

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**  
**MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**ENG.º GERARDO JESUS ARACENA PÉREZ**

**CARACTERIZAÇÃO DAS FASES PRESENTES EM DEPÓSITO DE NÍQUEL  
ER-NiCrMo-3 EM TUBOS DE AÇO DE 9Cr 1Mo USADOS EM FORNOS DE  
REFINARIA DE PETRÓLEO**

**FORTALEZA**  
**2005**

**Eng.º Gerardo Jesus Aracena Pérez**

**CARACTERIZAÇÃO DAS FASES PRESENTES EM DEPÓSITO DE NÍQUEL  
ER-NiCrMo-3 EM TUBOS DE AÇO DE 9Cr1Mo USADOS EM FORNOS DE  
REFINARIA DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada a coordenação de pós-graduação da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

***Orientador: Professor D.Sc. Hamilton  
Ferreira Gomes Abreu***

Fortaleza, Ceará.  
Agosto de 2005

A Deus que me deu forças;

Ao meu Pai (em memória) e à minha Mãe, que me guiaram e serviram de exemplo  
na minha vida;

A meus Irmãos e Irmã pela amizade e carinho;

A minha esposa Regina e meus filhos Gustavo, João Guilherme e Gabriel pelo amor,  
carinho e compreensão recebidos, motivo da minha caminhada;

OFEREÇO

A meus familiares, colegas do trabalho e meus amigos que compartilharam minha  
experiência de vida e me aturaram até hoje.

DEDICO

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor e orientador Hamilton pelas diretrizes e incentivo para realização e conclusão deste trabalho.

Aos professores Lindberg, Jesualdo e Ênio que me incentivaram a realização do Mestrado.

A todos os colegas do Laboratório LACAM - UFC especialmente ao Yarlei, Flavio, Adailson, Nélio, Sheila, Waydson e Marcelo pelo apoio prestado para desenvolvimento dos experimentos.

A todos os colegas do mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, especialmente ao John, Paulo, Jean, Cristianne, Rodrigo, Alysson.

A todos os colegas bolsistas e colaboradores da UFC, especialmente ao Sávio e Eder.

A PETROBRAS/Replan pelo material fornecido para a realização deste trabalho, especialmente ao Edneu.

Aos colegas da inspeção Moura, Timbó, Henrique e Arlene

A LUBNOR Eng Danúbio e Anastácio pela disponibilidade de liberação para realização deste trabalho.

A minha família, meus pais, meus irmãos em especial ao Juan.

A meu amigo Amaral e família que sempre acreditaram no meu caminho

A Regina, Gustavo, João Guilherme e Gabriel que me deram toda a força para que eu pudesse completar esta tarefa

## SUMÁRIO

SUMÁRIO .....	5
LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	7
LISTA DE TABELAS .....	11
LISTA DE GRÁFICOS .....	12
LISTA DE ABREVIATURAS OU SÍMBOLOS .....	13
LISTA DE ABREVIATURAS OU SÍMBOLOS .....	13
LISTA DE SIGLAS .....	14
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
2.1 Petróleo e sua corrosividade .....	19
2.2 Níquel e suas ligas .....	23
2.2.1 Desenvolvimento histórico.....	23
2.2.2 Aplicações e características das ligas de níquel.....	24
2.2.3 A microestrutura das ligas de Níquel.....	29
2.2.3.1 Fase gama ( $\gamma$ ) .....	29
2.2.3.2 Fase gama linha ( $\gamma'$ ).....	30
2.2.3.3 Fase gama dupla linha ( $\gamma''$ ).....	32
2.2.3.4 Fase eta ( $\eta$ ) .....	32
2.2.3.5 Fase delta ( $\delta$ ).....	33
2.2.3.6 Carbonetos .....	34
2.2.3.7 Fases de arranjo topologicamente fechado (TCP) .....	37
2.3 Microestrutura e propriedades do Inconel 625 .....	42
2.4 Revestimento por solda com Inconel.....	46
2.5 Tubo de aço liga ASTM A-213 T9 .....	50
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>55</b>
3.1 Medidas de microdureza .....	57
3.2 Determinação da composição química do depósito de solda e MB .....	57
3.3 Análise microestrutural por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	58
3.4 Determinação da composição química das fases e matriz.....	59
3.5 Determinação das fases por EBSD .....	59
3.6 Determinação das fases por difração de raios X.....	60
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>61</b>
4.1 4.1 Análise preliminar .....	61
4.2 Revestimento com Inconel 625 .....	64
4.3 Passe raiz com Inconel 625.....	70
4.4 Passe P2 com Inconel 625 .....	75

