

# Adição de TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> e CaF<sub>2</sub> Como Componentes do Fluxo de Arames Tubulares para a Formação de TiC

José Gedael Fagundes Júnior<sup>1</sup> [0], Alphonsus Henrique Clemente Cardoso<sup>1</sup> [0], Alexandre Queiroz Bracarense<sup>2</sup> [0]

1 Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Belo Horizonte, MG, Brasil.

Como citar: Fagundes Junior JG, Cardoso AHC, Bracarense AQ. Adição de TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> e CaF<sub>2</sub> como componentes do fluxo de arames tubulares para a formação de TiC. Soldagem & Inspeção. 2020;25:e2511. https://doi.org/10.1590/0104-9224/SI25.11

Resumo: A versatilidade dos processos de soldagem com a utilização de fluxos é atribuída principalmente a grande variedade de elementos possíveis nas formulações, principalmente nos processos com a utilização de arames tubulares. Contudo, cada componente do fluxo é selecionado criteriosamente de acordo com a função a ser exercida durante todo o processo, gerando efeitos na transferência metálica, na formação e solidificação da poça de fusão. O presente trabalho investigou a soldagem de arames tubulares do tipo MCAW com fluxo compostos de cavacos das ligas de titânio e grafite, visando a formação de carbonetos, e os efeitos de elementos adicionais TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> e CaF<sub>2</sub> sobre o comportamento do arco elétrico, como a estabilidade, modo de transferência e propriedades da solda. O comportamento dos oscilogramas e ciclogramas gerados a partir dos sinais elétricos indicaram a ocorrência de transferência mistas entre curto circuito, globular e spray, de acordo com cada formulação do fluxo nos arames e sob os parâmetros de soldagem mantidos constantes. A formação dos carbonetos de titânio foi evidenciada em todas as condições de fluxo. Entretanto, a matriz dos depósitos apresentou a formação de fases e constituintes diferentes, como resultado dos efeitos gerados pelos componentes do fluxo.

Palavras-chave: Cavacos de titânio; Condutividade; Reaproveitamento; Transferência metálica.

# Addition of TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> and CaF<sub>2</sub> as a Flux of Tubular Wire Applied for TiC In-situ Reaction

**Abstract:** Versatility of welding processes is mainly attributed to a variety of possible elements used in fluxes formulations, especially in the processes using tubular wires. However, each flux component is selected by a criterion according to an expected function throughout the process, generating effects on metal transfer, formation and solidification of the melt pool. The present work investigates the welding of MCAW tubular wires with chip titanium alloy and graphite as a main component of the flux aim to react as a titanium carbide and the effects by the addition of TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> and CaF<sub>2</sub> on the electrical arc behavior, such as stability, operation mode. weld transfer and weld properties. The behavior of the oscillograms and cycles generated from the electrical signals indicates the occurrence of modes transfers between short-circuiting, globular and spray, according to each flux added for each condition under the same welding parameters. Formation of titanium carbides was evidenced under all conditions. However, a weld matrix shows the formation of different phases as a consequence of the effects generated by the flux components.

Key-words: Titanium chips; Conductivity; Recycling; Metal transfer.

# 1. Introdução

Devido as propriedades mecânicas como elevada dureza e baixa densidade, o acréscimo de titânio com elemento adicional ou principal do fluxo, tem sido amplamente abordado pela literatura [1-5]. Comparado a outros tipos de carbonetos como carbonetos de cromo (Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>), carbonetos de tungstênio (WC) e carbonetos de boro (B<sub>4</sub>C), os carbonetos de titânio se apresentam com melhores propriedades de resistência ao desgaste [6-8].

Comercialmente as ligas de titânio em pó, apresentam alto valor comercial, inviabilizando a sua aplicação industrial em grandes demandas. Entretanto, a crescente demanda de produtos gerados na fabricação de implantes a base das ligas de titânio (ASTM F136 – Ti6Al4V) traz consigo a geração de grandes quantidades de cavacos como resíduos dos processos de usinagem [9]. Estes cavacos possuem o titânio como principal elemento, apresentando teores percentuais em massa de pelo menos 90%, sendo descartados como sucatas de baixo valor econômico. Desta forma, tem se tornado uma interessante alternativa para aplicação como fluxos de soldagem aplicados na formação de revestimentos duros a base de carbonetos de titânio.

Recebido: 12 Nov., 2019. Aceito: 27 Fev., 2020.

E-mails: gedaelfagundes@gmail.com (JGFJ), alphonsushcardoso@gmail.com (AHCC), queiroz@demec.ufmg.br (AQB)



Este é um artigo publicado em acesso aberto (*Open Access*) sob a licença *Creative Commons Attribution Non-Commercial*, que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que sem fins comerciais e que o trabalho original seja corretamente citado.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Departamento de Engenharia Mecânica, Belo Horizonte, MG, Brasil.

