

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

Marcus Vinícius da Silva Salgado

**Processamento, caracterização microestrutural,  
mecânica e oxidação de ligas à base de (Co, Ni) para  
ferramentas do processo *friction stir welding***

Lorena  
2020



Marcus Vinícius da Silva Salgado

**Processamento, caracterização microestrutural, mecânica e  
oxidação de ligas à base de (Co, Ni) para ferramentas do  
processo *friction stir welding***

Tese de doutorado apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes

Versão Original

Lorena  
2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado  
da Escola de Engenharia de Lorena,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Salgado, Marcus Vinicius da Silva  
Processamento, caracterização microestrutural,  
mecânica e oxidação de ligas à base de (co, ni) para  
ferramentas do processo friction stir welding /  
Marcus Vinicius da Silva Salgado; orientador Carlos  
Angelo Nunes - Versão Original. - Lorena, 2020.  
84 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós  
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de  
Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de  
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.  
2020

1. Ligas à base de (co, ni). 2. Microestrutura  
gama/gama linha. 3. Ensaio mecânicos. 4. Friction  
stir welding. 5. Oxidação isotérmica. I. Título. II.  
Nunes, Carlos Angelo, orient.

*Dedico a minha tese à Deus que sempre  
esteve ao meu lado e à minha família.*



## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço à Deus pela minha vida, saúde, amigos e família.

Agradeço aos meus pais, Elisete e Renato, à minha avó, Maria Aparecida e minha namorada Carla, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando nas horas que mais precisava.

Ao professor Dr. Carlos Ângelo Nunes pela oportunidade, paciência, empenho e dedicação. Sempre o tive como exemplo de profissional e ser humano e por isso agradeço imensamente. Ao professor Gilberto Coelho pelo apoio.

Aos meus colegas Bruno Freitas e Dr. Nabil Chaia pela grande ajuda nos artigos que muito colaboraram para a escrita deste trabalho.

Agradeço ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) à Victor Pereira e à Dr. Alex Matos que me ajudaram com os ensaios de soldagem para a concretização deste trabalho.

Agradeço aos meus colegas e amigos: Júlio César Lourenço, Júlio César Pereira, Denis Felipe, Viviane Lima, Luciano Alkmin, Paula Cury, Diego Pinzon, Denise Hirayama, entre outros, pela amizade, companheirismo e por toda a ajuda.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP que ajudaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.





*“Não vos preocupeis, pois, com o dia de amanhã: o dia de amanhã terá as suas preocupações próprias. A cada dia basta o seu cuidado.” Mateus 6,34.*



## RESUMO

SALGADO, M. V. S. **Processamento, caracterização microestrutural, mecânica e oxidação de ligas à base de (Co, Ni) para ferramentas do processo *friction stir welding***. 2020. 84 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

A viabilidade comercial do processo de soldagem *Friction Stir Welding* (FSW) para materiais com altas temperaturas de fusão, como aços e ligas de titânio, aguarda o desenvolvimento de ferramentas mais duráveis e com menores custos. Foram descobertas no diagrama ternário Co-Al-W, ligas com microestrutura  $\gamma/\gamma'$  que exibem tensões de escoamento mais elevadas a altas temperaturas quando comparadas às superligas de níquel, acima de 500 MPa a 1000 °C. Possivelmente devido a maior resistência da fase  $\gamma'$  -  $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$  a elevadas temperaturas comparada à fase  $\text{Ni}_3\text{Al}$  das ligas de níquel. Este trabalho procurou estudar duas ligas à base de (Co, Ni) denominadas Liga Nb e Liga Ta com microestrutura  $\gamma/\gamma'$ , fabricadas pelo processo de fundição por cera perdida. As composições das ligas foram analisadas por espectrometria por fluorescência de raios X (FRX). Com os resultados em mãos, foi possível fazer simulações termodinâmicas de solidificação e quantificação de fases em função da temperatura pelo método *Calphad*. A caracterização microestrutural e as medidas de dureza Vickers foram feitas em amostras no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1000 °C por 16h. A caracterização microestrutural foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise eletrônica (EDS) e difração de raios X (DRX). Amostras após tratamento térmico foram submetidas a ensaios de compressão à quente nas temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C, ensaios pelo processo *friction stir welding* em aço 1008 e ensaios de oxidação isotérmica a 800, 900 e 1000 °C. Os resultados da caracterização microestrutural das ligas exibiram as fases: MC,  $(\text{Co}, \text{Ni})_{\text{ss}}(\gamma)$ ,  $\mu$  -  $\text{Co}_7\text{W}_6$ , CoAl,  $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})(\gamma')$ , e Laves conforme relatado pela literatura e confirmados pelas simulações termodinâmicas. Os resultados de compressão à quente e oxidação isotérmica apresentaram resultados superiores para a liga Ta quando comparada com a liga Nb. Ambas as ferramentas das ligas soldaram com eficiência o aço 1008, por um comprimento de 1000 mm.

**Palavras-chave:** *Friction Stir Welding*. diagrama ternário Co-Al-W. microestrutura  $\gamma/\gamma'$ . caracterização microestrutural. testes de compressão à quente. oxidação isotérmica.

## ABSTRACT

SALGADO, M. V. S. **Processing, microstructural, mechanical characterizations and oxidation of (Co, Ni) based alloys for friction stir welding processing tools.** 2020. 84 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

The commercial viability of the friction welding (FSW) process for materials with high melting temperatures, as titanium alloys and steels, awaits the development of more durable tools at lower costs. In the ternary diagram Co-Al-W, alloys with  $\gamma/\gamma'$  microstructure that exhibit higher yield stress at high temperatures when compared to nickel superalloys, above 500 MPa at 1000 °C. Possibly due to the greater resistance of  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W) phase at elevated temperatures compared to the Ni<sub>3</sub>Al phase of nickel alloys. This work consists on the study of two (Co, Ni) based alloys called Nb alloy and Ta alloy with  $\gamma/\gamma'$  microstructure, manufactured by the lost wax casting process. The alloys compositions were analyzed by X-ray fluorescence spectrometry (XRF). With results in hands, it was possible to perform thermodynamic simulations of solidification and quantification of phases as a function of temperature using the Calphad method. Microstructural characterization and Vickers hardness measurements were carried out to the as cast and after heat treatment at 1000 °C for 16h samples. A microstructural characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Samples after heat treatment were subjected to hot compression tests at temperatures of 900, 1000 and 1100 °C, friction and welding process tests on 1008 steel and isothermal oxidation tests at 800, 900 and 1000 °C. The microstructural characterization results showed the phases: MC, (Co, Ni)<sub>ss</sub> ( $\gamma$ ),  $\mu$  - Co<sub>7</sub>W<sub>6</sub>, CoAl, Co<sub>3</sub>(Al, W) ( $\gamma'$ ) and Laves, as related by the literature and confirmed by thermodynamic simulations. The results of hot compression and isothermal oxidation tests showed superior results for Ta alloy when compared to the Nb alloy. Both alloys tools welded with efficiency the 1008 steel for 1000 mm length.

**Keywords:** Friction Stir Welding. Co-Al-W ternary diagram.  $\gamma/\gamma'$  microstructure. microstructural characterization. hot compression tests. isothermal oxidation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - O processo <i>friction stir welding</i> . .....	26
Figura 2 - Modelo simples de uma ferramenta do processo. ....	27
Figura 3 - Pinos com diferentes geometrias. a. base arredondada, b. base plana, c. MX triflute, d. A-skewTM, e. Trivex, f. sem rosca. ....	28
Figura 4 - Configuração de juntas para <i>friction stir welding</i> . (a) topo simples, (b) topo de aresta, (c) topo em T, (d) sobreposta, (e) sobreposta múltipla, (f) sobreposta em T, e (g) filete.....	29
Figura 5 - Regiões encontradas numa soldagem por <i>friction stir welding</i> . A - Metal de Base (MB); B - Zona Termicamente Afetada (ZTA); C - Zona Termomecanicamente Afetada (ZTMA); D - Zona Misturada (ZM) ou Zona de Solda (ZS). ....	31
Figura 6 - Micrografia eletrônica de uma superliga Co-Al-W. ....	34
Figura 7 - Seções isotérmicas do diagrama ternário Co-Al-W. (a) seção a 900° C e (b) seção a 1000°C. ....	35
Figura 8 - Seções isotérmicas do diagrama quaternário Co-Ni-Al-W para Co-10Ni-Al-W, Co-30Ni-Al-W, Co-50Ni-Al-W e Co-70Ni-Al-W a 900° C. ....	36
Figura 9 - Determinação experimental da temperatura solvus (K) com a fração volumétrica de $\gamma'$ (%). ....	37
Figura 10 - Ferramenta de <i>friction stir welding</i> para a soldagem de aço de baixo carbono. (a) antes da soldagem e (b) com desgaste após soldagem de 45,7 m em aço de baixo carbono. ....	39
Figura 11 - Ferramenta para <i>friction stir welding</i> para a soldagem da liga Ti-6Al-4V. (a) antes da soldagem e (b) com desgaste após soldagem de 200 mm na liga Ti-6Al-4V. ....	39
Figura 12 - Ferramenta para <i>friction stir welding</i> após a soldagem de 1,4 mm na liga zircaloy 4. ....	40
Figura 13 - Fluxograma das atividades experimentais realizadas para a produção, caracterização e ensaios das ligas Nb e Ta. ....	42
Figura 14 - Geometria e dimensões das ferramentas de FSW. ....	47
Figura 15 - (a) Difrátograma de raios X da liga Nb em estado bruto de fusão. (b) e (c) microestruturas da liga Nb. ....	49

Figura 16 - (a) Difratoograma de raios X da liga Ta em estado bruto de fusão. (b) e (c) microestruturas da liga Ta em estado bruto. ....	51
Figura 17 - (a) Difratoograma da liga Nb após tratamento térmico a 1000 °C por 16h. (b) e (c) microestruturas da liga Nb. ....	52
Figura 18 - (a) Difratoograma da liga Ta após tratamento térmico a 1000 °C por 16h. (b) e (c) microestruturas da liga Ta. ....	53
Figura 19 - Simulação da solidificação para a liga Nb pelo método Scheil. (a) fração molar de sólido de 0 a 0,50 e (b) de 0,50 a 1,00. ....	55
Figura 20 - Fração de fases calculada em condições de equilíbrio para a liga Nb. (a) fração calculada de 0 a 0,20 e (b) de 0,20 a 1,00. ....	56
Figura 21 - Simulação da solidificação para a liga Ta pelo método Scheil. (a) fração molar de sólido de 0 a 0,50 e (b) de 0,50 a 1,00. ....	58
Figura 22 - Fração de fases calculada em condições de equilíbrio para a liga Ta. (a) fração calculada de 0 a 0,20 e (b) de 0,20 a 1,00. ....	59
Figura 23 - (a) amostra antes da soldagem; (b, c) ferramentas de Nb e Ta após a soldagem; (d1, e1) imagens de MEV das seções longitudinais das ferramentas de Nb e Ta em baixa ampliação; (d2, e2) imagens de MEV das ligas Nb e Ta em alta ampliação, associadas às regiões indicadas nas Figs. (d1) e (e1). ....	61
Figura 24 - Aspecto visual das superfícies das soldas produzidas com ferramentas de Nb e Ta; (b1, b2) saídas de solda; (c1, c2) seções transversais dos aços soldados; (d1, d2) dados de dureza Vickers do aço 1008 soldado em função da profundidade. ....	62
Figura 25 - Gráficos da alteração de massa pelo tempo das ligas Nb e Ta a 800 e 900 °C. ....	65
Figura 26 - Aspectos macroscópicos das amostras oxidadas das ligas Ta e Nb a 800, 900 e 1000 °C. ....	67
Figura 27 - Micrografias das superfícies e seções transversais das amostras da liga Nb oxidadas a 800, 900 e 1000 °C. ....	69
Figura 28 - Micrografias das superfícies e seções transversais das amostras da liga Ta oxidadas a 800, 900 e 1000 °C. ....	70
Figura 29 - Perfil de concentração dos metais que compõem as ligas Ta e Nb após oxidação a 800 e 900 °C por 1000h. (a-b) liga Ta e (c-d) liga Nb, a 800 e 900 °C. ....	71

Figura 30 - Diagramas de estabilidade para óxidos. (a) sistema Cr-O-N e (b) sistema Al-O-N. .... 75

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - As principais ferramentas utilizadas para friction stir welding. ....	21
Tabela 2 - Materiais soldados pela ferramenta de superliga à base de cobalto. .....	38
Tabela 3 - Composição química (% at.) das ligas estudadas.....	43
Tabela 4 – Composições químicas das fases medidas (% at.) por MEV/EDS em estado bruto de fusão para as ligas Nb e Ta.....	50
Tabela 5 – Tensões de escoamento a 0,2% encontradas para as ligas Nb e Ta. .....	60
Tabela 6 - Constante parabólica calculada para 800 °C e 900 °C após 1000 horas de exposição ao ar para ambas as ligas Ta e Nb. ....	66
Tabela 7 - Óxidos encontrados nos difratogramas de raios X das ligas Nb e Ta após oxidação a 800 e 900 °C. ....	68



## LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FSW	<i>Friction Stir Welding</i>
NCBP	Nitreto Cúbico de Boro Policristalino
ZTA	Zona Termicamente Afetada
RPM	Rotações Por Minuto
ZM	Zona Misturada
ZTMA	Zona Termomecanicamente Afetada
MB	Metal Base
ZS	Zona de Solda
FRX	Espectrometria por Fluorescência de Raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
DRX	Difração de Raios X
Calphad	<i>CALculation of PHase Diagrams</i>
ERE	Elétrons Retroespalhados
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
$K_p$	Constante Parabólica
$R^2$	Coefficiente de Correlação
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>



## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	20
2 OBJETIVO.....	23
2.1 Objetivo geral .....	23
2.2 Objetivos específicos .....	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1 O processo <i>friction stir welding</i> .....	25
3.2 Parâmetros do Processo.....	27
3.2.1 Geometria da ferramenta .....	27
3.2.2 Projeto da junta a ser soldada .....	28
3.2.3 Parâmetros de soldagem .....	29
3.3 Materiais utilizados como ferramenta para <i>friction stir welding</i> .....	31
3.3.1 Aço .....	31
3.3.2 Nitreto cúbico de boro policristalino (NCBP) .....	32
3.3.3 Ferramentas à base de tungstênio .....	32
3.3.4 Desenvolvimento das ligas à base de Co para aplicação em ferramentas para <i>friction stir welding</i> .....	33
3.3.4.1 Diagrama de fases ternário Co-Al-W .....	35
3.3.4.2 A adição de elementos de liga ao ternário Co-Al-W .....	35
3.3.4.3 A ferramenta para <i>friction stir welding</i> desenvolvida por Park e colaboradores .....	38
3.3.4.3.1 Soldagem de aço de baixo carbono .....	38
3.3.4.3.2 Soldagem da liga Ti-6Al-4V .....	39
3.3.4.3.3 Soldagem de zircaloy 4 .....	40
3.4 Seleção do material para ferramenta .....	40
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	42
4.1 Produção das ligas.....	43

4.2	Simulações de cálculo termodinâmico .....	43
4.3	Caracterização microestrutural .....	44
4.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	44
4.3.2	Difratometria de raios X .....	44
4.4	Usinagem por eletroerosão .....	44
4.5	Ensaio de oxidação isotérmica.....	45
4.6	Ensaio mecânico .....	45
4.6.1	Ensaio de dureza Vickers .....	45
4.6.2	Ensaio de compressão à quente .....	45
4.6.3	Testes pelo processo FSW .....	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1	Caracterização das ligas em estado bruto de fusão .....	48
5.2	Caracterização microestrutural das ligas após tratamento térmico (1000 °C por 16 h) e cálculos termodinâmicos.....	51
5.3	Propriedades mecânicas das superligas Nb e Ta .....	60
5.4	Soldagem por FSW usando ferramentas de superligas de Nb e Ta .....	61
5.5	Ensaio de oxidação isotérmica.....	63
5.5.1	Caracterização dos produtos de oxidação .....	66
6	CONCLUSÕES .....	76
6.1	Caracterização microestrutural, simulações termodinâmicas e dureza ...	76
6.1.1	Liga Nb .....	76
6.1.2	Liga Ta .....	76
6.2	Caracterização mecânica .....	76
6.2.1	Ensaio de compressão à quente e FSW .....	76
6.3	Ensaio de oxidação isotérmica.....	77

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	78
REFERÊNCIAS.....	79

## 1 INTRODUÇÃO

*Friction Stir Welding (FSW)* é um processo de junção em estado sólido usado atualmente com eficiência para unir metais como alumínio, cobre, magnésio e suas ligas. Este processo evita vários problemas observados na soldagem por fusão, como trincas à frio, porosidade e perda de material por volatilização (RAI *et al.*, 2011). O processo apresenta vantagens significativas na soldagem de metais dissimilares devido à minimização de reações no estado sólido (NANDAN; DEBROY; BHADESHIA, 2008).

Atualmente, os principais materiais utilizados na confecção da ferramenta para FSW são: aços, Nitreto Cúbico de Boro Policristalino (NCBP) e ligas de tungstênio. As ferramentas feitas em aço soldam basicamente alumínio, ligas de magnésio e compósitos de matriz de alumínio (RAI *et al.*, 2011). Essas ferramentas têm sido ainda utilizadas para soldar materiais dissimilares como cobre puro (99,5 %) e latão (CuZn30) (LEE *et al.*, 2009).

Possuindo alta resistência, dureza e estabilidade a elevadas temperaturas, o NCBP é a ferramenta mais utilizada para soldar aços. Porém, devido às altas temperaturas e pressões necessárias na fabricação destas ferramentas, este material tem um custo muito elevado. Ainda, devido à sua baixa resistência à propagação de trincas, o NCBP tem tendência a fraturar-se no contato inicial da ferramenta com a junta a ser soldada (RAI *et al.*, 2011).

A liga W-25%Re (% peso) solda aços e ligas de titânio com sucesso (RAI *et al.*, 2011). Weinberger e colaboradores produziram soldas de boa qualidade em aços martensíticos endurecidos por precipitação. Quando comparada às soldas produzidas com ferramenta de tungstênio puro, observaram que a liga é quatro vezes mais resistente a 1000 °C. A liga W-25%p Re ainda tem baixa temperatura de transição dúctil-frágil, resistência à fratura e ao desgaste quando comparada ao tungstênio puro (WEINBERGER; ENZINGER; CERJAK, 2009). A principal limitação dessa liga também é seu custo elevado (RAI *et al.*, 2011).

A Tabela 1 apresenta os materiais de ferramenta mais comuns para a soldagem de diferentes ligas e espessuras soldadas.

Tabela 1 - As principais ferramentas utilizadas para *friction stir welding*.

<b>Ligas soldadas</b>	<b>Espessura (mm)</b>	<b>Material da ferramenta</b>
Ligas de alumínio	3-50	Aços, compósito Co-WC
Ligas de magnésio	3-10	Aços, compósito WC
Ligas de cobre	3-50	ligas de W, NCBP, aços
Ligas de titânio	3-10	Ligas de W
Aços inoxidáveis	3-10	NCBP, ligas de W
Aços baixo-carbono	3-10	Compósito WC, NCBP
Ligas de níquel	3-10	NCBP

Fonte: Adaptado de (MEILINGER; TÖRÖK, 2013).

A viabilidade comercial do processo FSW para materiais com temperaturas de fusão mais altas, como aços e ligas de titânio, aguarda o desenvolvimento de ferramentas mais duráveis e com menores custos. O material e o modelo da ferramenta afetam profundamente seu desempenho, a qualidade da junta soldada e seu custo (RAI *et al.*, 2011). Assim, estão em desenvolvimento ligas à base de Co que têm suas resistências aumentadas por precipitados intermetálicos  $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ , com estrutura  $\text{L1}_2$  e que possuem custos mais baixos que as ligas W-Re e NCBP. Park e colaboradores fizeram a soldagem com ferramentas de superliga à base de Co e NCBP em vários tipos de aço, além de Ti puro e algumas ligas de Ti e zircaloy. Foi observado que as ferramentas cerâmicas fraturaram em todas as amostras quando usadas repetidamente, enquanto que a ferramenta à base de cobalto resistiu a esses mesmos materiais sem fratura (HITACHI, 2011).

Assim, no presente trabalho, visando aplicação como ferramenta FSW, avaliou-se duas ligas: liga Nb de composição (Co-14,1Al-5,1W-40,7Ni-9,9Cr-2,7Nb-0,6C-0,06B - %at.) e liga Ta de composição (Co-14,2Al-5,5W-41,5Ni-9,2Cr-2,7Ta-0,6C-0,06B - %at.). As ligas possuem composições semelhantes, variando basicamente com relação à presença de Nb ou Ta em suas

composições. Salientando-se também que ambas as ligas apresentam a mesma porcentagem atômica de Nb ou Ta.



## 2 OBJETIVO

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar a estabilidade microestrutural, comportamento mecânico e resistência à oxidação de duas superligas à base (Co, Ni) com potencial para aplicação como ferramentas no processo *Friction Stir Welding* (FSW), especialmente para a soldagem de aços.

### 2.2 Objetivos específicos

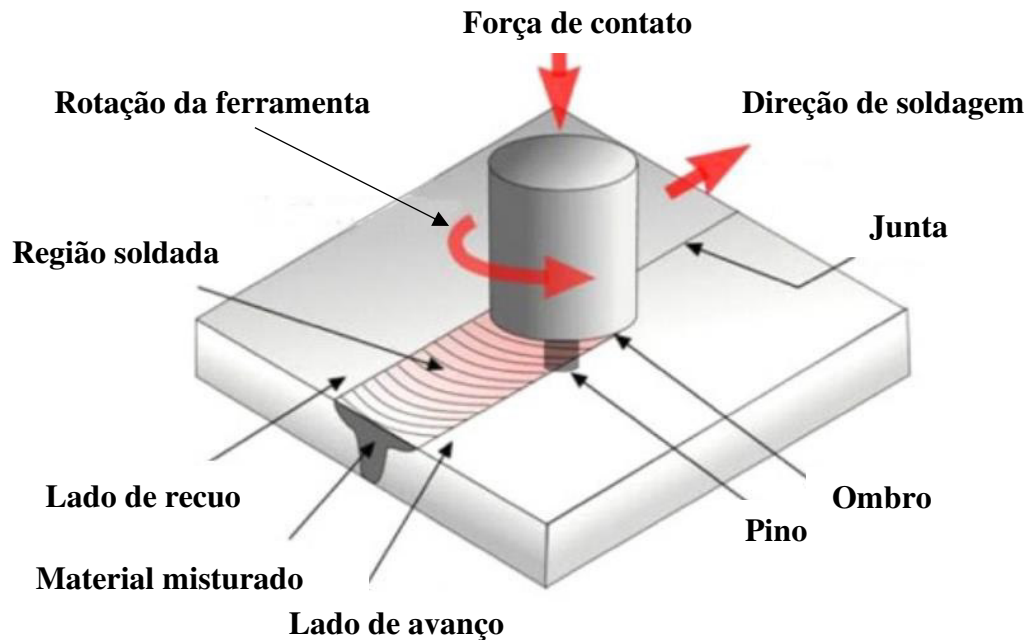
- Produzir barras das ligas: Liga Nb (Co-14,1Al-5,1W-40,7Ni-9,9Cr-2,7Nb-0,6C-0,06B % at.) e Liga Ta (Co-14,2Al-5,5W-41,5Ni-9,2Cr-2,7Ta-0,6C-0,06B % at.) por processo de fundição por cera perdida;
- Analisar a composição das ligas produzidas por espectrometria por fluorescência de raios X (FRX);
- Realizar cálculos termodinâmicos para a análise da formação de fases durante a solidificação e quantidade de fases em equilíbrio em função da temperatura;
- Realizar tratamentos térmicos das amostras no estado bruto de fusão;
- Realizar caracterizações microestruturais das ligas no estado bruto de fusão e após tratamento térmico;
- Obter amostras por eletroerosão a partir de barras das ligas tratadas termicamente para ensaios de compressão à quente e oxidação;
- Obter ferramentas por eletroerosão a partir de barras das ligas tratadas termicamente para ensaios preliminares de soldagem por *friction stir welding*;
- Efetuar ensaios de compressão à quente nas temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C;

- Realizar ensaio de oxidação ao ar nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C por até 1000h;
- Realizar testes preliminares de soldagem FSW em aço 1008;
- Analisar as possíveis modificações microestruturais da ferramenta após a soldagem;
- Analisar microestruturalmente o aço submetido à soldagem.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O processo *friction stir welding*

*Friction Stir Welding* (FSW) é um processo de união em estado sólido inventado em 1991 em Cambridge, no Reino Unido, pela *The Welding Institute* (THOMAS et al., 1995). O processo consiste no uso de uma ferramenta cilíndrica, não consumível, composta de um pino (extremidade) e ombro, que rotaciona em torno de seu próprio eixo a alta velocidade e pressão, realizando uma junção sem fusão de duas chapas ou placas em movimento transversal ao longo da junta (HERMENEGILDO, 2012). A ferramenta tem como funções principais aquecer as peças a serem soldadas, induzir o fluxo de material e limitar o aquecimento abaixo do ombro da ferramenta (ZHANG et al., 2012). Primeiramente, o aquecimento produz um amolecimento local na região ao redor do pino e a combinação de rotação e translação da ferramenta ao longo da junta conduz o movimento do material da frente para trás do pino. O ombro da ferramenta ainda limita o fluxo de material abaixo de sua superfície inferior (MISHRA; MA, 2005; ZHANG et al., 2012). A Figura 1 ilustra o processo FSW, onde a ferramenta rotaciona no sentido anti-horário, com movimento transversal da esquerda para a direita.

