SOLDABILIDADE DA NOVA GERAÇÃO DE AÇOS FERRÍTICOS Cr-W RESISTENTES A ALTAS TEMPERATURAS

Bruno Rocha Marques da Cunha

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Prof. João Marcos Alcoforado Rebello, Dr.

Dra. Heloísa Cunha Furtado, D.Sc.

Dra. Ivani de Souza Bott, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL ABRIL DE 2006

CUNHA, BRUNO ROCHA MARQUES DA

Soldabilidade da Nova Geração de Aços Ferríticos Cr-W Resistentes a Altas Temperaturas [Rio de Janeiro] 2006

XIV, 109 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica, 2006)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

- 1. Aços Ferríticos Cr-W
- 2. Soldagem de Aços Cr-W
- 3. Propriedades Mecânicas

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

A Deus e Aos meus pais e irmãos

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Luiz Henrique de Almeida pelo apoio, pela disponibilidade, paciência, compreensão e acima de tudo pela seriedade e competência no desempenho do seu trabalho.

Aos colegas Maurício Barreto Lisboa, Maurício Noronha e Amaro Vitor de Souza Delfino por toda a ajuda dispensada na elaboração e condução da pesquisa.

Aos técnicos Robson Araújo, Oswaldo Pires Filho, Júlio, Nelson e Laércio do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ, pelo suporte nos ensaios mecânicos e nas atividades ligadas ao laboratório de Metalografía e no laboratório TERMIC. À técnica Roberta Martins Santanna do CEPEL pela preparação das amostras de réplicas de MET.

Aos técnicos Carla e Felipe por toda compreensão e ajuda dispensada nos ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME, em especial ao Major André Pinto por disponibilizar o microscópio eletrônico de Transmissão.

Aos técnicos do laboratório de soldagem do SENAI-RJ pela ajuda e execução das soldas presentes neste trabalho.

Aos colegas da ENGENHARIA/IEEPT/EEPTM/EDI da Petrobras que de uma maneira ou de outra contribuíram para o andamento deste trabalho.

A CAPES pelo suporte financeiro durante o período de Março a Novembro de 2003.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SOLDABILIDADE DA NOVA GERAÇÃO DE AÇOS FERRÍTICOS Cr-W RESISTENTES A ALTAS TEMPERATURAS

Bruno Rocha Marques da Cunha

Abril/2006

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Programa: Engenharia Metalúrgica

A eficiência de componentes de plantas petroquímicas que operam em altas temperaturas é limitada em grande parte pelas propriedades dos aços convencionais Cr-Mo. Estes aços apresentam uma perda considerável de resistência à fluência quando submetidos a temperaturas e pressões de trabalho superiores a 550°C e 22 MPa. A atual perspectiva para o aumento das condições de operação reside no uso de uma nova geração de ligas, os aços ferríticos Cr-W.

Para a indústria petroquímica, aços ferríticos resistentes à alta temperatura são altamente desejáveis, sendo várias as possíveis aplicações para a liga em pesquisa neste setor. Como exemplo, podemos destacar as Torres de Craqueamento e Sistemas de Recuperação de Calor que utilizam os aços convencionais Cr-Mo e que podem ser substituídos pelos aços Cr-W obtendo-se consideráveis benefícios.

O presente trabalho tem por objetivo avaliar as características mecânicas e metalúrgicas da junta soldada da nova geração de aços Ferríticos CrW resistentes a altas temperaturas, comparando-as entre si e com características similares dos aços atualmente utilizados, como o T-22 e o T-23. Os resultados das análises em MO, MEV e MET juntamente com os resultados da caracterização mecânica permitiram se chegar à conclusão que esses aços apresentam boas condições de soldagem e podem ser dispensados da realização de TTPS. v

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

WELDABILITY OF THE NEW GENERATION OF HEAT RESISTANT FERRITIC STELLS Cr-W

Bruno Rocha Marques da Cunha

April/2006

Advisor: Luiz Henrique de Almeida

Department: Metallurgical Engineering

The efficiency of Petrochemical Plants components, which operate at high temperature, is limited because of conventional Cr-Mo steels properties. These steels present a considerable creep resistance loss when they are used at temperature and pressure exceeding 550°C and 22 MPa. The current perspectives for increase of operation resides in utilize a new generation of alloys, the Cr-W ferritic steels.

For the Petrochemical industry, high temperature resistant steels are very desirable. In this sector, there are many applications for these alloys. For example, one can emphasize the Hydrocrackers and Hydrotheatment Towers, which use the conventional Cr-Mo steels, and the Cr-W steels can substitute them, with considerable benefits.

The objective of present work is to perform the mechanical and metallurgical characterization of welds of the new generation heat resistant steels Cr-W, comparing with T-22 and T-23, steels used currently. The results pointed out that the new steel presents an excellent welding condition even without PWHT.

Índice

Lista de figuras	viii
Lista de Tabelas	xiii
Nomenclatura	xiv
I. Introdução	1
II. Revisão Bibliográfica	5
II.1. Os Aços Ferríticos	8
II.1.1 O efeito dos elementos de liga nos Aços Ferríticos	13
II.1.2 Precipitados e a Evolução microestrutural	18
II.1.3 Nova Geração de Aços Ferríticos	21
II.2. Soldabilidade dos Aços Ferríticos Modificados	
II.2.1 Aços classe 3Cr-W	31
II.2.2 Aços classe 9Cr-W	
II.2.3 Aços classe 12Cr-W	42
III. Materiais e Métodos	
III. I Material	
III.2 Procedimento Experimental	
III.2.1 - Processamento	
III.2.2 Caracterização do material processado	
III.2.3 Fabricação da Junta	49
III.2.4 Ensaio de Envelhecimento	53
III.2.5 Caracterização da Junta soldada	53
III.2.5.1 Ensaio de Microscopia Ótica	53
III.2.5.2 Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura	54
III.2.5.3 Ensaio de Microscopia Eletrônica de Transmissão	54
III.2.5.4 Ensaio de Dureza	55
III.2.5.5 Ensaio de Tração	55
IV Resultados e Discussões	56
IV. Resultados e Discussões	
IV.1 - Calacterização Microcstrutural das Julitas soludadas	
IV.1.1 – Miaroostruturas do Motal do Paso	
IV.1.2 - Microestruturas de Metal de Salda	
IV.1.5 - Microestrutures do Micial de Solda	
IV.1.4 - MICIOESUIUIIIAS da ZIA	
IV.1.5 – Analise da Junia Soldada por MET	
IV.2 - Caracterização Mecanica das Juntas soldadas	
1V.2.1 - Dureza Vickers	
IV.2.2 - Ensaio de tração	
V. Conclusões	
VI. Referências Bibliográficas	101

Lista de Figuras

II.1	Vaso de pressão fabricado em Aço Ferrítico 2,25Cr-1Mo	6
II.2	Torre de Craqueamento fabricada em Aço Ferrítico 12Cr-1Mo	6
II.3	Turbina a gás usada em plantas de geração de energia	7
II.4	Dependência entre temperatura e a tensão máxima de projeto para aços ferríticos pa	ira
aplic	cação em altas temperaturas	9
II.5	Evolução dos aços Cr-Mo em 4 gerações em função da resistência a ruptura	12
II.6	Evolução dos aços Cr-Mo para o Cr-W pela substituição parcial do Mo pelo W	12
II.7	Efeito do teor de carbono na resistência a ruptura e a fluência do aço 2,25Cr-1Mo	14
II.8	Resistência à fluência a 600°C em função da composição combinada de W e Mo	17
II.9	Microestruturas normalizadas e revenidas (HT1) de aços; (a) 2,25CrV, (b) 2,25Cr-	
1WV	V, (c) 2,25Cr-2W e (d) 2,25Cr-2WV	23
II.10	Microestruturas normalizadas e revenidas (HT1) de aços; (a) 5Cr-2WV, (b) 9Cr-	
2WV	V, (c) 9Cr-2WVTa e (d) 12Cr-2WV	24
II.11	(a) Representação esquemática de um passe único de soldagem associando (b)	
temp	peratura e (c) tensão residual	27
II.12	2 Representação esquemática das regiões tipicamente encontradas numa junta solda	da
mult	ipasse	29
II.13	TTPS em Vaso de pressão fabricado em 2,25Cr-Mo	31
II.14	Microestrututa aço HCM2S normalizado e envelhecido, ataque Nital 2%	32
II.15	Lógica utilizada no desenvolvimento do aço HCM2S	33
II.16	Normalização e revenimento dos aços T-23 e T-24	34
II.17	Diagrama CCT para o aço T-23	35
II.18	B Diagrama CCT para o aço T-24	35
II.19	Evolução do aço T-22 para o T-23 e comparação com um T-91 em relação à	
nece	ssidade de pré-aquecimento	36
II.20	Propriedades de resistência à fluência do aço T-23 nas condições soldada e com	
TTP	S	37
II.21	Propriedades de resistência à fluência do aço modificado 9Cr-1Mo	40

II.22 Perfil de	dureza do aço modificado 9Cr-1Mo nas condições soldada, com TTH	PS e
após ensaio de	fluência	41
II.23 Classific	ação dos tipos de danos encontrados nas soldas	43
II.24 Mecanis	mo proposto para origem e crescimento do trincamento do tipo IV em	aços
ferríticos 12Cr		45
III.1 Dimensõ	es dos corpos de prova segundo a norma ASTM E8-03	49
III.2 Especific	ação do chanfro (tipo nariz) utilizado	51
III.3 Detalhe	lo consumível E90SB3 e das chapas com os chanfros já preparados	51
III.4 Detalhe	lo alinhamento das chapas e pré-aquecimento a 150°C	52
III.5 Juntas so	ldadas sem pré-aquecimento (a) e com pré-aquecimento (b)	52
IV.1 (a) Macro	ografia da Junta soldada com pré-aquecimento; (b) Junta soldada com	pré-
aquecimento e	(c) sem pré-aquecimento, observadas em MEV em baixo aumento	
mostrando em	detalhe as regiões MS, e ZTA	58
IV.2 Microest	rutura da junta soldada com pré-aquecimento. Detalhe da interface en	tre o
MS e a GGZT	A, (a) com aumento de 100X (barra com 10 μ m) observada por micros	copia
ótica; (b) aume	ento de 500X observada em MEV	59
IV.3 Microest	rutura do MB em aumento de 1000X; (a) como soldado sem pré-	
aquecimento e	(b) como soldado com pré-aquecimento	61
IV.4 Microest	rutura do MB em aumento de 1000X; (a) Envelhecido soldado sem pr	é-
aquecimento e	(b) Envelhecido soldado com pré-aquecimento	62
IV.5 Microest	rutura do MS em aumento de 1000X, (a) como soldado sem pré-	
aquecimento, (b) como soldado com pré-aquecimento	64
IV.6 Microest	rutura do MS em aumento de 1000X; (a) Envelhecido soldado sem pr	é-
aquecimento e	(b) Envelhecido soldado com pré-aquecimento	65
IV.7 Microest	ruturas da ZTA em aumento de 1000X, como soldado sem pré-aqueci	mento;
(a) GGZTA, (b) GFZTA e (c) ICZTA	68
IV.8 Microest	ruturas da ZTA em aumento de 1000X, como soldado com pré-	
aquecimento; (a) GGZTA, (b) GFZTA e (c) ICZTA	69
IV.9 Microest	ruturas da ZTA após envelhecimento em aumento de 1000X, como so	ldado
sem pré-aquect	imento; (a) GGZTA, (b) GFZTA e (c) ICZTA	71

IV.10 Microestruturas da ZTA após envelhecimento em aumento de 1000X, como solda	ido
com pré-aquecimento; (a) GGZTA, (b) GFZTA e (c) ICZTA	72
IV.11 Micrografia obtida por MET para MB na condição como soldada; (a) aumento de	
12000X onde pode-se observar regiões de grãos bainíticos e grãos ferríticos (sem	
precipitação marcante no seu interior) e (b) Detalhe em maior aumento 25000X da	
micrografia anterior. Observa-se em (1) indicação de $M_{23}C_6$, em (2) M_7C_3 e em (3) (VW)C
contendo Nb	74
IV.12 Micrografias obtidas por MET para MB na condição como soldada destacando um	na
região de contorno com precipitados mais coalescidos; (a) aumento de 12000X e (b)	
Detalhe em maior aumento 25000X da micrografia anterior. Observa-se em (1) indicação	0
de M ₂₃ C ₆ , em (2) M ₇ C ₃ , em (3) (VW)C contendo Nb e em (4) NbC contendo V	75
IV.13 Micrografia obtida por MET para MB da junta soldada envelhecida; (a) Região de	
maior densidade de precipitados em aumento de 8000X, (b) Detalhe em maior aumento	
12000X da micrografia anterior e (c) aumento de 25000X. Observa-se em (1) indicação e	de
$M_{23}C_6$, em (2) M_7C_3 , em (3) (VW)C contendo Nb e em (4) NbC contendo V e W	76
IV.14 Micrografia obtida por MET para MB da junta soldada envelhecida. Destaque em	
aumento de 12000X para outra região de intensa precipitação afastada do Contorno.	
Observa-se em (1) indicação de $M_{23}C_6$, em (2) M_7C_3 e em (3) (VW)C contendo Nb	77
IV.15 Espectro EDS para o precipitado $M_{23}C_6$ contendo W e V no MB da junta como	
soldada	77
IV.16 Espectro EDS para o precipitado M ₇ C ₃ contendo W e V no MB da junta como	
soldada	78
IV.17 Espectro EDS para o precipitado NbC contendo V no MB da junta como soldada	78
IV.18 Espectro EDS para o precipitado (VW)C do MB da junta como soldada	79
IV.19 Espectro EDS para o precipitado $M_{23}C_6$ contendo W e V no MB da junta soldadas	
envelhecida	79
IV.20 Espectro EDS para o precipitado M_7C_3 contendo W e V no MB da junta soldada	
envelhecida	80
IV.21 Espectro EDS para o precipitado NbC contendo V no MB da junta soldada	
envelhecida	80

Х

IV.22 Espectro EDS para o precipitado (VW)C contendo Nb no MB da junta soldada	
envelhecida	81
IV.23 Micrografia obtida por MET para ZTA da junta como soldada. Aumento de 25000)X.
Observa-se em (1) indicação de $M_{23}C_6$, em (2) M_7C_3 , em (3) (VW)C contendo Nb e em (4)
NbC contendo W e V	82
IV.24 Micrografia obtida por MET para ZTA da junta como soldada. Aumento de 12000	Х
	83
IV.25 Micrografia obtida por MET para ZTA da junta como soldada. Aumento de 25000)X.
Observa-se em (1) indicação de $M_{23}C_6$, em (2) M_7C_3 , em (3) (VW)C contendo Nb e em (4)
NbC contendo W e V	83
IV.26 Espectro EDS para o precipitado $M_{23}C_6$ contendo W e V na ZTA da junta como	
soldada	84
IV.27 Espectro EDS para o precipitado M_7C_3 contendo W e V na ZTA da junta como	
soldada	84
IV.28 Espectro EDS para o precipitado NbC contendo V na ZTA da junta como soldada	85
IV.29 Espectro EDS para o precipitado (VW)C contendo Nb da ZTA da junta como	
soldada	85
IV.30 Micrografia obtida por MET para ZTA da junta soldada envelhecida . Aumento de	
12000X. Observa-se em (1) indicação de $M_{23}C_6$, em (2) M_7C_3 e em (3) NbC contendo V	e
W	87
IV.31 Micrografia obtida por MET para ZTA da junta soldada envelhecida; Aumento de	
12000X (a) e (b) detalhe em maior aumento 25000X para a micrografia anterior. Observa	l-
se em (1) indicação de $M_{23}C_6$, em (2) M_7C_3 e em (3) NbC(VW)	87
IV.32 Micrografia obtida por MET para ZTA da junta soldada envelhecida . Aumento de	
12000X	88
IV.33 Espectro EDS para o precipitado $M_{23}C_6$ contendo W e V na ZTA da junta soldada	
envelhecida	88
IV.34 Espectro EDS para o precipitado M ₇ C ₃ contendo W e V na ZTA da junta soldada	
envelhecida	89

xi

IV.35 Espectro EDS para o precipitado NbC contendo V e W na ZTA da junta soldada	
envelhecida	89
IV.36 Micrografia obtida por MET para MS da junta soldada envelhecida. Aumento de	
12000X (a) e (b) detalhe em maior aumento 25000X da micrografia anterior. Observa-se	•
em (1) indicação de $M_{23}C_6$, em (2) M_7C_3 com Mo, em (3) possível indicação de	
precipitados satélites de Mo ₂ C	91
IV.37 Micrografia obtida por MET para MS da junta soldada envelhecida .Observa-se c	om
aumento de 12000X e no detalhe em maior aumento 25000X precipitados Mo ₂ C alinha	dos
próximos aos precipitados M23C6 e M7C3	91
IV.38 Espectro EDS para o precipitado M ₇ C ₃ (com Mo) do MS da junta soldada	
envelhecida	92
IV.39 Espectro EDS para o precipitado Mo_2C contendo W na junta soldada envelhecida	92
IV.40 Macrografia da junta soldada com pré-aquecimento (escala 1mm)	94
IV.41 Macrografia da junta envelhecida soldada com pré-aquecimento (escala 1mm)	94
IV.42 Perfil de dureza para as condições como soldado sem pré-aquecimento (condição	1
em azul) e com pré-aquecimento (condição 2 em vermelho)	95
IV.43 Perfil de dureza para as condições envelhecidas como soldado sem pré-aquecimen	to
(condição 1 em azul) e com pré-aquecimento (condição 2 em vermelho)	95
IV.44 Corpos de prova rompidos após a realização de ensaio de tração em juntas soldada	ıs
envelhecidas como soldado sem pré-aquecimento (corpos de prova 1 e 2) e com pré-	
aquecimento (corpos de prova 3 e 4)	98

Lista de Tabelas

II.1	Parâmetros técnicos das tecnologias disponíveis para geração energética	5
II.2	Materiais utilizados nos principais componentes de uma turbina a gás	8
II.3	A evolução dos aços 9-12CrMo para os 9-12CrW	21
III.1	Composição química do aço Fe3Cr-W em estudo neste trabalho (% em peso)	46
III.2	Parâmetros de soldagem	50
III.3	Composição química do metal de adição, conforme AWS A5.28-79 (% em peso)	50
III.4	Propriedades esperadas da junta soldada com o consumível ER90S-B3	50
IV.1	Resultados dos ensaios de tração realizados na temperatura ambiente	97

Nomenclatura

Abreviações

- MB Metal de Base;
- MS Metal de Solda;
- ZTA Zona Termicamente Afetada;
- GGZTA Região de Grãos Grosseiros da ZTA;
- GFZTA Região de Grãos Finos da ZTA;
- GMAW "Gas Metal Arc Welding";
- ICZTA Região Intercrítica da ZTA;
- TIG "Tungsten Inert Gas";
- PCF USC "Pulverized Coal Firing with Ultra Supercritical Steam Parameters";
- CFB "Circulation Fluidized Bed Combustion";
- PFBC "Pressurized Fluidized Bed Combustion";
- IGCC "Integrated Gasification Combined Cycle";
- TTPS Tratamento Térmico Pós-Soldagem.