A fusão de fluxos a base cavacos de titânio e pó de grafite utilizando o processo GTAW, apresentaram comportamentos idênticos aos observados em outros trabalhos, nos quais foram utilizados pós comerciais de titânio, evidenciando a viabilidade na aplicação destes resíduos como fluxos de soldagem [3,10]. Depósitos formados a partir da aplicação de cavacos de titânio e grafite como fluxo de arames tubulares, apresentaram a formação de poros e aspectos irregulares no acabamento superficial dos depósitos, apontando para a necessidade de elementos adicionais no fluxo [11].

Deste modo, além de favorecer a formação das fases e constituintes presentes na microestrutura de uma solda (elementos de liga), os fluxos devem ainda exercer outras funções nos processos de soldagem em que são aplicados, controlando a estabilidade do processo, geometria da solda, ocorrência de respingos, viscosidade da poça de fusão, transferência das gotas, forças eletromagnéticas, entre outros [12-14]. Os efeitos dos elementos de um fluxo, juntamente com o metal de base e o gás de proteção (quando aplicados), devem estabelecer a formação de uma atmosfera facilmente ionizável promovendo a formação de um arco elétrico com melhor estabilidade [13,15]. Arames tubulares a base de CaF2 apresentaram arcos elétricos mais estáveis do que aqueles com MnF3 [16]. No primeiro caso a estabilidade foi atribuído ao baixo potencial de ionização do Ca enquanto que as perturbações ocorridas no último caso foram atribuídas ao elevado potencial de ionização do Mn dissociado no arco elétrico. O modo de transferência metálica também se dará em função do comportamento eletrônico da atmosfera do arco elétrico. A aplicação de fluxos contendo KCI apresentou a formação de gotas com dimensões bem menores comparadas aos fluxos contendo TiO2 na soldagem de ligas de Mg [17].

O objetivo do presente trabalho foi o de investigar os efeitos quanto aos aspectos topográfico da solda, microestrutura e soldabilidade de arames tubulares experimentais, com fluxo a base de grafite e pós obtidos a partir da moagem de cavacos de titânio, com a adição de outros componentes não metálicos como o CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e o CaF<sub>2</sub>.

# 2. Metodologia

Os finos de titânio foram obtidos a partir do beneficiamento de cavacos das ligas conforme a norma ASTM F136 – Grau IV (Ti6Al4V). Os cavacos foram submetidos a processos de limpeza, secagem, moagem, classificação dos finos e posteriormente utilizados com componentes do fluxo em arames do tipo MCAW.

O procedimento de limpeza foi realizado através da aplicação de banhos com imersão dos cavacos em soluções de detergente e água. Para a remoção de fluidos de corte, incialmente os cavacos foram deixados imersos por 48 horas. Dependendo do grau de contaminação dos cavacos, esse processo foi realizado por mais vezes. Para uma limpeza mais eficiente, os cavacos foram submetidos a uma nova sequência de banhos ultrassônicos, ainda com a utilização da solução de limpeza e por fim apenas em água. Em seguida os cavacos foram deixados em estufa a aproximadamente 60 °C, por 24 horas para secagem.

A moagem dos cavacos se realizou em um moinho de panelas. Os finos obtidos na moagem foram classificados em peneiras com granulometria no intervalo entre 50μm e 400μm. Partículas maiores que 400μm foram submetidas a novas etapas de moagem enquanto que as menores que 50μm foram encaminhadas para ensaios de difração de raios-X.

A proporção de cavacos de titânio e grafite (carbono) para a formulação do fluxo foi determinada a partir dos cálculos estequiométricos, considerando a proporção atômica de um átomo de titânio para um átomo de carbono. Deste modo definiu-se a relação em massa de cavacos e grafite em 10:3. Como o objetivo do presente estudo é investigar os efeitos de elementos adicionais no fluxo do arame, foram estabelecidos quatro condições de fluxo, sendo uma apenas composto de cavacos de titânio e o grafite e as demais, a partir da adição individual de 10% (da massa total do fluxo) de cada elemento, sendo o rutilo (TiO<sub>2</sub>), calcita (CaCO<sub>3</sub>) e fluorita (CaF<sub>2</sub>).

Os arames foram fabricados em uma máquina de conformação e trefilação de arames experimentais, onde o processo se faz a partir da conformação de uma fita metálica em baixo carbono, e seção com dimensões de 10 mm × 0,3 mm. O processo de fabricação dos arames ocorre através da conformação da fita metálica a partir da passagem entre pares de roletes, fazendo com que a fita assuma o formato de seção em U. Na sequência ocorre a alimentação do fluxo de modo contínuo. Na sequência, a passagem da fita pelos roletes de fechamento faz com que o arame assuma o formato circular, inicialmente com diâmetro de 4,2 mm e em seguida é trefilado até o diâmetro de 2,0 mm. Neste trabalho os arames foram trefilados até atingirem o diâmetro externo de 2 mm. Na Tabela 1 é apresentada a composição química nominal da fita metálica, dos cavacos de titânio e o grafite utilizado na fabricação dos arames tubulares.

Tabela 1. Composição química nominal dos principais componentes dos arames tubulares (massa).

_							
	Elemento	Fe	С	Ti	Al	V	Outros
	Fita Metálica	99,57	0,05	-	-	-	0,36
	Cavacos de titânio	-	-	89,20	6,15	4,00	0,65
	Grafite	-	97,66	_	-	-	2,34*

<sup>\*</sup>Cinzas e materiais descritos como voláteis conforme descrição do fabricante.