Figura 1 – O processo *friction stir welding*.

Fonte: Adaptado de (ZHANG *et al.*, 2012).

O processo leva a uma deformação plástica severa do material a ser soldado a elevadas temperaturas, resultando na geração de finos grãos recristalizados e equiaxiais (BAMPTON *et al.*, 2002). A microestrutura resultante apresenta excelentes propriedades mecânicas e superplasticidade.

O processo FSW é considerado um dos processos de soldagem mais significativos das últimas décadas devido à sua eficiência energética e versatilidade. Comparado aos processos convencionais de soldagem, algumas vantagens do processo são: (i) a união de metais abaixo da temperatura de fusão, o que minimiza/evita alguns defeitos encontrados na soldagem por fusão como trincas a frio, porosidade e perda de material por volatilização; (ii) repetitividade e automação do processo; (iii) menores distorções e modificações metalúrgicas na zona termicamente afetada (ZTA); (iv) pode ser aplicado a vários tipos de juntas: de topo, filete, sobreposta, em ângulo; (v) solda materiais dissimilares e que apresentam um certo grau de incompatibilidade metalúrgica; (vi) eficiência energética (baixo aporte térmico) (MISHRA; MA, 2005).

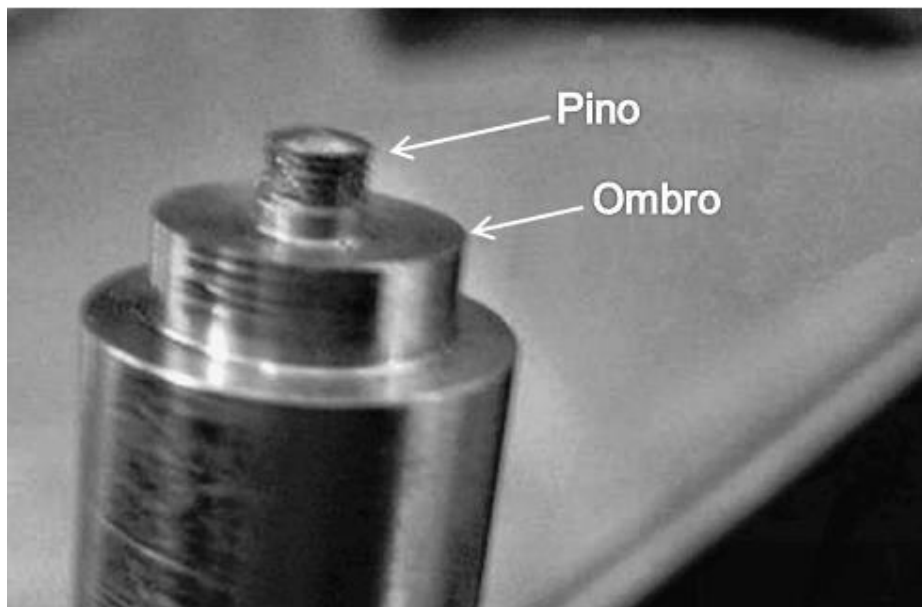
### 3.2 Parâmetros do Processo

*Friction stir welding* envolve um movimento complexo de material e deformação plástica severa. A geometria da ferramenta, projeto da junta e os parâmetros da soldagem exercem efeito significativo no fluxo de material e distribuição de temperatura, assim influenciando a microestrutura do material (HERMENEGILDO, 2012).

#### 3.2.1 Geometria da ferramenta

A ferramenta para FSW é formada por um pino, de comprimento ligeiramente menor que a espessura do material a ser soldado e por um ombro de diâmetro maior que o pino. A Figura 2 ilustra uma ferramenta utilizada na soldagem.

Figura 2 - Modelo simples de uma ferramenta do processo.



Fonte: Adaptado de (NANDAN; DEBROY; BHADESHIA, 2008).

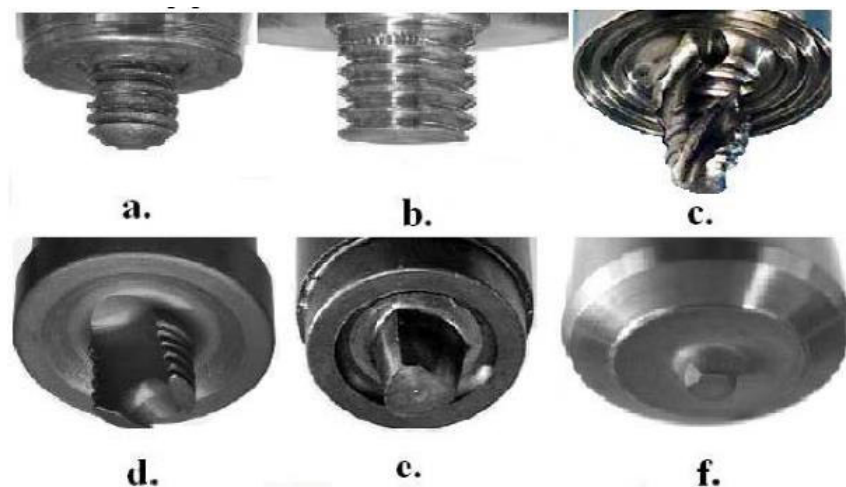
O fluxo do material deformado plasticamente é afetado pela geometria da ferramenta tal como seu movimento linear e rotacional. Fatores importantes são o diâmetro e acabamento superficial do ombro, a forma e tamanho do pino (MISHRA; MA, 2005; NANDAN; DEBROY; BHADESHIA, 2008).

O diâmetro do ombro da ferramenta é responsável por grande parte da geração de calor, na produção de junções sem defeitos e com bom acabamento

superficial. É necessário que o ombro contenha o fluxo de material e redirecione para baixo (HERMENEGILDO, 2012). A ferramenta deve ter aderência adequada ao material da junta que sofrerá deformação plástica. O torque e a força transversal não devem ser excessivos. O diâmetro do ombro da ferramenta é um fator que influencia na maior resistência da junta soldada, visto que existe um valor ótimo para uma junta ser mais resistente (RAI *et al.*, 2011).

A forma do pino que normalmente é cilíndrica ou cônica, possuindo filetes de rosca ou não, influencia no fluxo do material que sofre deformação plástica e ainda afeta as propriedades da soldagem. Enquanto o ombro facilita o fluxo de grande parte do material soldado, o pino movimenta menor quantidade de material ao seu redor (YADAVA *et al.*, 2010). A Figura 3 apresenta algumas geometrias utilizadas no processo *friction stir welding*.

Figura 3 - Pinos com diferentes geometrias. a. base arredondada, b. base plana, c. MX triflute, d. A-skewTM, e. Trivex, f. sem rosca.



Fonte: (MEILINGER; TÖRÖK, 2013).

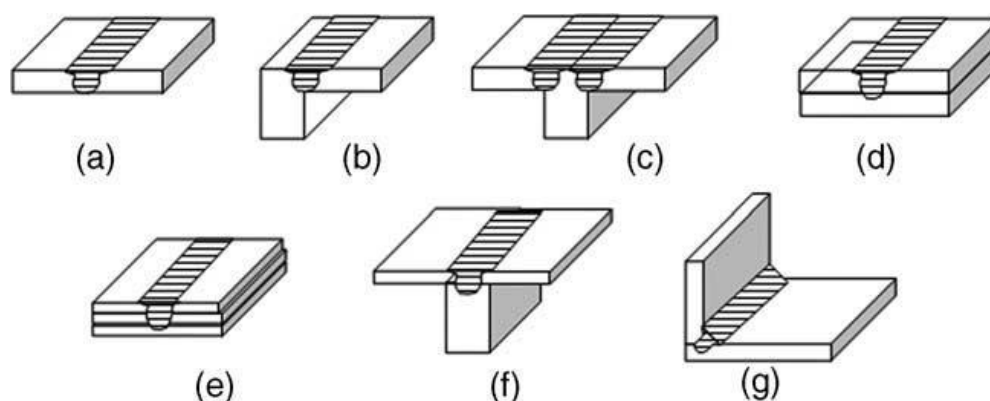
### 3.2.2 Projeto da junta a ser soldada

As configurações de juntas mais comuns em FSW são as de topo e sobreposta (MISHRA; MA, 2005). A Figura 4(a-g) ilustra algumas configurações mais comuns utilizadas em *friction stir welding*. A Figura 4(a) exibe uma junta de topo simples na qual deve ser fixada a um suporte de modo a impedir que as duas chapas se afastem devido aos movimentos de rotação e translação da ferramenta. Em uma junta sobreposta simples, Figura 4(d), duas placas ou

chapas sobrepostas são fixadas em uma placa de apoio. A ferramenta é mergulhada verticalmente por meio do movimento de rotação através da placa superior na placa inferior e então transladada ao longo da junta a fim de unir as duas chapas. Além das juntas de topo e sobreposta, outras configurações de juntas também podem ser obtidas, tal como a junta filete, Figura 4(g) (MISHRA; MA, 2005).

Nenhuma preparação especial deve ser feita para o processo FSW com relação às juntas de topo e sobreposta. O que se deve levar em consideração é a limpeza superficial das juntas, livre de camadas de óxido (MISHRA; MA, 2005).

Figura 4 - Configuração de juntas para friction stir welding. (a) topo simples, (b) topo de aresta, (c) topo em T, (d) sobreposta, (e) sobreposta múltipla, (f) sobreposta em T, e (g) filete.



Fonte: (MISHRA; MA, 2005).

### 3.2.3 Parâmetros de soldagem

Dois parâmetros muito importantes em (FSW) são a velocidade de rotação da ferramenta em rotações por minuto (rpm), em sentido horário ou anti-horário e a velocidade transversal da ferramenta (mm/min) ao longo da junta a ser soldada. A rotação da ferramenta tem o objetivo de aquecer e misturar o material ao redor do pino e o movimento transversal tem o objetivo de mover o material da frente para trás do pino.

Maiores velocidades de rotação da ferramenta geram temperaturas mais altas em consequência do aquecimento pelo atrito com a peça, resultando numa maior deformação e mistura dos materiais a serem soldados. O ângulo de inclinação da ferramenta em relação à superfície da junta também é um fator

importante, visto que o ombro da ferramenta deve conter e direcionar para baixo o material que sofreu deformação plástica de modo a promover um escoamento adequado do material (HERMENEGILDO, 2012).

A profundidade de inserção do pino está associada com a sua altura, sendo que sua profundidade de inserção deve ser adequada para que o ombro faça contato com a superfície da junta. De outro modo, o ombro não pode mover o material que sofreu deformação plástica eficientemente da frente para trás do pino, o que resulta em imperfeições na soldagem (MISHRA; MA, 2005).

O pré-aquecimento da junta pode ser importante para materiais com elevado ponto de fusão, como aços e ligas de titânio, em que o calor produzido no processo nem sempre é suficiente para amolecer e misturar o material ao redor do pino. O pré-aquecimento evita possíveis defeitos e ainda promove um melhor escoamento do material a ser soldado (BROOKER *et al.*, 2001; PRADO *et al.*, 2003)).

Na seção transversal de uma junta soldada por *friction stir welding*, podem ser identificadas quatro zonas distintas: zona misturada (ZM), zona termomecanicamente afetada (ZTMA), zona termicamente afetada (ZTA) e metal base (MB), como ilustrado na Figura 5.

A. Metal de base (MB): é o local onde não ocorre qualquer alteração nas propriedades do material.

B. Zona termicamente afetada (ZTA): região B é a região onde ocorre aquecimento do material, porém sem deformação. Essa região é similar à soldagem convencional, entretanto, o pico máximo de temperatura é inferior à curva *solidus* da liga.

C. Zona termomecanicamente afetada (ZTMA): onde se tem deformação e aquecimento, porém sem mistura do material. Nessa região a microestrutura anteriormente à soldagem é mantida, porém em seu estado deformado.

D. Zona misturada (ZM) ou zona de solda (ZS): onde houve grande deformação plástica e um elevado aquecimento devido ao processo de mistura. Essa região é a consequência do processo de transporte de material da frente para a parte de trás da ferramenta (NANDAN; DEBROY; BHADESHIA, 2008).



Figura 5 - Regiões encontradas numa soldagem por *friction stir welding*. A - Metal de Base (MB); B - Zona Termicamente Afetada (ZTA); C - Zona Termomecanicamente Afetada (ZTMA); D - Zona Misturada (ZM) ou Zona de Solda (ZS).



Fonte: Adaptado de (NANDAN; DEBROY; BHADSHIA, 2008).

### 3.3 Materiais utilizados como ferramenta para *friction stir welding*

*Friction Stir Welding* é um processo de deformação termomecânica, onde a temperatura da ferramenta se aproxima da temperatura *solidus* do metal de base. Uma solda de qualidade requer uma seleção adequada do material da ferramenta a ser utilizada, sendo imprescindível:

- (i) resistência a deformações compressivas a altas temperaturas;
- (ii) boa resistência mecânica, estabilidade dimensional e resistência à fluência;
- (iii) boa resistência à fadiga térmica a fim de resistir a repetidos ciclos de aquecimento/resfriamento;
- (iv) nenhuma reação nociva com o metal base;
- (v) boa resistência à fratura no contato com o metal base;
- (vi) baixo coeficiente de expansão térmica entre o material do pino e do ombro da ferramenta a fim de reduzir tensões térmicas;
- (vii) preços acessíveis.

#### 3.3.1 Aço

Ligas de alumínio ou magnésio são comumente soldadas utilizando ferramentas de aço (MISHRA; MA, 2005; RAI *et al.*, 2011). Tem-se usado também ferramentas de aço para a união de materiais dissimilares, tanto em juntas de topo quanto em sobrepostas (CHEN, 2009; ELREFAEY *et al.*, 2005;

LEE *et al.*, 2009). Meran e Kovan usaram uma ferramenta de aço X155CrMoV12-1 para a soldagem de cobre puro (99,5 %) com latão CuZn30 em juntas de topo (MERAN; KOVAN, 2008). Para *friction stir welding* de compósitos de matriz de alumínio, alguns estudos têm mostrado que a ferramenta desgasta inicialmente e posteriormente obtêm-se uma forma que torna o desgaste muito menos pronunciado. Essa forma que depende dos parâmetros do processo pode reduzir o desgaste quando é utilizada como a primeira ferramenta a soldar. O desgaste da ferramenta aumenta com a velocidade de rotação e decresce com a baixa velocidade transversal, o que mostra que alguns parâmetros de soldagem podem ser ajustados de modo a aumentar a vida da ferramenta (PRADO *et al.*, 2003).

### 3.3.2 Nitreto Cúbico de Boro Policristalino (NCBP)

O Nitreto Cúbico de Boro Policristalino, apresenta resistência e dureza elevadas a altas temperaturas com estabilidade térmica. É a ferramenta mais usada para a soldagem de ligas resistentes como aços (PARK *et al.*, 2003; RAI *et al.*, 2011). Além disso, o baixo coeficiente de atrito para o NCBP resulta numa superfície de soldagem lisa (SORENSEN; NELSON, 2007). Entretanto, devido às altas pressões e temperaturas necessárias para a produção do NCBP, o custo da ferramenta é muito elevado. Devido à baixa tenacidade à fratura, a ferramenta tem a tendência de fraturar durante o estágio inicial da soldagem. As profundidades de soldagem com ferramentas de NCBP são limitadas a 10 mm para aços. (RAI *et al.*, 2011).

### 3.3.3 Ferramentas à base de Tungstênio

O tungstênio comercial puro é resistente a elevadas temperaturas, porém pouco resistente à temperatura ambiente e desgasta facilmente quando usado como ferramenta para FSW de aços e/ou ligas de titânio. O tungstênio comercialmente puro exposto a temperaturas por volta de 1200 °C e posteriormente resfriado temperatura ambiente se torna frágil (RAI *et al.*, 2011). A adição de rênio reduz a temperatura de transição dúctil-frágil (RAFFO, 1969). Foi então desenvolvida a liga W-25%Re (peso) que possui uma menor temperatura de transição dúctil-frágil, uma melhor tenacidade à fratura e maior

resistência ao desgaste à temperatura ambiente quando comparada ao tungstênio comercial puro (SORENSEN; NELSON, 2007).

Aços e ligas de titânio são soldadas com sucesso pela ferramenta de W-25%Re (RAI *et al.*, 2011). Weinberger e colaboradores produziram soldas de boa qualidade usando W-25%Re, a qual é quatro vezes mais resistente que o tungstênio comercial puro a 1000 °C (WEINBERGER; ENZINGER; CERJAK, 2009). Buffa e colaboradores tiveram sucesso ao soldar Ti com uma ferramenta da liga W-25%Re (BUFFA *et al.*, 2012).

O alto custo de processamento do rênio é a grande desvantagem da liga W-25%Re (LEONHARDT, 2009). Apesar de boas propriedades mecânicas a altas temperaturas, o uso da liga W-25%Re como ferramenta para *friction stir welding* é restrito (RAI *et al.*, 2011).

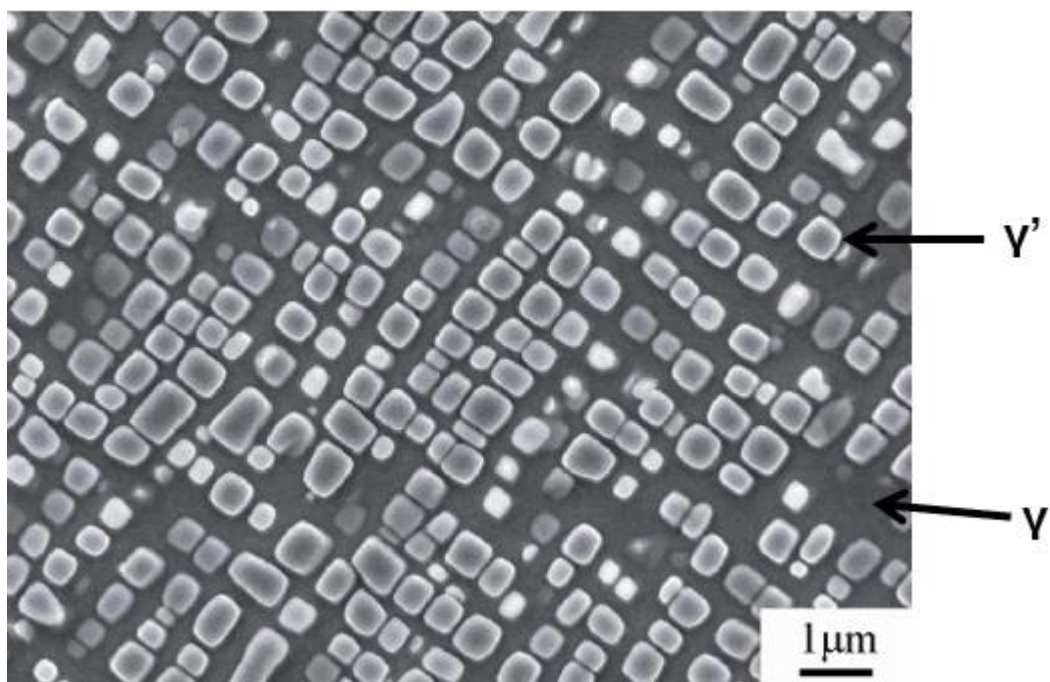
#### 3.3.4 Desenvolvimento das ligas à base de Co para aplicação em ferramentas para *Friction stir welding*.

As ligas à base de Co são conhecidas principalmente pela elevada resistência ao desgaste e pela manutenção da resistência mecânica em temperaturas elevadas. Isto se deve à combinação de endurecimento por solução sólida da matriz pela adição de elementos como Cr, W e Mo e pela presença de precipitados dispersos na matriz e nos contornos de grão. A liga STELLITE, desenvolvida em 1900 por Elwood Haynes, foi a primeira liga de Co produzida em escala industrial. Este material era uma liga do sistema Co-Cr que ao longo do tempo foi sendo aprimorada através de adições de elementos como W e Mo (ANTONY, 1983). Posteriormente foram desenvolvidas outras ligas de Co como a HS21(1940) e a X-40(1943) para aplicações como componentes do estágio da turbina nos motores a jato. Entretanto, a disputa com as ligas de Ni e principalmente a descoberta da fase Ni<sub>3</sub>Al na liga Nimonic80, impulsionaram o desenvolvimento das ligas de Ni em detrimento às ligas de Co. Apesar desta situação desfavorável, as ligas de Co continuaram o seu desenvolvimento na adição de Co em aços rápidos. Nestas ligas, o Co é dissolvido na matriz ( $\alpha$ -ferrita ou  $\gamma$ -austenita) promovendo um aumento da resistência mecânica em altas temperaturas, pois o Co retarda o crescimento de grãos (COBALT DEVELOPMENT INSTITUTE, 2006).

Em 1966, no sistema Co-Al-W, uma fase ternária de composição  $\text{Co}_3(\text{Al,W})$  e estrutura  $L1_2$  foi observada Lee (LEE, 1966), porém caracterizada somente quarenta anos depois por Sato e colaboradores (SATO *et al.*, 2006). Os precipitados da fase  $\gamma'$  coexistem com a matriz  $\gamma$  ( $\text{Co}_{ss}$  – CFC), a morfologia da microestrutura  $\gamma/\gamma'$  no ternário Co-Al-W é idêntica à encontrada nas superligas à base de níquel (POLLOCK *et al.*, 2010; SATO *et al.*, 2006; ZHU; TITUS; POLLOCK, 2014). A Figura 6 exibe uma microestrutura  $\gamma/\gamma'$  típica das ligas à base de cobalto.

As novas ligas de cobalto podem exibir maiores resistência mecânica a altas temperaturas comparada às superligas de níquel, acima de 500 MPa a 1000 °C, devido provavelmente maior resistência da fase  $\text{Co}_3(\text{Al,W})$  a elevadas temperaturas em relação à fase  $\text{Ni}_3\text{Al}$  das superligas a base de níquel (MIURA; OHKUBO; MOHRI, 2007). As ligas de cobalto mais comuns são geralmente usadas em componentes que requerem resistência ao desgaste à temperatura ambiente. A elevada resistência mecânica e a boa resistência ao desgaste sugerem a aplicação da liga com estrutura  $L1_2$  como ferramenta para FSW. Além disso, a ferramenta pode ser obtida pelo processo de fundição por cera perdida, adequado para a produção em larga escala (PARK *et al.*, 2012).