I - Introdução

Desde 1940 os aços ferríticos Cr-Mo (2,25Cr-1Mo até os 9Cr-1Mo) vêm sendo utilizados em grande escala em componentes que operam a altas temperaturas como vasos de pressão e geradores de vapor. A cada década a demanda por recursos energéticos e, ao mesmo tempo, a pressão pela preservação ambiental são cada vez maiores. Para tal, a necessidade de se obter uma maior eficiência energética e ainda, menores emissões de CO_2 e SO_2 , é bem nítida e tratada como assunto estratégico por muitos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Do ponto de vista mundial até 2010 estima-se uma redução de emissão de CO_2 da ordem de um milhão de toneladas ao longo da vida útil de um sistema de 800 MW, relacionada a um aumento de 5 a 10% na eficiência das plantas energéticas.

Conforme discussões realizadas em fóruns internacionais sobre os avanços da tecnologia de geração de energia, foi reconhecido como prioridade o desenvolvimento de uma nova geração de materiais capazes de resistir às condições ultra supercríticas de operação, como estratégia para a implementação de novos cenários tecnológicos e energéticos, como plantas de geração de energia mais eficientes e menos poluentes.

Uma análise dos possíveis cenários feita pela agência internacional de energia para o ano de 2020 mostra que mesmo com o desenvolvimento da tecnologia de energias renováveis, a geração energética a partir de combustível fóssil ainda será predominante. Com isso novas tecnologias baseadas na captura e no reaproveitamento do CO_2 emitido estão em desenvolvimento. O cenário apresentado para as novas plantas energéticas, com baixíssimas emissões de CO_2 e economicamente efetivas, para o ano de 2030 apresenta os seguintes requisitos:

- ✓ Eficiência (em termos de produção de eletricidade) > 60% carvão e > 70-75% gás;
- ✓ Eficiência térmica > 85-90%;
- ✓ Emissões de poluentes a nível praticamente zero;
- ✓ Eficiência nos custos envolvidos no gerenciamento da emissão de CO2;
- ✓ Eficiência nos custos envolvidos na geração de energia a partir do hidrogênio.

Uma das atividades essenciais ao atendimento desses importantes requisitos é a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais. Grande parte dos limitantes verificados para se garantir o aumento requerido na performance das plantas energéticas está relacionada à tecnologia de materiais.

Um grande número de vasos de pressão supercríticos deve ser colocado em operação, nas próximas décadas, em condições superiores a 600°C e 24MPa. Com isso, uma nova geração de novos aços resistentes a altas temperaturas está em desenvolvimento em países como Japão, Estados Unidos e Inglaterra, por meio de programas nacionais de pesquisa e com parcerias entre Universidades e indústrias privadas. Estas ligas devem aliar fundamentalmente, resistência à fluência, resistência mecânica, resistência a ambientes corrosivos e tenacidade.

Os aços ferríticos Cr-Mo são amplamente utilizados tanto na indústria de geração de energia (plantas termelétricas) quanto na indústria petroquímica (unidades de hidrocraqueamento, hidrotratamento e sistemas de recuperação de calor) e na industria química por apresentarem praticamente a mesma resistência à ciclagem térmica e a um custo inferior ao dos aços inoxidáveis. Atualmente a utilização dos aços Cr-Mo convencionais ocorre em condições críticas de temperatura e pressão, para essa classe de material. Estes apresentam perda considerável de resistência à fluência quando submetidos a temperaturas e pressões de trabalho superiores a 550°C e 22MPa, respectivamente. Na última década os aços ferríticos modificados foram empregados em plantas de geração de energia do Japão e da Europa e as condições de operação foram elevadas para 593°C e 30MPa.

Aços ferríticos Cr-W em desenvolvimento são potenciais candidatos para componentes estruturais a serem utilizados em plantas supercríticas de geração de energia, substituindo os atuais Cr-Mo. Desde o início da década de 90 os aços Cr-W vêm sendo desenvolvidos e comercializados, ainda que em pequena escala, principalmente pelo Japão. Por meio da substituição quase total do Mo pelo W, adições de elementos de liga como o B e o Re e ainda com a diminuição dos teores de C, melhores propriedades mecânicas a altas temperaturas e uma melhor condição de

soldagem têm sido obtidas. Isto porque o W em altas temperaturas é mais estável não favorecendo ao coalescimento do carboneto M_6C , que no caso dos aços Cr-Mo, é o responsável pela retirada do Mo da solução sólida. No entanto o teor do W está empiricamente limitado, pelo efeito de redução da tenacidade, em teores próximos a 3%. Estes aços vêm despertando o interesse na indústria petroquímica, pois a sua utilização propiciará uma redução considerável de custos pela natureza de suas instalações como resultado do ganho em resistência mecânica a altas temperaturas. No entanto, a zona termicamente afetada (ZTA) de componentes soldados por estar sujeita a uma degradação microestrutural e ser indicada como potencial local de ocorrência de falhas em serviço, tem sido estudada com uma atenção especial.

Um outro fator de grande importância desses estudos está no fato de que a utilização do Cr-W no lugar do Cr-Mo resultar numa melhora da soldabilidade, pelo fato deste último dispensar o processo de tratamento térmico pós-soldagem (TTPS) e menores temperaturas de pré-aquecimento. Além disso, juntamente com uma redução do peso (custo) dos equipamentos, a diminuição do número de possíveis intervenções em operações de manutenção, segundo o departamento de energia norte-americano, pode gerar uma economia significativa até o ano de 2020.

Este trabalho tem por objetivo estudar a variação das propriedades mecânicas da junta soldada da nova geração de aços ferríticos Cr-W em função dos processos e das condições de soldagem em comparação com o comportamento mecânico das juntas soldadas dos aços Cr-Mo comerciais, 2,25Cr-Mo (SA213/T-22), 2,25Cr-W (SA213/T-23) e 9Cr-Mo (T-91).

Neste estudo uma liga de aço Ferrítico Cr-W foi produzida na ENGEMASA com uma composição química definida e forjada na forma de barras com secção circular. Estas barras foram conformadas a quente até serem obtidas chapas de espessura aproximada de 6mm, que por sua vez sofreram tratamentos térmicos de normalização e envelhecimento de modo que fosse obtida uma estrutura bainítica. As chapas foram soldadas de acordo com procedimentos, com e sem pré-aquecimento, e materiais de soldagem usuais para essa classe de material.

As juntas soldadas foram submetidas a uma caracterização microestrutural e mecânica nas condições como soldada e envelhecida, feitas nas regiões da junta soldada: MB, ZTA e MS, por meio de microscópio ótico (MO), microscópio eletrônico de varredura (MEV), microscópio eletrônico de transmissão (MET) e ensaios de dureza e tração. O perfil de dureza da junta soldada foi determinado e uma correlação foi feita com a microestrutura e os resultados obtidos do ensaio de tração.

Os resultados das macrografias e micrografias obtidas nessas regiões mostraram que não houve a ocorrência de defeitos na junta soldada. Além disso, os resultados obtidos do perfil de dureza indicam que a realização de TTPS não se faz necessário para aços 2,25Cr-W, pois os níveis de dureza obtidos após a soldagem nestes aços se encontram em valores inferiores aos encontrados para os aços Cr-Mo convencionais. Por outro lado é importante também destacar que precipitados encontrados na ZTA já se apresentam nas estequiometrias mais estáveis corroborando a hipótese de não se necessitar de tratamento pós-soldagem.

II – Revisão Bibliográfica

Atualmente a eficiência das plantas de geração de energia da União Européia está num nível superior quando comparado com outros blocos econômicos, com uma eficiência média mundial no nível dos 32%. No entanto, com a implementação de plantas mais modernas e o desenvolvimento de novas tecnologias de geração de energia pode-se chegar a uma eficiência no nível dos 40-46% e considerando uma carga adicional de investimentos em pesquisa e desenvolvimento um nível de 55% poderá ainda ser atingido. Devido à sua importância estratégica o aumento na eficiência das plantas de geração de energia torna-se essencial e gera uma demanda na área de novos materiais. Como pode ser visto na tabela II.1, estima-se que a capacidade de conversão dos sistemas instalados nas plantas termoelétricas possa chegar a 1000 Mw_{el} [1].

Tecnologia disponível	Capacidade	Eficiência	Disponibilidade	Eficiência
	MW _{el}			esperada (%)
Queima de carvão pulverizado em parâmetros ultra	300-1000	46	Elevada	50-55
supercríticos (PCF USC)				
Combustão de leito fluidizado em circulação (CFB)	50-300	40	Alta	45
Combustão de leito fluidizado e pressurizado (PFBC)	<400	42	Media	45
Ciclo combinado de gaseificação integrada (IGCC)	<350	45	Media	52

Tabela II.1 - Parâmetros técnicos das tecnologias disponíveis para geração energética [1]

Nas plantas petroquímicas e de geração de energia as opções de ligas metálicas que apresentam performance a um custo adequado nas condições de elevada temperatura e pressão são limitadas. As ligas disponíveis comercialmente para os componentes de equipamentos de geração de vapor, tais como vasos de pressão, torres de craqueamento, caldeiras, tubulações, trocadores de calor, e turbinas a gás, são especificados de acordo com os valores das temperaturas e pressões máximas de projeto. O vaso de pressão, a torre de craqueamento e a turbina de geração de vapor apresentadas nas figuras II.1, II.2 e II.3, respectivamente, são exemplos de equipamentos fabricados em sua quase totalidade de aços ferríticos Cr-Mo. Estes aços estão classificados para tubos de caldeiras segundo a ASTM como A213 [2].



Figura II. 1 – Vaso de pressão fabricado em Aço Ferrítico 2,25Cr-1Mo [3].



Figura II. 2 – Torre de Craqueamento fabricada em Aço Ferrítico 12Cr-1Mo [4].

A figura II.3, mostra os principais componentes das turbinas de geração de vapor como cilindros, válvulas, tubulação, rotores, discos, hélices e carcaça, são fabricados com materiais que apresentem propriedades como expansão térmica e condutividade, adequadas para as severas condições requeridas durante a vida em serviço.



Figura II.3 – Turbina a gás usada em plantas de geração de energia [5].

A tabela II.2, lista os materiais utilizados nos principais componentes de uma turbina a gás. Para aplicações a 565°C a carcaça é geralmente feita de aço Cr-Mo (1%Cr-MoV) convencional, mas esta seleção é alterada para aços ferríticos de mais alto teor de Cr para aplicações acima de 600°C. Atualmente para temperaturas superiores a 600°C, o projeto das carcaças requer a utilização de Inconel 625 no lugar dos aços 12%Cr para o interior da carcaça. No entanto, institutos de pesquisa afirmam que aços ferríticos martensíticos como os 12%Cr-W estão em desenvolvimento para que num futuro próximo os mesmos já estejam qualificados para operar nas condições de temperaturas de projeto de 620°C e 340bar de pressão. Para temperaturas superiores a 620°C as ligas de Níquel Inconel 617 modificado, assim como Inconel 740, predominam podendo chegar até mesmo a 760°C como temperatura de operação [6].

Componente	566°C	620°C	700°C	760°C
Carcaça	Cr-MoV	9-10%Cr-W	CF8C+	CCA617
(Valvulas,	10Cr-MoVNb	12Cr-W(Co)	CCA617	Inconel 740
cilindros,)		Cr-MoWVNbN	Inconel 625	
			IN718	
Roletes	422	9-12%Cr-MoV	Nimonic 263	U700
	9-12%Cr-MoV	A286	Nimonic 105	U710
	Nimonic 80A	IN718	Nimonic 115	U720
	IN718		Waspalloy	Nimonic 105
			IN 718	Nimonic 115
Rotores/Discos	1Cr-MoV	9-12%Cr-WCo	CCA617	CCA617
	12Cr-MoVNbN	12Cr-	Inconel 625	Inconel 740
	26NiCr-MoV11 5	MoWVNbN	Haynes 230	
			Inconel 740	
Extratores/Paletas	10Cr-MoVNbN	9-12%Cr-WCo	Liga de Niquel	Liga de Niquel
Tubos/dutos	T22/P22	T92/P92	CCA617	Inconel 740

Tabela II.2 - Materiais utilizados nos principais componentes de uma turbina a gás [6].

II.1 Os Aços Ferríticos

Conforme salientado anteriormente, os Aços ferríticos Cr-Mo juntamente com os aços inoxidáveis austeníticos e as ligas de níquel, vêm sendo empregados nas plantas termelétricas, plantas energéticas nucleares e de combustível fóssil, refino e processamento do petróleo, vasos de pressão de alta temperatura e alta pressão para processos de reforma, polimerização, alcalinização, hidrocraqueamento e produção de coque [7].

Os aços inoxidáveis austeníticos têm seu uso corrente em condições críticas de serviço onde a temperatura é superior a 550°C, porém por serem de custo elevado e apresentarem problemas de soldagem e coeficiente de expansão térmica superior não são tão atrativos quanto os aços ferríticos Cr-Mo, particularmente para aplicação em plantas termoelétricas. Dentre as famílias de aços dito resistentes a altas temperaturas a

escolha pelos aços ferríticos Cr-Mo se destaca devido ao seu baixo coeficiente de dilatação térmica.

As ligas de níquel, apresentadas na tabela II.2, são materiais preferenciais para aplicações em temperaturas superiores a 700°C por apresentarem coeficiente de expansão térmica adequado, porém para temperaturas em torno de 600°C não são competitivos em termos de custo se comparado com os aços inoxidáveis. Por outro lado, para esta faixa de temperaturas os aços ferríticos Cr-Mo têm se mostrado como sendo os mais economicamente atrativos.

Nas aplicações em altas temperaturas até 620°C os aços ferríticos apresentam a melhor relação custo/benefício. Entre 620°C e 670°C, em ambientes onde a resistência à corrosão torna-se preponderante sobre a resistência à fluência, torna-se viável a aplicação dos aços austeníticos (apesar do alto coeficiente de expansão térmica) e acima de 670°C somente as ligas de níquel de alta resistência atendem às especificações de resistência mecânica e de resistência à fluência, como pode ser visto na figura II.4.



Figura II.4 – Dependência entre temperatura e a tensão máxima de projeto para aços ferríticos para aplicação em altas temperaturas [8].

Desde as últimas décadas busca-se a utilização de aços capazes de por em operação as já projetadas Usinas Ultra Supercríticas. Devido às limitações metalúrgicas e mecânicas como os altos gradientes de tensões térmicas e trincas de fadiga, resultantes da baixa condutividade térmica e elevado coeficiente de expansão térmica dos aços ferríticos convencionais, essa plantas energéticas, potencialmente de maior eficiência, tiveram de ser readaptadas para condições críticas e sub criticas de operação. Portanto, para que essas usinas de eficiência superior às convencionais possam ser instaladas, aços que operem a uma temperatura de 650°C e pressões superiores a 32MPa estão em desenvolvimento [9].

Com a necessidade de se promover o aumento da resistência à fluência e o aumento da resistência mecânica e tenacidade, os Aços Ferríticos sofreram alterações na composição química, obtendo-se os aços ferríticos modificados pela adição e otimização dos teores de vanádio e nióbio e mais recentemente a substituição do molibdênio pelo tungstênio, e no caso de algumas ligas, adições de Cu e Co [10]. Os efeitos da adição desses elementos na soldabilidade desses aços cada vez mais resistentes a altas temperaturas serão discutidos a seguir.

De acordo com a resistência a ruptura por fluência para um padrão de 10⁵h a 600°C os aços ferríticos são classificados em 4 gerações, a primeira geração (60MPa/8.7ksi, 1940-1970), a segunda geração (100MPa/15ksi, 1980's), a terceira geração (140MPa/20ksi, 1990's) e a quarta geração (180MPa/26ksi) [10]. A Figura II.4 mostra a sistemática da evolução desses aços.

A primeira geração tem como representantes os aços T-22, T-9 (9-12CrMo). A liga 2,25Cr-1Mo (T-22) continua sendo a mais utilizada em aplicações envolvendo altas temperaturas. A partir do inicio da década de 50 alguns componentes fabricados com este aço têm apresentado resultados insatisfatórios de comportamento em fluência e corrosão. Com a evolução dos estudos dos aços Cr-Mo novas ligas foram desenvolvidas como forma de se superar as limitações do aço 2,25Cr-1Mo, o que deu origem a variadas famílias de aços modificados, como a dos 9% Cr e 12% Cr.

O desenvolvimento progressivo dos aços ferríticos em função da resistência à fluência a 600°C, como pode ser visto na figura II.5, ocorre de maneira marcante a partir da segunda geração, devido à adição de elementos de liga com o objetivo de se aumentar a resistência à fluência, buscando manter, por meio da formação de precipitados, as exigências de limite de escoamento e tenacidade. A mais importante contribuição da segunda geração de aços ferríticos foi a otimização da composição química (com relação aos teores de C,V e Nb) resultando no desenvolvimento de aços como o HCMS ou T-23, ASME T-91 e HCM12.

A terceira geração foi representada pelo HCM12A e ASME T-92 e, caracterizada pelo baixo teor de carbono, a adição de W e as estruturas martensíticas, com precipitados MX, que conferem soldabilidade e performance.

Para a quarta geração, em desenvolvimento, a tensão de ruptura em fluência esperada para 10⁵h a 600°C é de 180MPa, que tem sido alcançada em laboratório por meio dos aços NF12 e SAVE12 pela adição de W e Co.

Na figura II.6, o histórico da evolução dos aços ferríticos na comparação com os austeníticos pode ser verificado. A figura apresenta a resistência à fluência em 100.000 h a 600°C em função do ano de desenvolvimento do aço. Para esta década e a próxima pode-se verificar que os níveis de resistência à fluência tendem a uma certa equivalência. O aço ferrítico em estudo neste trabalho pode ser identificado em função da evolução dos aços ferríticos.



10⁵h Creep Rupture Strength at 600°C

Figura II.5 – Evolução dos aços Cr-Mo em 4 gerações [11].



