resultado quantitativo.

Como explicado anteriormente, a quantificação de elementos químicos foi feita em duas regiões escolhidas em cada revestimento: a primeira região a 1,0 mm da interface substrato/revestimento e a segunda região a 1,5 mm dessa mesma interface. O resultado da análise completa pode ser visto nos Apêndices A e B. Na tabela 4.3, é apresentado o resultado da análise apenas para o teor de Fe, que é o principal objeto deste estudo.

Tabela 4.3: Teor de Fe nas amostras de A01 a A31 nas distâncias de 1,0 mm e 1,5 mm da interface substrato/revestimento.

Amostra	Distância (mm)	Fe (% em peso)	Amostra	Distância (mm)	Fe (% em peso)
A01	1,0	4,726	A17	1,0	2,502
	1,5	4,964		1,5	2,596
A02	1,0	9,334	A18	1,0	10,918
	1,5	7,979		1,5	10,663
A03	1,0	5,415	A19	1,0	7,666
	1,5	3,712		1,5	8,056
A04	1,0	4,599	A20	1,0	4,300
	1,5	5,065		1,5	4,161
A05	1,0	2,863	A21	1,0	11,580
	1,5	2,804		1,5	11,410
A06	1,0	3,854	A22	1,0	3,628
	1,5	3,804		1,5	3,905
A07	1,0	2,331	A23	1,0	12,050
	1,5	2,480		1,5	12,326
A08	1,0	4,783	A24	1,0	13,890
	1,5	4,030		1,5	14,796
A09	1,0	7,167	A25	1,0	8,044
	1,5	6,360		1,5	8,091
A10	1,0	11,094	A26	1,0	6,703
	1,5	11,838		1,5	6,726
A11	1,0	8,983	A27	1,0	1,825
	1,5	8,767		1,5	1,601
A12	1,0	10,973	A28	1,0	7,411
	1,5	11,099		1,5	7,153
A13	1,0	6,509	A29	1,0	9,393
	1,5	5,899		1,5	8,747
A14	1,0	12,060	A30	1,0	11,478
	1,5	11,386		1,5	11,140
A15	1,0	4,505	A31	1,0	8,675
	1,5	4,920		1,5	8,183
A16	1,0	4,959		-	
	1,5	5,104			

A diluição química de Fe nos revestimentos foi calculada conforme a fórmula que consta no item 2.5.3.1 da revisão bibliográfica utilizando os teores de Fe resultantes do EDS, que estão apresentados na tabela 4.3. Já a diluição geométrica foi calculada pela divisão da área do metal de adição que penetrou no metal de base pela soma das áreas de penetração e de reforço do mesmo. Os resultados obtidos para a diluição calculada nas 31 amostras estão apresentados na tabela 4.4, juntamente com a energia de soldagem aportada na etapa de soldagem de cada uma.

Tabela 4.4: Diluição calculada e energia de soldagem aportada na soldagem.

Amostra	Diluição	Diluição Química (%)		Energia de Soldagem (J/mm)
	Geométrica (%)	EDS (1 mm)	EDS (1,5 mm)	
A01	3,28	4,59	4,83	129,96
A02	9,66	9,26	7,89	127,09
A03	9,51	5,29	3,57	132,74
A04	5,20	4,46	4,94	132,59
A05	2,55	2,71	2,65	128,19
A06	4,07	3,71	3,66	127,58
A07	3,70	2,17	2,32	131,77
A08	6,50	4,65	3,89	134,35
A09	9,92	7,07	6,25	140,52
A10	13,89	11,04	11,80	139,39
A11	14,84	8,90	8,69	142,47
A12	16,42	10,92	11,05	147,76
A13	7,95	6,40	5,78	137,01
A14	13,27	12,02	11,34	140,05
A15	12,35	4,37	4,79	141,72
A16	5,66	4,83	4,98	159,74
A17	6,06	2,34	2,44	111,36
A18	12,88	10,86	10,61	141,18
A19	10,78	7,57	7,97	130,55
A20	4,34	4,16	4,02	128,50
A21	12,43	11,53	11,36	123,00
A22	3,39	3,48	3,76	136,50
A23	2,77	12,01	12,29	128,13
A24	17,13	13,87	14,79	129,62
A25	11,21	7,95	8,00	127,29
A26	11,05	6,60	6,62	123,55
A27	16,22	1,66	1,43	122,97
A28	7,43	7,31	7,05	121,58
A29	11,67	9,32	8,67	120,55
A30	14,35	11,43	11,09	121,86
A31	10,02	8,59	8,09	121,88

Na figura 4.1 a seguir, encontra-se os resultados da diluição química, analisada por EDS, nas regiões a 1,0 mm e a 1,5 mm da interface substrato/revestimento das amostras de A01 a A31. A classificação representada na figura foi baseada nos requisitos da norma ISO 10423 (2003).