Uma das principais variáveis dos arames tubulares é representada pela taxa de preenchimento do fluxo (ε), que representa em porcentagem a proporção da massa do fluxo pela massa do arame preenchido. Amostras de arames tubulares com comprimento aproximado de 100 mm foram retiradas aleatoriamente durante a soldagem. Primeiro faz-se a pesagem destes arames com o fluxo (ma). O fluxo é removido e pela massa do arame vazio, se calcula a massa do fluxo (mf), Equação 1.

$$\varepsilon = \frac{m_f}{m_e} \times 100 \quad (\%) \tag{1}$$

A soldagem dos arames foi realizada a partir da utilização de uma fonte de soldagem Aristo MIG ESAB. Para controlar a velocidade de soldagem, a tocha foi fixada em um dispositivo acoplado em um carro portátil. Como metal de base utilizou-se chapas de aço SAE 1020 com dimensões de 150 × 32 × 10 mm. Para evitar distorções durante a soldagem as chapas foram fixadas em um porta-amostra com travamento feito por parafusos. Para verificar o comportamento dos parâmetros elétricos de soldagem, uma placa de aquisição de dados, foi integrada ao sistema, Figura 1. Os parâmetros de soldagem, Tabela 2, foram mantidos constantes para todas as condições de soldagem. Para análises estatísticas, foram selecionados 3 cordões de solda para os 4 tipos de fluxo aplicado nos arames tubulares: Ti+C, Ti+C+TiO2, Ti+C+CaCO3 e Ti+C+CaF2.

As amostras foram retiradas dos cordões de solda, conforme apresentado na Figura 1b. Amostras A' e B' foram descartadas. As amostras A e B foram embutidas e preparadas por técnicas convencionais de metalografia com embutimento, lixamento e polimento. Para ataque químico foi utilizado NITAL 2%. A microestrutura foi examinada por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura a partir da captura em diferentes regiões das amostras. A microdureza foi realizada em um microdurômetro Shimadzu com carga HV0,3, com o indentador sendo mantido por 15 segundos sobre a amostra. Para verificar as variações das microdurezas nas soldas, realizaram-se 15 medições de dureza por amostra com carga de 3N (HV0,3). As amostras centrais (C) foram retificadas na região superior do cordão e destinadas para ensaios de difração de raios-X. A identificação das fases foi realizada em um difratômetro PHILIPS-Panalytical modelo PW1710, equipado com tubo de cobre (Cu Kα = 1,5406 Å) e monocromador de grafite. A identificação das fases se realizou a partir de utilização das fichas cristalográficas do Banco de Dados do *Inorganic Crystal Structure Database* – ICSD [18].

O software ImageJ foi utilizado para fazer a verificação da morfologia e fração volumétrica dos TiC. O software Sinal foi utilizado para fazer a análise dos sinais elétricos de soldagem coletados por uma placa de aquisição de dados, modelo SAP V4 do fabricante IMC, com os dados sendo capturados a uma taxa de 5000 pontos por segundo.

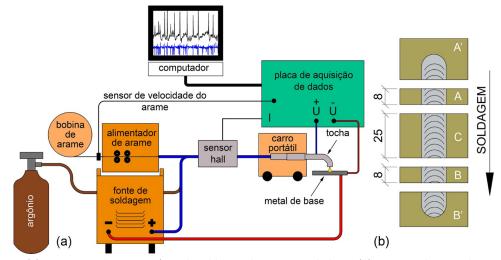


Figura 1. (a) Representação esquemática da soldagem dos arames tubulares; (b) Esquema de corte das amostras.

**Tabela 2.** Parâmetros de Soldagem.

Parâmetros	Valores		
Tensão (V)	25		
Velocidade do Arame (m/min)	4		
Velocidade de Soldagem (mm/min)	300		
Vazão do Gás (I/min)	18		
Polaridade	DCEP		
DBCP* (mm)	30		

<sup>\*</sup>Distância bico de contato a peça.

#### 3. Resultados e Discussão

Os arames tubulares apresentaram taxa de preenchimento do fluxo com valor médio de 16,92% ± 1,11%. Baseando-se neste valor, juntamente com os dados apresentados na Tabela 1, as composições químicas dos arames tubulares foram previstas para cada arame tubular, Tabela 3.

Tabela 3. Composição química nominal dos arames tubulares (massa).

Arame Tubular	Ti	С	Al	V	TiO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	Fe
Ti+C	11,6-11,9	3,85-4,00	0,80	0,50	-	-	-	Bal.
Ti+C+TiO <sub>2</sub>	10,5-10,7	3,45-3,60	0,70	0,50	1,68-1,72	-	-	Bal.
Ti+C+CaCO <sub>3</sub>	10,5-10,7	3,45-3,60	0,70	0,50	-	1,68 – 1,72	-	Bal.
Ti+C+CaF <sub>2</sub>	10,5-10,7	3,45-3,60	0,70	0,50	-	-	1,68 – 1,72	Bal.