Figura II.6 – Evolução dos aços Cr-Mo para o Cr-W pela substituição parcial do Mo pelo W [8]. 12

A microestrutura, a composição química, a história térmica e a natureza dos mecanismos de endurecimento são os fatores que controlam as propriedades mecânicas dos aços Cr-Mo. A resistência à fluência desses aços, sobre longos períodos a elevadas temperaturas, é obtida a partir do endurecimento por solução sólida da matriz ferrítica pelo C, Cr e Mo, e pelo endurecimento por precipitação de carbonetos que contrabalançam a perda de resistência por solução sólida com a sua exposição à alta temperatura [12]. No inicio do processo de fluência a maior contribuição para a resistência é obtida por meio dos efeitos da solução sólida. Enquanto que a partir do primeiro estágio de fluência, a precipitação de carbonetos passa a ser mais efetiva na contribuição à resistência à fluência. A presença de precipitados estáveis interfere no movimento das discordâncias, o que por conseguinte retarda o coalescimento da microestrutura como um todo, por exemplo tamanho e forma da martensita e das placas de bainita.

A natureza dos precipitados depende fortemente da composição química e do tratamento térmico. Nos aços resistentes a altas temperaturas os seguintes precipitados podem ser verificados M₂₃C₆, M₇C₃, M₆C, M₂X, M₃C, Laves, M₅C₂, e fase Z. Mais adiante será apresentada a evolução dos precipitados durante envelhecimento.

II.1.1 O efeito dos elementos de liga nos Aços Ferríticos

O cromo é o principal elemento de liga nos aços Cr-Mo ferríticos para promover resistência à oxidação. O cromo aumenta também a tensão de ruptura em fluência por um endurecimento por solução sólida. No entanto, por ser um excelente formador de carbonetos e ser removido da solução sólida para formar os carbonetos de cromo (numa extensão determinada pelo teor de C), o endurecimento por solução sólida por átomos de cromo é limitado. Isso leva à conclusão que, se o teor de C for mantido baixo no aço, haverá menos C disponível para a formação de carbonetos, o que leva à manutenção de um maior teor de cromo em solução sólida [10].

O carbono é o elemento que mostra o maior potencial para o aumento da resistência à fluência. Como a formação de carbonetos está envolvida com todas as propriedades mecânicas em altas temperaturas, o carbono tem um efeito importante na resistência à fluência decorrente do endurecimento por solução sólida e do endurecimento por precipitação. A Figura II.7, mostra a resistência de ruptura por fluência em função do teor de carbono para um aço 2,25Cr-1Mo. Observa-se que aumentando a temperatura, o efeito endurecedor do carbono diminui. Essa dependência pode estar relacionada à aceleração do crescimento de carbonetos, à sua evolução decorrente do aumento da temperatura e ao empobrecimento da matriz, que perde elementos de liga que alimentam este crescimento. O C é necessário ao aumento da resistência à fluência tanto para o metal de base quanto para o metal de solda, porém seu teor deve ser equacionado considerando o seu efeito sobre as demais propriedades do aço.



Figura II.7 - Efeito do teor de carbono na resistência a ruptura e a fluência do aço 2,25Cr-1Mo [7].

A presença de carbonetos na matriz pode ser benéfica para a tensão de ruptura, principalmente se os mesmos estiverem finamente dispersos e tiverem forma acicular. Os carbonetos formados com cromo (M_7C_3 e $M_{23}C_6$) não são estáveis em altas temperaturas pelo fato de se esferoidizarem facilmente e crescerem rapidamente formando blocos grandes. Como o espaçamento entre os carbonetos fica maior do aquele ideal para reter as discordâncias, a possibilidade de endurecer a matriz é, então, diminuída. Segundo Lundin e colaboradores, a quantidade de precipitados, principalmente $M_{23}C_6$ e fase de Laves, aumenta durante o ensaio de fluência [7].

A adição de nióbio, um forte formador de carbonetos estáveis em temperaturas elevadas, é realizada com o objetivo de se refinar o tamanho de grão, estabilizar a microestrutura e aumentar a resistência em altas temperaturas de aços ferríticos. A adição de uma pequena quantidade de Nb pode elevar a resistência à alta temperatura dos aços ferríticos visto que o NbC precisa de temperaturas elevadas, da ordem de 1050°C para se dissolver [13]

O vanádio aumenta a tensão de ruptura à fluência em aços ferríticos resistentes ao calor. A microestrutura dos aços Cr-W sofre alterações devido ao aumento na concentração de V que resulta na diminuição do tamanho do grão primário da austenita e aumento do numero de precipitados. As maiores variações ocorrem entre valores de 0,1 até 0,25% V. Os precipitados são principalmente V₄C₃, mas também aparecem os precipitados do tipo M₃C e M₇C₃. [14]. Como o V tem maior afinidade ao C que o Mo e o Cr, é adicionado com o objetivo de se prevenir a dissolução do Mo e reter o C para o endurecimento da matriz por meio dos precipitados V₄C₃ formados, que são relativamente estáveis em temperaturas de operação intermediárias tornando-se grosseiros apenas a 600° C.

Estudos revelam que a resistência a fluência em aços 12Cr-1Mo-1W-V-Nb é aumentada quando ocorre a adição combinada de V e Nb em teores ótimos de 0,25% e 0,05 à 0,10%, respectivamente [12].

Nos aços ferríticos adiciona-se o titânio para aumentar a resistência, promover a estabilização de carbonetos e a desoxidação. O aumento da resistência pela adição do Ti resulta da formação de finos precipitados de TiC na matriz, os quais se apresentam estáveis em altas temperaturas, impedindo a perda da resistência à fluência pelo seu coalescimento.

Uma pequena adição de B nos aços ferríticos permite a transformação martensítica em baixas taxas de resfriamento devido a sua capacidade de estabilizar a austenita, conferindo assim uma maior temperabilidade ao aço. O papel do B em aços ferríticos modificados está relacionado ao aumento da estabilidade microestrutural dos contornos de grão através da sua atuação nos carbonetos $M_{23}C_6$ impedindo o seu coalescimento, e ainda, na capacidade de interferir na nucleação e coalescimento de partículas MX junto às discordâncias [15].

O molibdênio é o principal elemento responsável pelo aumento da resistência à fluência em aços Cr-Mo quando está presente em solução sólida ou em precipitados. O efeito do aumento da tensão de ruptura por meio da precipitação de carbonetos de Mo é mais acentuado com a precipitação do carboneto Mo₂C, que está normalmente presente como uma dispersão fina de precipitados aciculares. Essa morfologia tem sido observada tanto em aços ferríticos quanto em bainíticos. O endurecimento por solução sólida do Mo é fortemente controlado pelo teor de C, com isso outros elementos de liga, com maior afinidade ao C que o Mo, como o Ti, o Nb e o V, podem ser adicionados ao aço para a formação de precipitados e retirar C da solução permitindo que o Mo permaneça em solução sólida.

A adição de W em aços ferríticos baixa liga induz ao endurecimento secundário com a precipitação de WC. No entanto, a difusão de W em ferro- α é um processo lento e, na presença de Mo e V, os carbonetos Mo₂C e V₄C₃ precipitam preferencialmente. Assim, o W permanece em solução sólida promovendo o endurecimento por solução sólida [8]. A Figura II.8, exemplifica o efeito da substituição do Mo pelo W no aumento da resistência à fluência no aço 2,25CrMo(W). O aumento da tensão de ruptura em fluência do aço contendo W está relacionado principalmente ao endurecimento por W em solução sólida. Tanto o limite de escoamento quanto a tensão de ruptura aumentam com a adição de W. No entanto, a tenacidade diminui com o aumento do teor de W nos aços, nas condições revenido e envelhecido. Considerando a tensão de ruptura em fluência, o limite de resistência e a tenacidade, o teor ótimo de W é aproximadamente 2%.



Figura II.8 – Resistência à fluência a 600°C em função da composição combinada de W e Mo [4].

A adição de Cu suprime de maneira efetiva a formação de ferrita δ durante o ciclo térmico de soldagem no aço ferrítico, o que melhora a resistência da ZTA ao amolecimento, sem deterioração da resistência à ruptura em fluência ou ductilidade [16]. As partículas ricas em Cu formam-se rapidamente na ferrita e atuam como nucleadoras para outras fases, visto que as partículas de Cu encontradas no material envelhecido por 10.000 h estavam localizadas em contornos de sub grãos e em contato com as partículas de M₂₃C₆ e de fases Laves [17].

A adição de Ni melhora a tenacidade de aços ferríticos pelo fato de, igualmente ao cobre, eliminar a possibilidade da ferrita δ residual estar presente, evitando seus efeitos na resistência à fluência e tenacidade. Entretanto, um teor excessivo de Ni contribui para a degradação das propriedades em fluência através de mudanças na evolução da precipitação de carbonetos durante a vida em serviço [18]. Foi Estudos revelam que a adição controlada de Ni, na faixa de 0,4%-1,0%, promove a um aumento da tenacidade e resistência à fluência, [19,20]. Além disso, o Ni melhora a resposta ao revenimento, por abaixar a temperatura Ac1 de modo que fique próxima à temperatura de tratamento térmico após soldagem para aços 12Cr-W.

A adição de Co também contribui para o aumento da tenacidade pelo fato de teores de 1,05% de Co poderem suprimir a formação de ferrita δ nos aços ferríticos. A elevação da resistência à fluência a partir da adição do Co na faixa de 1% a 4% tem sido relatada [21], entretanto, ainda não existe consenso sobre o mecanismo que promove este acréscimo.

O N tem baixa solubilidade na ferrita, o que facilita a formação de nitretos e carbonitretos, sendo assim mais efetivo do que o C no aumento da resistência à ruptura em fluência em aços ferríticos. Entretanto, o seu teor deve ser controlado em função da excessiva presença de nitretos promover a deterioração da tenacidade.

II.1.2 – Evolução Microestrutural - Precipitados

Nos aços Cr-Mo diversos tipos de carbonetos precipitados tem sido verificados como por exemplo: MC, M₂C, M₃C, M₇C₃, M₂₃C₆ e M₆C, formados durante os tratamentos térmicos de normalização e revenimento, e ainda por meio de exposição à alta temperatura. Estas fases diferem na composição química, na estrutura cristalina e na distribuição, afetam as propriedades mecânicas e são um indicativo do grau de envelhecimento ou degradação da liga.

Com o objetivo de se obter precipitados finos e bem dispersos na matriz após tratamentos térmicos de normalização e revenimento acima de 500°C, elementos como os descritos no item anterior são adicionados. Os carbonetos verificados nos aços 2,25Cr-Mo são do tipo que apresentam formas aciculares de M₂C na ferrita proeutetóide e diversas fases na bainita, incluindo o M_7C_3 e o $M_{23}C6$. Nas temperaturas de alívio de tensões pós-soldagem ocorre o rápido desaparecimento da fase M_3C . Esta estrutura mista bainita/ferrita confere boa resistência à fluência em tempos curtos. No entanto, estas fases são metaestáveis, e alterações ocorrem em função da exposição a altas temperaturas de serviço e dos efeitos da fluência.

De acordo com Baker e Nutting, após realizarem um estudo sistemático das seqüências de precipitação de carbonetos no revenimento em diferentes temperaturas, a seguinte seqüência foi apresentada como sendo representativa da evolução dos carbonetos nos aço 2,25Cr-1Mo [22].

(a) Seqüência de precipitação de carbonetos em aços temperados e revenidos

$$\begin{array}{c|c} & & & Cr_2C_3 \\ & & \downarrow \end{array}$$
Carbonetos- $\varepsilon \rightarrow$ cementita \rightarrow cementita + M₂C \rightarrow M₂₃C₆ \rightarrow M₆C

(b) Seqüência de mudanças em carbonetos no aço normalizado e revenido é:

1.Bainita



2. Ferrita (formada da solução sólida)

M₂C----► M₆C

Furtado [23], verificou uma grande precipitação de carbonetos distribuídos de maneira homogênea tanto em amostras de 2,25Cr-Mo como recebida e após envelhecimento de 15.000h. O Carboneto M₃C, concentrado nos grãos de perlita, na forma arredondada, antes presente na amostra como recebida, desapareceu após envelhecimento de 15.000h a 540°C, permitindo um aumento dos precipitados M_7C_3 e M_2C e a precipitação dos carbonetos (CrMo)₂CN e M_6C .

As alterações microestruturais decorrentes da exposição por um longo tempo (20, 30 anos) à temperaturas na faixa de 520° C – 560° C, modificam as propriedades mecânicas, como a resistência à fluência, por exemplo. Isto se deve pelo fato da formação de carbonetos reconhecidamente deletérios à vida em fluência, pelo fato de apresentarem um rápido coalescimento. O carboneto M₆C devido à sua rápida formação e coalescimento, em detrimento dos carbonetos M₂₃C₆ resulta na perda de resistência à fluência conforme Liu e Fujita [24]. No entanto, com a adição de W o carboneto M₂₃C₆ é estabilizado, evitando a formação do precipitado do tipo M₆C.

Conforme observado por Siciliano [25], Aços 3Cr-W-V após envelhecimento de 1000h a 600°C sofreram degradação rápida devido à perda de W de solução sólida na matriz para os precipitados do tipo $M_{23}C_6$ e ao aparecimento da fase intermetálica de Laves (Fe₂W).

Devido à combinação de uma série de variáveis como o teor de carbono, a fração de bainita/ferrita pro-eutetóide, o tamanho de grão, e a percentagem dos carbonetos nos contornos de grão ou no seu interior, nas diferentes regiões básicas da junta soldada (MB, ZTA e MS), a composição química resultante do MS e a ciclagem térmica durante o processo de soldagem e posterior envelhecimento, muitas correlações devem ser feitas de modo a se ter uma seqüência exata de evolução dos carbonetos. Por meio de análises qualitativas envolvendo técnicas de EDS e difração de raios X, bons resultados vêm sendo obtidos, principalmente em análises comparativas. Neste trabalho será realizada uma comparação dos precipitados obtidos na juntas soldadas nas condições com e sem pré-aquecimento e ainda, na condição como soldada e após envelhecimento.

II.1.3 Nova geração de Aços Ferríticos

Os aços ferríticos da classe Cr-Mo que tiveram uma grande utilização em plantas termoelétricas nas últimas décadas, foram o T-22 (2,25Cr-1Mo), o T-91 (9Cr-Mo) e o HT-91 (12Cr-Mo). Mais recentemente, com a evolução para os aços Cr-W, um aprimoramento contínuo pode ser visto obtendo-se aços com melhor soldabilidade e resistência à fluência por meio da substituição parcial do Mo pelo W, como o T-23 (2,25Cr-1,6W-0,25V-0,05Nb), o T-92 (9Cr-0,5Mo-1,5WVNb) e o HCM12A ou P-122 (12Cr-0,4Mo-2,0W-1,0Cu-0,2V). Este último conta ainda com a adição do Cu. Encontram-se em desenvolvimento, como pode ser verificado na tabela II.3, duas novas ligas NF12 e SAVE12 que possuem resistência à fluência superior à do HCM12A (P-122). O NF12 contém 2,5% de Co, 2,6% de W e um teor levemente superior de B comparado ao HCM12A . O SAVE12 contém 3% de Co, 3% de W e adições de Ta e Nb [8].

Geração	Modificações	Resistência à fluência com 10 ⁵ h	Ligas	Max temp Oper (°C)
1	Adição de Mo ou	60	EM12, HCM9M,	565
	Nb, V aos aços		HT9, tenpaloy, F9,	
	12Cr e 9Cr		HT91	
2	Otimização do C,	100	HCM12, T-91	593
	Nb e V		HCM2S	
3	Substituição parcial	140	P-92, P-122	620
	do Mo pelo W		(HCM12A NF616)	
4	Aumento do W e	180	NF12, SAVE12	650
	adição de co			

Tabela II.3 – A evolução dos aços 9-12CrMo para os 9-12CrW [8].

O aço T-23 foi desenvolvido a partir de modificações feitas no T-22, como a substituição do Mo pelo W, a adição do Nb e B e a redução do teor de C (0,06%), a qual permite a melhoria da soldabilidade. Espera-se que tubos de T-23 possam ser soldados sem pré-aquecimento e pós-aquecimento, entretanto, isto ainda é motivo de questionamentos e investigações para determinar por exemplo, a partir de qual espessura isso poderia acontecer.

O aço T-24 (2,25Cr-W-1Mo-Nb-V-Ti), foi desenvolvido recentemente pela Vallourec & Mannesman Tubes (V&M), onde a microestrutura foi refinada pela modificação dos teores de V, Nb, Ti, B, W e Mo. Este aço apresenta uma resistência à fluência superior ao T-23 a 500°C, equivalente ao T-23 a 550°C e intermediária entre o T-22 e o T-23 a 600°C [26].

Na geração de energia a partir de reatores nucleares, os aços ferríticos desempenham um papel importante. Aços como os de ativação reduzida ou mais conhecidos como "FIRD steels" (Fast Induced-Radioactivity Decay) apresentam após uma vez removidos de um ambiente radioativo, como irradiação por nêutrons, um decaimento (meia-vida) a níveis inferiores, mais rapidamente do que uma liga convencional irradiada de maneira similar. Este tipo de aço não pode conter em sua composição química elementos como Nb e Mo, por apresentarem isótopos radioativos de longa vida. Estes aços foram desenvolvidos a partir dos aços Cr-Mo convencionais com a substituição do Mo pelo W e do Nb pelo Ta e são basicamente os 2,25Cr-2W(V), 5Cr-2W(V) e 12Cr-2W(V). As microestruturas características desses aços podem ser vistas nas figuras II.9 e II.10 [27].

A figura II.9, mostra a microestrutura dos aços com baixo teor de cromo normalizados e revenidos, que é composta de bainita e ferrita poligonal. A condição de tratamento térmico HT-1 se refere a chapas de 15,9mm de espessura que foram normalizadas a 1050°C por 1h e revenidas a 700°C, por 1h, e seu resfriamento foi realizado ao ar. A condição HT-2 se refere a barras quadradas de 3,3mm de espessura normalizadas a 1050°C por 0,5h no interior do forno e revenidas a 700°C por 1h, seu resfriamento foi realizado com um fluxo de He no interior do forno. O aço 2,25Cr-V apresenta aproximadamente 30% de bainita. À medida que o W vai sendo adicionado a bainita tem sua proporção aumentada e torna-se predominante, chegando a 100% com o aço 2,25Cr-2W. O aço 2,25Cr-WV apresenta 55% de bainita e o aço 2,25Cr-2WV 80%.
A figura II.10, apresenta a microestrutura dos aços 5-12Cr normalizados e revenidos, com adições de W, V e Ta. A microestrutura predominante nesses aços é uma martensita temperada. Apenas no aço 12Cr-2WV foi verificada a presença de ferrita δ .