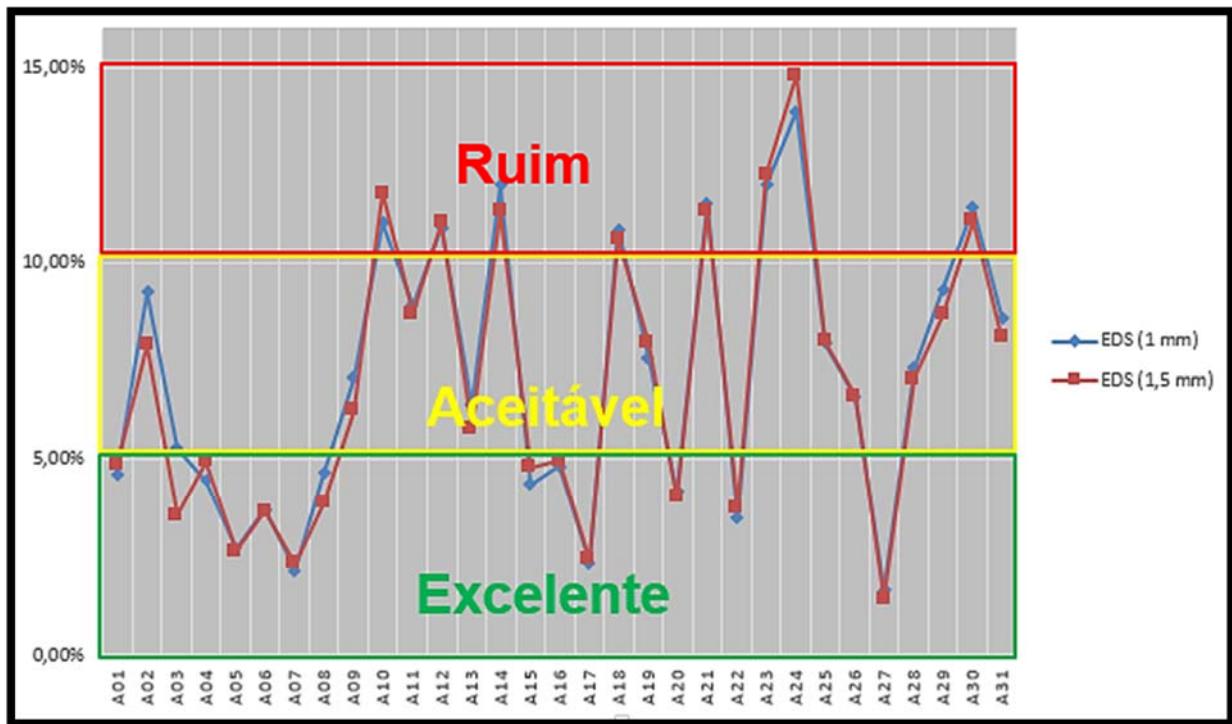


Figura 4.1: Gráfico representando a classificação das amostras pela faixa de valores de diluição química feitas por EDS.

O critério de classificação foi o mesmo utilizado na classificação da diluição geométrica, ou seja, selecionar as amostras com diluição química igual ou abaixo de 5% mutuamente nas duas regiões analisadas. Assim, obteve-se as seguintes amostras que se enquadram nessa especificação: A01, A04, A05, A06, A07, A08, A15, A16, A17, A20, A22 e A27. Para a diluição química, a quantidade de amostras selecionadas foi maior que para a diluição geométrica. A figura 4.2 ilustra as amostras selecionadas para os dois tipos de diluição.

Amostra	Diluição Geométrica	Diluição Química	
	Diluição	EDS (1 mm)	EDS (1,5 mm)
A01	3,28%	4,59%	4,83%
A03	9,51%	5,29%	3,57%
A04	5,20%	4,46%	4,94%
A05	2,55%	2,71%	2,65%
A06	4,07%	3,71%	3,66%
A07	3,70%	2,17%	2,32%
A08	6,50%	4,65%	3,89%
A15	12,35%	4,37%	4,79%
A16	5,66%	4,83%	4,98%
A17	6,06%	2,34%	2,44%
A20	4,34%	4,16%	4,02%
A22	3,39%	3,48%	3,76%
A23	2,77%	12,01%	12,29%
A27	16,22%	1,66%	1,43%

Figura 4.2: Amostras selecionadas em, pelo menos, um dos tipos de diluição. Em verde: diluição excelente; em amarelo: diluição aceitável; em vermelho: diluição ruim.