Figura 6 - Micrografia eletrônica de uma superliga Co-Al-W.

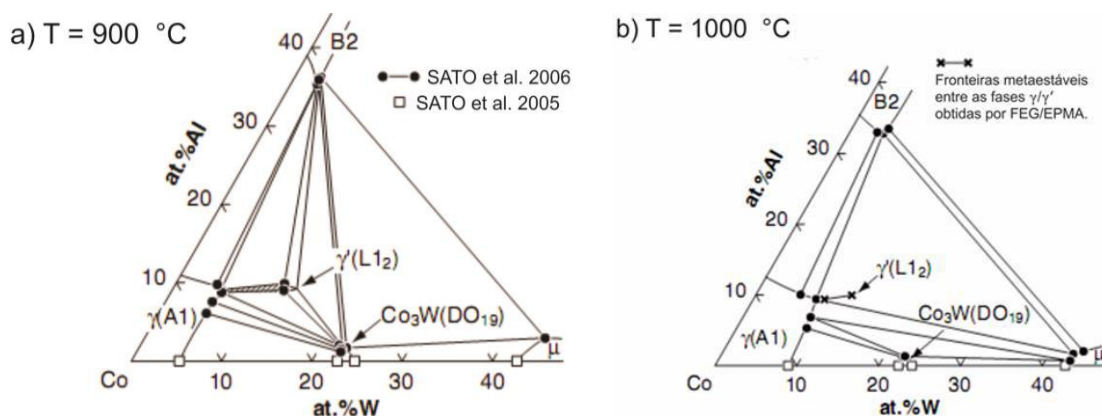


Fonte: Adaptado de (ISHIDA, 2020).

### 3.3.4.1 Diagrama de fases ternário Co-Al-W

Duas seções isotérmicas do diagrama de fases ternário Co-Al-W a 900°C e a 1000°C são apresentados na Figura 7 (a-b). Além das fases  $\gamma$  ( $\text{Co}_{ss}$  – CFC) e  $\gamma'$  com composição  $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ , são também ilustradas as fases  $\beta$  ou B2 com composição  $\text{CoAl}$ ,  $\text{Co}_3\text{W}$  com estrutura  $\text{D0}_{19}$  e a fase  $\mu$  com composição  $\text{Co}_7\text{W}_6$ . Segundo Sato e colaboradores, a fase  $\gamma'$  é estável a 900°C, porém metaestável a 1000°C (SATO *et al.*, 2006), sendo que a adição de certos elementos de liga estabilizam a fase  $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$  e/ou aumentam a temperatura *solvus* de  $\gamma'$  (BAUER *et al.*, 2010; OOSHIMA *et al.*, 2010; POLLOCK *et al.*, 2010; SATO *et al.*, 2006; SHINAGAWA *et al.*, 2008; XUE *et al.*, 2013; ZENK *et al.*, 2014; ZHU; TITUS; POLLOCK, 2014).

Figura 7 - Seções isotérmicas do diagrama ternário Co-Al-W. (a) seção a 900° C e (b) seção a 1000°C.



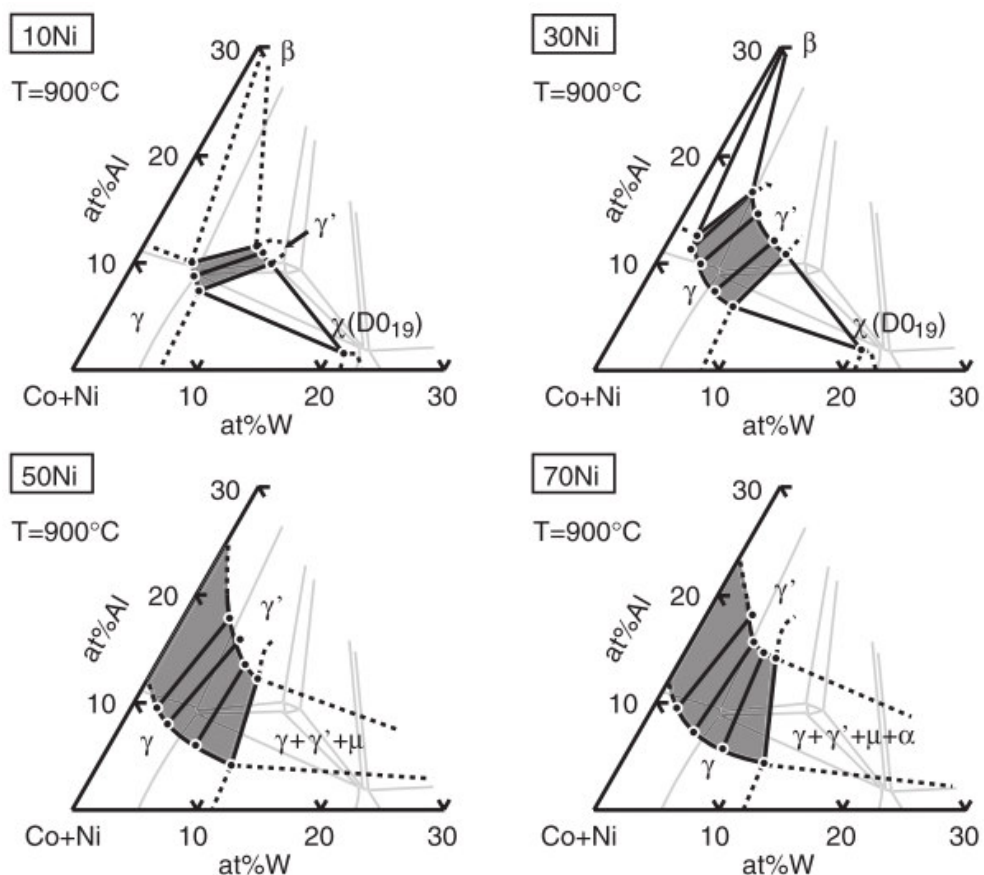
Fonte: Adaptado de (SATO *et al.*, 2006).

### 3.3.4.2 A adição de elementos de liga ao ternário Co-Al-W

A adição de certos elementos às superligas pode produzir efeitos importantes tais como o aumento da temperatura *solvus* de  $\gamma'$ , a estabilização da região  $\gamma/\gamma'$ , modificação dos parâmetros de rede de  $\gamma/\gamma'$  e afetando o *misfit* ou *mismatch*, alteração da fração volumétrica de  $\gamma'$  em relação à  $\gamma$ , alteração da resistência à oxidação, da dureza, da tensão de escoamento e da resistência à fluência.

A adição de Ni à superliga de cobalto normalmente aumenta o campo bifásico  $\gamma/\gamma'$  (POLLOCK *et al.*, 2010; SHINAGAWA *et al.*, 2008; ZHU; TITUS; POLLOCK, 2014). Entretanto, a diferença entre parâmetros de rede (*misfit*) de  $\gamma$  e  $\gamma'$  diminuem com um teor de Ni acima de 40 % at. e os precipitados  $\gamma'$  assumem morfologia esférica em detrimento da cuboidal (SHINAGAWA *et al.*, 2008), sendo que a cuboidal possui melhores propriedades mecânicas a altas temperaturas (REED, 2006). A figura 8 ilustra o aumento do campo bifásico  $\gamma/\gamma'$  com o aumento de adição de níquel a 900° C. As linhas acinzentadas claras indicam a seção isotérmica a 900° C do ternário Co-Al-W e as regiões cinza escuras ilustram o campo bifásico  $\gamma/\gamma'$  no diagrama quaternário (SHINAGAWA *et al.*, 2008).

Figura 8 - Seções isotérmicas do diagrama quaternário Co-Ni-Al-W para Co-10Ni-Al-W, Co-30Ni-Al-W, Co-50Ni-Al-W e Co-70Ni-Al-W a 900° C.

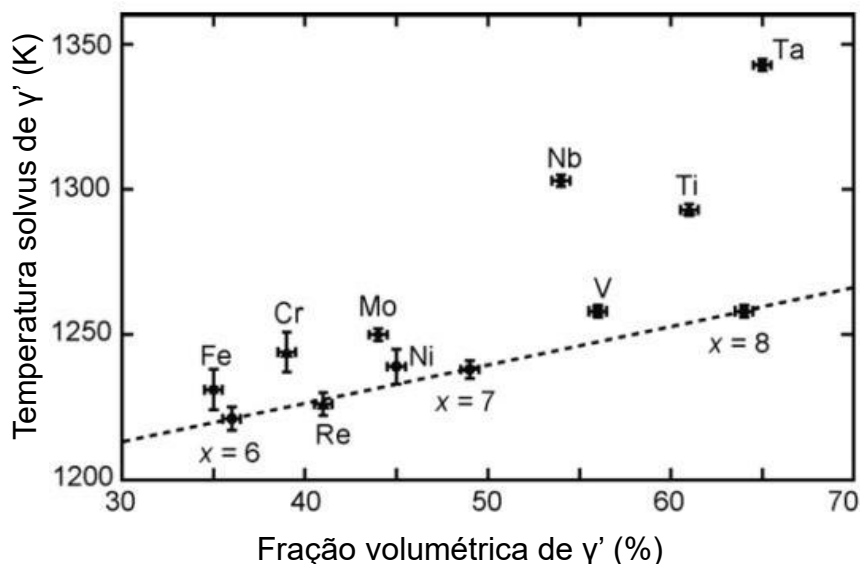


Fonte: (SATO *et al.*, 2006).

A temperatura *solvus* e a fração volumétrica de  $\gamma'$  aumentam significativamente com a adição de Ta, Nb, Ti, ou V (BAUER *et al.*, 2010;

OOSHIMA *et al.*, 2010). A figura 9 apresenta a influência de vários elementos de liga na temperatura solvus e fração volumétrica da fase  $\gamma'$ .

Figura 9 – Determinação experimental da temperatura solvus (K) com a fração volumétrica de  $\gamma'$  (%).



Fonte: Adaptado de (SATO *et al.*, 2006).

Com relação à resistência à oxidação em temperaturas elevadas, esta é atribuída ao Cr (REED, 2006) que ainda tem a função de estabilizar a fase  $\text{Co}_{ss} - \gamma$  (CFC) (SATO *et al.*, 2006).

A adição de carbono da ordem de 0,05 a 0,2% (em peso) forma carbeto do tipo MC,  $\text{M}_6\text{C}$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  ou  $\text{M}_7\text{C}_3$  em que os metais formadores de carbeto são Ti, Ta, Hf, Cr, Mo ou Cr e aumentam a resistência das superligas quando possuem morfologia, tamanho e distribuição corretos. Os carbeto do tipo MC formam-se no interior da fase  $\gamma$  na forma de blocos sem distribuição definida. Os carbeto do tipo  $\text{M}_6\text{C}$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  e  $\text{M}_7\text{C}_6$  previnem escorregamento dos contornos e permitem a relaxação das tensões ao longo dos contornos de grão.

Boro é adicionado em superligas a fim de formar boreto do tipo  $\text{MB}_2$  e  $\text{M}_3\text{B}_2$ , que são partículas duras e refratárias. Esses compostos são difíceis de serem identificados, pois a quantidade de boro adicionada nas superligas varia de 50 a 500 ppm (REED, 2006).

### 3.3.4.3 A ferramenta para *friction stir welding* desenvolvida por Park e colaboradores

Em 2011, Park e colaboradores relataram uma ferramenta à base de cobalto com alta resistência ao desgaste a elevadas temperaturas e temperatura solvus de  $\gamma'$  de 1163°C de composição: Co-10Al-7,5W-40Ni-10Cr-3,0Ta-0,6C-0,06B (% at) (HITACHI, 2011).

Em 2012, Park et al. relataram a soldagem com uma ferramenta à base de cobalto, porém sem mencionar sua composição. Os parâmetros de soldagem são apresentados na Tabela 2:

Tabela 2 - Materiais soldados pela ferramenta de superliga à base de cobalto.

<b>Materiais soldados</b>	<b>Rotação da ferramenta (rpm)</b>	<b>Velocidade de soldagem (mm/min)</b>
Aço baixo carbono	250	500
Ti-6Al-4V	200	100
Zircaloy 4	400	400

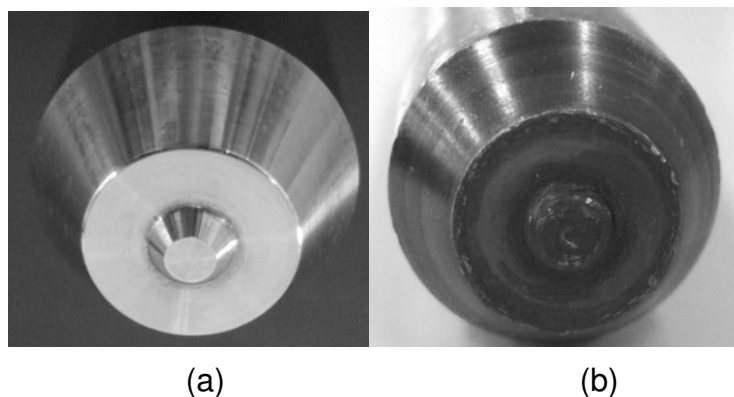
Fonte: Adaptado de (PARK *et al.*, 2012).

#### 3.3.4.3.1 Soldagem de aço baixo carbono

Um estudo preliminar revelou que a ferramenta apresentou um grande potencial para a soldagem de aço de baixo carbono por FSW, conseguindo soldar 45,7 m com grande desgaste tanto do pino como do ombro da ferramenta. A Figura 10 ilustra a ferramenta antes e após soldagem.



Figura 10 - Ferramenta de *friction stir welding* para a soldagem de aço de baixo carbono. (a) antes da soldagem e (b) com desgaste após soldagem de 45,7 m em aço de baixo carbono.

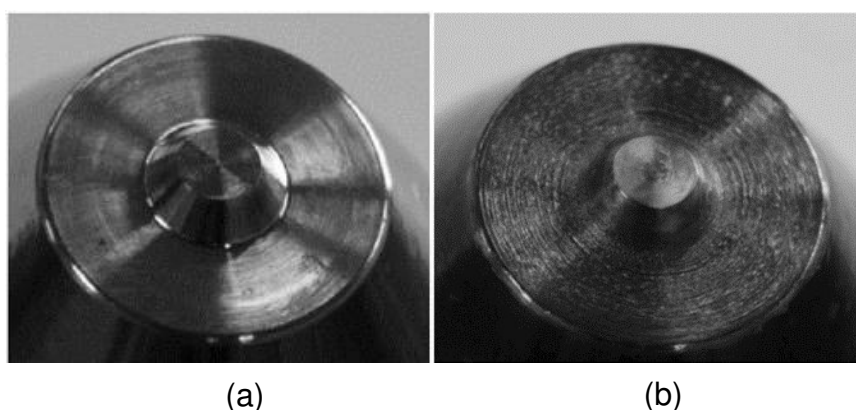


Fonte: (PARK *et al.*, 2012).

#### 3.3.4.3.2 Soldagem da liga Ti-6Al-4V

Park e colaboradores obtiveram uma soldagem sem defeitos e com boa aparência por 200 mm da liga Ti-6Al-4V. A superfície da ferramenta demonstrou desgaste tanto no pino como em seu ombro (PARK *et al.*, 2012). As ferramentas utilizadas são ilustradas na Figura 11:

Figura 11 - Ferramenta para *friction stir welding* para a soldagem da liga Ti-6Al-4V. (a) antes da soldagem e (b) com desgaste após soldagem de 200 mm na liga Ti-6Al-4V.



Fonte: (PARK *et al.*, 2012).

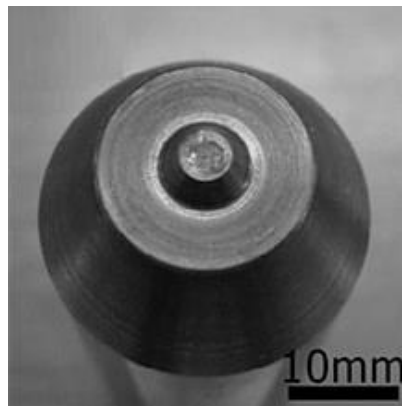
Alguns materiais utilizados como ferramenta contêm elementos com elevada afinidade com o Ti, como exemplo o NCBP, o que o torna inadequado

como ferramenta para a soldagem de ligas de Ti por FSW. A superliga à base de Co apresentada por (PARK *et al.*, 2012) apresenta resistência ao desgaste tanto mecânica quanto química durante o ensaio por *friction stir welding* de ligas de Ti.

#### 3.3.4.3.3 Soldagem de Zircaloy 4

A soldagem da liga à base de zircônio produziu uma superfície lisa com 1,4 m soldado. A ferramenta após a soldagem é ilustrada na Figura 12.

Figura 12 - Ferramenta para *friction stir welding* após a soldagem de 1,4 mm na liga zircaloy 4.



Fonte: (PARK *et al.*, 2012).

Pouca mudança macroscópica é vista na ferramenta. Esse resultado sugere que a ferramenta à base de cobalto tem um grande potencial na soldagem de metais ativos como Ti e Zr (PARK *et al.*, 2012).

### 3.4 Seleção do material para ferramenta

A qualidade da solda e o desgaste da ferramenta são considerações importantes para a seleção do material, são propriedades que podem afetar a qualidade da solda influenciando a geração e a dissipação de calor. A microestrutura da solda pode ainda ser afetada como resultado da interação com o material da ferramenta. O desgaste significativo da aumenta o custo do processo.

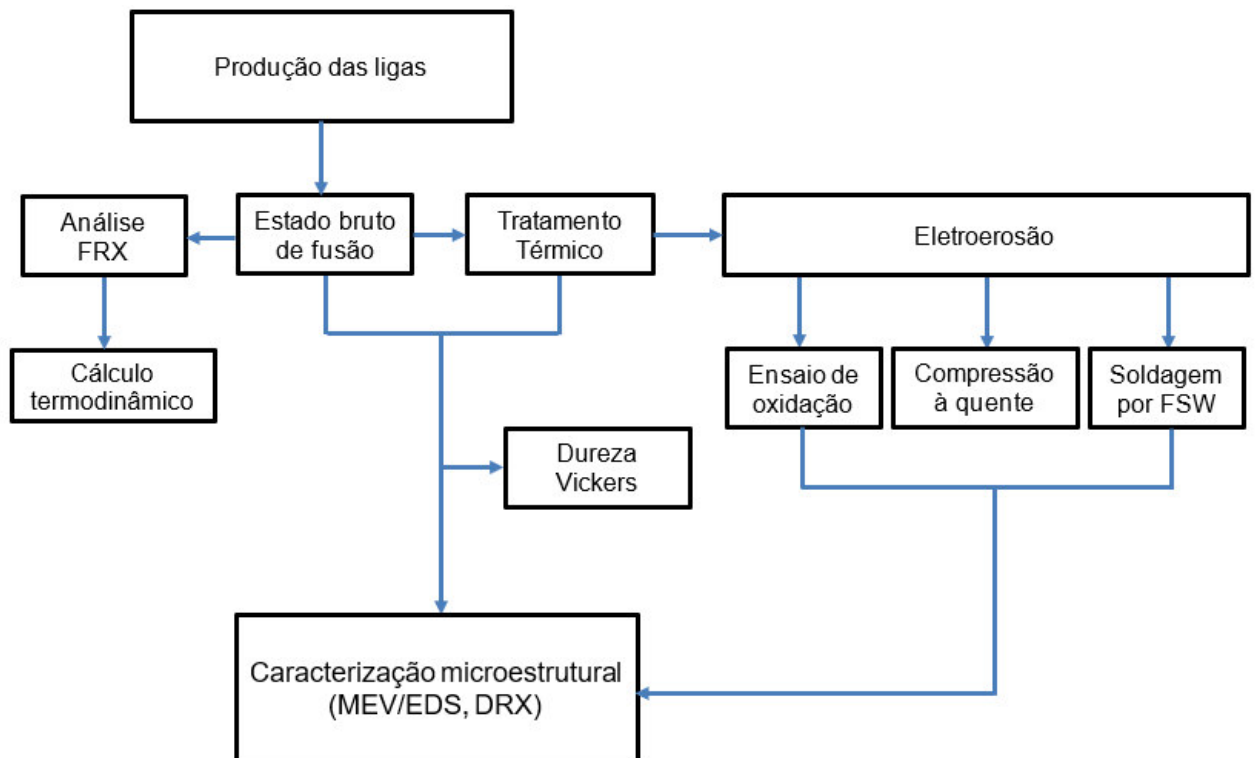
Devido ao aquecimento elevado da ferramenta durante a soldagem, desgaste severo pode ocorrer devido à baixa tensão de escoamento a altas temperaturas. As tensões experimentadas pela ferramenta dependem da tensão da peça a ser soldada a elevadas temperaturas durante o processo de soldagem.

As temperaturas na peça dependem das propriedades da ferramenta, como condutividade térmica e parâmetros de processamento. Outros fatores que podem influenciar são dureza, ductilidade e reatividade com o material a ser soldado. A dureza da ferramenta é importante em atenuar a erosão da superfície pela interação com a peça. O NCBP pode ser inconveniente se há uma probabilidade de ruptura devido a vibrações. A degradação da ferramenta pode ser acelerada se os materiais da ferramenta e peça reagem para formar fases indesejáveis (RAI *et al.*, 2011).

#### 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A figura 13 ilustra o fluxograma com as etapas do trabalho experimental efetuadas. Nessa figura observa-se os procedimentos desde a produção das ligas até a soldagem por FSW.

Figura 13 – Fluxograma das atividades experimentais realizadas para a produção, caracterização e ensaios das ligas Nb e Ta.



Fonte: Autoria própria

#### 4.1 Produção das ligas

Foram utilizados os elementos: Co, Al, W, Ni, Cr, Nb, C, B e Ta, de alta pureza. Foram pesados 12 kg da liga-Nb e 20 kg da liga-Ta em balanças industrial e analítica com precisão de 1 g e 0,1 mg, respectivamente. A tabela 3 apresenta as composições químicas determinadas por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) das ligas desenvolvidas neste trabalho.

Foram produzidos 4 lingotes cilíndricos de Ø 12 mm X 70 mm e Ø 26 mm X 92 mm pelo processo de fundição por cera perdida, fundidos em forno de indução de alta frequência sob vácuo e vazados pela empresa Açotécnica, em Jandira-SP. Antes da fusão das ligas, foi realizada uma fusão com níquel puro para revestir a parede do cadinho e evitar a contaminação das ligas por partículas que poderiam se desprender durante a fusão. O monitoramento da temperatura foi feito por termopar de imersão para controlar mais eficientemente o vazamento.

Tabela 3 - Composição química (% at.) das ligas estudadas.

(%at.)	Co	Ni	Al	Cr	W	Ta	Nb	B	C
Liga - Nb	Bal.	42,0	15,8	9,3	5,4	-	2,7	0,06	0,6
Liga - Ta	Bal.	42,3	16,1	8,9	5,7	2,7	-	0,06	0,6

Fonte: Autoria própria

#### 4.2 Simulações de cálculo termodinâmico

Para compreender as fases em equilíbrio em função da temperatura e conhecer o caminho de solidificação das ligas, liga-Nb e liga-Ta, foram realizadas simulações de cálculo termodinâmico pelo método *CALPHAD* (*Calculation Phase Diagrams*). As temperaturas de transformação de fases e suas composições para ambos os materiais foram determinadas usando o programa *Thermo-Calc*® versão S e o banco de dados para superligas de Ni *TTNi8*.