A Figura 2 apresenta os oscilogramas e ciclogramas dos sinais elétricos obtidos durante a soldagem dos arames tubulares. Pode se observar que os efeitos gerados pela adição dos componentes no fluxo apresentaram diferenças significantes, afetando tanto as características operacionais dos arames tubulares quanto o comportamento do arco elétrico e consequentemente o modo de transferência metálica. Embora os valores médios de tensão, Figura 3a, e corrente, Figura 3b, não tenham apresentado diferenças significativas, a frequência de curto circuito, Figura 3c. Na ocorrência de transferência por curto circuito, menores frequências representam maiores intervalos de tempo para a formação da gota. Desta forma, o período de transferência da gota metálica é um fator de grande importância, que descreve o nível de dificuldade da transferência metálica e consequentemente, quanto maior o período maior é a dificuldade da transferência [19].

Os arames com o fluxo composto apenas de cavacos de titânio e grafite geraram oscilogramas com curvas do modo de transferência misto entre curto circuito e globular. Entretanto, os elevados picos de corrente e tensão, conforme representado pelo ciclogramas (região superior à esquerda), indicam a ocorrência de transferência por spray, Figura 2a. Entre os modos de avaliar a estabilidade do processo, pode ser utilizada a quantidade de curtos circuitos ocorridos durante a transferência. Ainda que ocorra repetidamente a extinção e reignição do arco elétrico, quanto maior a frequência (menor o período), há uma tendência de o processo apresentar melhor estabilidade.

Os depósitos formados a partir do fluxo com a adição de TiO<sub>2</sub> apresentaram arcos elétricos com baixa estabilidade e maiores perturbações, Figura 2b, indicando que as características operacionais destes arames experimentais podem estar limitadas a determinadas faixas de parâmetros de soldagem. Apesar de apresentar um modo misto de transferência entre curto circuito e globular, porém com comportamento majoritário de globular, ao contrário do observado na condição anterior (Ti+C), a região superior e à esquerda do ciclograma apresentou uma menor intensidade, indicando que a transferência por spray teve menor ocorrência ou ainda não foi tão evidente com a condição de fluxo contendo apenas titânio e grafite.

Já para os fluxos com a adição de CaCO<sub>3</sub>, a transferência metálica foi exclusivamente globular, Figura 2c. Neste caso, por se tratar de uma transferência onde não ocorreram curtos circuitos, a instabilidade desse processo, a partir dos parâmetros de soldagem utilizados, pode ser determinada a partir do elevado índice de respingos [20]. A transição do método de transferência ocorre principalmente pela variação das forças atuando na gota metálica [21]. A presença de íons positivos de Ca+ no arco elétrico, graças ao baixo valor da primeira energia de ionização do cálcio, disponibilizados pela decomposição da calcita, possuem a capacidade de favorecer a transferência elétrica [17,22].

Os efeitos dos íons de cálcio (Ca+) também são previstos para a fluorita (CaF<sub>2</sub>) durante sua decomposição, entretanto, o modo de transferência ocorrido na soldagem dos arames com fluorita mostram um comportamento misto entre curtos circuito e globular, com uma menor frequência de curto circuito do que os arames com fluxo contendo apenas cavacos de titânio e grafite, Figura 2d. Isso se dá em função da presença de ânions de flúor no arame. Átomos halogênios (F e Cl, por exemplo) podem capturar elétrons de outras regiões do arco e reduzir a condutividade do arco devido as suas fortes afinidades por elétrons. A condutividade do arco é proporcional a corrente de soldagem afetando o método de transferência da gota [17].

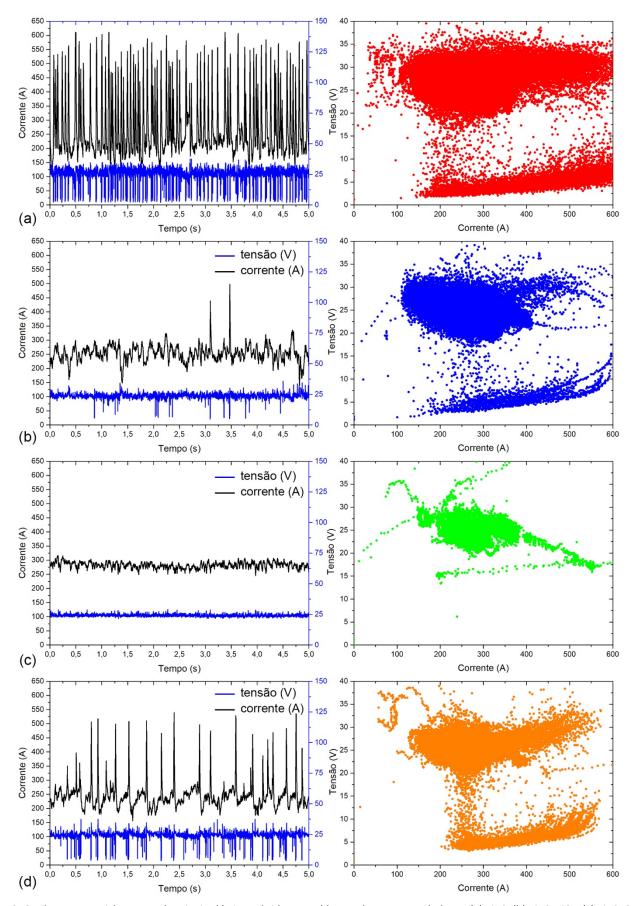


Figura 2. Oscilogramas e ciclogramas dos sinais elétricos obtidos na soldagem dos arames tubulares. (a) Ti+C; (b) Ti+C+TiO<sub>2</sub>; (c) Ti+C+CaCO<sub>3</sub>; (d) Ti+C+CaF<sub>2</sub>.