Ao analisar a figura 4.2, decidiu-se excluir a amostra A03, pois esta não atendeu ao critério especificado, estando acima da faixa para a região 1,0 mm da interface substrato/revestimento. É importante esclarecer que, embora as áreas pertinentes tenham sido medidas por um software, a manipulação das linhas para traçar essas áreas foi feita por um operador humano. Por este fato, a precisão na medição da diluição geométrica pode ser menor que na diluição química. Por algum erro que, eventualmente, possa ter ocorrido na medição, as amostras A03, A15, A17, A23 e A27 obtiveram valores muito distantes entre as diluições geométrica e química. Por isso, nesta etapa, foram excluídas da classificação essas amostras com valores destoantes, restando as amostras A01, A04, A05, A06, A07, A08, A16, A20, A22.

Das amostras selecionadas na etapa anterior, decidiu-se descartar da classificação aquelas que não se enquadram dentro da faixa de 5% para os dois tipos de diluição. Assim, as amostras A04, A08 e A16 foram descartadas restando, portanto, as amostras A01, A05, A06, A07, A20 e A22.

Visto que as amostras restantes atendem ao critério de 5% de diluição máxima, a tabela 4.5 apresenta o resultado com a classificação final, considerando os valores do produto D x R/L, e da etapa de análise da diluição geométrica.

Tabela 4.5: Classificação final das amostras com melhores resultados, considerando as diluições geométrica e química igual ou abaixo de 5% e os menores valores do produto D x R/L.

Classificação	Amostra	D x R/L
1	A05	0,46
2	A01	0,56
3	A07	0,67
4	A22	0,68
5	A06	0,77
6	A20	0,87

Ao analisar a tabela 4.3, pôde-se perceber que algumas amostras obtiveram um aumento do teor de Fe ao passar da região de 1,0 mm para 1,5 mm da interface. Uma possível causa para esse fenômeno é a denominada convecção de Marangoni, que possui direção e magnitude controladas pelo gradiente de tensão superficial com a temperatura. O gradiente pode ser positivo ou negativo dependendo da presença de elementos ativos como enxofre e oxigênio. Quando a presença desses elementos não é suficiente, o gradiente causa um fluxo do centro da poça para as bordas, o que pode ter aumentado o teor de Fe na região superior analisada. Quanto à energia de soldagem empregada no processo, esta pode influenciar de forma que valores maiores tendem a fundir maior quantidade de material e, consequentemente, um maior teor de ferro estará presente no movimento de convecção da poça, possibilitando que se misture em maior quantidade no revestimento a distâncias maiores da interface, o que pode explicar o aumento do teor de ferro em algumas amostras de 1,0 mm para 1,5 mm de distância, conforme indicado na tabela 4.4.

Em relação à diluição geométrica, foi possível verificar a composição de ferro que, provavelmente, estaria presente na interface substrato/revestimento. CALLISTER (2012) apresenta um método para calcular essa composição, mas a mesma expressão utilizada para calcular a diluição química anteriormente foi utilizada, pois oferece um bom resultado. Conforme SILVA e outros (2012), temos a seguinte expressão, já definida na revisão bibliográfica:

$$D = \frac{C_{ms} - C_{ma}}{C_{mb} - C_{ma}}$$

Com os valores conhecidos das composições do metal de base (98% Fe em peso), do metal de adição (conforme a tabela 2.2, considerou-se o valor máximo de 5%) e a diluição geométrica, obteve-se a composição de Fe, que está representada na tabela 4.6, na qual compara-se com as composições obtidas com EDS.

Tabela 4.6: Teor de Fe calculado com base na diluição geométrica, comparado com os teores obtidos por EDS.