### 4.3 Caracterização microestrutural

As amostras no estado bruto de fusão, após os tratamentos térmicos, ensaios de oxidação e compressão à quente foram embutidas a quente em resina fenólica, com uma força de 20 kN em um equipamento Pan Press 30. Posteriormente, as amostras foram lixadas em um equipamento Arotec Aropol 2V, com uma sequência de lixas à base de carbetto de silício de 280#, 400#, 600#, 1000#, 1200#, 2400# e 4000#. O polimento foi realizado no mesmo equipamento com uma suspensão de sílica coloidal OP-S (Struers) e submetido a um ataque eletrolítico utilizando ácido sulfocrômico de composição:  $K_2Cr_2O_7 + H_2O + H_2SO_4$  aplicando tensão de 5V por 10s.

#### 4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens das microestruturas das amostras foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo retroespalhados (RE) e a identificação das fases pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico Hitachi, modelo TM 3000, com tensão de aceleração de 20 kV e filamento de tungstênio, pertencente ao DEMAR-EEL-USP.

#### 4.3.2 Difratometria de raios X

As amostras na forma maciça foram caracterizadas por meio da difração de raios X utilizando-se um difratômetro modelo Empyrean da marca Panalytical, com radiação  $Cu-K\alpha$ , tensão de 40 kV, corrente de 30 A, varredura entre  $20^\circ$  e  $100^\circ$ , passo angular de  $0,02^\circ$ , tempo de contagem de 150 s/ponto, na temperatura ambiente. Os difratogramas foram interpretados utilizando o software PowderCell e a montagem e simulação dos padrões das fases foi feito com acesso ao *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

### 4.4 Usinagem por eletroerosão

Após o tratamento térmico, um lingote de  $\varnothing 26$  mm X 92 mm de cada liga foi utilizado para obter corpos de prova de  $\varnothing 7$  mm X 2 mm e  $\varnothing 7$  mm X 14 mm para ensaios de oxidação e compressão à quente respectivamente.

#### 4.5 Ensaio de oxidação isotérmica

Inicialmente os lingotes com dimensões de Ø 12 mm x 70 mm das ligas Nb e Ta estado bruto de fusão foram submetidas a um tratamento térmico a 1000 °C por 16h como condição de partida. Amostras na forma de discos com diâmetro de 7 mm x 2 mm foram usinadas por eletroerosão, posteriormente lixadas e polidas com suspensão de sílica coloidal (0,5 µm), limpadas por meio de ultrassom utilizando acetona e secadas em ar comprimido. Os testes de resistência à oxidação foram realizados a 800, 900 e 1000 ° C por 1000 horas ao ar. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumina, introduzidos em fornos tipo mufla pré-aquecidos e frequentemente removidos e pesados à mão em balança analítica com 0,1 mg de precisão para avaliar a mudança de massa com o tempo. Após testes de oxidação, uma camada revestida de Ni de aproximadamente 20 µm foi adicionada a fim de preservar a camada de óxido.

#### 4.6 Ensaio mecânicos

##### 4.6.1 Ensaio de dureza Vickers

Medidas de dureza Vickers foram realizadas no microdurômetro Micromet 2004 da Buehler® nas amostras em estado bruto de fusão e após tratamento térmico, com carga de 500gf e tempo de aplicação da carga de 30 segundos na temperatura ambiente. Foram realizadas 20 medidas de forma aleatória em cada amostra.

##### 4.6.2 Ensaio de compressão à quente

Ensaio de compressão isotérmica foram realizados usando um simulador termomecânico *Gleeble* 3800 para determinar a tensão de escoamento de 0,2%. As amostras ensaiadas possuíam diâmetro e comprimento de 7 mm e 14 mm, respectivamente. Os testes foram realizados em triplicata nas temperaturas de 800, 900 e 1000°C, com taxa de deformação de  $4,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Em cada experimento, as amostras foram aquecidas a uma taxa de 15 °C/s até a temperatura de teste, seguidas de 60 s de tempo de imersão para garantir homogeneidade isotérmica e então submetidas ao carregamento. A temperatura de cada amostra foi registrada por um termopar tipo K soldado em sua parte

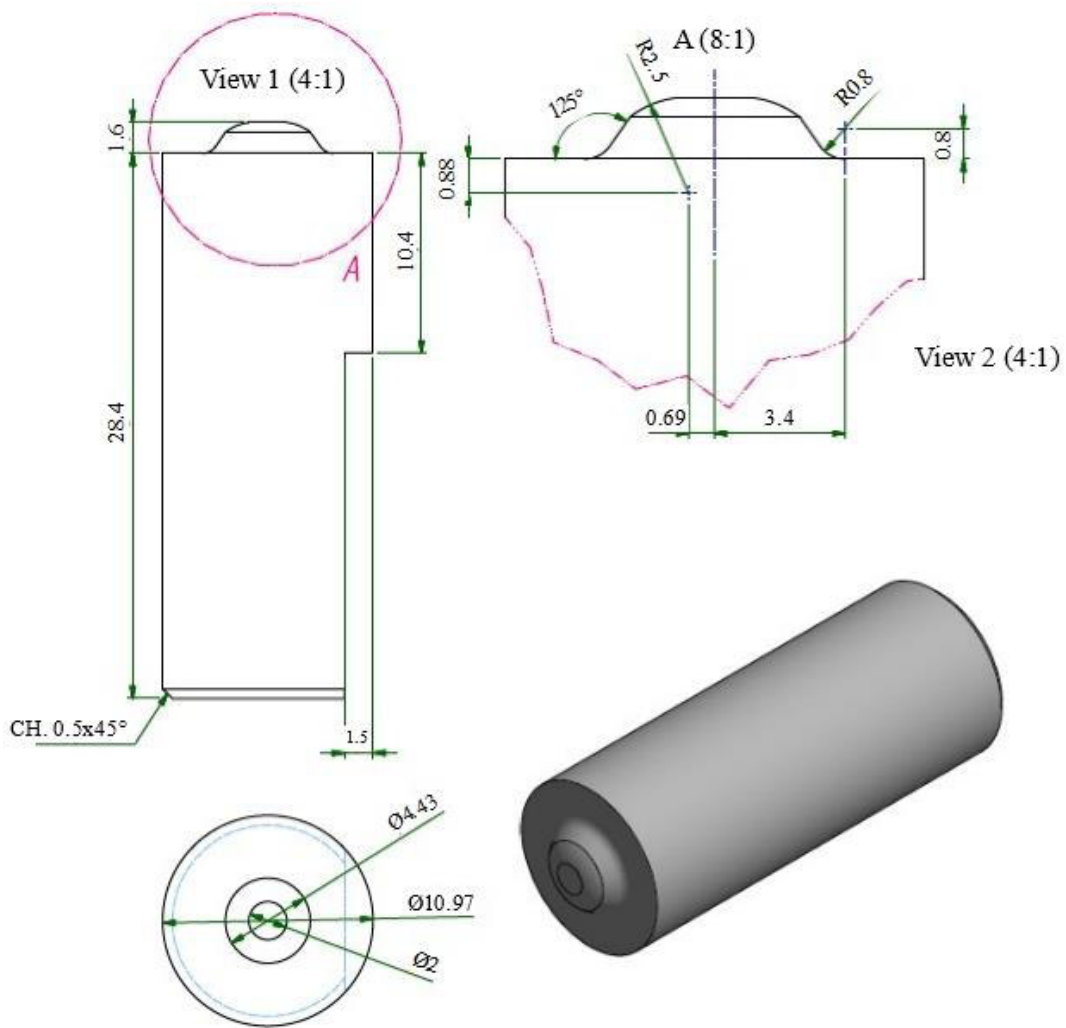
central. Todas as amostras foram deformadas até 10% (0,1 deformação verdadeira).

#### 4.6.3 Testes pelo processo FSW

As ferramentas para FSW das duas superligas, com geometria e dimensões mostradas na Figura 14, foram produzidas pela usinagem por eletroerosão a partir de barras tratadas termicamente (1000°C / 16h). O projeto da ferramenta incluía um diâmetro de 11,0 mm no ombro e um pino sem rosca de 1,6 mm. Experimentos de FSW foram conduzidos diretamente em uma placa de aço 1008 e, para minimizar a oxidação da superfície, foi empregado um fluxo de argônio em torno da ferramenta durante a soldagem. Os parâmetros do processo de soldagem foram velocidade do eixo de 180 rpm, velocidade de deslocamento de 60 mm / min e inclinação da ferramenta de 90 °. O perfil geométrico das ferramentas foi examinado antes e depois dos testes FSW. Além disso, seções transversais das ferramentas e do aço soldado também foram investigadas por microscopia.



Figura 14 – Geometria e dimensões das ferramentas de FSW.



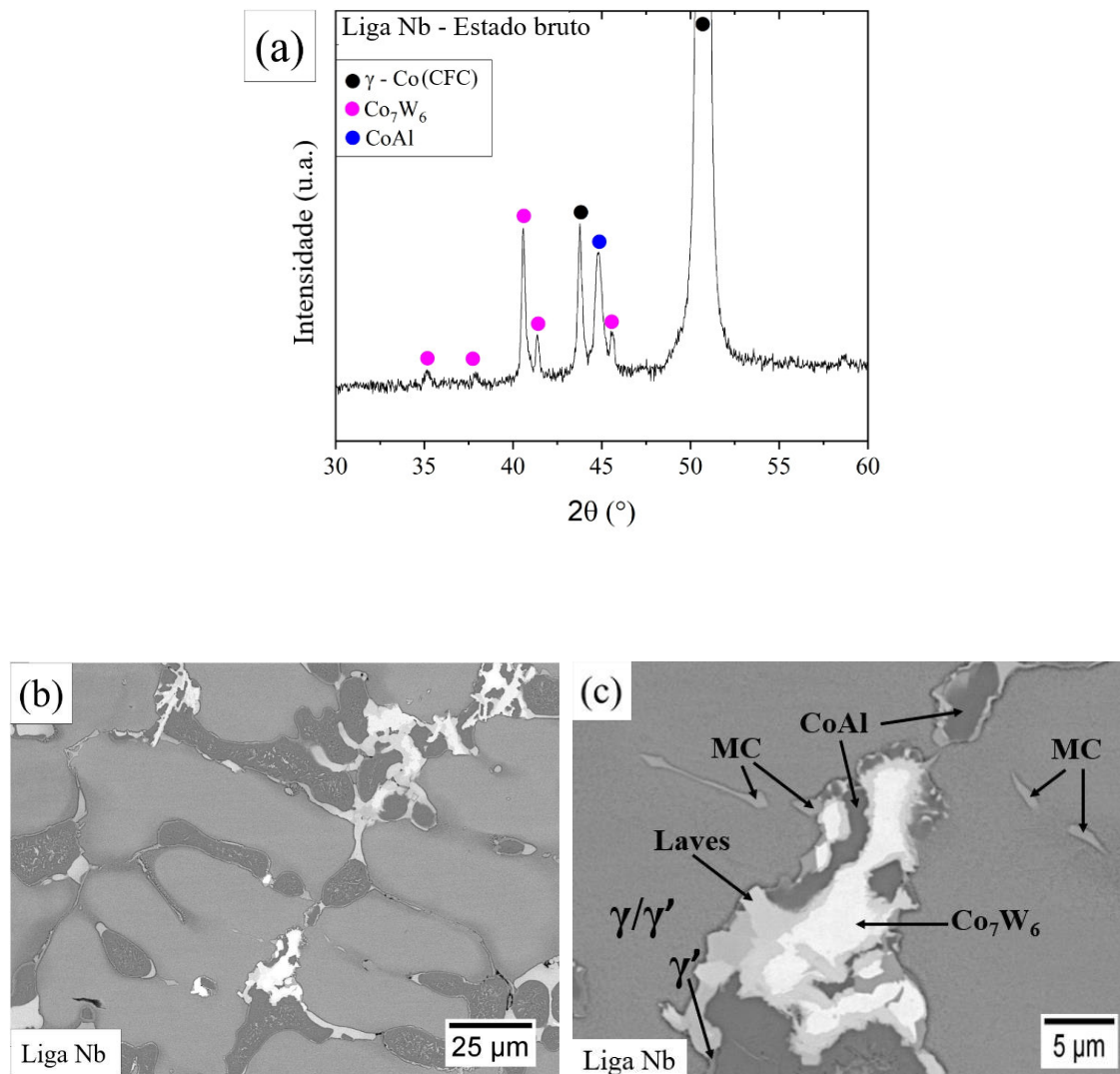
Fonte: Autoria própria

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das ligas em estado bruto de fusão

A Fig. 15 (a) apresenta o difratograma de raios X da liga Nb no estado bruto de fusão, na qual os picos das fases  $\gamma$ ,  $\text{Co}_7\text{W}_6$  e  $\text{CoAl}$  foram indexados. Picos de  $\gamma'$  não foram indicados devido à superposição com os picos da fase  $\gamma$ . As micrografias de MEV/ERE da liga Nb no estado bruto de fusão com baixa e alta ampliação são mostradas nas Fig. 15 (b) e (c), respectivamente, ilustrando dendritas de  $\gamma$  com  $\text{Co}_7\text{W}_6$ ,  $\text{CoAl}$ ,  $\gamma'$ , MC e Laves nas regiões interdendríticas, microestrutura semelhante à obtida por Koßmann *et al.* (Koßmann *et al.*, 2015). Partículas de  $\gamma'$  formadas nas bordas das dendritas de  $\gamma$  podem ser observadas em detalhes na Fig. 15 (c) e devem estar presentes ao longo de toda a matriz  $\gamma$ . Pequenos precipitados são observados no interior dos grãos de  $\text{CoAl}$ , possivelmente associados à formação em estado sólido durante o resfriamento. Segundo relatos (CUI *et al.*, 2011; DMITRIEVA; VASILENKO; MELNIK, 2009; MIURA; OHKUBO; MOHRI, 2007; ZHU; TITUS; POLLOCK, 2014), a projeção liquidus do sistema Co-Al-W prevê a reação eutética com a formação das fases  $\text{Co}_{ss}(\gamma)$ ,  $\text{CoAl}(\beta)$  e  $\text{Co}_7\text{W}_6(\mu)$  ao final da solidificação como na reação:  $L \leftrightarrow \text{Co}_{ss}(\gamma) + \text{CoAl}(\beta) + \text{Co}_7\text{W}_6(\mu)$ . A Tabela 4 mostra a análise por pontos das fases que apresentaram dimensões adequadas para análises precisas por EDS. A liga Nb em estado bruto de fusão possui valores de dureza de  $470 \pm 19$  HV.

Figura 15 - (a) Difratograma de raios X da liga Nb em estado bruto de fusão. (b) e (c) microestruturas da liga Nb.



Fonte: Autoria própria.

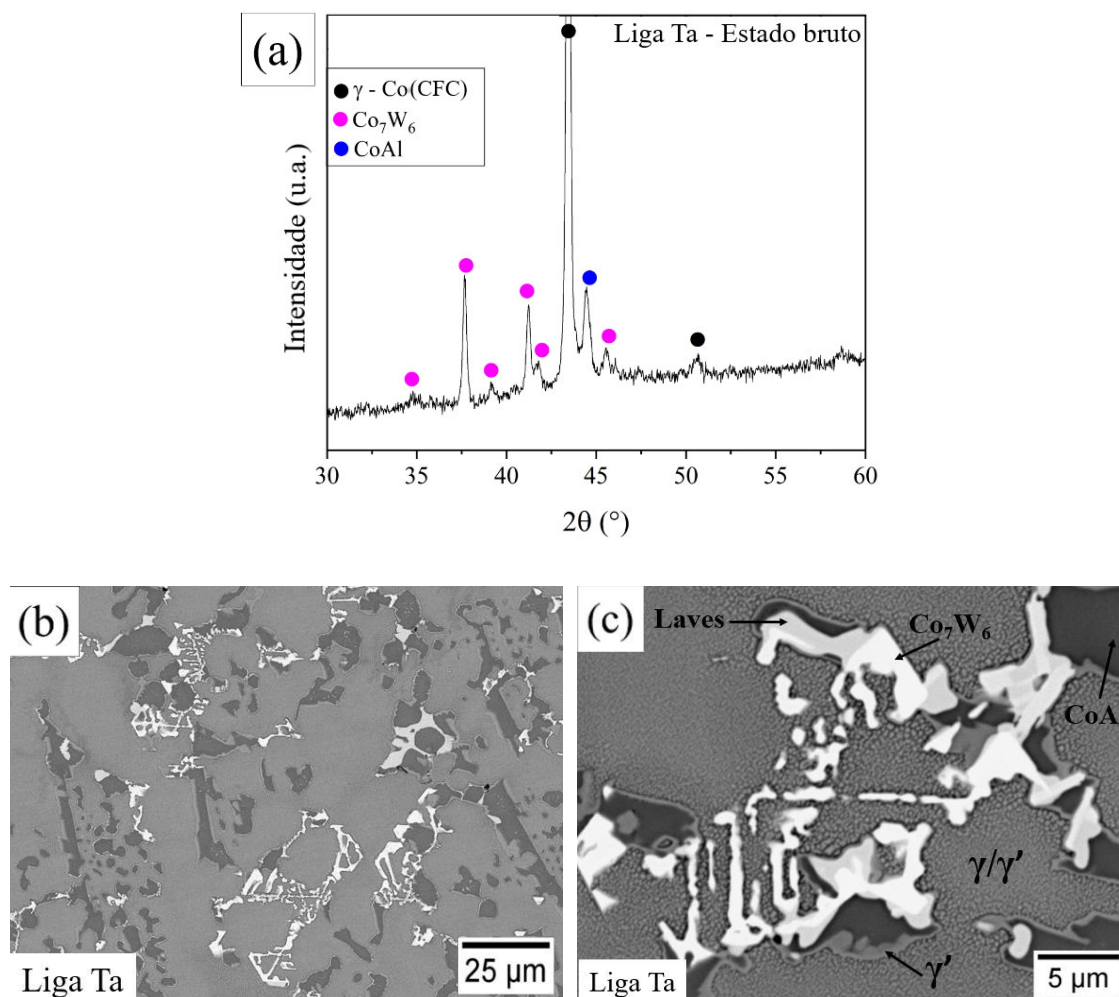
Tabela 4 – Composições químicas das fases medidas (% at.) por MEV/EDS em estado bruto de fusão para as ligas Nb e Ta.

Liga	Fase	Co	Ni	Al	W	Cr	Nb	Ta
Nb	$\gamma$	29,21	39,75	11,90	6,19	10,65	2,31	-
	CoAl	19,71	46,79	25,05	1,95	5,35	1,15	-
	Co <sub>7</sub> W <sub>6</sub>	28,97	23,97	6,51	23,35	12,55	4,65	-
Ta	$\gamma$	29,38	40,06	11,83	6,25	10,19	-	2,29
	CoAl	20,03	44,94	25,54	2,03	6,00	-	1,47
	Co <sub>7</sub> W <sub>6</sub>	28,82	23,60	6,74	25,09	11,79	-	3,97

Fonte: Autoria própria

Como encontrado para a liga Nb, o difratograma de raios X da liga Ta em estado bruto de fusão mostrado na Fig. 16 (a), indica os picos das fases  $\gamma$ , Co<sub>7</sub>W<sub>6</sub> e CoAl. Novamente, picos de  $\gamma'$  não foram indicados no difratograma devido à superposição dos picos de  $\gamma$ . As Figs. 16 (b) e (c), respectivamente, ilustram as micrografias com baixa e alta ampliação obtidas por MEV/ERE da liga Ta em estado bruto de fusão, que exhibe uma matriz  $\gamma$  com precipitados Co<sub>7</sub>W<sub>6</sub>, CoAl e  $\gamma'$  (análise por EDS na Tabela 4). Outra vez, partículas de  $\gamma'$  formadas em estado sólido são agora claramente observadas ao longo de toda a dendrita de  $\gamma$ , como mostrado na Fig. 16 (c). Como antes, pequenos precipitados também são observados no interior de grãos de CoAl, provavelmente associados à formação no estado sólido durante a solidificação. A liga Ta em estado bruto de fusão apresentou dureza de  $482 \pm 11$  HV.

Figura 16 - (a) Difratoograma de raios X da liga Ta em estado bruto de fusão. (b) e (c) microestruturas da liga Ta em estado bruto.



Fonte: Autoria própria

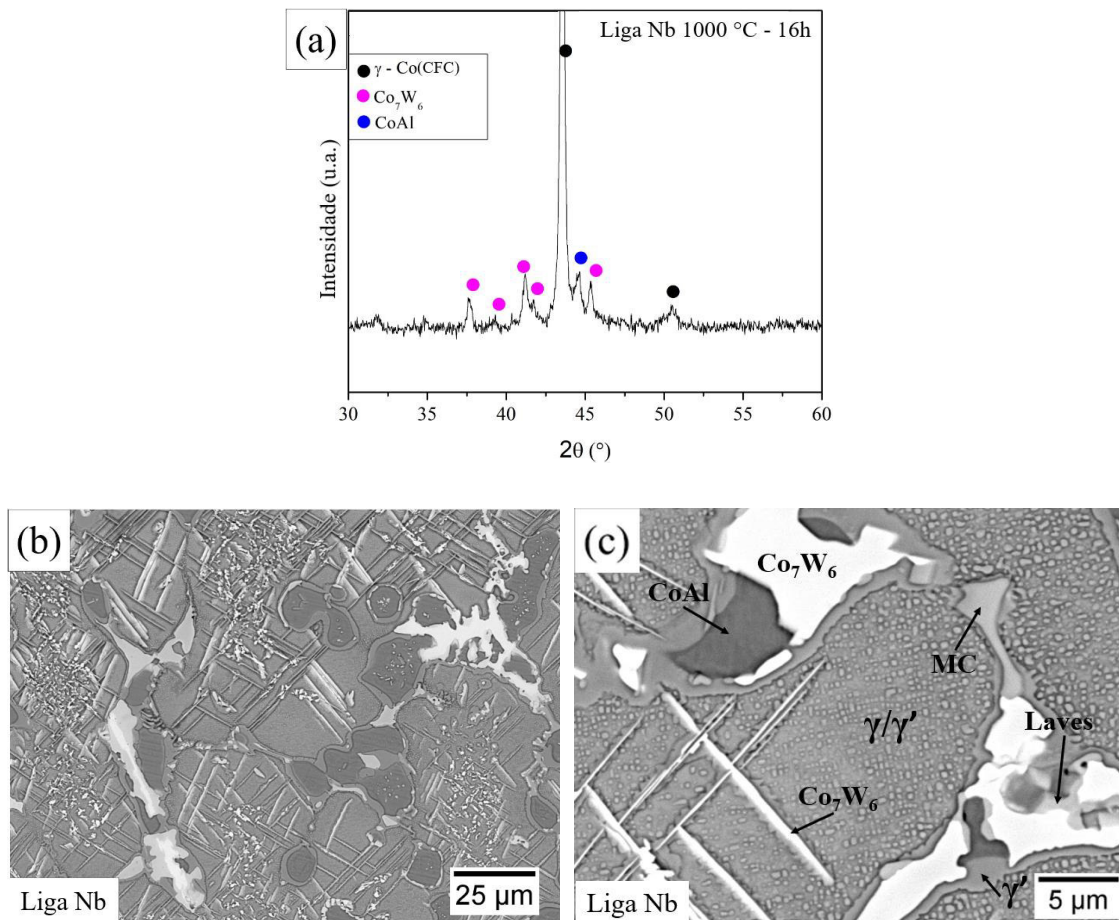
Devido ao alto teor de alumínio dessas ligas, uma grande quantidade da fase CoAl precipitou-se na microestrutura de ambas as ligas, o que difere do trabalho anterior (COSTA *et al.*, 2018), onde a fase não se formou numa liga semelhante com 10 % at. Al.