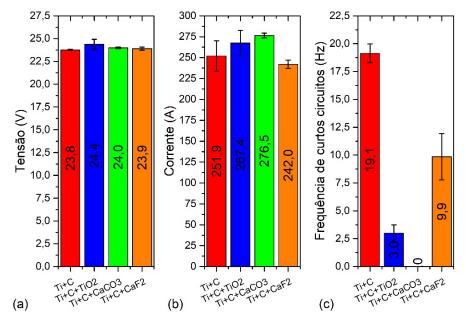


Figura 3. Sinais elétricos. (a) Tensão do arco; (b) Corrente de soldagem; (c) Frequência de curtos-circuitos.

Quanto aos aspectos externos dos cordões, os arames tubulares com fluxo à base apenas de titânio e grafite apresentaram leve ocorrência de respingos, Figura 4a e apesar de apresentar certa uniformidade ao longo do cordão, a solda apresentou aspectos superficiais com elevada irregularidade. A instabilidade gerada na deposição dos arames produzidos com TiO<sub>2</sub>, Figura 4b, promoveu a formação de respingos em função da instabilidade do arco elétrico, possivelmente gerada pelos efeitos das forças eletromagnéticas e provocando a lançamento da gota na direção contrária do arco [16]. Os arames produzidos com calcita, Figura 4c, apesar de apresentarem uma melhor estabilidade do arco elétrico, geraram respingos e superfície irregular. A adição de fluorita, Figura 4d, apresentou a melhor condição de aspecto superficial, formando um cordão mais liso, e ocorrência de respingos quase nula.

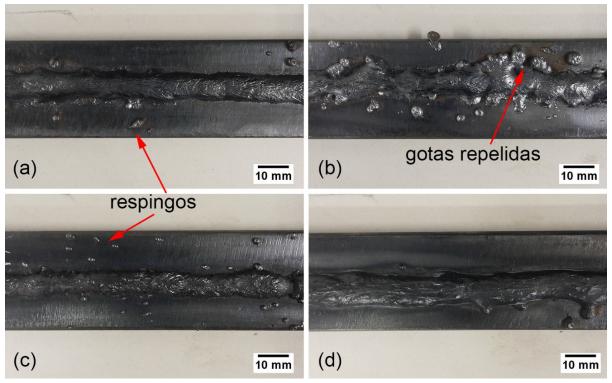


Figura 4. Topografia dos depósitos sob diferentes condições de fluxo. (a)Ti+C; (b) Ti+C+TiO2; (c) Ti+C+CaCO3; (d) Ti+C+CaF2.

Na Figura 5, estão apresentadas as macrografias da seção das soldas. Nota-se que para os fluxos em que houve a adição de TiO₂ e CaCO₃ a penetração das soldas foi quase nula. A baixa penetração das soldas com o TiO₂ pode ser atribuída a baixa estabilidade do processo, como resultado das perturbações ocorridas durante a transferência, devido alterações nas forças eletromagnéticas afetadas pelo tamanho da gota e o seu lançamento na direção contrária do arco, formando os respingos (gota repelida). Já para os depósitos com a adição de calcita, Figura 5c, a baixa penetração pode ter sido promovida como consequência do modo de transferência tendo provocado um aumento no comprimento do arco. Desta forma, a formação da gota aconteceu a uma maior distância entre o metal de base e saída do arame no bico de contato, (uma vez que o DBCP e a velocidade do arame foram mantidos constantes), aumentado a área da superfície do arco em contato com o meio, e promovendo maiores perdas de calor, fazendo com que a temperatura na superfície do metal de base não seja suficiente para promover a fusão destas regiões, resultando em deficiência na penetração da solda. Os arames a base de fluorita apresentaram uma diluição mais elevada, entretanto houve menor ocorrências de poros nos depósitos Figura 5d. Considerando a geometria da seção do cordão, nota-se um ângulo de contato menor, indicando uma menor tensão superficial, possivelmente em função de uma fluidez do metal de solda conforme reportado por Kil et al. [23] investigando efeitos de diversos fluoretos na soldagem.