Amostra	Geométrico (%)	EDS a 1,0 mm (%)	EDS a 1,5 mm (%)
A01	8,05	4,726	4,964
A02	13,98	4,964	9,334
A03	13,85	9,334	7,979
A04	9,84	7,979	5,415
A05	7,37	5,415	3,712
A06	8,78	3,712	4,599
A07	8,44	4,599	5,065
A08	11,04	5,065	2,863
A09	14,22	2,863	2,804
A10	17,91	2,804	3,854
A11	18,80	3,854	3,804
A12	20,27	3,804	2,331
A13	12,39	2,331	2,480
A14	17,34	2,480	4,783
A15	16,49	4,783	4,030
A16	10,26	4,030	7,167
A17	10,63	7,167	6,360
A18	16,97	6,360	11,094
A19	15,03	11,094	11,838
A20	9,04	11,838	8,983
A21	16,56	8,983	8,767
A22	8,15	8,767	10,973
A23	7,57	10,973	11,099
A24	20,93	11,099	6,509
A25	15,43	6,509	5,899
A26	15,27	5,899	12,060
A27	20,09	12,060	11,386
A28	11,91	11,386	4,505
A29	15,85	4,505	4,920
A30	18,34	4,920	4,959
A31	14,31	4,959	5,104

Analisando a tabela 4.6, pôde-se notar que os teores de Fe obtidos por EDS, apesar deste ser de caráter apenas qualitativo, foram bem menores que os teores obtidos com base na diluição geométrica, que podem representar uma composição

aproximada daquela presente na interface. Isso mostra que há a possibilidade de revestir uma superfície com uma única camada e, mesmo assim, atender às especificações requeridas pelas normas.

5 CONCLUSÃO

Ao final deste estudo, em face dos resultados obtidos, algumas conclusões puderam ser feitas, as quais podem-se citar:

- Com o processo de soldagem PTA-P e um conjunto de parâmetros rigorosamente selecionados, é possível depositar revestimentos em camada única, com menos passes devido a boas largura e índice de convexidade, atendendo aos limites de baixa diluição para aplicações mais severas, o que reduz custos de material e equipamentos, além de reduzir tempo de operação.
- O critério de avaliação utilizando os valores do produto da diluição pelo índice de convexidade mostrou-se satisfatório para classificar as amostras com melhores características.
- Apesar da análise por EDS ser apenas de caráter qualitativo, ela se mostrou útil na comparação com os valores obtidos com os cálculos geométricos na seção transversal das amostras.
- Pelo caráter qualitativo do EDS, variações na composição química nominal da liga foram toleradas.
- Pelos resultados obtidos, as amostras com as melhores características para aplicações de responsabilidade foram, iniciando-se pela melhor, A05, A01, A07, A22, A06 e A20. As demais não passaram em pelo menos um dos critérios de classificação adotados.
- Algumas amostras obtiveram aumento no teor de ferro da menor para a maior distância analisada. Isso, possivelmente, se deve à convecção de Marangoni, que pode ter causado um fluxo do centro para as bordas da poça de fusão, carreando maior quantidade de ferro para as camadas mais acima no revestimento.
- O aumento da energia de soldagem acarreta em maior fusão do material, possibilitando que maiores quantidades de ferro sejam carreadas pelo fluxo de convecção, aumentando a diluição.

6 REFERÊNCIAS

[Online] SPECIAL METALS: Inconel alloy 625. [Acesso em: 20 de Janeiro de 2014.] Disponível em <www.specialmetals.com>.

ALVES, J. A., DUTRA, J. C., SILVA, R. H. G. 2010. Desenvolvimento de Equipamento e Procedimentos e Aplicação de uma Liga Experimental para Soldagem PTA-P Sobre-Cabeça. XXXVI CONSOLDA. Out. de 2010, p. 10.

ASM. 2000. *Asm Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. First Edition. New York : ASM International, 2000.

—. 1993a. *Corrosion of nickel-base alloys*. In: *Corrosion*. 10.ed. Ohio : ASM International, 1993a. pp. 641-657. Vol. 13.

—. 1993b. *Nickel and nickel alloys*. In: *Casting*. 10.ed. Ohio : ASM International, 1993b. pp. 815-823. Vol. 15.

—. 1990. *Nickel and nickel alloys*. In: *Properties and Selection of Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. 10.ed. Ohio : ASM International, 1990. pp. 950-994. Vol. 1.

—. 1993c. *Selection of Nickel, Nickel-Copper, Nickel-Chromium, and Nickel-Chromium-Iron Alloys*. In: *Welding, Brazing and Soldering*. 10.ed. Ohio : ASM International, 1993c. pp. 586-592. Vol. 6.

BAESLACK III, W. A., LIPPOLD, J. C. e SAVAGE, W. F. 1979. Unmixed zones formation in austenitic stainless steel. *Welding Journal*. n. 6, 1979, Vol. 58, pp. 169-176.