## 5.2 Caracterização microestrutural das ligas após tratamento térmico (1000 °C por 16 h) e cálculos termodinâmicos

A Fig. 17 (a) mostra o difratograma de raios X da liga Nb após tratamento térmico de 1000 °C por 16 h. As mesmas fases presentes nas amostras em estado bruto de fusão,  $\gamma$ ,  $\text{Co}_7\text{W}_6$ , CoAl foram indexadas, os picos de  $\gamma'$  coincidiram com os de  $\gamma$ . As Figs. 17 (b) e (c) mostram micrografias de MEV/ERE

indicando a presença de matriz  $\gamma/\gamma'$  com precipitados  $\text{Co}_7\text{W}_6$ ,  $\text{CoAl}$  e  $\gamma'$  envolvendo as fases  $\text{Co}_7\text{W}_6$  e  $\text{CoAl}$ . Precipitados na forma de agulha formados durante o tratamento térmico também são envolvidos por  $\gamma'$ . A presença de partículas de  $\gamma'$  menores que  $1\ \mu\text{m}$  dentro das dendritas de  $\gamma$  são agora claramente vistas (Fig. 17 (c)). Um pequeno aumento na dureza foi observado devido ao tratamento térmico, com valores de  $495 \pm 27\ \text{HV}$ .

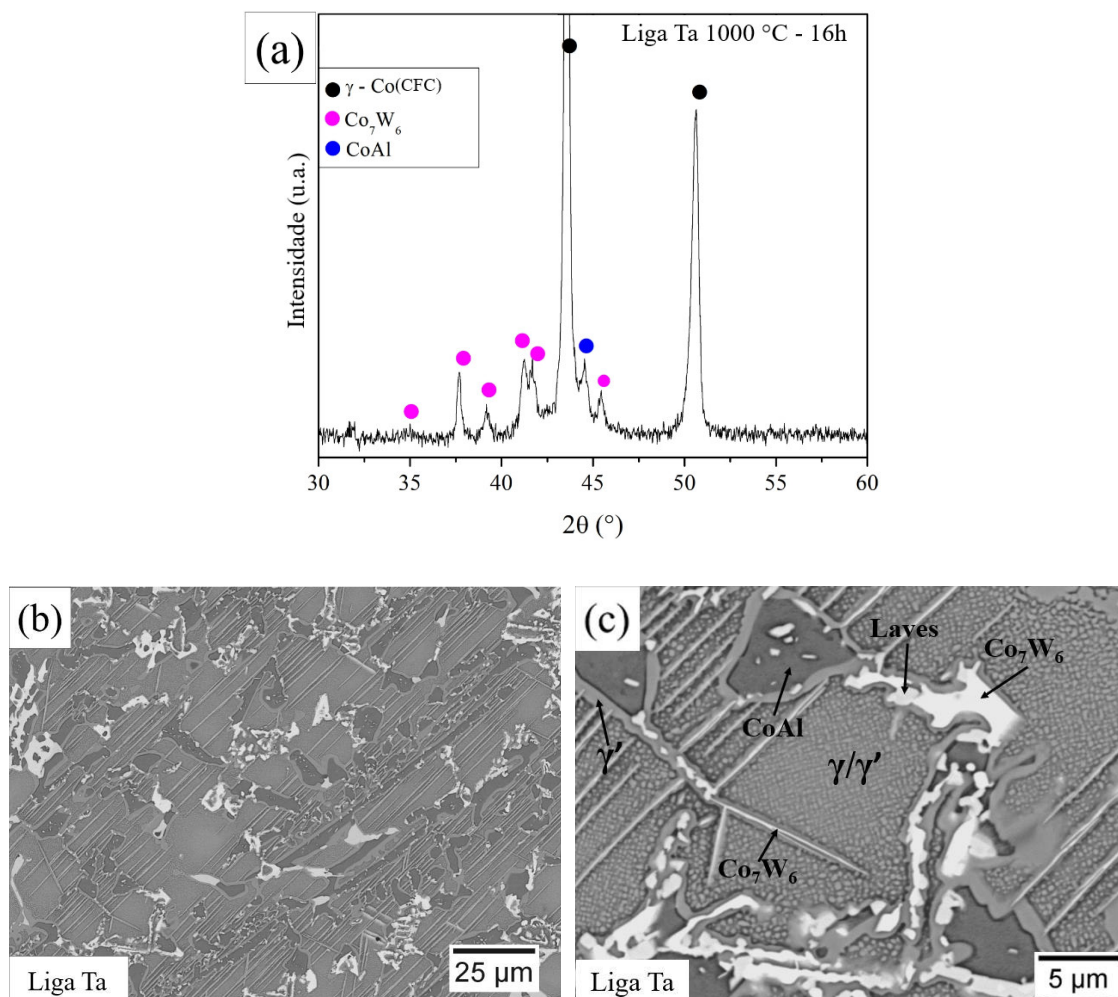
Figura 17 - (a) Difratograma da liga Nb após tratamento térmico a  $1000\ ^\circ\text{C}$  por 16h. (b) e (c) microestruturas da liga Nb.



Fonte: Autoria própria

Para a liga Ta, uma estrutura semelhante, constituída de uma matriz  $\gamma/\gamma'$  com as fases  $\text{Co}_7\text{W}_6$ ,  $\text{CoAl}$  e  $\gamma'$  determinadas por difração de raios X (Fig. 18 (a)), bem como micrografias obtidas por MEV/ERE (Fig. 18 (b) e (c)). Também neste caso, a fase  $\text{Co}_7\text{W}_6$  na forma de agulhas igualmente foram envolvidas pela fase  $\gamma'$ . A liga Ta após tratamento térmico a  $1000\ ^\circ\text{C}$  por 16 h apresentou valores de dureza de  $524 \pm 21\ \text{HV}$ .

Figura 18 - (a) Difratoograma da liga Ta após tratamento térmico a 1000 °C por 16h. (b) e (c) microestruturas da liga Ta.



Fonte: Autoria própria

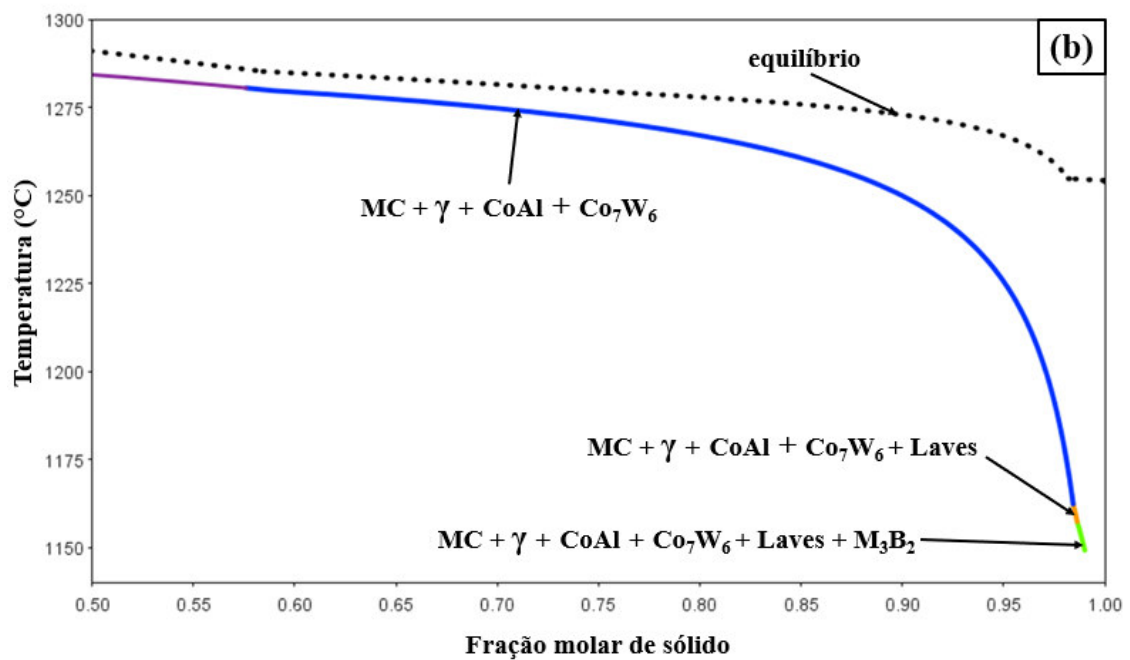
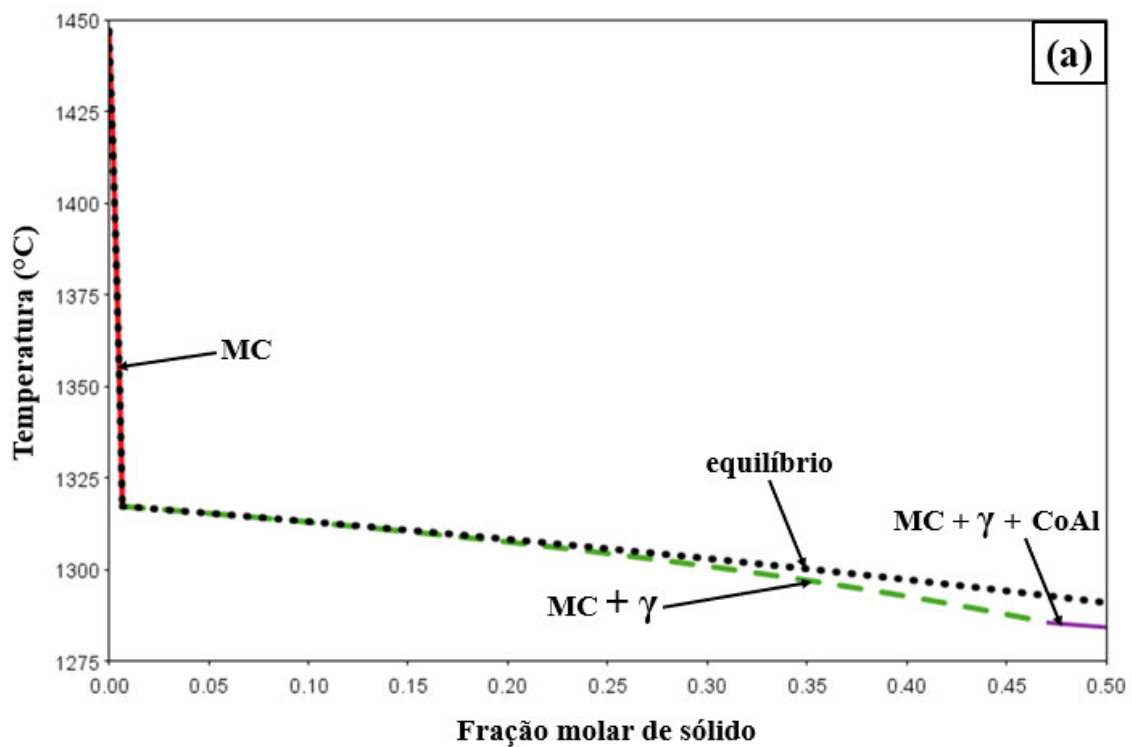
A Fig. 19 (a, b) mostra o caminho de solidificação calculado usando a simulação de Scheil para a liga Nb. A Fig. 19 (a) ilustra a solidificação com a fração molar de sólido variando de 0 a 0,50. Nessa faixa é prevista a precipitação primária de carbeto MC e a formação da matriz  $\gamma$  e da fase CoAl, como observado na análise microestrutural da liga em estado bruto de fusão. A Fig. 19 (b) mostra a solidificação com a fração molar de sólido variando de 0,50 a 1,00, com as fases  $\text{Co}_7\text{W}_6$  e laves identificadas nas micrografias da amostra em estado bruto de fusão. No entanto, foi prevista a formação da fase  $\text{M}_3\text{B}_2$ , porém não foi encontrada na caracterização microestrutural utilizando DRX/MEV/EDS,

possivelmente devido à pequena quantidade e tamanho dessa fase. A simulação por Scheil prevê o fim da solidificação à 1135 °C.

A Figura 20 (a, b) ilustra as frações calculadas de fases em condições de equilíbrio para a liga Nb. Nas condições em equilíbrio a 1000 °C, é prevista a formação das fases MC,  $\gamma$ , CoAl,  $\text{Co}_7\text{W}_6$ ,  $\gamma'$  e Laves todas observadas pela análise microestrutural da liga Nb após tratamento térmico a 1000 °C por 16h. A temperatura calculada de solvus -  $\gamma'$  para as ligas Nb foi de 1200 °C conforme ilustrado na Fig. 20 (b).

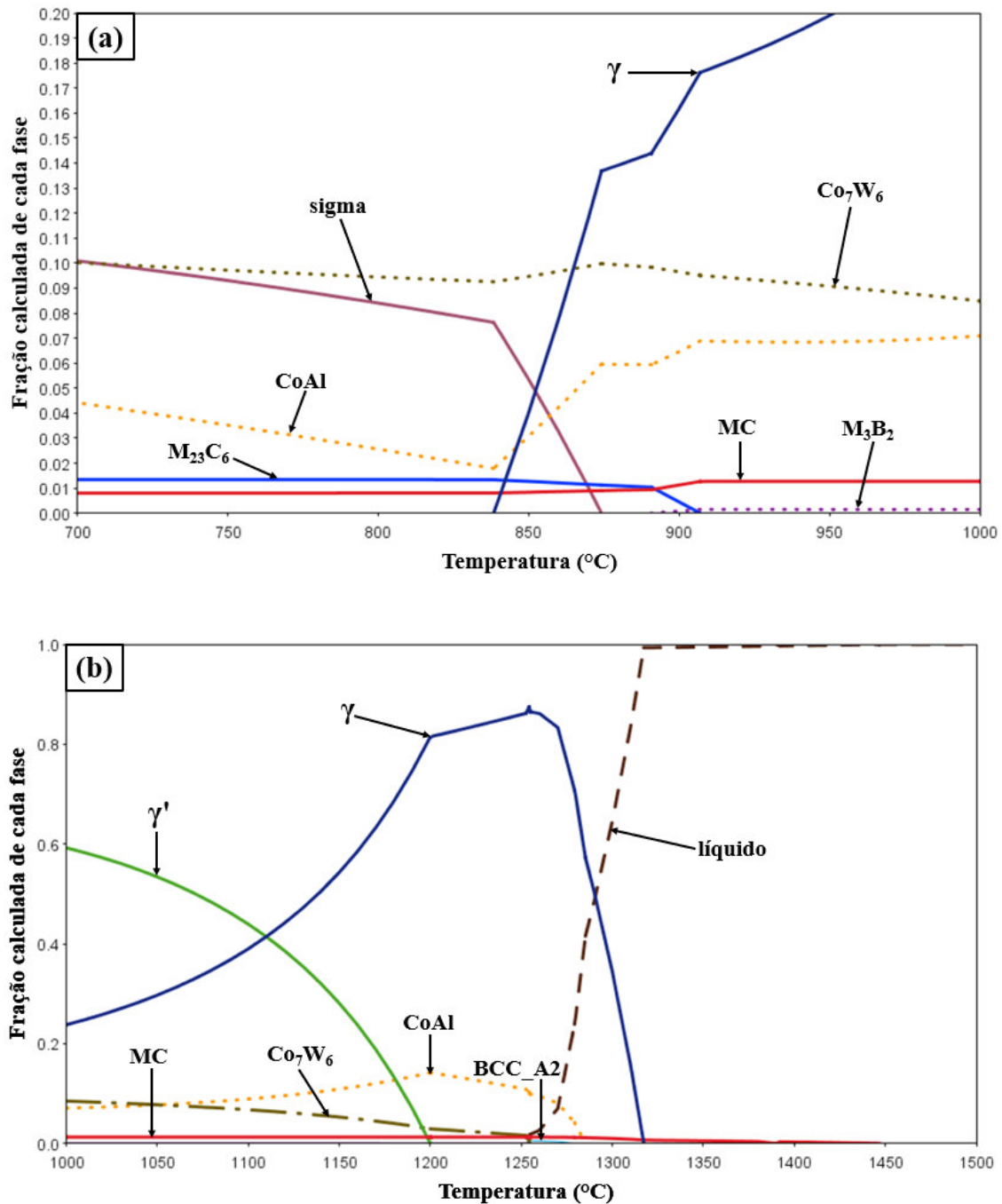


Figura 19 - Simulação da solidificação para a liga Nb pelo método de Scheil. (a) fração molar de sólido de 0 a 0,50 e (b) fração molar de sólido de 0,50 a 1,00.



Fonte: Autoria própria

Figura 20 - Fração de fases calculada em condições de equilíbrio para a liga Nb. (a) fração calculada de 0 a 0,20 e (b) fração calculada de 0,20 a 1,00.



Fonte: Autoria própria

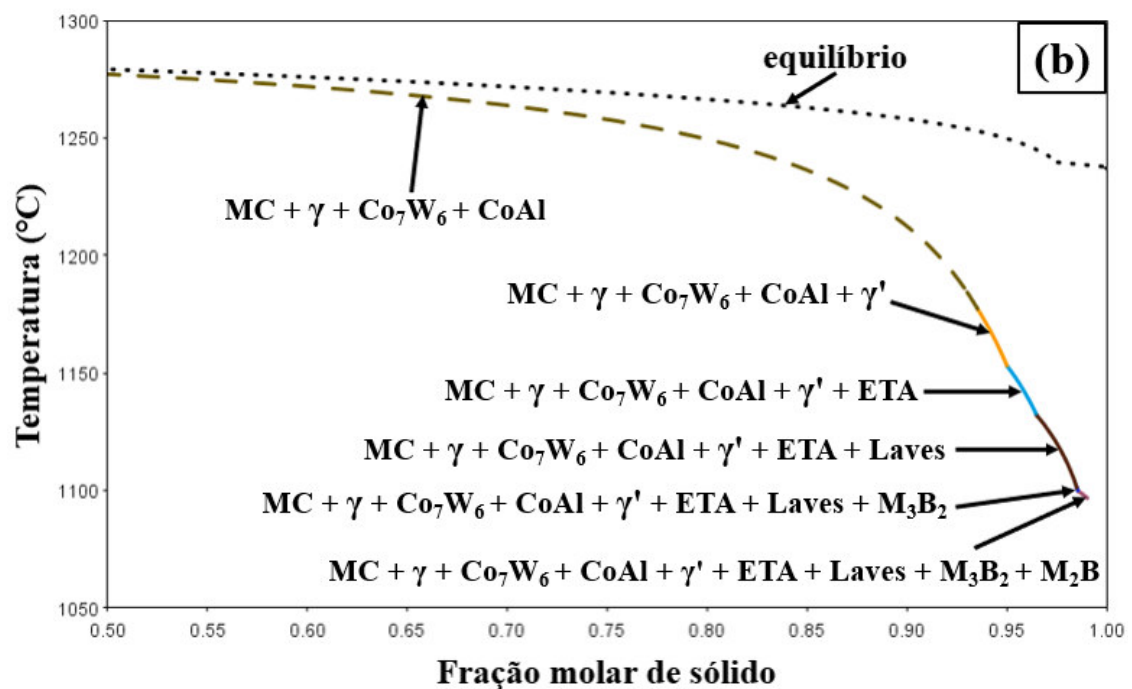
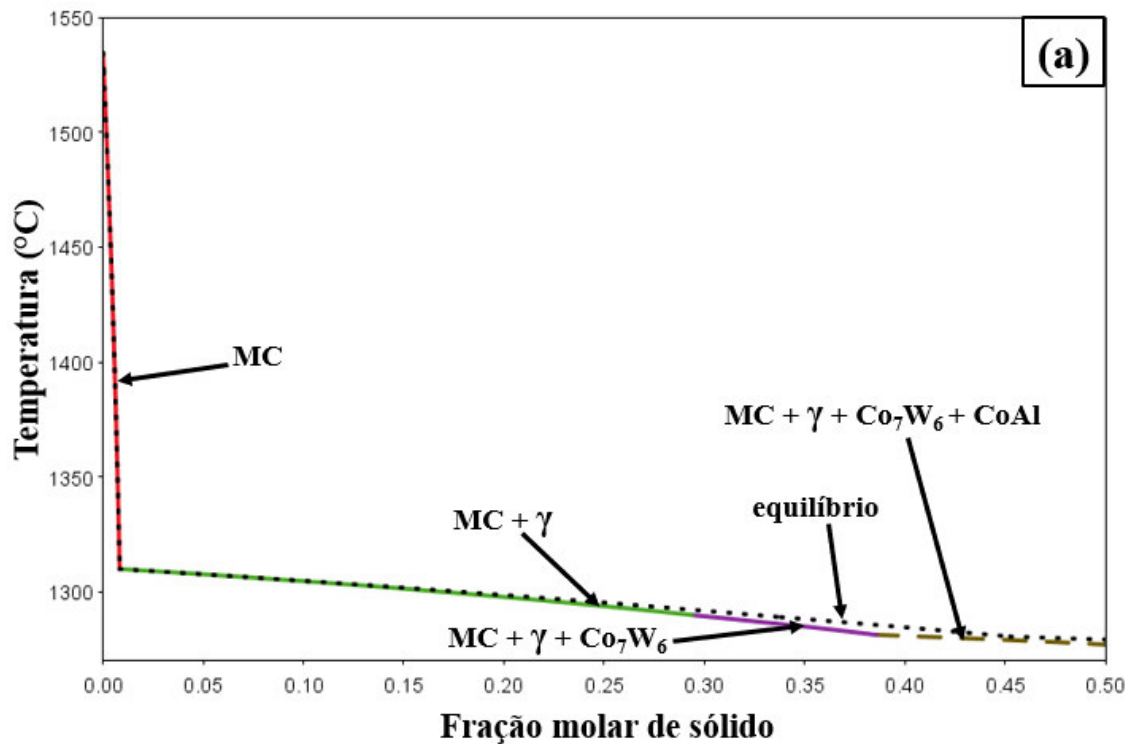
O caminho de solidificação calculado para a liga Ta determinado usando a simulação de Scheil (Fig. 21 (a)) ilustra a solidificação a 1082 °C e a formação de MC,  $\gamma$ ,  $\text{Co}_7\text{W}_6$ ,  $\text{CoAl}$ ,  $\gamma'$ , ETA, laves,  $\text{M}_3\text{B}_2$  e  $\text{M}_2\text{B}$ . Na análise microestrutural

não foram observadas as fases MC, ETA,  $M_3B_2$  e  $M_2B$ , as outras fases estão de acordo com os experimentos.

A Figura 22 (a, b) ilustra as frações calculadas de fases em condições de equilíbrio para a liga Ta. Em equilíbrio à 1000 °C, as fases  $\gamma$ , CoAl,  $Co_7W_6$  e  $\gamma'$ , são previstas pelo cálculo, de acordo com os experimentos realizados para a liga Ta com tratamento térmico. Os cálculos mostram uma temperatura de solvus de  $\gamma'$  de 1182 °C, um pouco inferior à observada para a liga Nb. Uma menor quantidade da fase  $\gamma'$  é esperada para a liga Ta e quantidades similares de  $Co_7W_6$  para ambas as ligas em condições de equilíbrio a 1000° C.