Figura II.9 – Microestruturas normalizadas e revenidas (HT1) de aços; (a) 2,25CrV, (b) 2,25Cr-1WV, (c) 2,25Cr-2W e (d) 2,25Cr-2WV [27].

A substituição do Mo pelo W resultou num grande número de melhorias quanto à microestrutura e propriedades mecânicas dos aços FIRD submetidos a baixas doses de radiação a baixas temperaturas e temperaturas superiores a 360°C. Estudos realizados em aços de diferentes composições de Cr, W e V mostram que a sensibilidade à fragilização por radiação é muito maior a baixas temperaturas e menores mudanças na temperatura de transição dúctil-frágil são verificados quando submetidos a doses de radiação e comparados com os aços Cr-Mo convencionais [28].



Figura 10 – Microestruturas normalizadas e revenidas (HT1) de aços; (a) 5Cr-2WV, (b) 9Cr-2WV, (c) 9Cr-2WVTa e (d) 12Cr-2WV [27].

Universidades japonesas desenvolveram o aço JLF-1(9Cr-2WVTa) adicionando Ta aos aços FIRD's da classe 9%Cr [29]. Novos estudos sugeriram que ao se aumentar a concentração de W, a resistência a alta temperatura do JFl-1 poderia ser aumentada. Como resultado o aço JLS-2(9Cr-3WVTa) foi desenvolvido e apresenta uma dureza superior ao JFL-1 [30].

Uma alternativa sugerida para se aumentar o limite de temperatura para 650°C ou superior é a utilização de aços ferríticos/martensíticos de alto cromo endurecidos pela dispersão de óxidos. A elevada resistência a altas temperaturas desses aços é obtida por meio da presença de uma grande quantidade de partículas de TiO₂ dispersas na matriz ferrítica. Estudos revelam que o aço A21 de classe Fe-Cr-Co-Ni-Mo-Ti-C e endurecido por precipitados de carbetos de titânio (TiC) finamente distribuídos apresentou propriedades de resistência à fluência, superiores a dos aços 9Cr-Mo convencionais e semelhante a dos aços Cr-W de ativação reduzida.

As propriedades mecânicas do aço A-21 se mostram apropriadas para aplicações nucleares. A fragilização por irradiação que causa redução na tenacidade, normalmente observada em testes de impacto Charpy por meio do aumento da temperatura de transição dúctil frágil e diminuição da energia absorvida, é motivo de grande preocupação no uso de aços ferríticos/martensíticos. Como a mudança na temperatura de transição dúctil-frágil é causada por um endurecimento por irradiação devido à formação de um emaranhado de discordâncias e precipitados, o aço A21 apresenta algumas vantagens sobre os demais aços. Regiões de alta densidade de precipitados e discordâncias associadas a esses precipitados podem atuar como locais dominantes para a recombinação de lacunas e interstícios formados durante a irradiação, retardando o endurecimento por irradiação que causa a fragilização. A iniciação de trincas em aços FIRD está normalmente associada aos precipitados $M_{23}C_6$, que são os precipitados dominantes nesses tipos de aço. A partir do momento em que a precipitação de $M_{23}C_6$ é substituída pela precipitação de TiC, praticamente todo o Cr permanece em solução aumentando a resistência à corrosão [31,32].

II.2 Soldabilidade dos Aços Ferríticos modificados

O principal requisito de um componente feito de aço ferrítico Cr-Mo especialmente projetado para aplicação em plantas energéticas é a resistência à fluência e à oxidação. Além disso, esses componentes precisam ser facilmente fabricados para que equipamentos de grande escala sejam montados. Com isso os aços ferríticos devem apresentar ainda uma boa soldabilidade e suas soldas devem ser suficientemente resistentes para atender aos requisitos de resistência à fluência [33].

Durante o processo de soldagem e processos de fabricação como laminação, forjamento e fundição, tensões residuais são observadas nas estruturas metálicas. No caso da soldagem, as tensões residuais são resultantes das tensões térmicas geradas durante os ciclos de aquecimento e resfriamento do metal de solda e da ZTA adjacente. As tensões residuais estão presentes em todas as regiões da junta soldada e a nível microscópico se desenvolvem devido às restrições ao fenômeno de expansões e contrações térmicas e às mudanças de volume associadas às transformações de fases [35]. Nas estruturas soldadas, as tensões residuais são encontradas nas regiões próximas ao cordão de solda. Numa análise a nível microscópico as tensões residuais desempenham um papel importante na deformação plástica, crescimento da trinca de fadiga e no efeito Bauschinger [35].

As tensões residuais oriundas do processo de soldagem, ocorrem devido ao aquecimento ser localizado numa região do material com uma grande quantidade de diferentes perfis de temperatura [34]. A figura II.11, apresenta as mudanças na temperatura e na tensão durante o processo de soldagem. Por meio de o aquecimento ser não uniforme pode-se verificar a existência de regiões submetidas a diferentes tensões térmicas. Por exemplo, na secção AA', muito distante da poça de fusão e ainda não aquecida pela fonte de calor, não são observadas variações de temperatura e o material apresenta-se isento de tensões . Na junção BB', junto à poça de fusão o material aquecido tende a se expandir, porém é restringido pelas regiões mais frias da peca, gerando com isso tensões de compressão em regiões próximas à zona fundida e tensões de tração nas regiões um pouco mais afastadas. Neste caso, quando o material atinge o seu limite de escoamento, pode-se ter uma deformação plástica em compressão. Na poça de fusão como o material encontra-se liquido as tensões são nulas. Com o resfriamento e após a solidificação da solda, o material tende a se contrair sendo novamente impedido pelas regiões mais frias e afastadas. Com isso, na seção CC' tensões de tração são verificadas junto ao cordão e de compressão nas regiões mais afastadas. As tensões verificadas aumentam de intensidade levando ao escoamento da região aquecida. Após o resfriamento completo, as tensões residuais no centro da solda chegam a níveis próximos ao limite de escoamento do material, como pode ser visto na seção DD'.



Figura II.11 - (a) Representação esquemática de um passe único de soldagem associando (b) temperatura e (c) tensão residual [34].

A realização da soldagem por múltiplos passes é uma alternativa ao alívio das tensões residuais oriundas do processo de soldagem. Porém, dependendo do tipo de microestrutura, geometria, temperaturas, processo de soldagem, espessura e aporte de calor, a ZTA pode apresentar níveis elevados de dureza, que só seriam reduzidos com a realização de um tratamento térmico pós-soldagem (TTPS).

Na junta soldada existem diferentes zonas: Metal de Base (MB), Metal de Solda (MS) e Zona Termicamente Afetada (ZTA). A ZTA é a região que sofre alterações microestruturais devido ao calor do processo de soldagem. Apresenta ainda as seguintes sub-regiões : região de grãos grosseiros (CGHAZ), região de grãos finos (FGHAZ) e região intercrítica (ICHAZ).

A Zona Termicamente Afetada (ZTA) do aço 2.25Cr-1Mo é normalmente constituída de uma bainita de grãos coalescidos, bainita de grãos finos e estruturas intercríticas [32].

A figura II.12, apresenta as diferentes regiões da junta soldada de acordo com os picos de temperatura. Como pode ser verificado, O MB é a região da solda não afetada pelo calor. No entanto, dependendo do processo de soldagem utilizado esta região apresenta tensões residuais transversais e longitudinais decorrente das tensões térmicas envolvidas, e suas intensidades dependem do grau de restrição imposto na solda.

O Metal de solda é constituído da mistura do metal de adição com o metal de base, que é completamente fundido. A secção do MB que não foi fundida mas teve suas propriedades mecânicas modificadas, é denominada ZTA. As microestruturas do metal de solda e ZTA são extremamente complexas por serem controladas pela interação dos campos térmicos produzidos pelo aporte de calor do processo de soldagem, pela transformação de fases e crescimento do grão. O contorno do Metal de base, completamente fundido, com o da ZTA forma uma interface denominada MS/ZTA, ou linha de fusão. Em termos de microestruturas a ZTA apresenta 3 zonas distintas (CGHAZ, FGHAZ e ICHAZ).



Figura II.12 – Representação esquemática das regiões tipicamente encontradas numa junta soldada multipasse [35].

A determinação das propriedades mecânicas de uma região individual da ZTA pode ser feita, mas com uma certa dificuldade quando métodos convencionais são utilizados. Isto se deve pelo fato da dificuldade existente em se produzir uma amostra de dimensão adequada e suficientemente representativa das microestruturas da ZTA.

As microestruturas presentes na ZTA dependem do pico de temperaturas obtido nas diferentes regiões durante a soldagem multipasse. As regiões mais próximas à linha de fusão experimentam um pico de temperatura superior a linha Ac3. Nesta temperatura, existe energia suficiente para que os carbetos se dissolvam e uma austenita de grãos 29 grosseiros seja obtida, que se transforma numa estrutura bainítica de grãos coalescidos. Esta região de grãos coalescidos é definida como sendo a região de grãos grosseiros (CGHAZ). À medida que a distância da linha de fusão aumenta, o pico de temperatura no qual a ZTA é submetida diminui, resultando numa estrutura bainítica de grãos finos. Esta região de grãos finos (FGHAZ) é definida como sendo a região onde os grãos de austenita formados durante o processo de soldagem se decompõem em pequenas colônias de perlita e grãos de ferrita. Quando a ZTA é submetida a um ciclo térmico compreendido entre Ac1 e Ac3, apenas uma transformação parcial da austenita ocorre durante o aquecimento e uma mistura de austenita e produtos austeno-ferríticos, é obtida durante o resfriamento. Esta região é definida como sendo a região intercrítica (ICHAZ), e é a mais favorável para o trincamento do tipo IV.

A avaliação do gradiente, de propriedades mecânicas, existente numa junta soldada é de extrema importância para o entendimento do comportamento de estruturas soldadas empregadas em condições supercríticas de operação e onde uma alta performance é normalmente desejada.

Normalmente, os componentes de plantas energética, em especial turbinas e vasos de pressão, apresentam, devido à suas dimensões e geometria complexa, grandes dificuldades na execução de tratamentos térmicos pós-soldagem, como pode ser visto na figura II.13. Com o intuito de minimizar os custos envolvidos com a realização de tratamentos térmicos de pré-aquecimento e pós-soldagem (TTPS) a japonesa Mitsubishi Heavy Industries desenvolveu o aço HCM2S, em substituição ao aço 2,25Cr-Mo convencional.



Figura II.13 – TTPS em Vaso de pressão fabricado em 2,25Cr-Mo [3].

II.2.1 Aços 3Cr

Os aços Cr-Mo convencionais, como o T-22, normalmente apresentam um maior teor de carbono (0,1%) que leva a um endurecimento considerável e por isso, necessitam de tratamento térmico pré e pós-soldagem. Masuyama e colaboradores [10], no estudo desses aços verificaram que a resistência à fluência poderia ser aumentada, reduzindo-se o teor de carbono e substituindo parcialmente o Mo pelo W. Este Aço obtido foi o HCM2S, ou de acordo com a certificação da ASTM o T-23.

A figura II.14 apresenta a microestrutura típica de um aço HCM2S na condição como fabricado, já normalizado e revenido. O aço foi revenido por 1h a 770°C após sofrer tratamento térmico de normalização a 1050°C por 1h e resfriamento ao ar para obter uma estrutura bainítica com ilhas de ferrita.



Figura II.14 - Microestrututa aço HCM2S normalizado e envelhecido, ataque Nital 2% [36].

A figura II.15, ilustra a lógica adotada para o desenvolvimento do aço HCM2S. Pode-se verificar que com a redução do teor de C foi possível, a diminuição da dureza e conseqüente melhoria da soldabilidade. Além disso, com a substituição do Mo pelo W o endurecimento por solução sólida se tornou mais efetivo, no primeiro estágio de fluência sendo posteriormente completado com o endurecimento por precipitação por meio da adição de V, Nb, formadores de precipitados mais estáveis, e B estabilizador dos precipitados M₂₃C₆, retardando a recristalização dos grãos durante o a vida em serviço. Adicionalmente, a obtenção de uma estrutura completamente bainítica resultou num aço de resistência à fluência e soldabilidade muito superior ao 2,25Cr-Mo [36].



Figura II.15 - Lógica utilizada no desenvolvimento do aço HCM2S [35].

Testes de tração conduzidos em microestruturas da ZTA de aços 2,25Cr, obtidas por meio de simulação do processo de soldagem, mostraram que a fase intercrítica apresenta os menores valores de limite escoamento e a região de grãos finos apresenta a melhor combinação de resistência e ductilidade [36]. Com isso durante o desenvolvimento de uma liga de aço 2,25CrMo deve-se buscar uma maior região de grãos finos em detrimento da região intercrítica. Isto pode ser feito por meio da seleção dos parâmetros e constituintes da soldagem, como por exemplo os consumíveis.

A escolha do consumível representou um papel importante para o atendimento aos requisitos propostos. Com o desenvolvimento dos consumíveis para os processos de soldagem GTAW e SMAW, apresentando a mesma composição química que o metal de base, propriedades mecânicas como tenacidade à fratura, resistência à tração, alongamento e dureza na condição sem tratamento térmico pós-soldagem se mostraram satisfatórias [37]. Os aços T-23 são normalizados a 1060°C para promover a dissolução da maioria dos precipitados e revenidos a 760°C para permitir a precipitação de carbonetos de Cr e carbonitretos finamente dispersos de V e Nb. Este tipo de tratamento térmico aumenta a resistência a fluência dos aços T-23 e T-24, isto porque o tratamento térmico realizado é praticamente o mesmo. Na figura II.16, pode-se verificar os parâmetros (tempo e temperatura) do tratamento térmico dos aços T-23 e T-24.

Temperatura



Figura II.16 - Normalização e revenimento dos aços T-23 e T-24 [38].

Em taxas de resfriamento usuais, a dureza do aço T-23 situa-se entre 300-360 HV, e o pré–aquecimento praticamente exerce uma influência mínima na dureza. O aço HCM2S (T-23) é um aço baixo carbono 2-1/4Cr-1,6W com V e Nb, de baixo custo de produção com tensão limite de escoamento 1,8 vezes superior à do convencional 2,25Cr-1Mo (T-22) a 600°C, apresentando possibilidade de emprego em temperaturas máximas 50°C superiores às do T-22, sem necessitar de pré-aquecimento e tratamento térmico pós soldagem. Comparativamente aos T-22 os aços T-23 apresentam uma soldabilidade superior como pode ser visto na figura II.19. Além disso, pelo fato de a temperatura de transformação bainítica ser aproximadamente 100°C superior à do aço T-22, um auto-revenimento durante a soldagem ocorre, que é menos desejável em espessuras de parede superiores a 8,0 mm no que diz respeito a tensões residuais envolvidas. As Figuras II.17 e II.18 apresentam os diagramas CCT para os aços T-23 e T-24. Pode-se verificar que a transformação martensítica-bainítica ocorre em uma larga faixa de taxas de resfriamento.



Figura II.17 – Diagrama CCT para o aço T23 [38].



Figura II.18 - Diagrama CCT para o aço T24 [38].

A figura II.19, apresenta a relação existente entre os resultados do teste de propagação da trinca na solda, "Y-groove", e a temperatura de pré-aquecimento dos aços T-22, T-23 e T-91 para se evitar a propagação da trinca. Como pode ser verificado o T-23 não necessita de pré-aquecimento para que a propagação da trinca seja evitada. Isto mostra que o T-23 apresenta uma imunidade à trinca a frio superior que os demais.



Temperatura de Pré-aquecimento (°C)

Figura II.19 – Evolução do aço T22 para o T23 e comparação com um T91 em relação à necessidade de pré-aquecimento [8].

Nos aços T-23 o TTPS apresenta uma pequena influência na resistência a ruptura por fluência como pode ser verificado na figura II.20. Nesta figura uma comparação das propriedades de resistência à fluência dos aços T-23 é feita com os aços T-91, nas condições soldada e com TTPS.



Figura II.20 – Propriedades de resistência à fluência do aço T-23 nas condições soldada e com TTPS [10].

Estudos estão sendo feitos em todo o mundo no desenvolvimento de novos aços e consumíveis, como o T-24 da V&M, adequados para o uso, tanto no reparo e fabricação, em plantas energéticas, onde o tratamento térmico pós-soldagem é inviável técnico ou economicamente [38,39]. Alguns resultados foram apresentados e se mostram favoráveis quanto à sua aplicabilidade e obtenção de melhores propriedades mecânicas a altas temperaturas nas condições como soldada e com TTPS [40].

Na industria petroquímica aços 2,25Cr-1Mo tem apresentado trincamento por sulfetos (Sulfide Stress Corrosion Cracking), quando o ambiente de trabalho é constituído de H₂S. Este gás na presença de água em temperaturas e pressões de serviço elevadas pode afetar de maneira adversa componentes em aços ferríticos, aços carbono e outros materiais. Portanto, na fase de projeto, construção e montagem de uma planta petroquímica que seja submetida a um ambiente que contenha esses dois elementos é necessário que se tenha certos cuidados na seleção do material e nos procedimentos de soldagem. Como o processo de soldagem é capaz de induzir a obtenção de tensões residuais e estruturas de elevada dureza, a solda é normalmente susceptível ao SSC (Sulfide Stress Corrosion) [41].

O SSC é um tipo de fragilização que normalmente ocorre em aços por meio da ação simultânea de tensão e do hidrogênio absorvido do fenômeno de corrosão por meio do H₂S na forma aquosa. Enquanto que a corrosão por H₂S, por si só, fica limitada a causar perda de espessura de parede, danos internos causados pela fragilização ao hidrogênio quando associados a este tipo de corrosão podem resultar num dos mais sérios problemas em aplicações em ambientes com H₂S. Com a combinação de certos fatores como a utilização de aços cada vez mais resistentes, aliada a pressões de operação e quantidades de fluidos cada vez maiores, a possibilidade de falhas nos dutos de plantas petroquímicas é elevada a um nível de conseqüências como problemas ambientais e de lucro cessante.

Juntas soldadas de aço 2,25Cr-Mo localizadas no centro de corpos de prova imersos em solução contendo H₂S, foram submetidas a testes de tração de acordo com NACE TM-0177 e teste de microdureza. Os resultados e o estudo das fractografias revelaram que independente da realização de TTPS uma fratura do tipo frágil com aparência de quase-clivagem foi obtida , com a trinca sendo iniciada na região de grãos grosseiros e se propagando para o MS. Isto mostra que as regiões CGHAZ e MS são as mais susceptíveis para trincamento pelo hidrogênio. [41]. Estas regiões apresentaram ainda, valores de dureza superiores ao especificado pela NACE MR-0175.