BALDAN, R. 2009. Processamento e Caracterização de Rotores Automotivos da Superliga MAR-M247. *Dissertação de Mestrado*. Lorena, São Paulo : EEL-USP, 2009. p. 117.

BEAUGRAND, V. C. M., SMITH, L. S. e GITTO, M. F. 2009. Subsea Dissimilar Joints: Failure and Mechanisms and Opportunities for Mitigation. In: CORROSION 2009. NACE International. 2009.

BEWLEY, J.G. 1980. Plasma-transferred-arc Wearfacing. *Tooling & Production*. Dez. de 1980, pp. 54-55.

CALLISTER, W. D. 2012. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.* 7.ed. Rio de Janeiro : LTC, 2012.

COLPAERT, H. 2008. *Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns.* 4.ed. São Paulo : Blucher, 2008.

DÍAZ, V. V., DUTRA, J. C., D'OLIVEIRA, A. S. C. M. 2010. Deposição por Plasma com Arco Transferido. *Soldagem & Inspeção.* n. 1, 2010, Vol. 15, pp. 41-51.

DOODY, T. 1992. Intermediate mixed zone in dissimilar metal welds for sour service. *Welding Journal.* n. 3, 1992, Vol. 71, pp. 55-60.

DUPONT, J. N., BANOVIC, S. W., MARDER, A. R. 2003. Microstructural Evolution and Weldability of Dissimilar Welds between a Super Austenitic Stainless Steel and Nickel-Based Alloys. *Welding Journal.* n. 6, 2003, Vol. 82, pp. 125-135.

DUPONT, J. N., LIPPOLD, J. C., KISER, S. D. 2009. *Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-base Alloys.* New Jersey : John Wiley & Sons Inc., 2009.

GITTOS, M. F. e GOOCH, T. G. 1996. Effect of iron dilution on corrosion resistance of Ni-Cr-Mo alloy cladding. *British Corrosion Journal.* n. 4, 1996, Vol. 31, pp. 309-314.

GIURI, A. M. 2013. ANÁLISE DA DILUIÇÃO DE FERRO EM REVESTIMENTOS DE INCONEL 625 DEPOSITADOS PELO PROCESSO PTA-P. *Projeto de Graduação.* Vitória : Ufes, 2013. p. 47.

GRAF, K. 2004. Estabilidade a Alta Temperatura de Revestimentos de Hastelloy C Depositados por PTA. *Dissertação de Mestrado.* Curitiba : UFPR, 2004. p. 99.

HEIPLE, C. R. e ROPER, J. R. 1982. Mechanism for minor element effect on GTA fusion zone geometry. *Welding Research - Supplement to the Welding Journal.* n. 4, 1982, Vol. 61, pp. 97-102.

HONGYING, W. et al. 2002. Investigation on the deposition rate and the dilution ratio of plasma surface welding. *China Welding.* n.1, 2002, Vol. 11, pp. 55-58.

HUANG, X. et al. 1998. Applications of PTA Powder Welding in Petroleum Chemical Industry. *Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference.* 1998, pp. 1013-1017.

ISO, 10423. 2003. Petroleum and natural gas industries - Drilling and production equipment - Well head and Christmas tree equipment. 3rd *International Standard*. 2003.

KEJELIN, N. Z. 2012. SOLDAGEM DE REVESTIMENTO DE AÇOS COMUNS C-Mn COM SUPERLIGA A BASE DE NÍQUEL INCONEL 625. *Tese de Doutorado*. Florianópolis : UFSC, 2012. p. 219.

KEJELIN, N. Z., BUSCHINELLI, A. J. A. e POPE, A. M. 2007. Influence of Welding Parameters on the Formation of Partially Diluted Zones of Dissimilar Metal Welds. *Soldagem & Inspeção*. No. 3, 2007, Vol. 12, pp. 195-203.

KOTVAL, P. S. 1969. The Microstructure of Superalloys. *Metallography*. 1969, pp. 251-285.

LEE, H. T. e LEE, S. W. 1990. The morphology and formation of gamma prime in nickel-base superalloy. *Journal of Materials Science Letters*. n. 5, 1990, Vol. 9, pp. 516-517.

LU, S., FUJII, H. e NOGI, K. 2004. Marangoni convection and weld shape variations in Ar-O₂ and Ar-CO₂ shielded GTA welding. *Materials Science & Engineering A*. 2004, Vol. 380, pp. 290-297.