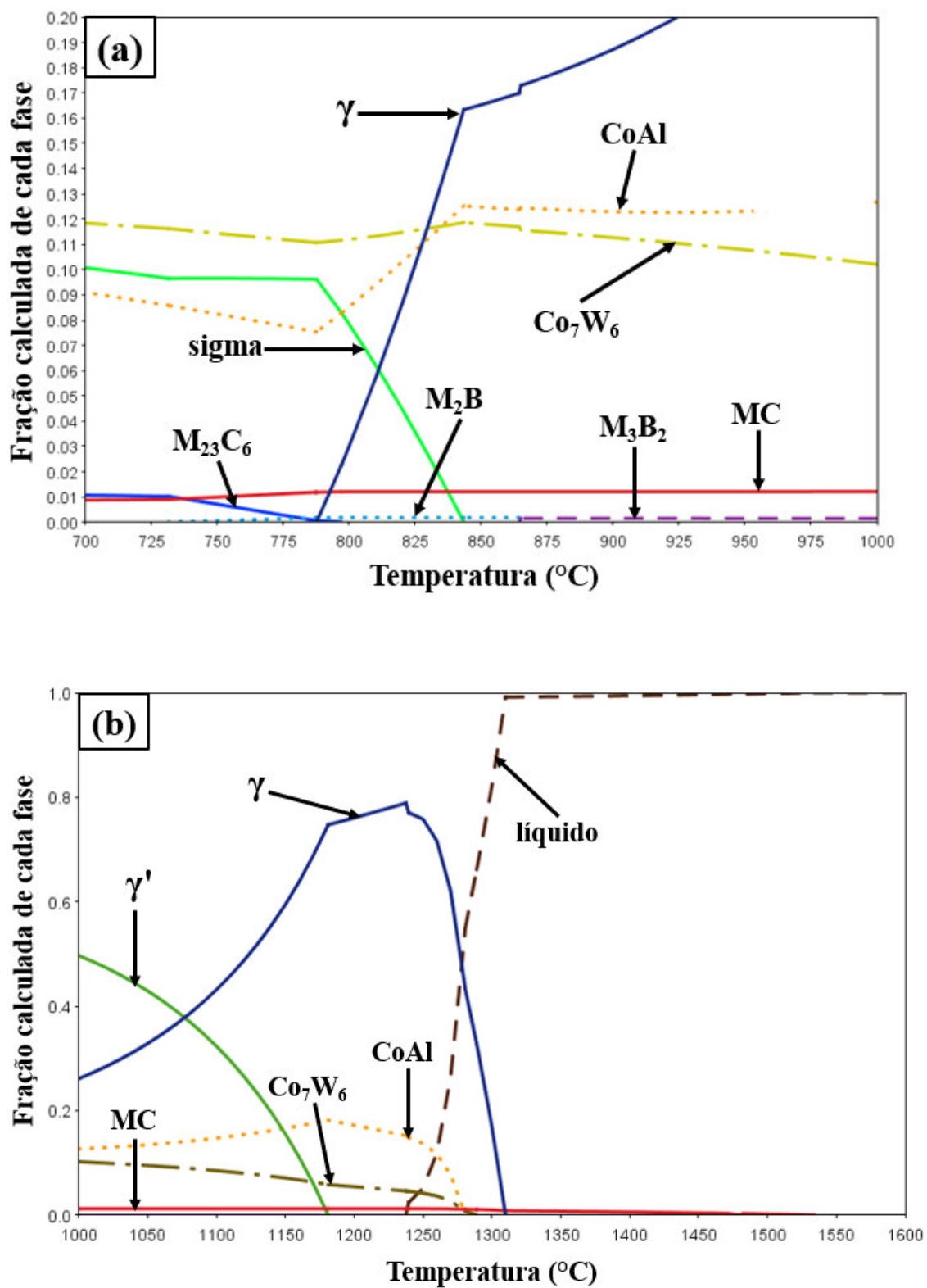
Uma grande quantidade de partículas finas de  $\gamma'$  na temperatura de trabalho é altamente desejável para fortalecer a matriz de liga (Co, Ni), bem como as partículas duras de  $Co_7W_6$  para resistência ao desgaste. Um elevado teor de Al ajuda em termos de estabilização de  $\gamma'$ , bem como em resistência à oxidação. Foi demonstrado por Park e colaboradores (PARK, *et. al.*, 2012), que avaliaram quatro superligas baseadas em Co com diferentes quantidades de fases duras ( $M_6C$  e  $\mu-Co_7W_6$ ) e concluíram que cerca de 9% da fração volumétrica dessas fases produziu uma ferramenta baseada em Co que poderia soldar com sucesso vários materiais (por exemplo, titânio, aço baixo carbono).

Figura 21 - Simulação da solidificação para a liga Ta pelo método de Scheil. (a) fração molar de sólido de 0 a 0,50 e (b) fração molar de sólido de 0,50 a 1,00.



Fonte: Autoria própria

Figura 22 - Fração de fases calculada em condições de equilíbrio para a liga Ta. (a) fração calculada de 0 a 0,20 e (b) fração calculada de 0,20 a 1,00.



Fonte: Autoria própria

### 5.3 Propriedades mecânicas das superligas Nb e Ta.

A Tabela 5 mostra a tensão de escoamento de 0,2% obtida nos testes de compressão a quente das ligas Nb e Ta. Como esperado, menores tensões de escoamento foram obtidas a altas temperaturas para ambas as ligas.

Tabela 5 – Tensões de escoamento a 0,2% encontradas para as ligas Nb e Ta.

Liga	900°C	1000°C	1100°C
Nb	565 ± 13	264 ± 20	136 ± 16
Ta	584 ± 67	334 ± 22	195 ± 6

Fonte: Autoria própria

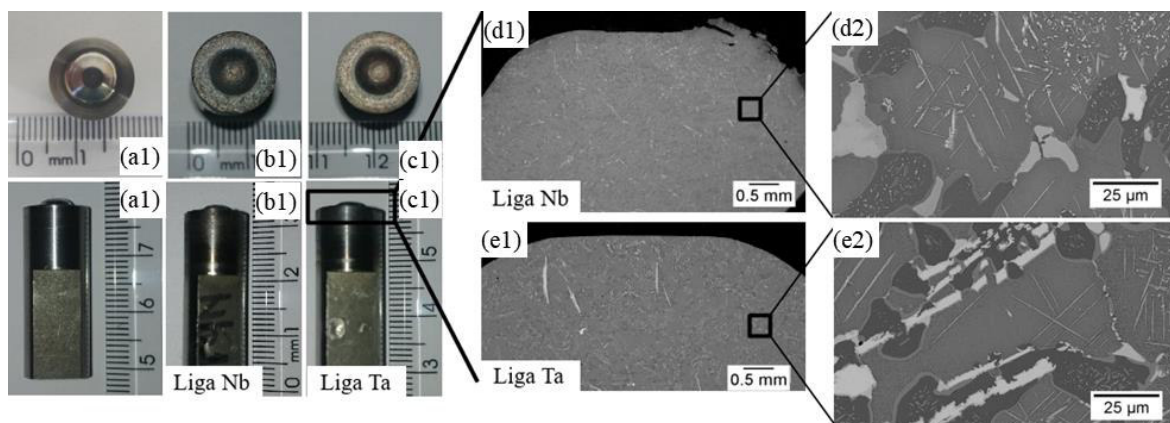
Valores inferiores da tensão de escoamento à 0,2% foram obtidos quando comparados às ligas investigadas por Costa *et. al.* e Lapin *et. al.* (COSTA, *et. al.*, 2018; LAPIN, *et. al.*, 2013), vários fatores podem estar relacionados. Primeiramente, neste trabalho as amostras testadas foram tratadas em solução a 1000 ° C por 16 h, o que promoveu coalescência da fase  $\gamma'$ , como pode ser visto nas micrografias de MEV (Fig. 17 e Fig. 18). Os efeitos negativos da coalescência  $\gamma'$  foram demonstrados por Joseph *et al.* (JOSEPH, *et. al.*, 2017), que encontraram  $\gamma'$  grosseiro em uma superliga Haynes 282 à base de Ni, com tamanho médio de 100 nm, e esse  $\gamma'$  grosseiro levou a uma redução significativa no nível de resistência. De acordo com Lapin e colaboradores (LAPIN, *et. al.*, 2013), avaliando um único cristal da superliga CMSX-4 à base de níquel, a resistência à tração de 0,2% a 950 °C diminuiu com o aumento do tempo de envelhecimento causado pela coalescência de  $\gamma'$ , uma redução de 15,7% da resistência à tração de 0,2% foi encontrado quando o tempo de envelhecimento aumentou de 100h para 2000h.

Outro fator importante é a aparente ausência de carbonetos ou boretos na microestrutura das ligas deste trabalho, os carbonetos do tipo MC geralmente promovem o fortalecimento dos contornos de grãos (WANG *et. al.*, 2019; OSADA *et. al.*, 2013). Finalmente, a menor resistência à tração à 0,2% pode ter uma contribuição da fase CoAl, que não está presente em outras investigações (JOSEPH, *et. al.*, 2017).

#### 5.4 Soldagem por FSW usando ferramentas de superligas de Nb e Ta.

A Fig. 23 ilustra as aparências da ferramenta antes (23a) e após os testes de soldagem por FSW (23b, c). Após um metro de soldagem, a ferramenta de liga Ta exibiu um melhor aspecto visual (Fig. 23c), enquanto a ferramenta de liga Nb (Fig. 23b) apresentou um maior sinal de abrasão, como pode ser observado nas micrografias de MEV mostradas nas Figs. (23d1) e (23e1). Para ambas as ligas, nenhuma mudança microestrutural importante foi detectada devido ao processo de soldagem, conforme indicado nas micrografias mostradas nas Figs. (23d2) e (23e2), ambas muito semelhantes às amostras após tratamento térmico(1000/16h) (Figuras 17 e 18).

Figura 23 – (a) amostra antes da soldagem; (b, c) ferramentas de Nb e Ta após a soldagem; (d1, e1) imagens de MEV das seções longitudinais das ferramentas de Nb e Ta em baixa ampliação; (d2, e2) imagens de MEV das ligas Nb e Ta em alta ampliação, associadas às regiões indicadas nas Figs. (d1) e (e1).

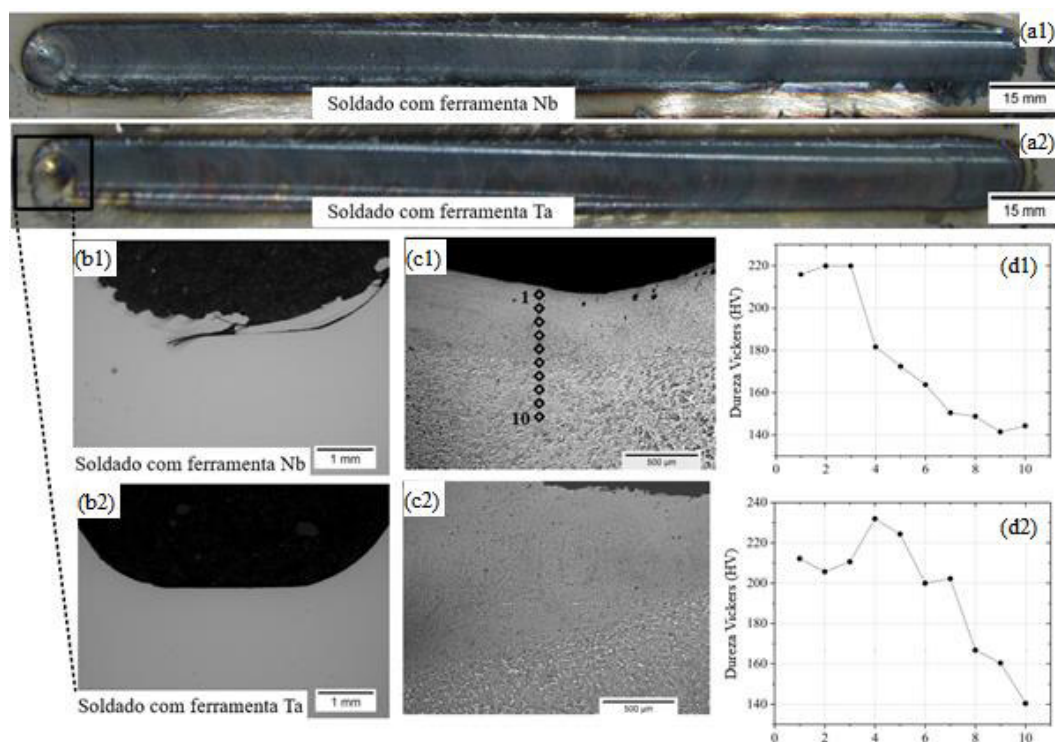


Fonte: Autoria própria

A Fig. 24 (a1, a2) mostra soldas sem defeitos com superfícies lisas do aço 1008 soldado, para ambas as ferramentas. As medições por EDS não indicaram a presença de elementos de liga das ferramentas no aço, sugerindo nenhuma reação entre eles durante a soldagem. Além disso, a ferramenta de liga Ta exibiu uma melhor saída da ferramenta (Fig. 24b2), sem rugosidade excessiva quando comparada à ferramenta de liga Nb (Fig. 24b1). Uma microestrutura de grãos refinados foi adquirida no aço após o processo FSW (Fig. 24c1, c2). Para as duas soldas, observa-se um aumento importante dos valores de dureza do metal

base para a região da solda, de 140 HV para aproximadamente 220 HV (Fig. 24d1, d2).

Figura 24 – Aspecto visual das superfícies das soldas produzidas com ferramentas de Nb e Ta; (b1, b2) saídas de solda; (c1, c2) seções transversais dos aços soldados; (d1, d2) dados de dureza Vickers do aço 1008 soldado em função da profundidade.



Fonte: Autoria própria

Apesar da inferior tensão de escoamento de 0,2% da liga Nb e Ta em comparação com as ligas de investigações anteriores, ambas as ferramentas para FSW fabricadas neste trabalho foram capazes de soldar um metro de aço 1008 com desgaste mínimo, provavelmente influenciado pelos altos valores de dureza das ligas. Além disso, a microestrutura das ferramentas de FSW para ambas as ligas não mudou devido ao processo de soldagem, mantendo uma matriz  $\gamma/\gamma'$  com fases duras, comprovando o nível de confiabilidade das ferramentas fabricadas neste trabalho para soldar aços de baixo carbono. A solda exibiu um bom acabamento superficial com um mínimo de oxidação da superfície, como mostrado nas Fig. (24a1) e (24a2).

A seção transversal do aço que exibe a saída da ferramenta mostrou uma superfície lisa e uma região maior do metal de solda quando a ferramenta de Nb



foi usada (Fig. 24b1). Diferentemente, uma menor rugosidade superficial com pequena quantidade de fluxo de material nas bordas pode ser observada no aço soldado com a ferramenta de Ta (Fig. 24b2). Quase certamente, esse defeito está relacionado à quantidade de fases duras nas ligas, onde a liga Ta exibiu aproximadamente 24 % at. de  $\text{CoAl} + \text{Co}_7\text{W}_6$  e a liga Nb apenas 19 % at., de acordo com as simulações termodinâmicas a 1000 °C. Investigações mais detalhadas ainda são necessárias para entender esse fenômeno. Embora a alta rugosidade apresentada pelo aço soldado com a ferramenta de Nb, não foi encontrada contaminação por elementos das ferramentas de FSW a partir dos dados de EDS.

A Figura 24 (d1; d2) mostra os dados de dureza do aço após a soldagem das duas ferramentas. É evidente um aumento significativo da dureza nas regiões de solda causado pelo refinamento de grãos associado ao processo FSW. Esse refinamento de grão foi observado a partir do FSW de ligas à base de aço, Ni e Al (AKTATER, *et. al.*, 2019; HUK, *et. al.*, 2009; SALIH, *et. al.*, 2019).

### 5.5 Ensaio de oxidação isotérmica

A Fig. 25 (a-f) fornece a alteração de massa específica (variação de massa sobre área) para a oxidação de amostras de ligas de Nb e Ta sob ar de laboratório a 800, 900 e 1000 °C por um período de 1000 horas. Para obter resultados confiáveis, um lote composto por três amostras para cada liga foi adotado para os testes de oxidação. Nas temperaturas de 800 e 900 °C, observa-se um comportamento bastante semelhante durante a oxidação de ambas as ligas de Nb e Ta (Fig. 25 a-d). Nessas temperaturas, as curvas cinéticas mostram um comportamento parabólico com ganhos de massa total muito baixos. Os valores máximos de alteração de massa após 1000 h de exposição estão na faixa de 0,35 e 1,25  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  em média para 800 °C e 900 °C, respectivamente. As curvas de oxidação a 1000 °C exibiram um comportamento completamente diferente quando comparado ao processo de oxidação a 800 e 900 °C. A essa temperatura (1000 °C), as curvas cinéticas mostram uma inclinação negativa da mudança de massa versus o tempo após um curto aumento nos primeiros momentos de exposição, que não excedem 1  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  para ambas as ligas. Após 400 h de exposição, para a liga Nb (Figura 25-e), observa-se uma perda de

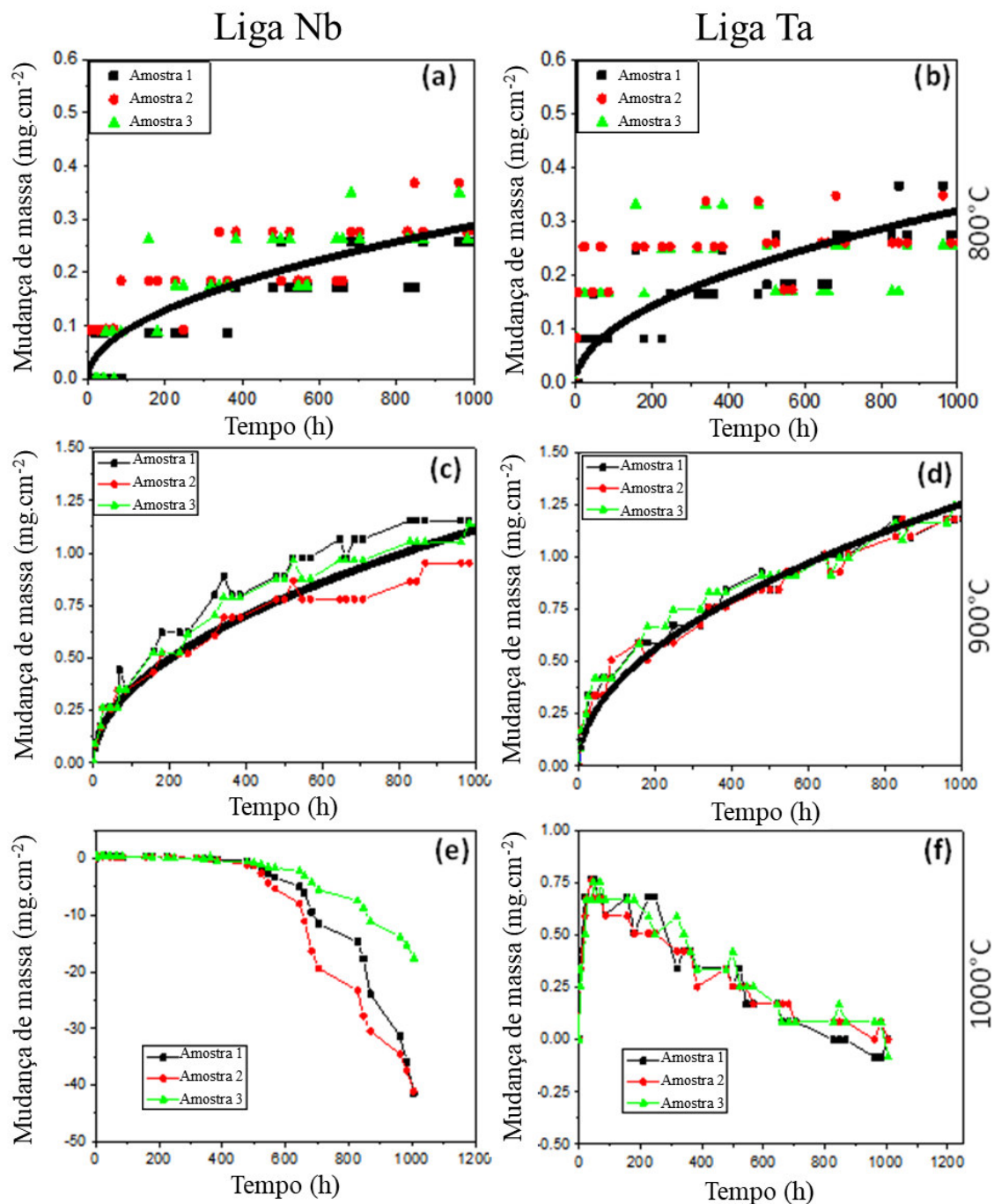
massa exacerbada que atinge valores na faixa de 20-40 mg.cm<sup>-2</sup> aproximadamente, enquanto para a liga Ta uma inclinação linear negativa é observada após as primeiras 60 h sem registrar alterações de massa negativas para todas as amostras testadas, como mostra a Figura 25-f.

Para verificar o comportamento parabólico a 800 e 900 ° C, as curvas de oxidação de cada amostra foram ajustadas usando uma lei parabólica clássica em sua forma derivada, que pode ser descrita pela seguinte expressão

$$d\left(\frac{m}{s}\right)/dt = k_p / \left(\frac{m}{s}\right) \text{ que após integração resulta em } \left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = 2k_p t, \text{ onde: } t$$

corresponde ao tempo (s),  $\Delta m/S$  mudança de massa específica ou mudança de massa por unidade de área em (g/cm<sup>-2</sup>) e  $k_p$  é a constante parabólica também chamada de constante de taxa dada por (g<sup>2</sup>.cm<sup>-4</sup>.s<sup>-1</sup>).

Figura 25 – Gráficos da alteração de massa pelo tempo das ligas Nb e Ta a 800 e 900 °C.



Fonte: Autoria própria

O ajuste das curvas foi realizado considerando que a interceptação na origem da abcissa é igual a 0, ou seja, nenhuma constante de integração é considerada. Essa manobra permite um ajuste confiável, em particular para os dados coletados a 800 °C que apresentam dispersão muito alta, os quais diminuem o

coeficiente de determinação  $R^2$  e, conseqüentemente, a qualidade do ajuste. A 800 ° C, o ajuste linear fornece um coeficiente de determinação  $R^2$  próximo a 0,8 aproximadamente, enquanto a 900 ° C foram obtidos valores de  $R^2 = 0,99$ . As constantes de taxa média determinadas em 800 e 900 ° C são apresentadas na Tabela 6. Devido à alta dispersão nos dados experimentais registrados a 800 ° C, o  $k_p$  associado seja considerado com cautela. Para cada temperatura, a constante da taxa é diretamente uma média aritmética do  $k_p$  das três amostras oxidadas. Para ambas as ligas, as constantes parabólicas são da mesma ordem de grandeza, considerando a mesma temperatura. O aumento da temperatura em 100 ° C leva a um aumento de aproximadamente 10 vezes na velocidade de oxidação. Essas constantes parabólicas médias foram usadas com sucesso para traçar uma alteração de massa média modelada a 800 e 900 ° C para ambas as ligas, como ilustrado nas Figura 25 a-d por uma curva preta sólida em negrito.

Tabela 6 - Constante parabólica calculada para 800 °C e 900 °C após 1000 horas de exposição ao ar para ambas as ligas Ta e Nb.