Por meio da técnica de cisalhamento localizado KHARTIHIK e KASIVISWANATHAN [42] puderam associar as propriedades de resistência a tração e ductilidade das diferentes regiões da ZTA, e verificaram que a região de grãos finos apresenta a melhor combinação de resistência e ductilidade. Com isso a região de grãos finos é microestrutura mais desejada na ZTA de uma junta soldada de 2.25Cr-Mo.

II.2.2 Aços 9Cr

Dentre os aços 9% Cr largamente comercializados, o 9Cr-1Mo continua se destacando até hoje. Este aço inicialmente modificado pela adição de elementos formadores de carbetos como Nb e V é conhecido pelas designações comerciais como T-91 ou P-91. Este aço é tratado termicamente para se obter uma microestrutura martensítica e apresenta propriedades mecânicas a altas temperaturas excelentes. O que faz com que este material seja utilizado em unidades geradoras de vapor operando na temperatura de 593°C [43].

O aço 9Cr-1Mo(V) está codificado segundo as normas ASTM/ASME e suas propriedades máxima tensão admissível em altas temperaturas estão listadas nas tabelas do código ASME Seção II Parte I para vasos de pressão. O aço T/P-91 é aplicado basicamente em áreas de serviço extremo de caldeiras e instalações petroquímicas, como superaquecedores, re-aquecedores e turbinas de geração de vapor.

A composição química do T-91 foi especialmente projetada para se obter uma microestrutura que apresentasse uma resistência à fluência e soldabilidade superiores aos aços T-22 e HT-91, 2,25Cr e 12Cr. Seguindo a especificação da ASTM de normalização a 1040°C e resfriamento ao ar , uma estrutura completamente martensítica com uma dureza da ordem de 35-40 na escala Rockwell C é obtida. Com revenimento a 760°C alivia-se a estrutura martensítica que passa a ter um valor de dureza da ordem de 95 na escala Rockwell B. Partículas finamente dispersas de Nb(C,N) são precipitadas e atuam como pontos de nucleação para carbetos tipo $M_{23}C_6$ finamente dispersos [43]. Estudos na liga 9Cr-1Mo(V) indicaram que os carbetos apresentavam uma considerável quantidade de V conferindo uma apreciável estabilidade em serviços de altas temperaturas [44].

Na soldagem da liga T-91 o tratamento térmico pós-soldagem é sempre requerido para que valores mínimos de tensões residuais, originadas principalmente do processo de soldagem e valores ótimos de ductilidade, sejam obtidos. Mesmo com um resfriamento lento a estrutura martensítica se forma na ZTA, o que leva a valores mais altos de dureza nesta região. No entanto devido ao seu reduzido teor de C a dureza da martensita é limitada. Com isso a liga apresenta uma soldabilidade superior às ligas 9Cr-Mo convencionais, que apresentam um maior teor de C.

O Código ASME B31.3, que se refere a tubulações de processo, e o código ASME seção VIII para vasos de pressão requerem que um pré-aquecimento a 200°C seja feito e que a temperatura entrepasses seja limitada no intervalo de 200°C a 315°C para que problemas como trincamento a frio e a quente sejam evitados [45]. Estas trincas caracterizam-se por serem originadas durante o processo de soldagem e podem ser evitadas com a realização de tratamentos térmicos de pré-aquecimento e TTPS. O aço 9Cr-Mo modificado quando submetido a um longo tempo a temperaturas superiores a 600°C sofre uma degradação microestrutural que é menos marcante se comparada com outros aços equivalentes. A figura II.21 apresenta a resistência a fluência da junta soldada e do MB de um aço 9Cr-Mo em várias temperaturas.



Figura II.21 - Propriedades de resistência à fluência do aço modificado 9Cr-1Mo [46].

A resistência à fluência inferior verificada na ZTA da junta soldada desses aços, e posterior comparação dos perfís de dureza das zonas da ZTA e MB nas diferentes condições como soldada, após TTPS e após ensaio de fluência, como pode ser visto na figura II.22, foi atribuída a falhas na região intercrítica da ZTA [46]. Isto porque uma redução generalizada dos valores de dureza tanto para a ZTA como para o MB e o MS foi verificada após o ensaio de fluência.

Na figura II.22, pode-se verificar que na condição como soldada o metal de solda apresenta um elevado nível de dureza seguido de um decréscimo rápido da dureza ao entrar nas regiões da ZTA (região de grãos grosseiros, região de grãos finos e região intercrítica) chegando a um valor praticamente constante no MB. Com o TTPS tem-se uma redução considerável da dureza no MS e na ZTA enquanto que no MB permanece constante. A região intercrítica apresenta os menores valores de dureza tanto com TTPS e após o ensaio de fluência, caracterizando a região mais fraca na ZTA.



Figura II.22 – Perfil de dureza do aço modificado 9Cr-1Mo nas condições soldada, com TTPS e após ensaio de fluência [46].

A liga NF616 (P-92) desenvolvida pela substituição de parte do Mo presente no P91 pelo W, resultando na seguinte composição (9Cr-0,5Mo-1,5WVNb), permitiu um aumento das tensões máximas admissíveis e temperatura de operação para 620°C. Acima de 620°C, os aços 9%Cr se tornam limitados pela resistência à oxidação e os aços 12%Cr e os inoxidáveis são os mais indicados [47].

No estudo da soldabilidade do P-92 pela Metrode Welding consumables [47], não foi verificado um ganho considerável em relação ao P-91 pelo fato de as mesmas condições terem sido requeridas. As propriedades de resistência à fluência do P-92 foram superiores às do P-91, mas a exigência de TTPS continua muito forte.

Estudos revelaram que a degradação microestrutural é o mecanismo dominante em danos por fluência nas juntas de T-92. A degradação verificada em ensaios de fluência de longa duração 10000h tem sido atribuída a heterogênea e preferencial recuperação na direção dos contornos de grão da austenita primária (PAGB) e precipitação de Cr(V,Nb)N, conhecida como fase Z, a qual se coalesce rapidamente se comparada com os precipitados V(C,N) e Nb(C,N) [48,49].

Em resumo, com a exposição a altas temperaturas e envelhecimento as seguintes alterações podem ser verificadas nos aços 9Cr: coalescimento dos precipitados e precipitação de fases intermetálicas (Laves), perda de resistência à fluência , tenacidade e resistência no escoamento e na ruptura.

II.2.3 Aços 12Cr

Dentre os aços 12%Cr, o aço HT-91 foi largamente utilizado na Europa em tubulações e caldeiras. O uso desse aço tem sido limitado nos EUA e no Japão devido à sua baixa soldabilidade. O HCM12 é uma versão aprimorada do HT91 com 1% W e 1% de Mo, apresentando uma estrutura duplex de ferrita e martensita revenida com melhor soldabilidade e resistência à fluência. O aprimoramento contínuo nesta linha deu origem ao HCM12A(P-122), de maior resistência à fluência obtida a partir da maior substituição do Mo pelo W e pela adição do Cu. Este aço poderá ser empregado em temperaturas superiores a 620°C. Os aços mais recentes são os NF12 e SAVE12 que possuem resistência à fluência superior à do HCM12A (P-122). O NF12 contém 2,5% de Co, 2,6% de W e um teor levemente superior de B comparado ao HCM12A . O SAVE12 contém 3% de Co, 3% de W e adições de Ta e Nd [8]

Estudos revelam que as propriedades de fluência da junta soldada nos aços 12Cr são inferiores às do metal de base e metal de solda. Isto se deve ao problema de fratura na ZTA durante serviço à alta temperatura ou durante teste de fluência, normalmente conhecido como trincamento tipo IV [50]. Análises da distribuição das tensões e deformações de uma amostra durante um ensaio de fluência foram feitas com o uso de métodos de elementos finitos. Os resultados indicaram que as deformações em fluência e a fratura, são fortemente influenciadas por um estado triaxial de tensões gerado a partir de microestruturas com diferentes propriedades de resistência à fluência [51].

Os tipos de danos encontrados na análise de falhas nas soldas a altas temperaturas são classificados de I a IV dependendo da localização como pode se verificar na figura II.23.





Figura II.23 - Classificação dos tipos de danos encontrados nas soldas [52].

O dano tipo I é orientado tanto na direção transversal quanto longitudinal, localizada no metal de solda e semelhante a trincas de solidificação. O dano tipo II é semelhante ao I podendo se estender até à ZTA e ao MB. O tipo III é localizado na região de grãos grosseiros como trincas de reaquecimento ou trinca por hidrogênio.

A região intercrítica da ZTA aquecida a uma temperatura situada entre as linhas Ac1 e Ac3 e a região de grãos finos, aquecimento logo acima da Ac3 são conhecidas como locais onde o trincamento tipo IV ocorre. Enquanto que a vida em fluência da junta soldada é determinada pelas propriedades de fluência da região de grãos finos, a presença de vazios de fluência e a baixa ductilidade observados durante o teste de fluência são causados pelo estado triaxial de tensões formado na amostra devido a diferentes regiões que variam fortemente em suas propriedades de fluência. O coalescimento de precipitados, especialmente o $M_{23}C_6$ presente na região de grãos finos da ZTA contribui para as inferiores propriedades de fluência nesta região [50].

A figura II.23, ilustra a origem e o crescimento do mecanismo do trincamento do tipo IV proposto por [52]. Como pode ser verificado em 23.(a), antes do processo de soldagem os carbetos encontram-se distribuídos nos contornos de grão da austenita primária. Durante o processo de soldagem, os finos grãos formados adjacentes aos carbetos absorvem uma grande quantidade de C a alta temperatura. Por outro lado isto não acontece com os carbetos mais afastados. Por conseguinte, uma bainita de grãos finos com excesso de carbono é formada.

Com o envelhecimento em serviço, 24.(b), uma grande quantidade de precipitados se formam nos contornos e no interior da bainita de grãos finos. Nos contornos de grão vazios de fluência se formam nos primeiros estágios. Estes vazios são intercalados facilmente devido à presença dos precipitados até que os grãos de bainita sejam separados ,como pode ser visto em 24.(c). A partir daí micro trincas em zig-zag são formadas em 24(d).



Figura II.24 – Mecanismo proposto para origem e crescimento do trincamento do tipo IV em aços 12Cr [51].

III – Materiais e Métodos:

Pelo fato dos aços ferríticos 3Cr-W serem apontados, por instituições governamentais internacionais como o DOE/USA [3] e DTI/UK [5], como potenciais candidatos para componentes estruturais a serem utilizados tanto em plantas supercríticas de geração de energia, quanto na indústria petroquímica, substituindo os atuais Cr-Mo, estes aços foram os escolhidos para o presente trabalho. Como motivação para a escolha desses aços pode-se citar o fato destes permitirem um aumento de resistência mecânica e ausência de TTPS durante a soldagem. Características estas que podem representar uma significativa economia na fabricação de componentes.

III.1 - Material:

A barra de Fe3Cr-W forjada, fabricada pela ENGEMASA para este estudo foi obtida a partir da fundição de um lingote de 50 kg que foi seccionado e forjado na forma de barras de seção redonda de 25,0 mm. Esta barra caracteriza-se por apresentar uma composição semelhante à do aço T-23 como pode ser visto na tabela III.1.

Tabela III.1 – Composição química do aço Fe3Cr-W em estudo neste trabalho (% em peso).

С	Mn	Si	Cr	V	W	Mo	В	Nb	Ca	Al _{max}	S _{max}
0.057	0.55	0.5	2.13	0.23	1.52	0.02	0.005	0.05	≤0.05	0.06	0.01

As propriedades de tração na temperatura ambiente (LE, LR e alongamento) do material foram obtidas por meio da realização de ensaio de tração com o material como recebido. Os resultados obtidos foram os seguintes:

Limite de escoamento (L.E.) = 84 Kgf/mm^2 Limite de resistência (L.R) = 101 Kgf/mm^2 Alongamento = 15%

III.2 – Procedimento Experimental:

III.2.1 - Processamento:

Com o objetivo de se obter chapas de espessura de 6mm um procedimento composto de etapas de conformação mecânica (laminação a quente a temperatura de 1060°C), foi realizado no laboratório de conformação mecânica da TERMIC/COPPE. As seqüências de passes de laminação realizados a partir de uma barra de 150mm de comprimento e diâmetro de 1" (25,4mm) foram as seguintes; sucessivos passes longitudinais até se obter uma espessura de 6mm, 270mm de comprimento e 32mm de largura, que foram cortadas para que fossem obtidas 3 chapas com 90mm de comprimento cada.

As chapas foram submetidas a tratamentos térmicos, de forma a otimizar as suas propriedades mecânicas. A seqüência de tratamentos térmicos realizados é composta de uma normalização, de forma a promover a dissolução da maioria dos precipitados, seguida de um revenimento, que visa a precipitação dos carbonetos de cromo e dos carbonitretos de vanádio e nióbio. Os tratamentos térmicos obedeceram às especificações da literatura apresentadas a seguir, e conforme ilustrado na figura II.15:

I) Normalização:

Temperatura: $1060^{\circ}C \pm 14^{\circ}C$ Tempo de encharcamento: 1h Obs: resfriamento ao ar

II) Revenimento: Temperatura: $760^{\circ}C \pm 14^{\circ}C$ Tempo de encharcamento: 1h Obs: resfriamento ao ar

III.2.2 – Caracterização Microestrutural e Mecânica do material tratado:

O material dito tratado sofreu um processo de transformação mecânica (laminação a quente) seguido de tratamentos térmicos de normalização e revenimento. Para a caracterização microestrutural do material tratado, foi considerado o Metal de Base presente nas juntas soldadas na condição como soldado, ou seja sem sofrer envelhecimento. Esta consideração pode ser feita a partir do momento que o metal de base, conforme mencionado na revisão bibliográfica, é reconhecido como sendo a região que não sofreu modificações microestruturais devido ao ciclo térmico de soldagem. Portanto, pode-se dizer que, para este trabalho, a caracterização do MB na condição como soldada, é válida para a caracterização do material como processado. Para as caracterizações metalúrgicas do material como tratado (MB), foi feito o uso de :

I. Macrografia com ataque qúimico de Nital 2%;
II. Metalografia ótica e MEV com ataque qúimico de Nital 2%.;
III. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) por meio da observação de amostras de réplica de extração e análise EDS;
IV. Dureza Vickers;
V. Ensaio de tração na temperatura ambiente.

As medidas de dureza fornecem uma indicação da resistência do material à deformação, podendo ser usadas para uma estimativa dos danos de fluência. Para aços baixa-liga, como os usados em plantas de geração de energia, ocorrem perdas de resistência, principalmente pelo coalescimento e mudanças morfológicas dos carbonetos. Outra aplicação para as medidas de dureza é a relação que pode ser feita com as observações microestruturais. Regiões localmente degradadas do material são caracterizadas por apresentar uma dureza inferior e a identificação destas regiões numa junta soldada é de grande importância para o comportamento a altas temperaturas.

Com o objetivo de se caracterizar as propriedades mecânicas do material como processado foram realizados ensaios de tração à temperatura ambiente e taxa de deformação de 10^{-2} s⁻¹, em 2 corpos de prova confeccionados de acordo com a norma ASTM E8-03 [28], e dimensões conforme figura III.1. A confecção dos corpos de prova e a realização dos ensaios foram executadas na COPPE.



SI	andard Specimens		Subsize Specimen		
	Sheet ½-in.	-Type, Wide	1⁄4-in. Wide		
	in.	mm	in.	mm	
G-Gage length (Note 1 and Note 2)	2.000 ± 0.005	50.0 ± 0.10	1.000 ± 0.003	25.0 ± 0.08	
W-Width (Note 3 and Note 4)	0.500 ± 0.010	12.5 ± 0.25	0.250 ± 0.002	6.25 ± 0.05	
T-Thickness (Note 5)	Thickness o	f Material			
R-Radius of fillet, min (Note 6)	1/2	13	1/4	6	
L—Over-all length, (Note 2, Note 7 an	8	200	4	100	
A-Length of reduced section, min	21/4	60	11/4	32	
B Length of grin section (Note 8)	2	50	11/4	32	
C-Width of grip section, approximate	3/4	20	3%	10	

Figura III.1. Dimensões dos corpos de prova segundo a norma ASTM E8-03 [28].

III.2.3 – Fabricação da Junta:

O processo de soldagem TIG (Tungsten Inert Gas) ou GTAW (Gas Tungsten Arc Welding), sigla internacional conforme AWS, é o mais indicado para a soldagem deste tipo de material, além de ser recomendado para a soldagem de peças de pequena espessura, sua solda é de alta precisão e elevada qualidade com excelente acabamento, sem a necessidade de limpeza após a sua execução. No entanto, a utilização deste processo de soldagem requer um soldador altamente treinado e qualificado. Com isso, as etapas de preparação do chanfro e soldagem das chapas foram realizadas nos laboratórios do Centro de Solda do SENAI-RJ.

Os principais parâmetros de controle deste processo são: corrente de soldagem, composição, diâmetro e forma do eletrodo, composição do gás de proteção e metal de adição. Os parâmetros de soldagem utilizados foram similares aos usados na soldagem das chapas para essa classe de material. A tabela III.2, apresenta os parâmetros de soldagem utilizados neste trabalho.

Tabela III.2 – Parâmetros de soldagem.

Parâmetros de soldagem TIG em Aços Cr-W					
Velocidade de soldagem	1.2 a 1.5 mm/s				
Gás de proteção	Argônio (100%)				
Voltagem	12 a 12.5 V				
Corrente	90 a 92 A (DC-)				
Temperatura de pré-aquecimento	150°C				

A composição química do consumível escolhido está apresentada na tabela III.3

Tabela III.3 – Composição química do metal de adição, conforme AWS A5.28-79 (% em peso).

С	Mn	Si	S	Р	Cr	Ni	Mo	Cu
0.1	0.5	0.5	0.01	0.015	2.4	<0.1	1	0.1

De acordo com a especificação do consumível ER90S-B3 as propriedades esperadas para a junta soldada após a realização de um TTPS a 690°C por 4h estão apresentadas na tabela III.4.

Tabela III.4 – Propriedades esperadas para a junta soldada com o consumível ER90S-B3.