MILLS, K. C., et al. 1998. Marangoni effects in welding. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, A. n. 1739, 1998, Vol. 356, pp. 911-925.

MODENESI, P. J. 2001. Soldagem de Ligas Metálicas. Belo Horizonte : UFMG, Outubro de 2001. p. 29.

N-1707. 2010. Projeto de vaso de pressão com revestimento metálico. *PETROBRAS*. 2010.

NATHAL, M. V. e EBERT, L. J. 1983. Gamma Prime Shape Changes During Creep of a Nickel-Base Superalloy. *Scripta Metallurgica*. 1983, Vol. 17, pp. 1151-1154.

NOVICKI, N., BUSCHINELLI, A. J. A. e PAREDES, R. S. C. 2011. Amanteigamento por Aspersão Térmica na Soldagem em Operação de Dutos de Pequena Espessura - Estabilidade e Penetração do Arco Voltaico. *Soldagem & Inspeção*. No. 3, Jul/Set de 2011, Vol. 16, pp. 243-255.

OMAR, A. A. 1998. Effects of Welding Parameters on Hard Zone Formation at Dissimilar Metal Welds. *Welding Journal*. n. 2, 1998, Vol. 87, pp. 86-93.

PLATI, A. 2003. Modelling of γ' Precipitation in Superalloys. *Department of Materials Science and Metallurgy. Dissertation (Master of Science)*. Cambridge : University of Cambridge, 2003. p. 73.

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

—. 2004b. High temperature behavior of Ni-base weld metal Part II - Insight into the mechanism for ductility dip cracking. *Materials Science and Engineering A*. 2004b, Vol. 380, pp. 245-258.

REED, R. C. 2006. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*. Cambridge : Cambridge University Press, 2006.

ROWE, M. D., NELSON, T. W. e LIPPOLD, J. C. 1999. Hydrogen-Induced Cracking along the Fusion Boundary of Dissimilar Metal Welds. *Welding Journal*. n. X, 1999, Vol. XX, pp. 31-37.

SILVA, C. C. 2010. Revestimentos de Ligas de Níquel Depositados Pelo Processo TIG com Alimentação de Arame Frio - Aspectos Operacionais e Metalúrgicos. *Tese de Doutorado*. Fortaleza, Ceará : UFC, 2010. p. 355.

SILVA, C. C., et al. 2012. Aspectos Metalúrgicos de Revestimentos Dissimilares com a Superliga a Base de Níquel Inconel 625. *Soldagem & Inspeção*. No. 3, 2012, Vol. 17, pp. 251-263.

SILVA, L. C. C., CANAL, A. 2014. Estudo e Análise Multivariada Robusta de Parâmetros do Processo de Deposição a Plasma por Arco Transferido (PTA-P) em Soldagem Overlay dissimilar à base de Inconel 625. Projeto de Graduação. Vitória. UFES, 2014.

SILVA, R. H. G. 2010. Inovações em Equipamentos e em Parametrização no Processo de Revestimento por Plasma-Pó (PTA-P). *Tese de Doutorado*. Florianópolis : UFSC, 2010. p. 301.

SMITH, G. D., TILLACK, D. J. e PATEL, S. J. 2001. ALLOY 625 - IMPRESSIVE PAST/SIGNIFICANT PRESENCE/AWESOME FUTURE. *The Minerals, Metals & Materials Society*. 2001, pp. 35-46.

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

YANG, Y. K. e KOU, S. 2007. Weld-Bottom Macrosegregation Caused by Dissimilar Filler Metals. *Welding Journal*. n. 11, 2007, Vol. 86, pp. 379-387.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Composição química dos revestimentos das amostras de A01 a A15 nas distâncias de 1,0 mm e 1,5 mm da interface substrato/revestimento.