Temperatura (°C)	Constante parabólica ( $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ )	
	Liga Ta	Liga Nb
800	$1.43 \cdot 10^{-14}$	$1.16 \cdot 10^{-14}$
900	$2.17 \cdot 10^{-13}$	$1.71 \cdot 10^{-13}$

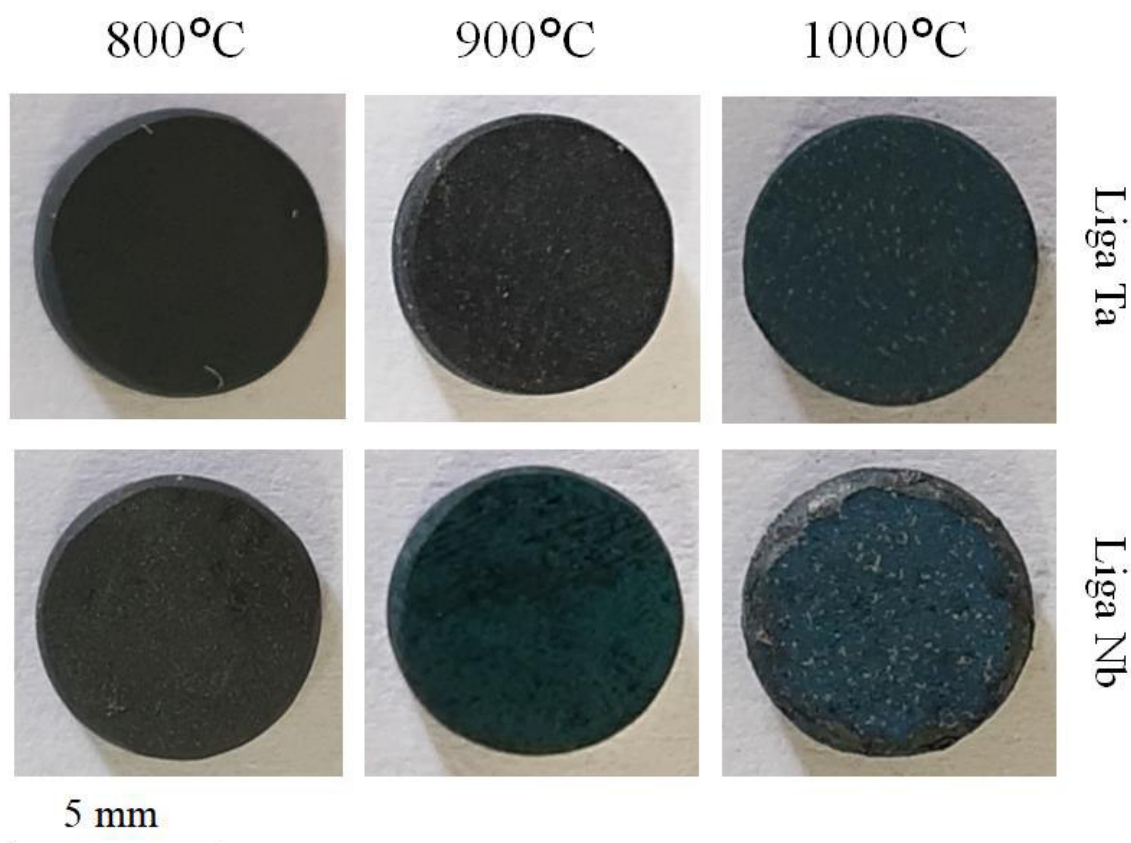
Fonte: Autoria própria

### 5.5.1 Caracterização dos produtos de oxidação

Os aspectos macroscópicos das amostras após os testes de oxidação podem ser observados na Figura 26. As amostras da liga contendo Ta oxidadas a 800 e 900 ° C são caracterizadas por uma coloração cinza escura que tende a azul esverdeado escuro a 1000 ° C. As amostras da liga Nb também representam um aspecto semelhante. Pode-se observar também que as amostras conservaram sua integridade após 1000 horas de exposição. Porém, a amostra de Nb oxidada a 1000 ° C apresentou fragmentação acentuada, claramente distinguida nas bordas dos discos oxidados. Essas regiões são provavelmente

mais suscetíveis à tensão termomecânica induzida por aquecimento e resfriamento durante o monitoramento de alteração de massa.

Figura 26 – Aspectos macroscópicos das amostras oxidadas das ligas Ta e Nb a 800, 900 e 1000 °C.



Fonte: Autoria própria

Para determinar a natureza dos óxidos presentes em escala crescente, a superfície das amostras oxidadas foi analisada por DRX. A Tabela 7 apresenta os óxidos encontrados para as amostras das ligas Nb e Ta expostas a 800 e 900 °C durante 1000 h. Para ambas as ligas, e levando em consideração as duas temperaturas, não foi observada oxidação seletiva em nenhuma condição de exposição. Os produtos de oxidação consistem principalmente em  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Outros produtos de oxidação, como óxidos complexos da família do espinélio ( $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ) ou do tipo rutilo ( $\text{CrTaO}_4$ ), também foram detectados por DRX. Nas temperaturas de 800 e 900 °C, a análise de DRX indicou também a presença de  $\text{AlN}$  cúbico em ambas as ligas oxidadas.

Tabela 7 - Óxidos encontrados nos difratogramas de raios X das ligas Nb e Ta após oxidação a 800 e 900 °C.

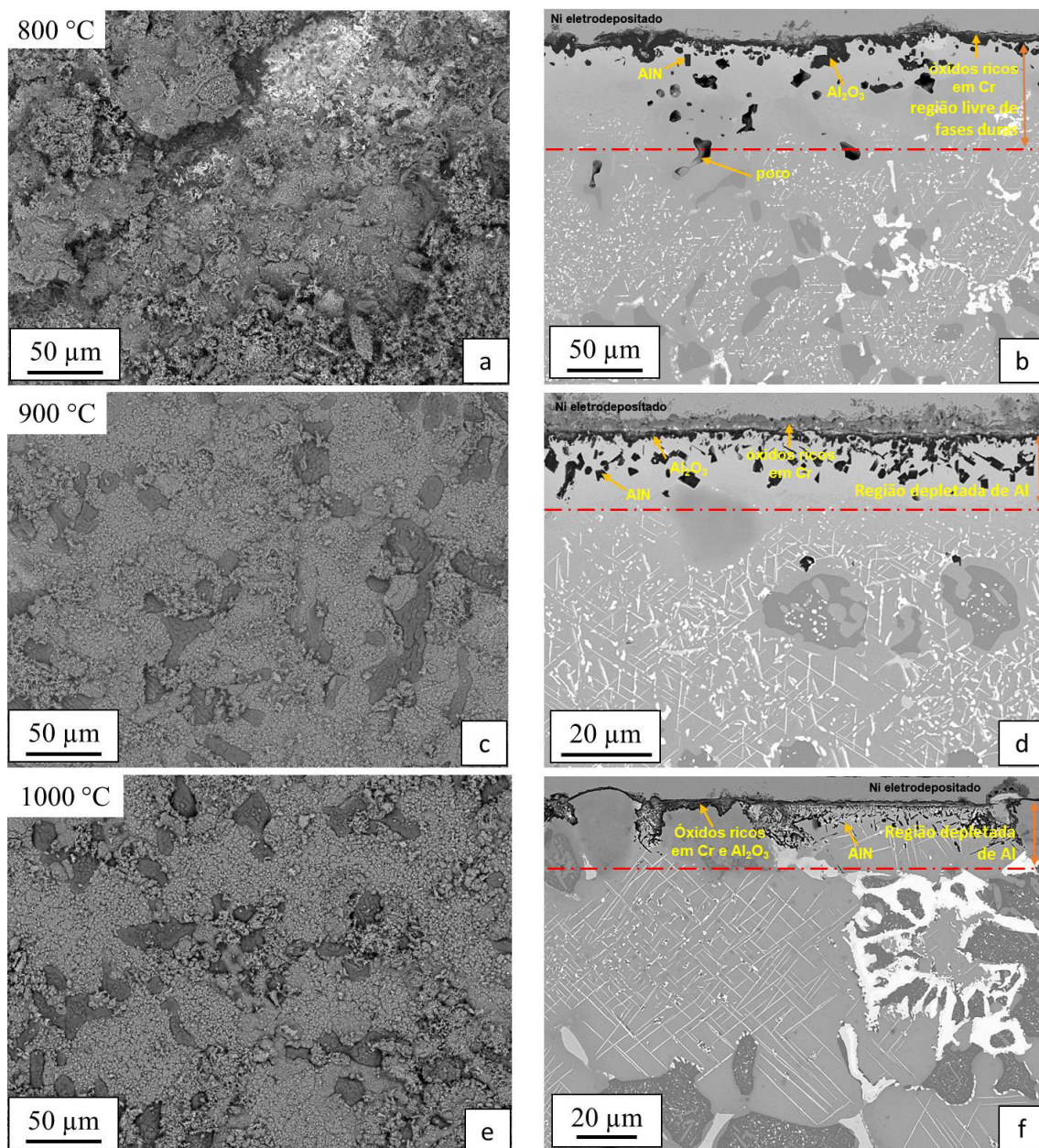
Liga	Temperatura (°C)	Fases
Nb	800	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , AlN
	900	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NbCrO <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , AlN
Ta	800	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoTaO <sub>4</sub> , AlN
	900	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoTaO <sub>4</sub> , AlN

Fonte: Autoria própria

A figura 27 mostra os estados das superfícies e as seções transversais das ligas Nb e Ta e a morfologia dos óxidos em crescimento após os testes de oxidação realizados a 800, 900 e 1000 ° C durante 1000 horas. A 800 e 900 ° C, as micrografias indicam boa aderência na camada crescente de óxidos. Conforme indicado nas imagens de superfície, duas regiões distintas são observadas com i) por um lado, uma região coberta com óxidos ricos em Al com pequenas quantidades de Cr detectadas por EDS e ii) por outro lado, uma camada de óxido cobrindo a parte principal do superfície contendo Cr, Co, Ni e Al em ordem decrescente de importância. Os óxidos formados a essas temperaturas são provavelmente densos e cobrem completamente a superfície dos substratos, o que está de acordo com as curvas de mudança de massa que indicam comportamento parabólico durante a oxidação. A comparação entre ligas Nb e Ta mostra que os produtos de oxidação e as frentes de oxidação são bastante semelhantes. A camada externa é composta principalmente de óxidos ricos em Cr, enquanto na região subsuperficial a oxidação interna é observada

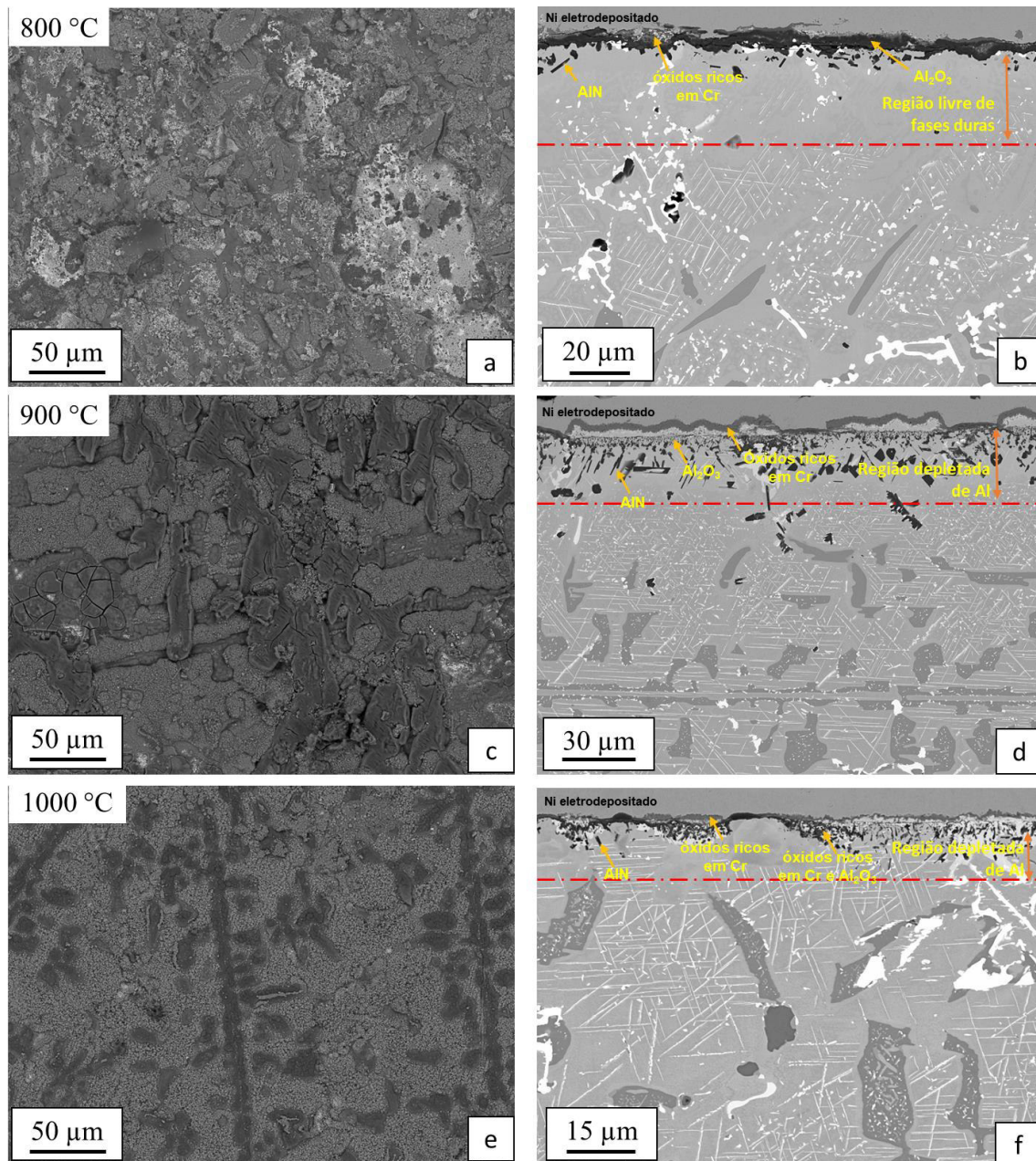
com a formação de uma camada descontínua de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e formação  $\text{AlN}$  na região depletada de Al, conforme ilustrado nas micrografias da Figura 28.

Figura 27 – Micrografias das superfícies e seções transversais das amostras da liga Nb oxidadas a 800, 900 e 1000 °C.



Fonte: Autoria própria

Figura 28 - Micrografias das superfícies e seções transversais das amostras da liga Ta oxidadas a 800, 900 e 1000 °C.



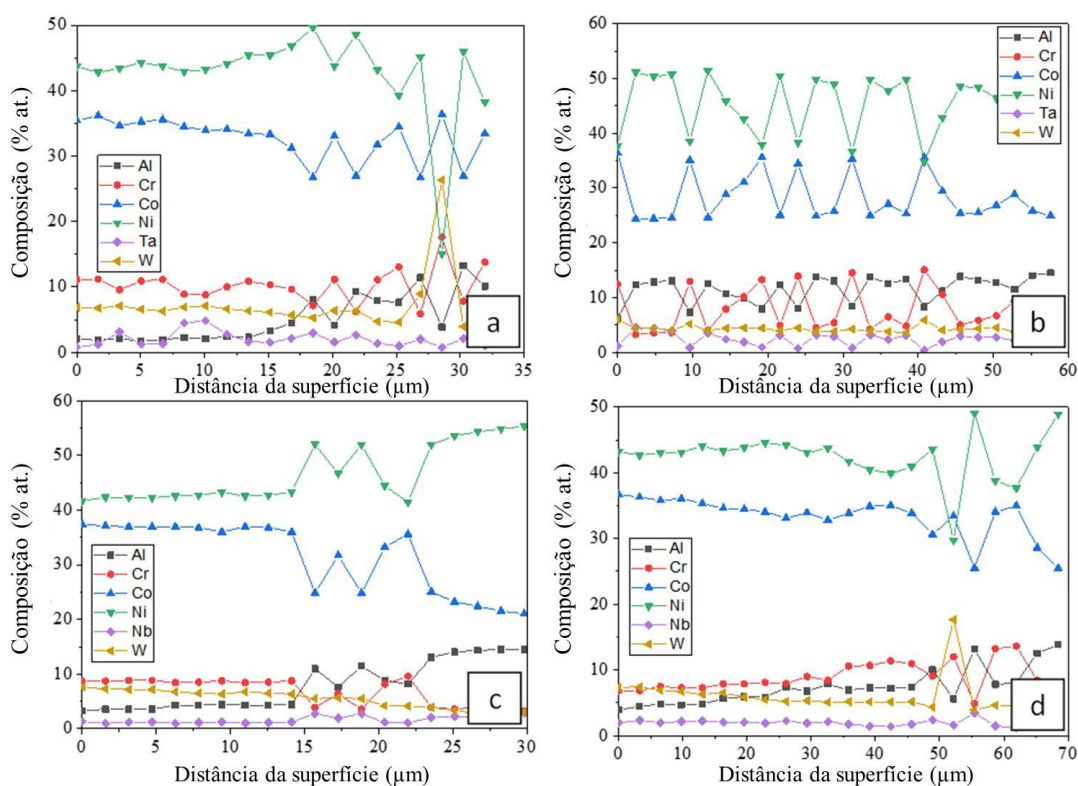
Fonte: Autoria própria

A 800 °C, os precipitados de  $\text{Co}_7\text{W}_6$  ainda estão presentes nessa região, precipitados de  $\text{CoAl}$  sofreram perda de Al e se transformam na fase  $\gamma'$  com teor de Al próximo a 14 % at. A região de  $\gamma/\gamma'$  também sofreu redução de Al e se transforma em  $\gamma$  com uma quantidade de Al variando de 2-4 % at. conforme ilustrado pelos perfis de concentração na Figura 29 (a,c). Comportamento semelhante é observado para as ligas oxidadas a 900 °C, com a pequena



diferença de que quase todos os precipitados de  $\text{Co}_7\text{W}_6$  foram consumidos e desapareceram da região empobrecida de Al. A  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , as ligas Nb e Ta são cobertas principalmente pelas partes remanescentes da camada de óxidos ricos em Cr; uma camada contínua de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cobre a região da subsuperfície. O precipitado de AlN ainda está presente, mas com uma concentração inferior em comparação às amostras oxidadas a  $800$  e  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . A  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , parece que quase todas as fases duras desaparecem da região subsuperficial, porosidades são formadas especialmente para a liga Nb nesta zona livre de fases duras, na qual o teor de Al é extremamente afetado pela composição das ligas. Como mostra o perfil de concentração nas Figura 29, para a liga Nb essa região é composta de solução sólida  $\gamma$  com teor de Al que atinge valores próximos a  $4\text{ } \%$  at. próximo à escala de óxido, enquanto para a liga Ta a região empobrecida é composta de  $\gamma/\gamma'$ .

Figura 29 – Perfil de concentração dos metais que compõem as ligas Ta e Nb após oxidação a  $800$  e  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por  $1000\text{h}$ . (a-b) liga Ta e (c-d) liga Nb, a  $800$  e  $900\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente.



Fonte: Autoria própria

Neste trabalho, o comportamento de oxidação de duas ligas à base de cobalto com mais de 15% at. Al mantendo a porcentagem atômica de Ta ou Nb foi comparado e avaliado. Primeiramente, foi obtida uma microestrutura composta pelas fases da matriz  $\gamma/\gamma'$ , CoAl,  $\text{Co}_7\text{W}_6$  e sigma para ambas as ligas. Essas microestruturas observadas, principalmente devido ao alto teor de Al, levam a uma fração volumétrica elevada de precipitados de CoAl, o que está de acordo com vários estudos (ISMAIL, *et. al.*, 2017; YAN, *et. al.*, 2014; MAKINENI, *et. al.*, 2014). É intencional e desejado que essas ligas tenham uma grande quantidade de fases duras para a aplicação pretendida, isto é, suportem condições de trabalho severas durante o processo *friction stir welding*. No entanto, as ligas com as presentes composições ainda não foram investigadas e, portanto, seu comportamento de oxidação será discutido e comparado com outras superligas clássicas baseadas em Co.

Os resultados cinéticos mostraram um comportamento semelhante das ligas Ta e Nb na oxidação a altas temperaturas ao ar a 800 e 900 °C. As curvas cinéticas adotam um comportamento parabólico particularmente a 900 °C, o que indica que o crescimento da camada de óxidos é controlado por difusão no estado sólido e que um regime de estado estacionário é estabelecido entre o substrato e a interface dos óxidos. Embora tenham sido observados a formação de óxidos ricos em Cr, os valores de  $k_p$  variando de  $1,16 \cdot 10^{-14}$  a  $2,17 \cdot 10^{-13} \text{ g}^{-2} \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  para temperaturas de 800-900 °C, respectivamente, são valores típicos para a formação de alumina, conforme relatado por (Hindam, Whittle, 1982). Embora nenhuma oxidação seletiva tenha sido observada para essas ligas, considerando a alta quantidade de alumínio, os valores das constantes parabólicas eram esperados devido à escala multicamada de formação com o crescimento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abaixo da camada de óxidos ricos em Cr. Essas descobertas são de particular interesse, pois todas as ligas  $\gamma/\gamma'$  à base de Co são caracterizadas por menor resistência à oxidação (KLEIN, L., BAUER, A., *et. al.*, 2011; KLEIN, L., SHEN, Y., *et. al.*, 2011; KLEIN, L., *et. al.*, 2013; YAN, H. Y., *et. al.*, 2014). De acordo com os resultados do trabalho de Zhong e colaboradores (Zhong, *et. al.* 2016), as constantes parabólicas para a oxidação Co com base na microestrutura  $\gamma/\gamma'$  estavam na faixa de  $10^{-11}$  -  $10^{-10} \text{ g}^{-2} \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  a 800 °C e na faixa de  $10^{-9}$  -  $10^{-10} \text{ g}^{-2} \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ , que são uma ordem de grandeza

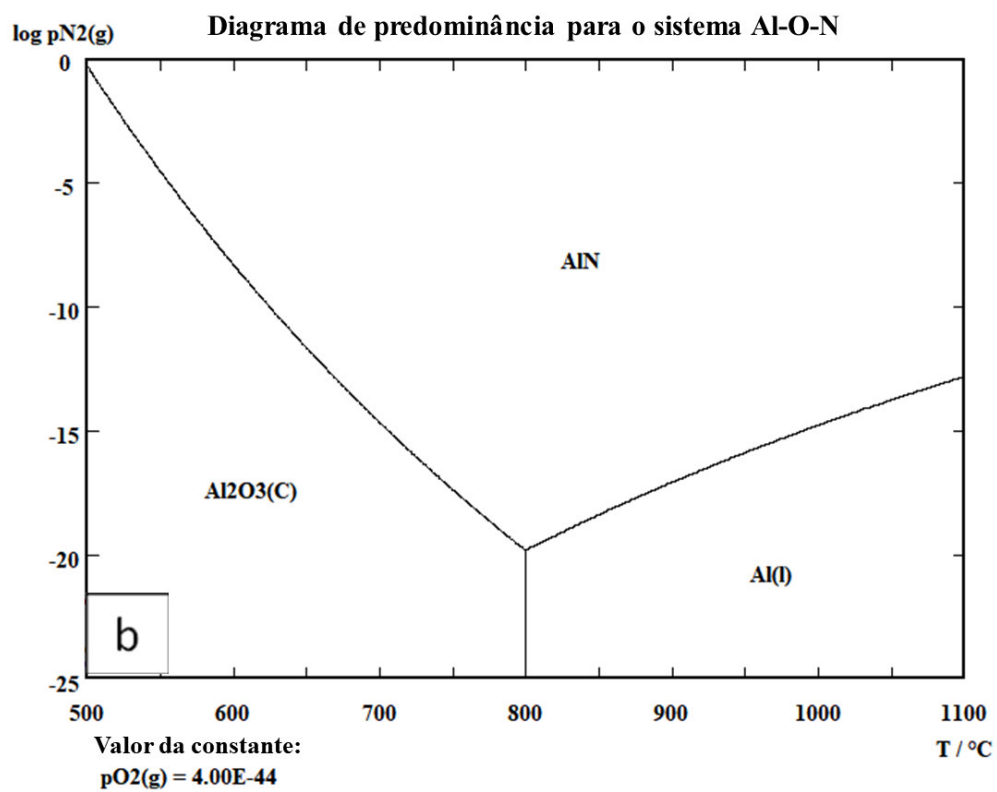
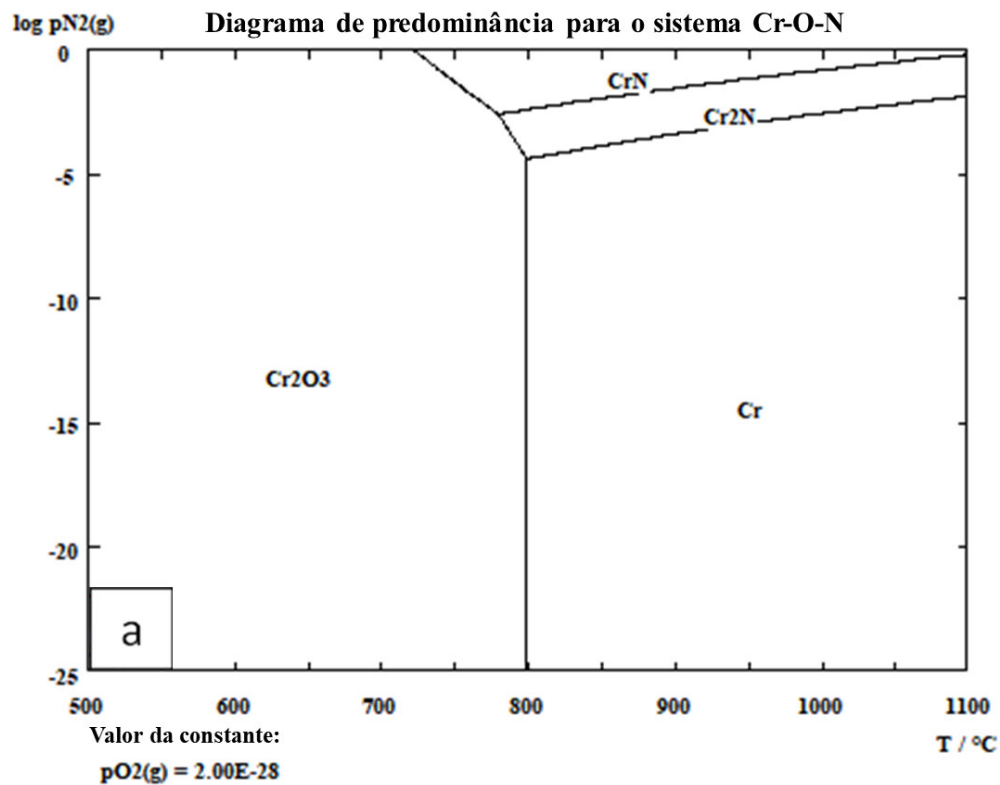
maior que os valores típicos das ligas formadoras de cromia, e uma ordem de grandeza de três a quatro vezes maior quando comparadas com as ligas investigadas neste trabalho. Esse comportamento se deve principalmente ao fato da liga de Co de microestrutura dominante  $\gamma/\gamma'$  se desenvolver durante a exposição a óxidos de altas temperaturas e altas taxas de crescimento do sistema Co-O. Este comportamento pode ser explicado levando em consideração as composições químicas dessas ligas que contêm, em particular, menos quantidades de elementos suscetíveis para formação de óxidos protetores ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), como Al (aproximadamente 9% at.) e Cr (0 a 4% at.). O comportamento de oxidação das ligas deste estudo é bastante semelhante às ligas à base de Co-Ni estudadas por Ismail e colaboradores (ISMAIL, *et. al.*, 2017). Com maior concentração de Cr (15-17% at.) e menor concentração de Al (10-12% at.) Esses autores, mesmo que não determinassem nenhum parâmetro cinético, apontaram o caráter protetor dos óxidos em crescimento a 800 °C, constituídos por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  externo e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  interno.