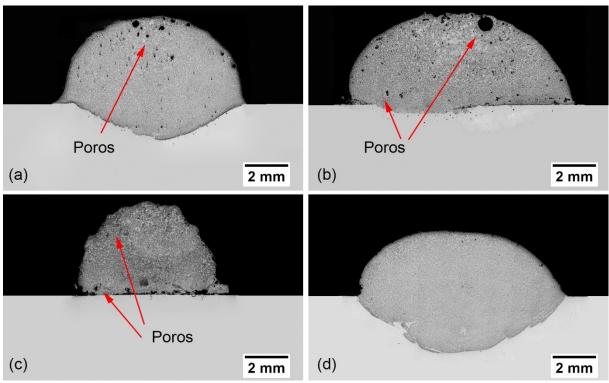


Figura 5. Amostras de seções dos corpos de prova. (a) Ti+C; (b) Ti+C+TiO<sub>2</sub>; (c) Ti+C+CaCO<sub>3</sub>; (d) Ti+C+CaF<sub>2</sub>.

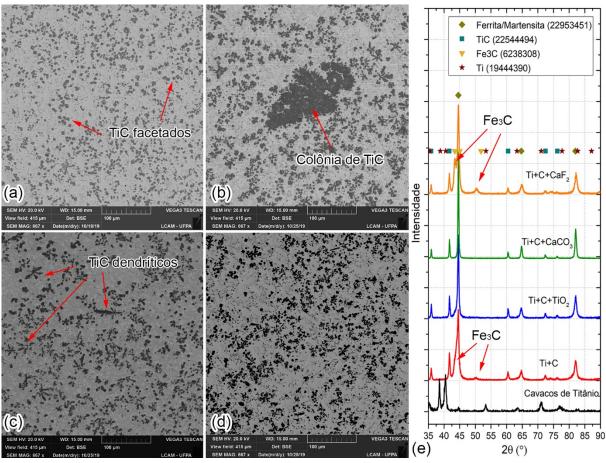
Apesar dos diferentes comportamentos dos sinais elétricos para cada tipo de fluxo, todas as condições foram suficientes para a formação dos carbonetos de titânio, conforme apresentado nas imagens geradas por MEV (BSE), Figura 6. Os carbonetos apresentaram crescimento dendrítico, com a presença de partículas dispersas em uma matriz composta por grãos de ferrita e perlita. Esta morfologia apresentada é semelhante a outros trabalhos investigando a formação de carbonetos de titânio, que apresentaram teores de titânio semelhantes [3,4,24].

Maiores frações volumétricas de TiC foram encontradas nas soldas depositadas a partir do fluxo com a adição de TiO<sub>2</sub>, Figura 7a. Estes valores podem ser atribuídos a baixa diluição apresentada pelas soldas, em combinação com a possível dissociação do TiO<sub>2</sub> aumentando a oferta de para reagir na forma de TiC. A quantidade de titânio no metal de solda tende a apresentar maiores teores de acordo com o aumento da oferta do rutilo no fluxo [14]. Wang et al. [25] aplicaram TiO<sub>2</sub>, Al e B<sub>4</sub>C, entre os elementos presentes no fluxo, depositados diretamente sobre o metal de base na forma de camadas, fundidas pelo processo GTAW para a formação de carbonetos de titânio. Os difractogramas gerados antes da soldagem evidenciaram picos característicos de TiO<sub>2</sub>. Já para os difractogramas pós-soldagem, as principais fases encontradas foram TiC, TiB<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O alumínio atua na redução do titânio a partir do óxido, deixando-o livre para reagir com os demais elementos presentes na poça de fusão, conforme as reações apresentadas nas Equações 2-4. Apesar da composição química dos cavacos apresentarem teores consideráveis de alumínio, os resultados de DRX não evidenciaram a formação de óxido de alumínio, entretanto a fração volumétrica de carbonetos foi superior as demais condições, e em alguns casos, ocorreu a formação de colônias massivas de carbonetos, Figura 7b.

$$3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$$
 (2)

$$Ti + B_4C = TiC + 4B$$

$$Ti + 2B = TiB_2$$
 (4)



**Figura 6.** Caracterização microestrutura dos depósitos. (a) Ti+C; (b) Ti+C+TiO<sub>2</sub>; (c) Ti+C+CaCO<sub>3</sub>; (d) Ti+C+CaF<sub>2</sub>; (e) Difractogramas das fases encontradas.

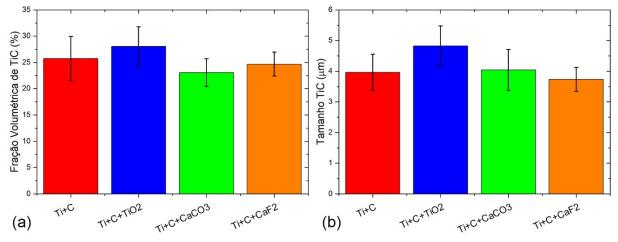


Figura 7. Morfologia dos TiC. (a) Fração volumétrica dos TiC; (b) Tamanho das partículas de TiC.