Propriedades	Valores esperados
Limite de escoamento	540 MPa
Limite de resistência	620 MPa
Dureza	225 Hv

As condições básicas de soldagem foram :

- ✓ Soldagem TIG (sem pré-aquecimento e sem TTPS) Juntas 1 a 4
- ✓ Soldagem TIG (pré-aquecimento a 150°C e sem TTPS) Juntas de 5 a 8

Para a fabricação da junta soldada pelo processo TIG, foram utilizadas 2 chapas de aço Cr-W descritas em III.2, de modo a se ter as dimensões de um corpo de prova plano para ensaio de tração. As extremidades das chapas foram usinadas de tal maneira que fosse obtido um chanfro de dimensões definidas de acordo com a norma AWS para soldagem de aços Cr-Mo, como pode ser visto na figuras III.2. O chanfro utilizado foi o chanfro em nariz com abertura de 60°.

A figura III.3 mostra as chapas com os chanfros usinados o detalhe do consumível ER90S-B3 conforme especificação AWS/ASME.



Figura III.2 - Especificação do chanfro em nariz utilizado [59].

Para o posicionamento e com o objetivo de se garantir uma melhor distribuição de calor na junta e com isso a continuidade da solda, 1 chapa de alumínio foi posicionada ao longo da extensão como pode ser visto na figura III.4.

As chapas foram a seguir ponteadas com os parâmetros de soldagem apresentados na tabela III.2. O controle das temperaturas de interpasse e de préaquecimento foi realizado por meio do uso de um termo-par. A seqüência de soldagem foi a seguinte: passe de raiz, passe de preenchimento, passe de raiz reverso e passe de acabamento totalizando 4 passes.



Figura III.3. Detalhe do consumível E90SB3 e das chapas com os chanfros já preparados.



Figura III.4. Detalhe do alinhamento das chapas e pré-aquecimento a 150°C.

A figura III.5 mostra as juntas soldadas obtidas (a) sem pré-aquecimento e (b) com pré-aquecimento. Nota-se uma pequena diferença no tamanho e na continuidade do cordão. Na condição com pré-aquecimento o cordão apresenta-se melhor delineado.



Figura III.5. Juntas soldadas sem pré-aquecimento (a) e com pré-aquecimento (b).

III.2.4 – Ensaio de envelhecimento:

Para a condição envelhecida a 550°C por 1150h, 4 corpos de prova, sendo 2 para cada condição de soldagem, com e sem pré-aquecimento, foram encapsulados em ampolas de vidro a vácuo para proteção contra a descarbonetação superficial e oxidação durante o ensaio de envelhecimento.

III.2.5 – Caracterização da Junta soldada:

Para as caracterizações metalúrgicas, principalmente dos precipitados, foi feito o uso de MO, MEV e MET. Corpos de prova foram retirados em corte longitudinal ao cordão de solda, de tal forma que a junta soldada se apresentasse no meio do corpo de prova. Sucessivas etapas de lixamento, polimento mecânico e ataque químico com Nital 2% foram realizados para todas as 8 juntas soldadas.

Com o objetivo de se efetuar a caracterização mecânica das juntas soldadas nas 4 condições com ou sem pré-aquecimento e como soldado ou após envelhecimento, foram realizados ensaios de dureza Vickers e tração na temperatura ambiente. III.2.5.1 - Ensaio de Microscopia Ótica

Com o objetivo de se verificar as mudanças microestruturais ocorridas no material como processado, devido à ciclagem térmica característica do processo de

soldagem utilizado, e após envelhecimento, e ainda fazer uma relação com os valores de dureza obtidos durante o levantamento do perfil de dureza da junta soldada, aumentos de 50x, 100x e 200x foram utilizados na obtenção das micrografias nos pontos de estabilização dos valores de dureza vickers e nos pontos de variação abrupta dos mesmos. O microscópio ótico Olympus BX-60M foi utilizado para a realização das micrografias.

III.2.5.2 - Ensaio de Microscopia eletrônica de varredura

Foi realizado ensaio de microscopia eletrônica de varredura para se caracterizar a microestrutura das regiões da junta soldada, obtida nas condições com e sem préaquecimento e após envelhecimento. Na preparação das amostras retiradas em corte longitudinal ao cordão de solda, para todas as 8 juntas soldadas, foram realizadas etapas de lixamento, polimento mecânico e ataque químico com Nital 2%. A analise foi realizada em MEV JEOL JSM-6460LV com aumentos de 500, 1000 e 2000X, e para a análise por EDS foi utilizado o equipamento NORAN System Six Model 200.

III.2.5.3 - Ensaio de Microscopia Eletrônica de Transmissão

Ensaios em microscopia eletrônica de transmissão foram realizados por meio da técnica de réplica de extração para se caracterizar, e identificar os precipitados existentes nas diferentes regiões da juntas soldadas selecionadas para este trabalho em função da condição de soldagem, realização de pré-aquecimento e envelhecimento. A caracterização dos precipitados consiste na definição da forma e distribuição e as mudanças resultantes do processo de envelhecimento.

Para cada região da junta soldada réplicas foram extraídas para análise em MET. Para a preparação das amostras de réplicas de extração com filmes de carbono as seguintes etapas foram executadas: lixamento, polimento mecânico com solução de diamante em suspensão em óleo, ataque químico por pincelamento com Nital 10% para se evidenciar a microestrutura e seleção da região a ser caracterizada. A região selecionada é recoberta com um filme fino de carbono por meio do equipamento Polaron SC500 Sputter coater. Após o recobrimento a amostra é mergulhada em uma solução de ataque metalográfico de Vilella para o ataque dos precipitados e para que o seu conseqüente destaque seja iniciado. Após alguns minutos, a amostra é retirada da imersão de Vilella e cuidadosamente mergulhada em álcool etílico PA para a limpeza e retirada do ataque. Utilizando-se uma rede de cobre apropriada de 300 mesh e diâmetro de 3 mm, o filme de carbono juntamente com os precipitados aderidos nas réplicas é retirado por pinçamento.

A analise foi feita em equipamento MET JEOL 2100 com aumentos de 12000, 25000 e 50000X, e o equipamento EDS usado foi NORAN Voyager 4.

III.2.5.4 - Ensaio de dureza

Ensaios de Dureza Vickers (carga 10 kgf, segundo a norma ASTM E384) foram realizados para o levantamento do perfil de dureza da junta soldada na condição como soldada com ou sem pré-aquecimento e após envelhecimento.

A determinação do perfil de microdureza Vickers (com carga de 100g) foi realizada para se comparar com os resultados descritos na literatura para os aços Cr-W e com os resultados obtidos na condição envelhecida.

III.2.5.5. - Ensaio de Tração

Com o objetivo de se efetuar a caracterização mecânica das juntas soldadas nas 2 condições, foram realizados ensaios de tração na temperatura ambiente e taxa de deformação de 10⁻²s⁻¹, em 2 corpos de prova para cada condição, num total de 4 corpos de prova confeccionados de acordo com a norma ASTM E8, e dimensões conforme figura III.1.

Os ensaios de tração foram realizados a uma e taxa de deformação de 10^{-2} s⁻¹ com 2 corpos de prova para cada condição, num total de 4 corpos de prova das juntas soldadas envelhecidas.

IV – Resultados e Discussão:

Os resultados obtidos no procedimento experimental executado para este trabalho foram divididos em 2 itens. O item IV.1 apresenta as microestruturas obtidas por microscopia ótica, eletrônica de varredura e transmissão das regiões das juntas soldadas nas 4 condições propostas, como soldado sem pré-aquecimento, como soldado com pré-aquecimento, envelhecido após soldagem sem pré-aquecimento e envelhecido após soldagem com pré-aquecimento. O item IV.2, apresenta a caracterização mecânica das juntas soldadas com os resultados dos ensaios de dureza Vickers e dos ensaios de tração.

IV.1 – Caracterização microestrutural das juntas soldadas:

IV.1.1 Macrografia das juntas soldadas

As estruturas das regiões presentes na junta soldada, Metal de Base (MB), região de grãos grosseiros da ZTA (GGZTA), região de grãos finos da ZTA (GFZTA), região intercrítica da ZTA (ICZTA) e Metal de Solda (MS) foram examinadas inicialmente por macrografia ótica e por microscopia eletrônica de varredura em baixo aumento, inferior a 100x. A figura IV.1(a), apresenta inicialmente a macroestrutura da junta soldada referente à condição com pré-aquecimento onde se pode verificar que não há presença de defeitos macroscópicos na solda e onde a seqüência de passes executados e a largura da ZTA estão bem nítidas. Essas características se repetem também para a condição sem pré-aquecimento. As figuras IV.1.(b) e IV.1.(c), observadas em MEV com baixo aumento mostram em detalhe a interface definida entre o MS e a ZTA para as amostras com pré-aquecimento e sem pré-aquecimento, respectivamente. Estas observações mostram que não há presença de defeitos de soldagem como trincas a frio que são características para as ligas Cr-Mo convencionais quando soldadas sem pré-aquecimento conforme reportado, por exemplo por VISWANATHAN em [8].



(a)



(b)



(c)

Figura IV.1 – (a) Macrografia da Junta soldada com pré-aquecimento; (b) Junta soldada com préaquecimento e (c) sem pré-aquecimento, observadas em MEV em baixo aumento mostrando em detalhe as regiões MS, e ZTA.

O aspecto da microestrutura mostrando a distinção das microestruturas na interface MS e ZTA está apresentado na figura IV.2, referente à condição soldada com pré-aquecimento, observada em microscópio ótico com 100X e em MEV com 500X de aumento. Nota-se que não há qualquer descontinuidade nessa região corroborando a afirmativa anterior que a junta foi produzida sem defeitos. Esta característica se repete também para a condição soldada sem pré-aquecimento sendo que ambas foram analisadas ao longo de toda a linha de fusão. Adicionalmente, pode-se verificar que a interface representativa da linha de fusão separando as diferentes regiões, de um lado a microestrutura do MS, caracterizada pela presença de grãos colunares, enquanto que o outro lado da interface apresenta a primeira região da ZTA caracterizada pela presença de grãos grosseiros.




Figura IV.2 – Microestrutura da junta soldada com pré-aquecimento. Detalhe da interface entre o MS e a GGZTA, (a) com aumento de 100x (barra com 10µm) observada por microscopia ótica; (b) aumento de 500x observada em MEV.

A microestrutura do MB observada por microscopia eletrônica de varredura em aumento de 1000X, apresentada nas figuras IV.3 e IV.4, está de acordo com a estrutura esperada para a classe de aços 2,25CrW(V) normalizados e revenidos presentes na literatura [56].

A figura IV.3, apresenta a microestrutura do MB correspondente aos corpos de prova soldados sem pré-aquecimento (a) e com pré-aquecimento (b). A microestrutura bainítica com ilhas de ferrita, regiões lisas, pode ser verificada nas duas condições.

A estrutura bainítica obtida no MB de aços 2,25Cr-Mo modificados é reconhecida pela presença de grãos coalescidos oriundos da austenita dissolvida e grande concentração de precipitados dispostos nos contornos e intensa distribuição no interior do grão [57].

Como era de se prever as microestruturas do MB são semelhantes para as condições soldada com pré-aquecimento e sem pré-aquecimento, pois nas condições de aquecimento para soldagem e durante o processo soldagem a temperatura atingida no MB não é suficiente para provocar modificações na morfologia da precipitação e na estrutura dos grãos.

A figura IV.4, apresenta as modificações estruturais do MB devido ao envelhecimento, principalmente no que diz respeito à forma, tamanho dos grãos e distribuição dos precipitados. Nesta figura pode-se verificar o coalescimento dos grãos e a presença de carbonetos coalescidos concentrados nos contornos e dispersos no interior do grão, corroborando as observações da microscopia ótica. Não foram encontradas diferenças significativas ao se comparar a estrutura obtida na condição soldada sem pré-aquecimento e com pré-aquecimento mesmo após envelhecimento. Isto não foi reportado na literatura.





Figura IV.3 – Microestrutura do MB em aumento de 1000x; (a) como soldado sem préaquecimento e (b) como soldado com pré-aquecimento.





(b)

Figura IV.4 – Microestrutura do MB em aumento de 1000x; (a) Envelhecido soldado sem préaquecimento e (b) Envelhecido soldado com pré-aquecimento.

IV.1.3 Microestruturas do Metal de Solda

A Microestrutura do MS apresenta uma certa complexidade pelo fato de ser resultante das iterações ocorridas no metal líquido (absorção e evolução de gases e a reação destes com outro componentes da poça de fusão), do processo de solidificação e de transformações no estado sólido que ocorrem durante o resfriamento, como por exemplo a formação de precipitados. Cabe destacar que o metal de adição tem composição diferente daquela do MB particularmente no que concerne aos teores de Mo e W, dessa forma, a natureza dos precipitados formados será distinta daquela observada nas demais regiões da junta. Quanto ao tipo dos precipitados, os resultados serão apresentados no item IV.1.5 revelados por meio de replicas observadas em MET.

A figura IV.5 apresenta as microestruturas do MS para as condições soldado sem pré-aquecimento e soldado com pré-aquecimento. Verifica-se que em ambas as condições uma estrutura de grãos bainíticos colunares e ilhas de ferrita está presente, decorada por uma precipitação mais intensa de carbonetos da encontrada na figura IV.3 referente ao MB. Praticamente nenhuma modificação a nível estrutural foi verificada ao se comparar o MS obtido na condição soldado sem pré-aquecimento e soldado com pré-aquecimento. O mesmo pode ser dito para a condição envelhecida, apresentada na figura IV.6. Nesta figura são apresentadas as modificações estruturais do MS devido ao envelhecimento, principalmente no que diz respeito à forma, tamanho dos grãos e distribuição dos precipitados. Nota-se um certo coalescimento dos grãos colunares e uma dispersão dos precipitados para o interior dos grãos coalescidos.





Figura IV.5 – Microestrutura do MS em aumento de 1000x, (a) como soldado sem préaquecimento, (b) como soldado com pré-aquecimento.





(b)

Figura IV.6 – Microestrutura do MS em aumento de 1000X; (a) Envelhecido soldado sem préaquecimento e (b) Envelhecido soldado com pré-aquecimento.

IV.1.4 Microestruturas da ZTA

A microestrutura da ZTA se diferencia tanto do MB quanto do MS por experimentar ciclos térmicos de soldagem, associados a diferentes temperaturas de pico resultando em taxas de resfriamento diferentes daquelas verificadas para o MS. Com isso as principais diferenças esperadas dizem respeito à forma e distribuição dos grãos e da precipitação secundária. Nas figuras IV.7 e IV.8 são apresentadas as microestruturas da ZTA da junta soldada realizada em múltiplos passes na condição sem préaquecimento e com pré-aquecimento. Em ambas, observam-se claramente as diferenças de cada região da junta soldada que levam a mudanças, muitas das vezes, significativas de propriedades mecânicas a altas temperaturas e sob condições agressivas de operação. Nas figuras IV.7(a) e IV.8(a) a região de grãos grosseiros da ZTA (GGZTA) é apresentada. Observa-se grãos coalescidos da ordem de 80-100 µm, muito superiores aos grãos (20 a 40µm) verificados na região de grãos finos da ZTA (GFZTA) apresentada nas figuras IV.7(b) e IV.8(b). A região intercrítica da ZTA apresentada nas figuras IV.7(c) e IV.8(c) mostra a obtenção de uma microestrutura bainítica com grande concentração de grãos de ferrita cercados de carbonetos resultantes de uma intensa precipitação.

As figuras IV.9 e IV.10 apresentam os efeitos do envelhecimento nas microestruturas da ZTA das juntas soldadas sem e com pré-aquecimento. Observa-se um coalescimento nos grãos da GGZTA e GFZTA para as duas condições soldado sem pré-aquecimento e com pré-aquecimento. Adicionalmente, nota-se na GFZTA precipitados coalescidos nos contornos e no caso do interior dos grãos de bainita já não se observa o grande numero de precipitados dispersos característicos da condição como soldada. Com o envelhecimento os grãos de ferrita da ICZTA se transformaram e uma maior precipitação nos contornos dos grãos é verificada nessa fase. Tanto na condição como soldada quanto na condição submetida ao envelhecimento nenhuma diferença significativa foi verificada ao se comparar as microestruturas obtidas para as regiões da ZTA quando soldado sem pré-aquecimento e com pré-aquecimento.





(b)



Figura IV.7 – Microestruturas da ZTA em aumento de 1000x, como soldado sem préaquecimento; (a) GGZTA, (b) GFZTA e (c) ICZTA.





(b)



Figura IV.8 – Microestruturas da ZTA em aumento de 1000X, como soldado com préaquecimento; (a) GGZTA, (b) GFZTA e (c) ICZTA.







Figura IV.9 – Microestruturas da ZTA após envelhecimento em aumento de 1000X, como soldado sem pré-aquecimento; (a) GGZTA, (b) GFZTA e (c) ICZTA.





(b)



(c)

Figura IV.10 – Microestruturas da ZTA após envelhecimento em aumento de 1000X, como soldado com pré-aquecimento; (a) GGZTA, (b) GFZTA e (c) ICZTA.

IV.1.5 Análise das Juntas Soldadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão

Na caracterização dos precipitados por MET com o objetivo de identificação dos precipitados e verificação de sua ocorrência comparativamente às diferentes estequiometrias existentes, e ainda, visto que sua distribuição relativa não sofre influência significante da temperatura de pré-aquecimento, não foi verificada distinção entre as amostras pelas condições como soldado com pré-aquecimento e sem pré-aquecimento, apresentam os precipitados distribuídos tanto no contorno quanto no interior da matriz do MB. A forma, distribuição e o tipo dos precipitados encontrados para esta condição também foi verificada para a condição soldada com pré-aquecimento, conforme já antecipado pelo resultado das observações por MO e MEV. Nas figuras IV.13 e IV.14 são apresentados os precipitados encontrados no MB das juntas soldadas envelhecidas. Os Espectros de EDS característicos dos precipitados nas figuras IV.15 a IV.22.

Na figura IV.11 (a), menor aumento e IV.11 (b), maior aumento, observa-se a presença de precipitados $M_{23}C_6$ e M_7C_3 alinhados decorando uma junção tríplice de contorno separando uma região de grãos bainíticos de outra de grãos ferríticos. A figura IV.12 (a) e (b), apresenta regiões de localização próxima com maior densidade de precipitados, de diferentes morfologias e tamanhos. Os precipitados maiores são do tipo $M_{23}C_6$ e M_7C_3 contendo de W e V como pode ser visto nos espectros característicos apresentados nas figuras IV.15 e IV.16. Estes estão cercados de precipitados finos e dispersos, identificados como NbC contendo V e (VW)C um carbeto misto de V e W contendo Nb, como pode ser verificado nos espectros apresentados nas figuras IV.17 e IV.18. Os precipitados encontrados no MB da junta soldada, obtida neste trabalho, são os mesmos que foram identificados por Siciliano [25].