Se considerarmos que a camada externa de óxido é composta principalmente de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sob essa camada é esperada do ponto de vista termodinâmico. O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é menos estável em comparação com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com energia livre de Gibbs para formação a 900 °C, reportada a uma mole de oxigênio a aproximadamente -552 e -868 kJ.mol<sup>-1</sup>. A pressão de equilíbrio de  $\text{O}_2$  correspondente à formação destes óxidos é de  $2,6 \cdot 10^{-25}$  e  $2 \cdot 10^{-39}$  atm, respectivamente, para o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à 900 °C, o que explica a formação de alumina sob a cromia. Surpreendentemente, o teor de Cr próximo à região de subsuperfície é alto, mesmo com a formação de óxidos ricos em cromo durante a oxidação. Os perfis de concentração medidos nas seções transversais próximas às regiões subsuperficiais da figura 29 não apresentam gradiente significativo em comparação com o metal base. É provável que o Cr liberado pela dissolução da fase sigma rica em Cr na região empobrecida seja responsável por manter seu conteúdo elevado, independentemente da formação da camada externa de óxido.

A formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e AlN, como mencionado acima, levou a alterações microestruturais próximas à parte inferior da frente da oxidação. Dependendo da temperatura e do tempo de exposição, uma região empobrecida livre de

(CoNi)Al,  $\gamma'$ , sigma e  $\text{Co}_7\text{W}_6$  se forma e é composta principalmente pela fase  $\gamma$ , como foi observado para as ligas Ta e Nb. É nessa região que ocorre oxidação interna e precipitação de AlN. Os diagramas de estabilidade apresentados na Figura 30 ilustram condições claramente termodinâmicas, permitindo a formação de óxidos e nitretos na consideração de sistemas simplificados, como Al-O-N e Cr-O-N. Os cálculos foram realizados considerando pressão fixa de oxigênio correspondente à formação dos óxidos mais estáveis a 800 °C. Esses diagramas mostram claramente que: i) a formação preferencial de nitreto de alumínio, uma vez que a pressão de equilíbrio de  $\text{N}_2$  associada à sua formação é extremamente baixa em comparação com a necessária para a formação de nitreto de cromo, ii) supondo que uma camada de alumina contínua durante a oxidação seja estabelecida na superfície da liga, se a pressão de  $\text{N}_2$  na interface liga/óxido atingir valores na faixa de  $1,6 \cdot 10^{-22}$  a  $1,8 \cdot 10^{-15}$  atm, o AlN pode se formar diretamente do ponto de vista termodinâmico. Eventualmente, esses valores são meramente ilustrativos e cálculos precisos implicam a consideração das atividades químicas de Al e Cr nas ligas que alteram de fato os valores das pressões de equilíbrio de  $\text{N}_2$  correspondentes para essas reações. Além disso, a formação de nitretos dependem da permeabilidade do nitrogênio nessas ligas e das condições de exposição (isotérmica ou cíclica). Os testes de oxidação neste trabalho foram realizados de forma que as amostras eram frequentemente removidas do forno para monitoramento de massa, o que pode levar à formação de defeitos na camada protetora de óxido e causar ataque interno ao substrato.

Figura 30 - Diagramas de estabilidade para óxidos. (a) sistema Cr-O-N e (b) sistema Al-O-N.



Fonte: Autoria própria

## 6 CONCLUSÕES

### 6.1 Caracterização microestrutural, simulações termodinâmicas e dureza

#### 6.1.1 Liga Nb

Os resultados para a liga Nb em estado bruto e após tratamento térmico a 1000 °C por 16h apresentaram microestruturas com as fases:  $\gamma$  - (Co, Ni)<sub>ss</sub>,  $\gamma'$  - Co<sub>3</sub>(Al, W),  $\mu$  - Co<sub>7</sub>W<sub>6</sub> e CoAl identificadas por MEV/EDS e DRX. As fases MC e Laves para as duas condições da liga foram identificadas somente por MEV/EDS, as suas Uma fase na forma de placa de tom acinzentado e rica em Cr não foi identificada e será verificada num futuro próximo. As simulações de solidificação para a liga Nb previram a formação das fases:  $\gamma$ ,  $\mu$  e CoAl, mas não foi prevista a formação da fase  $\gamma'$ ; contudo, o cálculo da fração de fases em equilíbrio pela temperatura, previu a formação de  $\gamma'$ , o que foi confirmado pelas micrografias. Os resultados de dureza Vickers apresentaram valores por volta de 500 HV.

#### 6.1.2 Liga Ta

Assim como para a liga Nb, os resultados das amostras em estado bruto e após tratamento térmico a 1000 °C por 16h apresentaram microestruturas com as fases:  $\gamma$  - (Co, Ni)<sub>ss</sub>,  $\gamma'$  - Co<sub>3</sub>(Al, W),  $\mu$  - Co<sub>7</sub>W<sub>6</sub>, CoAl identificadas por MEV/EDS e DRX. A mesma fase na forma de placa de tom acinzentado e rica em Cr também não foi identificada. As simulações de solidificação para a liga Ta previram a formação das fases:  $\gamma$ ,  $\mu$  e CoAl,  $\gamma'$  e Co<sub>3</sub>W, essa última não observada tanto nas micrografias quanto nas medidas de DRX. O cálculo da fração de fases em equilíbrio pela temperatura previu a formação das fases encontradas para a liga Nb. Os resultados de dureza Vickers apresentaram valores por volta de 500 HV.

### 6.2 Caracterização mecânica

#### 6.2.1 Ensaio de compressão à quente e FSW

Os ensaios de compressão à quente a 900 °C apresentaram resultados da tensão de escoamento de 0,2% por volta de 550 MPa para as duas ligas,

porém esse valor é inferior aos resultados de outras ligas reportadas na literatura. Esse fato se deve possivelmente à formação da fase CoAl, não encontrada em outros trabalhos. Um menor valor para a tensão de escoamento à 900 °C não impediu o bom desempenho das ferramentas das ligas Nb e Ta na soldagem por FSW do aço 1008. Foi possível soldar 1000 mm com ambas as ligas, com destaque para a liga de Ta que apresentou cordões de solda com melhores aspectos e um menor desgaste da ferramenta observada nas micrografias.

### 6.3 Oxidação isotérmica

As amostras das ligas Nb e Ta a 800, 900 °C oxidadas por 1000 h apresentaram um comportamento parabólico, o que indica que o mecanismo de crescimento das camadas de óxidos para ambas as ligas se deu por meio de difusão no estado sólido, com regime estacionário estabelecido entre o substrato e a interface dos óxidos. Os principais produtos de oxidação foram  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os altos teores de Al (15%) e a menor pressão de equilíbrio de  $\text{O}_2$  para a formação de alumina, em comparação com a cromia, levaram à formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abaixo da camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , o que melhorou a resistência à oxidação em comparação com outras ligas à base de Co de microestrutura  $\gamma/\gamma'$  relatadas na literatura e de menor quantidade de Al. A formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e AlN, no interior das ligas, gerou um empobrecimento de alumínio e regiões livres das fases (Co, Ni) Al,  $\gamma'$ , sigma e  $\text{Co}_7\text{W}_6$ . A precipitação de AlN possivelmente ocorreu devido à defeitos no substrato que permitiu a difusão de  $\text{N}_2$  para o interior do material.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Testar as ferramentas produzidas neste trabalho para a soldagem de aços de maior resistência;
- b) Realizar medidas de análise térmica diferencial (DTA) para verificar a temperatura de fusão das ligas Nb e Ta e ainda as temperaturas de transformação de fases;
- c) Estudar ligas com quantidades menores de Al a fim de evitar a formação da fase CoAl, a qual é deletéria para as propriedades mecânicas em altas temperaturas;
- d) Estudar composições de ligas adicionando juntamente Nb e Ta e observar a influência nas propriedades mecânicas em altas temperaturas;
- e) Determinar condições de tratamentos térmicos que promovam menores tamanhos de precipitados para  $\gamma'$ .



## REFERÊNCIAS

AKTARER, S.M.; KÜÇÜKÖMEROĞLU, T.; DAVUT, K. Friction stir processing of dual phase steel: Microstructural evolution and mechanical properties. **Materials Characterization**, v.155, 2019.

ANTONY, K. C. Wear-resistant cobalt-base alloys. **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**, v. 35, p. 52-60, 1983.

BAUER, A.; NEUMEIER, S.; PYCZAK, F.; GOKEN, M. Microstructure and creep strength of different  $\gamma/\gamma'$  strengthened Co-base superalloy variants. **Scripta Materialia**, v. 63, n. 12, p. 1197-1200, 2010.

BAMPTON, C.; SPURLING R.; BINGEL W. Effects of friction stir welding on microstructure of 7075 aluminum. **Scripta Materialia**, v. 36, p. 69-75, 2002.

BROOKER, M. J.; VAN, D.A.J.M.; KALEE, S.W.; SKETCHLEY, P. D. Applying friction stir welding to the Ariane 5 main motor thrust frame. In: EUROPEAN SPACE AGENCY, (SPECIAL PUBLICATION) ESA SP. 2001...**Anais**.

BUFFA, G.; FRATINI, L.; MICARI, F. On the Choice of Tool Material in Friction Stir Welding of Titanium Alloys. In: NORTH AMERICAN MANUFACTURING SEARCH CONFERENCE, 40. 2012, Notre Dame, Indiana, USA. **Proceedings of NAMRI/SME**.

**COBALT DEVELOPMENT INSTITUTE**. Cobalt Facts: Metallurgical Uses. Guilford, Surrey, UK, 2006. p. 8-22.

COSTA, A. M. S. **Processamento, caracterização microestrutural e mecânica da superliga B1914**. 2009. 100f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

COSTA, A.M.S.; OLIVEIRA, J.P.; SALGADO, M. V.; NUNES, C.A.; LOPES, E.S.N.; MOGILI, N.V.V.; RAMIREZ, A.J.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Effect of Ta and Nb additions in arc-melted Co-Ni-based superalloys: Microstructural and mechanical properties. **Materials Science and Engineering A**, v. 730, p. 66-72, 2018.

CUI, Y. F.; ZHANG, X.; XU, G. L.; ZHU, W. J.; LIU, H. S.; JIN, Z. P. Thermodynamic assessment of Co-Al-W system and solidification of Co-enriched ternary alloys. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 8, p. 2611–2621, 2011.

DMITRIEVA, G.; VASILENKO, V.; MELNIK, I. Al – Co – W fusion diagram in the Co – CoAl – W part. **Chemistry of Metals and Alloys**, v. 1, n. 1, p. 338–342, 2009.

HERMENEGILDO, T. F. C. **Soldagem por atrito com pino não consumível do aço de alta resistência ISO 3183 X80M**. 2012. 183f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

HINDAM, H.; WHITTLE, D.P. Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys. **Oxidation of Metals**, v. 18, p. 245-284, 1982.

HITACHI. (Japan). Seunghwan Park, Satoshi Hirano, Shinya Imano, Jun Sato, Hiroyuki Kokawa, Yutaka Sato, Kiyohito Ishida, Toshihiro Omori. **Friction stir tool**. US 2011/0062214A1, 17 Mar. 2011.

ISHIDA, K. Micrografia eletrônica de uma superliga Co-Al-W. Acesso em 02 de Fevereiro de 2020, disponível em: <http://www.bureau.tohoku.ac.jp/kohyo/kokusai/06Apr.20News-full.htm>.

ISMAIL, F.B.; VORONTSOV, V.A.; LINDLEY, T.C.; HARDY, M.C.; DYE, D.; SHOLLOCK, B.A. Alloying effects on oxidation mechanisms in polycrystalline Co-Ni base superalloys. **Corrosion Science**, v. 116, p. 44-52, 2017.

JOSEPH, C.; PERSSON, C.; HÖRNQVIST, M. C. Influence of heat treatment on the microstructure and tensile properties of Ni-base superalloy Haynes 282, **Materials Science and Engineering A**. v. 679, p. 520-530, 2017.

J. LAPIN, T. PELACHOVÁ, O. BAJANA, The effect of microstructure on mechanical properties of single crystal CMSX-4 superalloy, Met. 2013 - INT. CONF. METALL. MATER. CONF. PROC., 22. p. 1277-1282, 2013.

KLEIN, L.; BAUER, A.; NEUMEIER, S.; GÖKEN, M.; VIRTANEN, S. High temperature oxidation of  $\gamma/\gamma'$  strengthened Co-base superalloys. **Corrosion Science**, v. 53, p. 2027-2034, 2011.

KLEIN, L.; SHEN, Y.; KILLIAN, M.S.; VIRTANEN, S. Effect of B and Cr on the high temperature oxidation behaviour of  $\gamma/\gamma'$  strengthened Co-base superalloys. **Corrosion Science**, v. 53, p. 2713-2720, 2011.

KLEIN, L.; KILLIAN, M.S.; VIRTANEN, S. The effect of nickel and silicon addition on some oxidation properties of novel Co-based high temperature alloys. **Corrosion Science**, v. 69, p. 43-49, 2013.

KOßMANN, J.; ZENK, C., H.; LOPEZ-GALILEA, I.; NEUMEIER, S.; KOSTKA, A.; THEISEN, W.; GOKEN, M.; DRAUTZ, R., HAMMERSCHMIDT, T. Microsegregation and precipitates of an as-cast Co-based superalloy- microstructural characterization and phase stability modelling. **Journal of Materials Science**, v. 50, 2015.

KUK, H.S.; FUJII, H.; NAKATA, K. Evaluation of grain refinement and mechanical property on friction stir welded inconel 600. **Materials Transactions**. v. 50, 2009.

LEE, C. S. **Hardening mechanisms in a cobalt-base superalloy**. 1966. 104f. Thesis (Master of Science) University of Arizona, Tucson, 1966.

LEE, C.Y.; CHOI, D. H.; YEON, Y. M.; JUNG, S. B. Dissimilar friction stir spot welding of low carbon steel and Al-Mg alloy by formation of IMCs. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 14, n. 3, p. 216-220, 2009.

LEONHARDT, T. Properties of tungsten-rhenium and tungsten rhenium with hafnium carbide. **Journal of Materials Science**, v. 7, n. 61, p. 68-71, 2009.

MAKINENI, S.K.; NITHIN, B.; CHATTOPADHYAY, K. A new tungsten-free  $\gamma-\gamma'$  Co-Al-Mo-Nb-based superalloy. **Scripta Materialia**, v. 98, p. 36-39, 2014.

MEILINGER, Á.; TÖRÖK, I. The importance of friction stir welding tool. **Production Processes and Systems**, vol. 6, n. 1, p. 25-34, 2013.

MISHRA, R. S.; MA, Z. Y. Friction stir welding and processing. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 50, n. 1-2, p. 1-78, 2005.

MIURA, S.; OHKUBO, K.; MOHRI, T. Mechanical Properties of Co-Based L12 Intermetallic Compound  $\text{Co}_3(\text{Al,W})$ . **Materials Transactions**, v. 48, n. 9, p. 2403–2408, 2007.

NANDAN, R.; DEBROY, T.; BHADESHIA, H. K. D. H. Recent advances in friction-stir welding - Process, weldment structure and properties. **Progress in Materials Science**, v. 53, n. 6, p. 980–1023, 2008.

OOSHIMA, M.; TANAKA, K.; OKAMOTO, N. L.; KISHIDA, K.; INUI, H. Effects of quaternary alloying elements on the  $\gamma'$  solvus temperature of Co-Al-W based alloys with fcc/L12 two-phase microstructures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 508, n. 1, p. 71–78, 2010.

OSADA, T.; GU, Y.; NAGASHIMA, N.; YUAN, Y.; YOKOKAWA, T. Optimum microstructure combination for maximizing tensile strength in a polycrystalline superalloy with a two-phase structure. **Acta Materialia**, v 61, p. 1820-1829, 2013.

PARK, S. H. C.; HIRANO, S.; IMANO, S.; SATO, Y. S.; KOKAWA, H.; OMORI, T.; ISHIDA, K. Friction-stir welding of high-softening-temperature materials using cobalt-based alloy tool. **Materials Science Forum**, v. 706-709, p. 996-1001, 2012.

PARK, S. H. C.; SATO, Y. S.; KOKAWA, H.; OKAMOTO, K.; HIRANO, S.; INAGAKI, M. Rapid formation of the sigma phase in 304 stainless steel during friction stir welding. **Scripta Materialia**, v. 49, n. 12, p. 1175–1180, 2003.

POLLOCK, T. M.; DIBBERN, J.; TSUNEKANE, M.; ZHU, J.; SUZUKI, A. New Co-based  $\gamma$ - $\gamma'$  High-temperature alloys. **Journal of Materials Science**, v. 62, n. 1, p. 58–63, 2010.

PRADO, R.; MURR, L. E.; SOTO K. F.; MCCLURE, J. C. Self-optimization in tool wear for friction-stir welding of Al 6061+ 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  MMC. **Materials Science and Engineering A**, v. 349, p. 156–165, 2003.

RAFFO, P. L. Yielding and fracture in tungsten and tungsten-rhenium alloys. **Journal of the Less-Common Metals** v. 7, p. 133–149, 1969.

RAI, R.; DE, A.; BHADESHIA, H. K. D. H.; DEBROY, T. Review: friction stir welding tools. **Science and Technology of Welding & Joining**, v. 16, n. 4, p. 325–342, 2011.

RAMIREZ, A. J.; JUHAS, M. C. Microstructural evolution in Ti-6Al-4V friction stir welds. **Materials Science Forum**, v. 426-432, p. 2999–3004, 2003.

REED, R. C. **The superalloys fundamentals and applications**. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 372 p.

SALIH, O.S.; OU, H.; WEI, X.; SUN, W. Microstructure and mechanical properties of friction stir welded AA6092/SiC metal matrix composite. **Materials Science and Engineering A**, v. 742, p. 78-88, 2019.

SATO, J. *et al.* Cobalt-base high-temperature alloys. **Science**, v. 312, n. 5770, p. 90-91, 2006.

SHINAGAWA, K.; OMORI, T.; SATO, J.; OIKAWA, K.; OHNUMA, I.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K. Phase equilibria and microstructure on  $\gamma'$  phase in Co-Ni-Al-W system. **Materials Transactions**, v. 49, n. 6, p. 1474–1479, 2008.

SORENSEN, C.; NELSON, T. Friction stir welding of ferrous and nickel alloys. In: MISHRA, R. S.; MAHONEY, M. W. **Friction Stir Welding and Processing**. Ohio: American Society for Materials International, 2007. cap. 6, p. 111–121.

THE WELDING INSTITUTE. Acesso em 21 de Fevereiro de 2020, disponível em The Welding Institute: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/job-knowledge/friction-stir-welding-147>.

THE WELDING INSTITUTE. (United States). Wayne M. Thomas; Edward D. Nicholas, James C. Needham, Michael G. Murch, Peter Temple-Smith, Christopher J. Dawes. **Friction Welding**. US 5460317, 24 Oct. 1995.

WANG, F.; XU, W.; MA, D.; BÜHRIG-POLACZEK, A. Co-growing mechanism of  $\gamma/\gamma'$  eutectic on MC-type carbide in Ni-based single crystal superalloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 792, p. 505-509, 2019.

WEINBERGER, T.; ENZINGER, N.; CERJAK, H. Microstructural and mechanical characterisation of friction stir welded 15-5PH steel. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 14, n. 3, p. 210–215, 2009.

XUE, F.; ZHOU, H. J.; DING, X. F.; WANG, M. L.; FENG, Q. Improved high temperature  $\gamma'$  stability of Co-Al-W-base alloys containing Ti and Ta. **Materials Letters**, v. 112, p. 215–218, 2013.

YADAVA, M. K.; MISHRA, R. S.; CHEN, Y. L.; CARLSON, B.; GRANT, G. J. Study of friction stir joining of thin aluminium sheets in lap joint configuration. **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 15, n. 1, p. 70–75, 2010.

YAN, H.Y.; VORONTSOV, V. A.; DYE, D. Effect of alloying on the oxidation behaviour of Co-Al-W superalloys. **Corrosion Science**, v. 83 p. 382-395, 2014.

ZENK, C. H.; NEUMEIER, S.; STONE, H. J.; GOKEN, M. Mechanical properties and lattice misfit of  $\gamma/\gamma'$  strengthened Co-base superalloys in the Co-W-Al-Ti quaternary system. **Intermetallics**, v. 55, p. 28–39, 2014.

ZHANG, Y. N.; SATO, Y. S.; KOKAWA, H.; PARK, S. H. C.; HIRANO, S. Review of tools for friction stir welding and processing. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 51, n. 3, p. 250–261, 2012.

ZHU, J.; TITUS, M. S.; POLLOCK, T. M. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Co-rich region in the Co-Al-Ni-W quaternary system. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 35, n. 5, p. 595-611, 2014.

ZHONG, F.; FAN, F.; LI, S.; SHA, J. High temperature oxidation behavior of novel Co-Al-W-Ta-B-(Mo,Hf,Nb) alloys with a coherent  $\gamma/\gamma'$  dominant microstructure. **Progress in Natural Science Materials International**, v. 26, p. 600-612, 2016.