A Figura 8 mostra a variação nos valores de dureza para cada tipo de fluxo dos arames tubulares. As condições de dureza mais elevada foram os depósitos com fluxo Ti+C e Ti+C+CaF<sub>2</sub>. A presença dos carbonetos de titânio mostrou exercer grande

influência no metal de solda. A Figura 9 apresenta indentações realizadas em diferentes regiões. Pelas proporções das dimensões entre as diagonais, nota-se que regiões com grandes aglomerações de carbonetos apresentaram durezas superiores ao metal de solda (regiões com carbonetos distribuídos e ao metal de base, onde os valores médios foram aproximadamente, 2000 HV, 550 HV e 170 HV, respectivamente. Entretanto, a dureza do metal de solda mostrou ser influenciada pela microestrutura dos grãos que envolvem os carbonetos. Os arames tubulares com o fluxo Ti+C+TiO<sub>2</sub> tiveram valores de frações volumétricas superior as demais condições, mas apresentou dureza levemente inferior as condições Ti+C e Ti+C+CaF<sub>2</sub>. Este comportamento pode ser atribuído as variações nos teores de cementita (Fe<sub>3</sub>C) formada na microestrutura. Os difractogramas, Figura 6e, mostram que os picos de cementita apresentaram intensidade menor nas condições com adição de TiO<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub> sendo esta última a condições que apresentou os menores valores de dureza no metal de solda. Essa redução na cementita formada pode ser atribuída a reações ocorridas entre o oxigênio, oriundo do fluxo destes arames, com o carbono remanescente no metal líquido após a reação dos TiC.

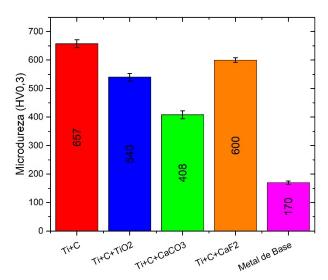


Figura 8. Comparação dos resultados de microdureza no metal de solda em função do tipo de fluxo nos arames tubulares.

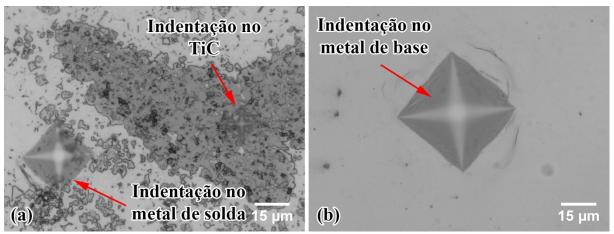


Figura 9. Indentações de Dureza (a) Metal de solda e TiC; (b) Metal de base.

# 4. Conclusão

A adição de componentes de no fluxo dos arames tubulares mostrou o quanto o processo de soldagem em si é bastante imprevisível. A adição de pequenas quantidades (10% da massa do fluxo) de componentes diferentes gerou grandes influência tanto no processo de soldagem quanto nos aspectos macroestruturais e microestruturas dos depósitos, de onde se pode levantar as seguintes conclusões:

 Carbonetos de titânio foram formados em todas as condições de fluxo nos arames tubulares. Contudo, fases formadas na matriz dos depósitos mostraram exercer influência sobre os valores de dureza, principalmente pela quantidade de cementita formada na microestrutura;

- A variação no fluxo dos arames tubulares se comportou de modo a promover diferentes comportamentos na transferência metálica, possivelmente atribuído ao potencial de ionização destes elementos presentes na atmosfera do arco elétrico;
- Considerando as características operacionais do processo, um ajuste individual dos parâmetros de soldagem dos arames tubulares com a adição de TiO₂ e CaCO₃ podem gerar efeitos diferentes dos observados no presente trabalho;
- A adição de fluorita (CaF<sub>2</sub>) se mostrou como sendo a melhor condição de fluxo, considerando os aspectos operacionais e
  propriedades da solda. Apesar de apresentar uma leve redução nos valores de dureza, comparado as condições onde se
  aplicou o fluxo apenas com Ti e C, os cordões apresentaram melhores acabamentos superficiais, ausência de poros e boa
  estabilidade do arco elétrico.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem a empresa Neodent pelo fornecimento dos cavacos de titânio utilizados neste trabalho, aos Departamentos de Engenharia Metalúrgica e Materiais (DEMET) e de Minérios (DEMIN), ambos UFMG, pela disponibilização dos recursos de Caracterização Microestrutural (DRX) e Moagem. Ao LCAM-UFPA pela utilização do MEV. Por fim ao apoio financeiro da CAPES durante a realização deste trabalho.