Figura IV.11 – Micrografía obtida por MET para MB na condição como soldada; (a) aumento de 12000X onde pode-se observar regiões de grãos bainíticos e grãos ferríticos (sem precipitação marcante no seu interior) e (b) Detalhe em maior aumento 25000X da micrografía anterior. Observa-se em (1) indicação de $M_{23}C_6$, em (2) M_7C_3 e em (3) (VW)C contendo Nb.

Na figura IV.13(a), (b) e (c), uma grande quantidade de finos precipitados dispersos no interior da matriz do MB na condição como soldado submetido ao envelhecimento, podem ser verificados. Nota-se que nesta condição existe uma precipitação de finos carbonetos que é mais intensa e também uma região de maior densidade de precipitados $M_{23}C_6$ coalescidos que aqueles para as amostras sem envelhecimento, inclusive no intervalo dos grãos ferríticos. Adicionalmente, nota-se que para a condição envelhecida a freqüência de ocorrência do $M_{23}C_6$ é maior, comparativamente ao M_7C_3 do que nas amostras envelhecidas. A figura IV.14, apresenta precipitados $M_{23}C_6$ alinhados e cercados de M_7C_3 e finos precipitados MC. Nota-se uma região de intensa precipitação afastada do contorno. A partir dos EDS característicos apresentados nas figuras IV.19 a IV.22, os mesmos podem ser identificados como NbC contendo V e (VW)C contendo Nb.

Os espectros apresentados nas figuras IV.19 a IV.21 indicam que pela altura relativa dos picos e estequiometria quando comparadas às dos precipitados observados na condição como soldada, espectros das figuras IV.15 a IV.18, a composição dos precipitados se mantém após o envelhecimento.



Figura IV.12 – Micrografias obtidas por MET para MB na condição como soldada destacando uma região de contorno com precipitados mais coalescidos; (a) aumento de 12000X e (b) Detalhe em maior aumento 25000X da micrografia anterior. Observa-se em (1) indicação de $M_{23}C_6$, em (2) M_7C_3 , em (3) (VW)C contendo Nb e em (4) NbC contendo V.





Figura IV.13 – Micrografía obtida por MET para MB da junta soldada envelhecida; (a) Região de maior densidade de precipitados em aumento de 8000X, (b) Detalhe em maior aumento 12000X da micrografía anterior e (c) aumento de 25000X. Observa-se em (1) indicação de $M_{23}C_6$, em (2) M_7C_3 , em (3) (VW)C contendo Nb e em (4) NbC contendo V e W.



Figura IV.14 – Micrografia obtida por MET para MB da junta soldada envelhecida. Destaque em aumento de 12000X para outra região de intensa precipitação afastada do Contorno. Observa-se em (1) indicação de $M_{23}C_6$, em (2) M_7C_3 e em (3) (VW)C contendo Nb.



 $\label{eq:Figura} Figura~IV.15-Espectro~EDS~para~o~precipitado~M_{23}C_6~contendo~W~e~V~no~MB~da~junta~como~soldada.$



 $Figura \ IV.16-Espectro \ EDS \ para \ o \ precipitado \ M_7C_3 \ contendo \ W \ e \ V \ no \ MB \ da \ junta \ como \ soldada.$



Figura IV.17 - Espectro EDS para o precipitado NbC contendo V no MB da junta como soldada.



 $Figura\ IV.18-Espectro\ EDS\ para\ o\ precipitado\ (VW)C\ do\ MB\ da\ junta\ como\ soldada.$



 $\label{eq:Figura} Figura~IV.19-Espectro~EDS~para~o~precipitado~M_{23}C_6~contendo~W~e~V~no~MB~da~junta~soldadas~envelhecida.$



 $\label{eq:Figura} Figura~IV.20-Espectro~EDS~para~o~precipitado~M_7C_3~contendo~W~e~V~~no~MB~da~junta~soldada~envelhecida.$



Figura IV.21 - Espectro EDS para o precipitado NbC contendo V no MB da junta soldada envelhecida.



Figura IV.22 – Espectro EDS para o precipitado (VW)C contendo Nb no MB da junta soldada envelhecida.

Micrografias da ZTA de aços Cr-Mo convencionais quando comparadas com as do MB e MS, obtidas por meio de microscópio eletrônico de transmissão, apresentam diferenças na morfologia, distribuição e no tipo dos precipitados, normalmente primários do tipo (M₃C e sua evolução para M₇C₃) [58]. Adicionalmente, precipitados do tipo M₂₃C₆ e M₇C₃, conforme reportado por Sing [57] só foram encontrados no lugar dos precipitados Fe₃C e M₂C (Mo₂C) na ZTA de aços Cr-Mo convencionais quando submetidos ao envelhecimento. No entanto para os aços Cr-W a presença de precipitados mais evoluídos como M₇C₃ e M₂₃C₆, tanto na ZTA quanto no MB foi reportado por Wang [56]. No presente trabalho, conforme apresentado nas micrografias abaixo, os precipitados presentes na ZTA mostraram-se mais finamente dispersos comparativamente ao MB. Estes precipitados MC, mais precisamente NbC e (VW)C foram encontrados muito próximos dos precipitados M₂₃C₆ e M₇C₃. As figuras IV.23 à IV.25 apresentam os precipitados distribuídos na matriz da ZTA obtida na condição como soldado. Os Espectros de EDS característicos dos precipitados encontrados na ZTA estão apresentados nas figuras IV.26 à IV.29. A figura IV.23, mostra na região do contorno a presença de precipitados maiores, $M_{23}C_6 e M_7C_3$, com espectros característicos apresentados nas figuras IV.26 e IV.27 cercados de precipitados mais finos, NbC contendo V e (VW)C contendo Nb, conforme verificado nas figuras IV.28 e IV.29. A figura IV.24, apresenta precipitados finos de (VW)C contendo Nb, dispersos no interior do grão grosseiro da ZTA. Observase uma região de contorno com as mesmas características da micrografia acima, porém com menor aumento 12000X. Além disso, nota-se a presença de finos precipitados NbC distantes do contorno. Na figura IV.25 com aumento de 25000X, observa-se uma outra região de precipitados finos de V e Nb próximos de precipitados ligeiramente mais finos como os $M_{23}C_6 e M_7C_3$ apresentados na figura IV.23. Pode-se supor que esta micrografia está apresentando precipitados característicos da GFZTA enquanto que na figura IV.23 os precipitados apresentados são característicos da GGZTA.



Figura IV.23 – Micrografia obtida por MET para ZTA da junta como soldada. Aumento de 25000X. . Observa-se em (1) indicação de $M_{23}C_6$, em (2) M_7C_3 , em (3) (VW)C contendo Nb e em (4) NbC contendo W e V.



Figura IV.24 – Micrografía obtida por MET para ZTA da junta como soldada. Aumento de 12000X.



Figura IV.25 – Micrografía obtida por MET para ZTA da junta como soldada. Aumento de 25000X. Observa-se em (1) indicação de $M_{23}C_6$, em (2) M_7C_3 , em (3) (VW)C contendo Nb e em (4) NbC contendo W e V.



 $\label{eq:Figura} Figura~IV.26-Espectro~EDS~para~o~precipitado~M_{23}C_6~contendo~W~e~V~na~ZTA~da~junta~como~soldada.$



 $\label{eq:Figura} Figura~IV.27-Espectro~EDS~para~o~precipitado~M_7C_3~contendo~W~e~V~na~ZTA~da~junta~como~soldada.$



Figura IV.28 – Espectro EDS para o precipitado NbC contendo V na ZTA da junta como soldada.



Figura IV.29 – Espectro EDS para o precipitado (VW)C contendo Nb da ZTA da junta como soldada.

Tsai e Yang [58] verificaram que a presença de precipitados do tipo M_7C_3 na ZTA de aços Cr-Mo convencionais só foi verificada após a completa evolução dos precipitados M_3C em M_7C_3 . Para isto uma normalização de 1200°C por 3 dias e revenimento realizado a partir de 10h foram executados para que a evolução pudesse ocorrer. Além disso, o precipitado $M_{23}C_6$ só foi observado após revenimento realizado a 700°C por 50h. No entanto para o aço estudado neste trabalho, com a realização de normalização a 1060°C por uma 1h seguida de revenimento a 760°C por apenas 1h precipitados M_7C_3 e $M_{23}C_6$ já foram observados em grande quantidade, mesmo sem a realização de envelhecimento. Isto se deve, principalmente à substituição do Mo pelo W que favorece a precipitação de carbonetos mais estáveis. Adicionalmente, devido à presença de elementos como V e Nb em sua composição, uma fina precipitação composta de carbonetos de Nb contendo V e (VW)C contendo Nb também foi encontrada.

As figuras IV.30 a IV.32 apresentam os precipitados mais coalescidos na condição como envelhecido, distribuídos nos contornos da ZTA e regiões com precipitados finamente dispersos, possivelmente NbC e (VW)C, aparentemente sem modificação em relação ao não envelhecido, conforme verificado nas análises em MEV. Os Espectros de EDS característicos dos precipitados encontrados na ZTA estão apresentados nas figuras IV.33 a IV.35 A figura IV.30, apresenta precipitados do tipo M_7C_3 alinhados nos contornos. Na figura IV.31 (a), menor aumento (b) maior aumento, observa-se precipitados $M_{23}C_6$ em maior quantidade do que os verificados para a condição não envelhecida e alinhados entre precipitados M_7C_3 também mais coalescidos. Precipitados finos NbC contendo V e W também podem ser vistos na figura IV.32 dispersos no interior do contorno, EDS característico conforme indicado pela figura IV.35 e cercados de $M_{23}C_6$ e M_7C_3 . Precipitados (VW)C contendo Nb também foram verificados, no entanto os precipitados NbC contendo V e W apareceram em maior quantidade se comparado com a quantidade verificada na ZTA da condição como soldada.



 $\label{eq:Figura IV.30-Micrografia obtida por MET para ZTA da junta soldada envelhecida . Aumento de 12000X. Observa-se em (1) indicação de M_{23}C_6, em (2) M_7C_3 e em (3) NbC contendo V e W.$



Figura IV.31 – Micrografia obtida por MET para ZTA da junta soldada envelhecida; Aumento de 12000X (a) e (b) detalhe em maior aumento 25000X para a micrografia anterior. Observa-se em (1) indicação de $M_{23}C_6$, em (2) M_7C_3 e em (3) NbC(VW).



Figura IV.32 – Micrografia obtida por MET para ZTA da junta soldada envelhecida . Aumento de 12000X.



 $\label{eq:Figura} Figura~IV.33-Espectro~EDS~para~o~precipitado~M_{23}C_6~contendo~W~e~V~na~ZTA~da~junta~soldada~envelhecida.$



 $\label{eq:Figura} Figura~IV.34-Espectro~EDS~para~o~precipitado~M_7C_3~contendo~W~e~V~na~ZTA~da~junta~soldada envelhecida.$



Figura IV.35 – Espectro EDS para o precipitado NbC contendo V e W na ZTA da junta soldada envelhecida.

A identificação dos precipitados presentes no MS foi realizada por meio do MET apenas nas amostras envelhecidas, a título de informação. As figuras IV.36 e 37 apresentam os precipitados distribuídos na matriz do MS. Os Espectros de EDS característicos dos precipitados encontrados no MS estão apresentados nas figuras IV.38 e IV.39.

As figuras IV.36 e IV.37, apresentam precipitados $M_{23}C_6$ e M_7C_3 cercados de precipitados M_2C (Mo_2C) conforme verificado nos EDS característicos apresentados na figura IV.40. Observa-se que este precipitado apresenta certas semelhanças na morfologia e composição, quando comparado com o Mo_2C observado por Furtado [23]. No entanto, nota-se uma intensa quantidade de W dissolvido. A ocorrência deste precipitado no MS pode ser explicada pelo fato de o metal de adição utilizado na soldagem do aço Cr-W em estudo apresentar um teor de Mo, em sua composição química, superior ao verificado para o MB. No entanto, como será visto a seguir este fato não resultou em propriedades inferiores às verificadas para juntas autógenas de aços 2Cr-WV, ou seja obtidas por processo de soldagem TIG sem a utilização de metal de adição.

A figura IV.38, apresenta o EDS característico dos precipitados M_7C_3 . Comparativamente aos espectros encontrados no MB e ZTA, o espectro relativo ao Cr apresenta-se mais intenso e com uma pequena quantidade de Mo dissolvido, no lugar do W dissolvido encontrado para as regiões acima.



Figura IV.36 – Micrografía obtida por MET para MS da junta soldada envelhecida. Aumento de 12000X (a) e (b) detalhe em maior aumento 50000X da micrografía anterior. Observa-se em (1) indicação de $M_{23}C_6$, em (2) M_7C_3 com Mo, em (3) possível indicação de precipitados satélites de Mo₂C.



 $\label{eq:Figura IV.37-Micrografia obtida por MET para MS da junta soldada envelhecida .Observa-se com aumento de 12000X e no detalhe em maior aumento 25000X precipitados Mo_2C alinhados próximos aos precipitados M_{23}C_6 e M_7C_3.$



 $\label{eq:Figura} Figura~IV.38-Espectro~EDS~para~o~precipitado~M_7C_3~(com~Mo)~do~MS~da~junta~soldada~envelhecida.$



 $\label{eq:Figura} Figura~IV.39-Espectro~EDS~para~o~precipitado~Mo_2C~contendo~W~na~junta~soldada envelhecida.$

IV.2 – Caracterização Mecânica das juntas soldadas

IV.2.1 - Dureza Vickers

A figura IV.40 apresenta o local das medições de dureza vickers realizadas ao longo da junta soldada na condição como soldada com pré-aquecimento. A escala de 1mm indica o tamanho de cada região da junta soldada. As medições foram realizadas com um espaçamento de 0,5mm. A figura IV.41 apresenta o local das medições de dureza vickers realizadas ao longo da junta soldada na condição envelhecida soldada com pré-aquecimento.

A figura IV.42 apresenta os perfis de dureza referentes às amostras soldadas sem pré-aquecimento e com pré-aquecimento. Nota-se que as diferenças dos valores de dureza encontrados para as regiões da junta soldada na condição sem pré-aquecimento e com pré-aquecimento não foram tão significativas. Ambas apresentam o perfil de dureza encontrado na literatura existente para aços Cr-Mo convencionais. No entanto, valores de dureza encontrados para o MS (até 2 mm do centro da solda) se mostraram inferiores aos encontrados nessa região para os aços Cr-Mo convencionais conforme verificado por Moorthy [40], por Laha [54] e por Sudha [55]. Para as regiões da ZTA, GGZTA (2 até 3,0mm), GFZTA (3 até 4mm) e ICZTA (4 até 5,5mm) os valores encontrados foram também inferiores àqueles para as regiões correspondentes dos aços Cr-Mo convencionais indicando que o TTPS não se faz necessário. Para o caso do MB (a partir de 5.5mm) os valores de dureza também se mostraram inferiores aos valores encontrados na literatura. Um fato importante a ser mencionado neste momento, é que nas juntas soldadas de tubo com aços Cr-Mo convencionais são realizados TTPS com o objetivo de redução dos valores de dureza, principalmente na ZTA, a níveis que foram atingidos no aço Cr-W estudado.

Ao se comparar os diagramas CCT dos aços Cr-W presentes nas figuras II.17 e II.18 com os diagramas CCT disponíveis na literatura para os aços Cr-Mo convencionais pode-se perceber que o campo de transformação martensitica bainitica abrange uma grande quantidade de velocidades de resfriamento, características dos processos de soldagem de aços ferríticos, indicando que para esses aços a tendência à formação de uma estrutura bainítica é muito superior do que à formação de martensita, o que explica os valores de dureza inferiores aos verificados para os aços Cr-W quando comparados com os aços Cr-Mo convencionais.

Na figura IV.43 são apresentados os perfis de dureza referentes às amostras soldadas submetidas ao envelhecimento após soldagem na condição sem préaquecimento e com pré-aquecimento. Observa-se uma redução nos valores de dureza devido ao envelhecimento que promove o coalescimento dos precipitados. Praticamente não foi verificada diferença nos valores de dureza quando se compara a junta soldada na condição sem pré-aquecimento e com pré-aquecimento. Além disso nota-se uma pequena tendência de aumento dos valores de dureza na ICZTA.



Figura IV.40 - Macrografia da junta soldada com pré-aquecimento (escala 1mm).


Figura IV.41 - Macrografia da junta envelhecida soldada com pré-aquecimento (escala 1mm).



Figura IV.42 – Perfil de dureza para as condições como soldado sem pré-aquecimento (condição 1 em azul) e com pré-aquecimento (condição 2 em vermelho).



Figura IV.43 – Perfil de dureza para as condições envelhecidas como soldado sem préaquecimento (condição 1 em azul) e com pré-aquecimento (condição 2 em vermelho).

IV.2.2 Ensaio de tração

Os resultados dos ensaios de tração realizados a temperatura ambiente, nos corpos de prova do material como fabricado (processado e tratado termicamente) e das juntas soldadas nas diferentes condições com e sem pré-aquecimento e submetidas ou não ao envelhecimento estão apresentados na tabela IV.1. O material como fabricado apresentou os mesmos valores encontrados para os aços Cr-W normalizados e revenidos quando comparados aos valores encontrados por Siciliano [25].

Os corpos de prova com junta soldada romperam na região do MB junto à ZTA, como será melhor detalhado a seguir. Comparativamente ao MB os valores de Limite de escoamento (LE) e Limite máximo de Resistência (LR) diminuíram e dessa forma as propriedades foram afetadas e são dependentes das propriedades da interface ZTA/MB.

Nota-se que a realização de pré-aquecimento na junta soldada não resultou em diferenças significativas quanto aos valores obtidos tanto na condição como soldado como na condição após envelhecimento. Embora os valores encontrados de dureza tenham sido ligeiramente inferiores.

Os valores obtidos para os ensaios de tração realizados a temperatura ambiente mostraram-se muito semelhantes aos encontrados por Wang [56], para juntas soldadas de aços 2,25Cr-1WV e 2,25Cr-2WV de composição química semelhante ao aço Cr-W em estudo.

A figura IV.44, mostra corpos de prova rompidos após a realização de ensaio de tração a temperatura ambiente. Nota-se que as rupturas ocorreram tanto no MB quanto na interface MB/ZTA. Todos os corpos de prova apresentaram características de fratura do tipo dúctil.