<i>Amostra</i>	<i>Distância (mm)</i>	<i>Composição Química (wt.%)</i>												
		<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Fe</i>	<i>Nb</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Ti</i>	<i>Si</i>	<i>Co</i>	<i>P</i>	<i>S</i>
A01	1,0	54,998	19,948	12,690	4,726	5,985	0,054	0,395	0,534	0,000	0,618	0,000	0,032	0,019
	1,5	54,514	19,682	12,748	4,964	6,159	0,035	0,541	0,437	0,081	0,667	0,040	0,071	0,060
A02	1,0	51,969	18,698	12,263	9,334	6,100	0,047	0,353	0,422	0,116	0,622	0,000	0,075	0,000
	1,5	52,999	19,100	12,031	7,979	6,043	0,069	0,408	0,479	0,089	0,612	0,092	0,012	0,089
A03	1,0	54,213	19,752	12,621	5,415	6,331	0,051	0,299	0,442	0,085	0,647	0,109	0,000	0,036
	1,5	55,244	20,164	13,071	3,712	6,100	0,110	0,413	0,396	0,103	0,594	0,024	0,042	0,027
A04	1,0	55,085	19,518	12,939	4,599	6,066	0,082	0,494	0,374	0,087	0,663	0,069	0,025	0,000
	1,5	55,021	19,669	12,650	5,065	5,949	0,033	0,419	0,360	0,131	0,615	0,067	0,000	0,022
A05	1,0	56,595	20,289	12,384	2,863	6,108	0,124	0,390	0,326	0,081	0,614	0,000	0,034	0,193
	1,5	56,468	20,323	12,794	2,804	6,203	0,078	0,232	0,473	0,080	0,459	0,048	0,037	0,000
A06	1,0	55,532	19,684	12,821	3,854	6,205	0,078	0,625	0,495	0,087	0,556	0,034	0,029	0,000
	1,5	55,721	19,817	12,440	3,804	6,158	0,070	0,353	0,514	0,111	0,675	0,049	0,098	0,191
A07	1,0	56,698	20,316	13,066	2,331	6,073	0,023	0,417	0,403	0,114	0,559	0,000	0,000	0,000
	1,5	56,122	20,227	13,116	2,480	6,183	0,059	0,485	0,498	0,100	0,624	0,000	0,107	0,000
A08	1,0	54,751	19,464	12,905	4,783	6,246	0,077	0,326	0,331	0,089	0,664	0,271	0,095	0,000
	1,5	55,590	19,877	12,906	4,030	6,105	0,116	0,291	0,345	0,110	0,631	0,001	0,000	0,000
A09	1,0	53,635	19,281	12,426	7,167	5,749	0,123	0,597	0,415	0,067	0,503	0,038	0,000	0,000
	1,5	54,473	19,605	11,432	6,360	6,063	0,101	0,389	0,468	0,088	0,560	0,028	0,044	0,388
A10	1,0	51,114	18,458	11,374	11,094	5,992	0,141	0,377	0,350	0,089	0,583	0,283	0,026	0,119
	1,5	50,415	18,335	11,744	11,838	5,800	0,105	0,501	0,428	0,072	0,558	0,024	0,096	0,062
A11	1,0	52,214	19,015	11,961	8,983	5,973	0,032	0,657	0,389	0,130	0,563	0,066	0,016	0,000
	1,5	52,787	18,934	11,752	8,767	5,855	0,100	0,286	0,351	0,175	0,644	0,110	0,061	0,178
A12	1,0	51,525	18,427	11,476	10,973	5,781	0,067	0,371	0,395	0,086	0,637	0,148	0,099	0,016
	1,5	51,647	18,548	11,489	11,099	5,441	0,044	0,407	0,455	0,073	0,562	0,110	0,038	0,089
A13	1,0	54,025	19,425	12,528	6,509	5,955	0,010	0,381	0,437	0,121	0,556	0,052	0,000	0,000
	1,5	53,682	19,375	12,699	5,899	6,384	0,075	0,352	0,442	0,109	0,687	0,104	0,192	0,000
A14	1,0	50,371	17,988	11,432	12,060	6,152	0,114	0,548	0,474	0,078	0,638	0,061	0,054	0,030
	1,5	51,406	18,456	11,438	11,386	5,641	0,056	0,361	0,393	0,074	0,573	0,087	0,008	0,120
A15	1,0	55,026	19,938	12,830	4,505	6,173	0,170	0,298	0,342	0,104	0,558	0,000	0,054	0,000
	1,5	55,193	19,814	12,522	4,920	6,024	0,107	0,264	0,410	0,080	0,564	0,058	0,044	0,000

APÊNDICE B - Composição química dos revestimentos das amostras de A16 a A31 nas distâncias de 1,0 mm e 1,5 mm da interface substrato/revestimento.