## Referências

- [1] Liu D, Liu R, Wei Y. Effects of titanium additive on microstructure and wear performance of iron-based slag-free self-shielded flux-cored wire. Surface and Coatings Technology. 2012;207:579-586. http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.078.
- [2] Liu HY, Song Z, Cao Q, Chen S, Meng Q. Microstructure and properties of Fe-Cr-C hardfacing alloys reinforced with TiC-NbC. Journal of Iron and Steel Research International. 2016;23(3):276-280. http://dx.doi.org/10.1016/S1006-706X(16)30045-0.
- [3] Wang X, Song SL, Zou ZD, Qu SY. Fabricating TiC particles reinforced Fe-based composite coatings produced by GTAW multi-layers melting process. Materials Science and Engineering. 2006;441(1-2):60-67. http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.06.015.
- [4] Xinhong W, Zengda Z, Sili S, Shiyao Q. Microstructure and wear properties of in situ TiC/FeCrBSi composite coating prepared by gas tungsten arc welding. Wear. 2006;260(1-2):25-29. http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2005.01.007.
- [5] Yang K, Bao Y-F, Jiang Y-F. Formation mechanism of titanium and niobium carbides in hardfacing alloy. Rare Metals. 2017;36(8):640-644. http://dx.doi.org/10.1007/s12598-016-0777-5.
- [6] Holleck H. Material selection for hardfacing. Journal of Vacuum Science and Technology. 1986;3:2660-2669.
- [7] Bulloch JH, Henderson JL. Some considerations of wear and hardfacing materials. International Journal of Pressure Vessels and Piping. 1991;46(3):251-267. http://dx.doi.org/10.1016/0308-0161(91)90073-B.
- [8] Pierson HO. Handbook of refractory carbides and nitrides. New Jersey: Noyes Publications; 1996.
- [9] American Society for Testing and Material. ASTM F136-02A: standard specification for wrought Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) alloy for surgical implant applications (UNS R56401). West Conshohocken: ASTM; 2002. p. 1-4.
- [10] Fagundes JG Jr, Ventrella VA, Gallego J. Reciclagem de cavacos de titânio para a deposição de revestimentos duros por soldagem. Soldagem e Inspeção. 2015;20(1):117-127. http://dx.doi.org/10.1590/0104-9224/SI2001.12.
- [11] Fagundes JG, Moreno AM, Ribeiro PH, Arias AR, Bracarense AQ. Formation of TiC by the application of Ti6Al4V machining chips as flux compounds of tubular wires. Journal of Physics: Conference Series. 2018;1126:1-7. http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1126/1/012027.
- [12] Widgery D. Tubular wire welding. Cambridge: Abington Publishing; 1994. http://dx.doi.org/10.1533/9781845698928.
- [13] Natalie CA, Olson DL, Blander M. Physical and chemical behavior of welding fluxes. Annual Review of Materials Science. 1986;16(1):389-413. http://dx.doi.org/10.1146/annurev.ms.16.080186.002133.
- [14] Olson DL, Siewert TA, Liu S, Edwards GR. Nature and behavior of fluxes used for welding. Materials Park: ASM; 1993. (ASM Metals Handbook; 6). http://dx.doi.org/10.31399/asm.hb.v06.a0001339.
- [15] Cruz-Crespo A, Fuentes RF, Scotti A. The influence of calcite, fluorite, and rutile on the fusion-related behavior of metal cored coated electrodes for hardfacing. Journal of Materials Engineering and Performance. 2010;19(5):685-692. http://dx.doi.org/10.1007/s11665-009-9543-2.
- [16] Bang KS, Jung HC, Han IW. Comparison of the effects of fluorides in rutile-type flux cored wire. Metals and Materials International. 2010;3(16):489-494. http://dx.doi.org/10.1007/s12540-010-0622-6.
- [17] Zhang ZD, Cao QJ. Study on metal transfer behaviour in metal inert gas arc welding with activating flux for magnesium alloy. Science and Technology of Welding and Joining. 2012;17(7):550-555. http://dx.doi.org/10.1179/1362171812Y.0000000046.
- [18] FIZ Karlsruhe. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Germany; 2019 [acesso em 20 abr. 2019]. Disponível em: https://www.fiz-karlsruhe.de/en/produkte-und-dienstleistungen/inorganic-crystal-structure-database-icsd

- [19] Wang W, Liu S, Jones JE. Flux cored arc welding: arc signals, processing and metal transfer characterization. Welding Journal. 1995;11:369-379.
- [20] Nogueira RM, Bohórquez CE, Zanella IG. Comparação da estabilidade do arco e da variabilidade da geometria de soldas obtidas pelos processos MIG/MAG e arame tubular. Soldagem e Inspeção. 2015;20(2):191-204. http://dx.doi.org/10.1590/0104-9224/SI2002.07.
- [21] Choi SK, Ko SH, Yoo CD, Kim YS. Dynamic simulation of metal transfer in GMAW Part 2: short circuit transfer mode. Welding Journal. 1998;1:45-51.
- [22] Farias JP, Scotti A. Influência da composição do revestimento na estabilidade de eletrodos básicos. Revista Tecnologia. 1986;7(7):55-60.
- [23] Kil W, Shin MJ, Bang KS. Effects of fluoride in the flux on hydrogen content in weld metal and operating behavior in FCAW-S. Journal of Welding and Joining. 2017;35(5):65-70. http://dx.doi.org/10.5781/JWJ.2017.35.5.9.
- [24] Corujeira Gallo S, Alam N, O'Donnell R. In-situ synthesis of titanium carbides in iron alloys using plasma transferred arc welding. Surface and Coatings Technology. 2013;225:79-84. http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.03.019.
- [25] Wang XH, Zhang M, Du BS. Fabrication in situ TiB2–TiC–Al2O3 multiple ceramic particles reinforced Fe-based composite coatings by gas tungsten arc welding. Tribology Letters. 2011;41(1):171-176. http://dx.doi.org/10.1007/s11249-010-9701-6.