Adicionalmente, diferentes regiões deformadas localizadas no centro do cordão foram observadas. As regiões das juntas soldadas sem pré-aquecimento apresentaram uma região de deformação maior se comparada com as verificadas para as juntas soldadas com pré-aquecimento. Isto foi verificado nos corpos de prova na condição como soldado e como envelhecido. Observa-se nos corpos de prova 1 e 2 (como soldado sem pré-aquecimento) uma região deformada (referente à junta soldada) de maior tamanho se comparada à região verificada nos corpos de prova 3 e 4 (como soldado com pré-aquecimento). No entanto, esta diferença não foi associada às diferentes capacidades de deformação devido à realização do pré-aquecimento, pois aos valores obtidos no ensaio de tração não evidenciam este fato.

Condição	Limite de escoamento	Limite de	Região de
	(MPa)	resistência	ruptura
		(MPa)	
Como processado	616	755	-
Como soldado sem	510	607	ZTA/MB
pré-aquecimento			
Como soldado com	494	595	ZTA/MB
pré-aquecimento			
Envelhecido soldado	495	596	ZTA/MB
sem pré-aquecimento			
Envelhecido soldado	515	614	ZTA/MB
com pré-aquecimento			

Tabela IV.1 – Resultados dos ensaios de tração realizados na temperatura ambiente.

As propriedades de tração LE e LR observadas nas juntas não têm relação direta com os valores de dureza obtidos. Os valores mais baixos de LE e LR, por outro lado valores também mais baixos de ductilidade poderiam ser explicados pela presença de tensões residuais e alteração microestrutural da ZTA, em especial da região de grãos finos, e pela limitação de geometria do corpo de prova no qual a junta ocupa quase a totalidade da seção útil.



Figura IV.44 – Corpos de prova rompidos após a realização de ensaio de tração em juntas soldadas envelhecidas como soldado sem pré-aquecimento (corpos de prova 1 e 2) e com pré-aquecimento (corpos de prova 3 e 4).

V. Conclusões

As juntas soldadas do aço Cr-W produzidas para este trabalho não apresentaram defeitos conforme verificado nas macrografias e micrografias obtidas nessa região. As microestruturas observadas por MO e MEV para o MB, MS e as regiões da ZTA se mostraram iguais para as condições soldada sem pré-aquecimento e com pré-aquecimento. Adicionalmente, as propriedades mecânicas como propriedades de tração se mostraram superiores às das juntas soldadas de aços T-22 e T-23, na condição como soldada e envelhecida, tanto para as juntas soldadas sem pré-aquecimento quanto com pré-aquecimento. Além disso os valores de microdureza Vickers encontrados foram inferiores aos apresentados por estes aços. Portanto, esses resultados corroboram as indicações no sentido que a realização de TTPS não se faz necessário para aços 2,25Cr-W, pois os níveis de dureza obtidos após a soldagem nestes aços equivalem aos níveis mais baixos obtidos nos aços Cr-Mo somente após o TTPS.

Os resultados obtidos por MET para as réplicas de extração de precipitados para as juntas soldadas estudadas mostraram uma maior precipitação de carbetos na condição envelhecida, sendo identificados precipitados ricos em Cr e Fe, típicos de precipitados do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$ contendo W e V, cercados de finos precipitados de (VW)C e NbC no Metal de Base (MB) e nas regiões da Zona Termicamente Afetada; GGZTA, GFZTA e ICZTA. No entanto, no Metal de Solda (MS) foi verificado o aparecimento de precipitados do tipo M_2C e uma maior freqüência do precipitado M_7C_3 em relação ao $M_{23}C_6$ devido à composição química do consumível utilizado. As características de precipitação nas juntas soldadas dos aços 2,25Cr-W também podem ser consideradas como um indicativo de não ser necessário a realização de TTPS, pois os precipitados observados, M_7C_3 e, em maior freqüência, o $M_{23}C_6$, são mais estáveis do que aqueles reportados para os aços Cr-Mo, M_3C e eventualmente M_7C_3 .

Sugestão de Trabalhos Futuros

Para o melhor entendimento da influencia do pré-aquecimento e realização do envelhecimento neste aço, sugere-se a realização de um trabalho complementar, abordando os seguintes itens:

1 - Utilização de consumíveis com composição química com teores de Mo e W semelhantes do material estudado e comparação das caracterizações microestrutural e mecânica realizadas com consumível de teor mais elevado de Mo como o utilizado neste trabalho.

2 - Simulação do ciclo térmico de soldagem de modo a se obter amostras representativas de cada região da junta soldada, principalmente no que diz respeito às regiões da ZTA, região de grãos grosseiros, região de grãos finos e região intercrítica.

 3 - Caracterização microestrutural e mecânica das amostras obtidas na simulação dos ciclos térmicos de soldagem e comparação com as obtidas neste trabalho.

4 - Adicionalmente à caracterização mecânica realizada neste trabalho identificar as diferenças obtidas nas regiões da ZTA quanto ao comportamento observado nos ensaios de dobramento, ensaio Charpy, medição da tensão residual, testes de corrosão por H₂S e ensaio de CTOD, característicos de uma qualificação de procedimento de soldagem.

VI – Referências Bibliográficas:

- [1] Study on "Implementing Clean Coal Technologies Need of Sustained Power Plant Equipment Supply for a Secure Energy Supply" Deutsche Energie-Consult Ingenieurgesellschaft mbH and MVV Consultants and Engineers.
- [2] "Standard specification for seamless ferritic, austenitic alloy-steel boiler, super heater, and heat exchanger tubes". *ASTM standards*, A213; 1991.
- [3] "Commercialization of Chromium-Tungsten Alloy Steel for the Petrochemical and Power Industries", OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY – U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2003 IMF Meeting Golden.
- [4] "Main Data for some Pressure Vessels fabricated by ATB", Pressure Vessel Department, October 2001.
- [5] Cleaner Coal Technology Program Technology Status Report Supercritical Steam Cycles for Power Generation Applications - Department of trade and Industry – January 1999.
- [6] WRIGHT, I.G, MAZIASZ, P.J, ELLIS, F.V, GIBBONS, T.B. AND WOODFORD, "Material issues for operation in USC plants", US Department of Energy, 2004.
- [7] OAKEY, J.E, PINDER, L.W. VANSTONE, R., et al., "Review of Status of Advanced Materials for Power Generation". Report No.COAL R224 DTI/Pub URN 02/1509, pp. 1-56, London, 2003.
- [8] VISWANATHAN, R., BAKKER, W.T., "Materials for Boilers in Supercritical Power Plants" In: Proceedings of 2000 International Joint Power Generation Conference, pp. 1-22, Miami Beach, July 2000.

- [9] D.V. THORNTON AND K.H. MEYER, European "High Temperature Materials Development in Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation", R. Viswanathan and J.W. Nutting, Ed.; IOM Communications Ltd., London, pp 349-365, 1999.
- [10] MASUYAMA, F., YOKOYAMA, T., SAWARAGI, A., "Development of Tungsten Strengthened Low Alloy Steel with Improved Weldability", In: *Materials for Advanced Power Engineering, Kluwer Academic Publishers*, pp: 173-181, Netherlands, 1994.
- [11] "Development of a new class of Fe-3Cr-W(V) ferritic steels for industrial process applications" Publication of the Office of Industrial Technologies Energy Efficiency and Renewable Energy, January 2002.
- [12] LUNDIN, C. D., LIU, P. AND CUI, Y., "A Literature Review on Characteristics of High Temperature Ferritic Cr-Mo steels and weldments", *WRC Bulletin*, n. 454, pp. 1-36, 2000.
- [13] NIPPON STEEL CORPORATION, "Data package for NF-616 Ferritic Steel (9Cr-0,5Mo-1,8W-Nb-V)", The Second Edition, Technical Report, March 1994.
- [14] KLUEH, R.L; ALEXANDER, D.J.; "Effect of Vanadium and Titanium on Mechanical Properties of Chromium-Tungsten Steels", Journal of Nuclear Materials, 1994, 212-215, pp.569-573.
- [15] OHGAMI, M., MIMURA, H. FUJITA, T., "Creep Rupture Properties and Microstructures of a New Ferritic W Containing Steel, In: Proceedings of the Fifth International Conference on Creep of Materials, pp. 69-73, Lake Buena Vista, May 1992.

- [16] ISEDA, A., SAWARAGI, Y., KATO, S., MASUYAMA, F., "Development of a New 0,1C-11Cr-2W-0,4Mo-1Cu Steel for Large Diameter and Thick Wall Pipe of Boilers", Fifth International Conference on Creep Materials, pp. 389-397, Lake Buena Vista, Florida, USA. 18-21 may, 1992.
- [17] HATTESTRAND, M., SCHWIND, M., ANDREN, H.O., "Microanalysis of 9-12% Chromium Steels P92 and P122". In: Proceedings of the International Symposium on Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation, pp. 199-211, San Sebastián, April 1998.
- [18] HIDAKA, K., FUKUI, Y., NAKAMURA, S., KANEKO, R., TANAKA, Y., FUJITA, T. "Development of Heat Resistant 12% CrWCoB Steel Rotor for USC Power Plant", In: Proceedings of the Fifth International Conference on Creep of Materials, pp. 418-427, Lake Buena Vista, May 1992.
- [19] FARRAR, J. C. M., ZHANG, Z., MARCHAL, A. W., "Welding Consumables for P(T)-91 Creep Resisting Steels", Welding and Repair Technology for Power Plants, Third International Conference, Marriot's Camelback Inn Scottsdale, AZ, USA, June, 1998.
- [20] NELL, W. F., PE, JR., GANDY, D. W., "Advanced IN P(T)-91 Welding Using Flux and Metal Cored Wires", Welding and Repair Technology for Power Plants, Third International Conference, Marriot's Camelback Inn Scottsdale, AZ, USA, June, 1998.
- [21] MIYAZAKI, M., YAMADA, M., TSUDA, Y. and ISHII, R., "Advanced Heat Resistant Steels for Steam Turbines", Advanced Heat Resistant Steels for Power Generations, Miramar, San Sebastian, Spain, 27-29 April 1998.
- [22] BAKER, R.G; NUTTING, J; "the tempering of 2,25Cr-1Mo steel after quenching and normalizing", journal of the iron and steel institute, vol.202 pp257-268 (1959).

- [23] FURTADO H.C., "Avaliação de danos em Aços Ferríticos Cr-M operando em regime de Fluência"COPPE/UFRJ, D.Sc. [Rio de Janeiro] 2004.
- [24] Liu,X.Y.; FUJITA, T., "Development of High Strength Ferritic Heat Resistant Steels", Proceedings of the Fifth International Conference on Creep of Materials, ASM, pp.441-445, Florida (May,1992).
- [25] SICILIANO, A.L.V., "Metalurgia Física e Tratamentos Térmicos da Nova Geração de Aços Ferríticos Fe3Cr-W(V)", COPPE/UFRJ, M.Sc. [Rio de Janeiro] 2005.
- [26] "Review of Status of Advanced Materials for Power Generation Annex A: Literature Review". OAKEY, J.E., PINDER, L.W. VANSTONE, R., et al., *Report No.COAL R224 DTI//Pub URN 02/1509*, p.1--43, London, 2003.
- [27] "Effect of Heat Treatment and irradiation temperature on impact properties of Cr-W-V ferritic steels", R.L. Klueh, D.J. Alexander, *Journal of Nuclear Materials* 265 (1999) 262-272.
- [28] "Effect of Heat Treatment and irradiation temperature on mechanical properties and structure of reduced-activation Cr-W-V ferritic steels of bainitic, martensitic and martensitic-ferritic classes", I.V. Gorynin, V.V. Rybin, I.P. Kursevich, A.N. Lapin, E. V. Nesterova, E.Yu Klepikov *Journal of Nuclear Materials 283-287* (2000) 465-469.
- [29] "Characterization of low-activation ferritic steel (JLF-1) weld joint by simulated heat treatments" N.Inoue, T. Muroga, A. Nishimura, T Nagasaka, O. Motojima, S. Uchida, H. yabe, K. Oguri, Y. Nishi, Y. Katoh, A. Kohyama, *Journal of Nuclear Materials 283-287* (2000) 1187-1191.
- [30] "In situ phase caracterization in tempering and aging of Fe-Cr-W steels" N.Inoue, T. Muroga, A. Nishimura, S. Uchida, H. yabe, K. Oguri, Y. Nishi, *Journal of Nuclear Materials 307-311* (2002) 505-508.

- [31] "A potential new ferritic/martensitic steel for fusion applications" R.L. Klueh, N. Hashimoto, R.F. Buck, M.A. Sokolov, *Journal of Nuclear Materials 283-287* (2000) 697-701.
- [32] "Correlation between microstructure and hardness of a low activation ferritic steel weld joint" N. Inoue *, T. Muroga, A. Nishimura, O. Motojima *Journal of Nuclear Materials* 258-263 (1998).
- [33] MURUGANANTH M.; BHADESHIA H.K.D.H.; " Components of the Creep Strength of Welds". *ISIJ International 41*(6): 626-640, (2001).
- [34] ASM HandbookVolume 6, 1983.
- [35] STERJOVSKI Z. Investigation of Post-Weld Heat Treatment of Quenched and Tempered Pressure Vessels Steels, Ph.D. Dissertation, The University of Wollongong, New South Wales, Australia 2003.
- [36] H. BHADESHIA "Modelling of Mechanical Properties of Ferritic Steel Welds Metals", Ph.D Dissertation, ISIJ International 1999 Msm. Cam. Ac.UK
- [37] Welding Consumables for P92 and T23 Creep Resisting Steels Metrode Products Limited-Paper presented at: Welding and Repair Technology for Power Plants Fifth International EPRI RRAC Conference, June 2002, Alabama, USA.
- [38] K Arndt, G Kottman, J C Vaillant, W Bendick and F Deshayes, 'The T23/T24 Book New Grades for Waterwalls and Superheaters', *Vallourec and Mannesman Tubes*, 2003.
- [39] "New Welding Consumables For T24 Steel", Šolar Mojca, Jernej Markež 12th Conference on Materials and Technology, 2003.

- [40] MOORTHY V., VAIDYANATHAN S., LAHA K., JAYAKUMAR T., "Evaluation of microstructures in 2,25CrMo and 9CrMo steel weldments using magnetic barkausen noise", Material science and Engineering A231 pp-98-104, 1998.
- [41] TSAY L. W., LIN W. L., CHENGT S. W and LEU G. S., "Hydrogen sulfide stress corrosion cracking of 2,25CrMo Steel weldments" Corrosion Science, Vol. 39, No. 7, pp. 1165-1 176, 1997
- [42] KHARTIHIK V.,; KASIVISWANATHAN K.V. "Determination of gradients in mechanical properties of 2,25CrMo weldments using shear punch tests" Supplement to the Welding Journal, AWS, December 2002.
- [43] "An introduction to the 9Cr1MoV Alloys", Donald R. Bush Valve Magazine, Winter 2001.
- [44] "Development of Modified 9Cr-1 Mo Steel for Elevated Temperature Service", Vinod K. Sikka.
- [45] "European State of the Art of Modified 9% Cr Steels: Welding, Fabrication and Industrial Applications of P91/T91 and New Developments", C. Coussemen, S. Huysmans, E. Van Der Donckt, C. Verscelden, EPRI Conference Proceedings, June 1998.
- [46] "Mechanical properties and non-destructive evaluation of CrMo ferritic steels for steam generator application" – International Journal of Pressure Vessels and piping 81 (2004) 521-534. Baldev Raj, B.K. Choudhary, R. K. Singh Raman.
- [47] "Advance materials for 21st century turbines and power plant" Kimura K, Kushima H, Abe F, Suzuki K, Kumai S, Satoh A. In: Strang A, Banks WM, Conroy RD, McColvin GM, Neal JC, Simpson S, editors., Parsons. 2000. p. 590–602.

- [48] Microstructural stability and creep rupture strength of the martensitic steel P92 for advanced power plant. *Acta Mater*. Vol 45 Nº12 pp4901-4907, 1997. PJ Ennis, A. Zielinska-Lipiec, O. Wachter and Czyrska-Filemonowicz.
- [49] "Creep rupture properties of HAZs of a high Cr ferritic steel simulated by a weld simulator", S.K. Albert, M. Matsuil, H. Hongo, T. Watanabe, K. Kubo, M. Tabuchi, *International Journal of Pressure Vessels and Piping 81* (2004) 221–234.
- [50] "Creep crack growth behavior in the HAZ of weldments of W containing high Cr steel". Tabuchi M, Watanabe T, Kubo K, Matsui M, Kinugawa J, Abe F.. Int J Pressure Vessels Piping 2001;78:779–84.
- [51] "Review of Type IV cracking in piping welds", Ellis FV, Viswanathan R. *Integrity of high temperature welds*, London: Prof. PublishingLtd; 1998.
- [52] Tezuka H.; Sakurai T., " A trigger of Type IV damage and a new heat treatment procedure to suppress it. Microstructural investigations of long-term ex-service Cr–Mo steel pipe elbows"
- [53] ASTM E8-03 "Standart Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials" ASTM Standard .
- [54] LAHA K., CHANDRAVATHI K.S., RAO K.B.S., MANNAN S.L, SASTRY D.H., "Predicition of Creep Deformation and Rupture Behaviour of 2,25Cr-1Mo Weld Joint", International Journal of Pressure Vessels and Piping 77(2000) 761-769.
- [55] SUDHA C., TERRANCE A.L.E., ALBERT S.K., VIJAYALAKSHMI M., "Systematic study of formation of soft and hard zones in the dissimilar weldments of Cr-Mo Steels" Journal of Nuclear Materials 302 (2002) 193-205.

- [56] WANG C.A., KLUEH R.L., CHIN B.A., "The Weldability of Low Activation Cr-W Steels", *Journal of Nuclear Materials* 191-194 (1992) 831-835.
- [57] AL-MAZROUEE A., SINGH RAMAN R.K., IBRAHIM R.N., "Effect of Post Weld Heat Treatment on the Oxide Scaling of Cr-Mo Steel Weldments", *Journal of Materials Processing Technology* 164-165 (2005) 964-970.
- [58] TSAI M.C, YANG J.R, "Microstructural Degeneration of Simulated Heat Affected Zone in 2,25Cr-1Mo Steel during high-temperature exposure", *Materials Science and Engineering* A340 (2003) 15-32.
- [59] WAINER E., BRANDI S.D., DE MELLO F.D.H, "Soldagem Processos e Metalurgia" 2^a Edição São Paulo(1998).