<i>Amostra</i>	<i>Distância (mm)</i>	<i>Composição Química (wt.%)</i>												
		<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Fe</i>	<i>Nb</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Ti</i>	<i>Si</i>	<i>Co</i>	<i>P</i>	<i>S</i>
A16	1,0	54,504	19,672	12,954	4,959	6,221	0,157	0,483	0,376	0,054	0,555	0,019	0,045	0,000
	1,5	54,333	19,577	12,645	5,104	6,456	0,081	0,430	0,454	0,087	0,582	0,000	0,047	0,204
A17	1,0	56,725	20,246	12,760	2,502	6,176	0,110	0,440	0,432	0,072	0,496	0,042	0,000	0,000
	1,5	56,498	20,104	12,770	2,596	6,233	0,177	0,330	0,462	0,097	0,509	0,177	0,003	0,042
A18	1,0	50,301	17,919	12,071	10,918	6,757	0,060	0,431	0,487	0,090	0,657	0,130	0,161	0,017
	1,5	50,869	18,680	11,789	10,663	6,140	0,064	0,312	0,456	0,087	0,649	0,070	0,009	0,213
A19	1,0	53,246	19,263	11,899	7,666	6,530	0,132	0,310	0,407	0,073	0,427	0,014	0,032	0,000
	1,5	53,210	19,148	11,999	8,056	5,993	0,038	0,387	0,521	0,069	0,427	0,104	0,047	0,000
A20	1,0	54,779	19,775	12,954	4,300	6,500	0,115	0,316	0,425	0,080	0,610	0,060	0,060	0,026
	1,5	55,030	19,785	12,798	4,161	6,627	0,115	0,386	0,347	0,082	0,554	0,011	0,000	0,103
A21	1,0	50,170	18,131	11,441	11,580	6,805	0,154	0,290	0,288	0,129	0,810	0,095	0,066	0,043
	1,5	50,607	18,097	11,802	11,410	6,582	0,149	0,161	0,430	0,067	0,553	0,056	0,088	0,000
A22	1,0	56,107	20,026	12,395	3,628	6,388	0,088	0,252	0,420	0,057	0,463	0,000	0,058	0,119
	1,5	55,835	19,773	12,477	3,905	6,448	0,132	0,322	0,418	0,062	0,555	0,045	0,000	0,027
A23	1,0	50,426	18,172	11,299	12,050	6,656	0,111	0,204	0,316	0,077	0,578	0,051	0,034	0,026
	1,5	49,789	17,984	11,311	12,326	6,966	0,204	0,239	0,341	0,076	0,620	0,000	0,091	0,055
A24	1,0	49,155	17,969	10,812	13,890	6,160	0,111	0,416	0,371	0,111	0,571	0,116	0,067	0,251
	1,5	48,354	17,694	11,595	14,796	5,797	0,067	0,471	0,348	0,096	0,575	0,077	0,108	0,023
A25	1,0	51,971	18,852	12,468	8,044	6,934	0,062	0,345	0,379	0,084	0,711	0,052	0,099	0,000
	1,5	52,229	19,034	11,974	8,091	6,861	0,086	0,230	0,472	0,085	0,686	0,000	0,024	0,228
A26	1,0	52,843	19,166	12,660	6,703	6,858	0,083	0,429	0,417	0,118	0,609	0,020	0,094	0,000
	1,5	53,201	19,070	12,739	6,726	6,559	0,047	0,354	0,501	0,115	0,659	0,003	0,026	0,000
A27	1,0	56,935	20,267	12,905	1,825	6,438	0,098	0,224	0,391	0,075	0,678	0,002	0,033	0,130
	1,5	56,377	20,361	13,149	1,601	6,754	0,092	0,285	0,456	0,109	0,686	0,000	0,050	0,079
A28	1,0	52,654	19,050	12,610	7,411	6,470	0,045	0,367	0,444	0,079	0,712	0,074	0,032	0,050
	1,5	52,974	19,166	12,726	7,153	6,407	0,032	0,366	0,323	0,118	0,643	0,052	0,039	0,000
A29	1,0	51,535	18,726	11,535	9,393	7,248	0,112	0,174	0,335	0,072	0,629	0,102	0,000	0,140
	1,5	51,525	18,486	12,443	8,747	7,289	0,046	0,207	0,457	0,077	0,577	0,077	0,070	0,000
A30	1,0	49,379	18,022	11,977	11,478	7,346	0,146	0,474	0,306	0,106	0,593	0,107	0,067	0,000
	1,5	49,718	18,276	11,873	11,140	7,276	0,109	0,445	0,333	0,102	0,555	0,029	0,000	0,145
A31	1,0	51,661	18,975	12,461	8,675	6,246	0,231	0,401	0,305	0,076	0,741	0,107	0,083	0,036
	1,5	52,919	19,043	12,141	8,183	6,175	0,098	0,312	0,284	0,083	0,532	0,000	0,053	0,178