4.5	Depósito de enchimento com E-505.....	79
4.6	Solda de acabamento com E-505.....	83
4.7	Material base 9Cr-1Mo (A-213 T9) .....	86
4.8	Interface Inconel 625 x MB.....	88
4.9	Interface passe raiz x revestimento com Inconel 625 .....	93
4.10	Interface passe raiz x passe P2 de inconel 625 .....	94
4.11	Interface passe P2 de Inconel 625 x passe de enchimento com E-505.....	95
4.12	Interface solda enchimento E-505 x material base .....	101
4.13	Interface entre a solda de enchimento x solda de acabamento .....	104
4.14	Interface entre solda de acabamento E-505 x material base .....	107
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>108</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>109</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>110</b>
<b>8</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>115</b>
8.1	Anexo de resultados de medição de microdureza .....	116
8.2	Anexo de resultados de análise pelo EDS na junta soldada .....	123
8.3	Anexo de resultados de análise pelo EDS fases x matriz no revestimento de Inconel	
625	.....	128

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2-1 - Morfologias observadas da fase $\gamma$ em diversas ligas de níquel. ....	31
(a) Muito fina na liga AF-1753 4100X; (b) estrutura típica em forma de esfera U-500 5450X; (c) cúbica e trigonal na liga NASAI 2725X; (d) cúbica típica IN-100 13625X ; (e) alongada liga 713C ; (f) Fina, media e grossa IN-738 5450X; (g) Condensada U-700 envelhecida 180 dias 545X; (h) discordâncias decorando $\gamma$ U500 TEM 4800X (VOORT, 1985).....	
	31
FIG. 2-2 - Micrografia da estrutura $\eta$ em uma liga de níquel A-286.....	33
(a) celular depois de envelhecida 217 horas a 730°C; (b) na forma de agulhas acircular de Widmanstatten após exposição em temperatura acima de 800°C (DE CICCIO et al, 2004). ....	
	33
FIG. 2-3 - Micrografias mostrando a fase delta em ligas de níquel. ....	34
(a) Formação da fase precipitada $\delta$ em Inconel 625 após 100h na temperatura de 1123K (SHANKAR 2001); (b) Liga 718 como recebida ; (c) Mesma liga 718 ao lado mostrando a presença da fase $\delta$ precipitada apos exposição 5.000 h na temperatura de 704°C (ref. (b) e (c) MANNAN, 1997). ....	
	34
FIG. 2-4 - Micrografia mostrando precipitados de carbonetos MC e $M_{23}C_6$ em ligas de níquel.....	37
(a) Carboneto do tipo MC em uma liga endurecível por gama linha (4900X); (b) Carboneto MC (diamante) cercado de carbonetos $M_{23}C_6$ (2450X); (c) Partículas finas de carbonetos $M_{23}C_6$ e partícula grosseira de carboneto MC em contorno de grão na liga X-750 (4900X); (d) Carboneto primário no CG e disperso na matriz em uma liga de Inconel 625. ....	
	37
FIG. 2-5 - Evolução microestrutural das superligas de níquel ao longo dos anos (PINTO, 2001 apud KOUL, 1994).....	38
FIG. 2-6 - Fases TCP do tipo sigma encontradas em ligas de níquel.....	39
(a) Fase s na forma de agulhas de Widmanstatten (A) presentes na liga IN-100 após exposição a 815°C durante 1113,6h. Além desta fase há $\gamma$ primário (B); $\gamma$ precipitado e carboneto (D) na matriz $\gamma$ . 500X; (b) microestrutura ao lado com aumento 10.000X (VOORT, 1985).....	
	39
FIG. 2-7 - Morfologias encontrada para fase Laves em diversas ligas de níquel. ....	40
(a) Liga 718 recozida 2h 1095°C Estrutura de precipitados tipo escrita chinesa $M_2(Nb, Ti)$ fase Laves em matriz austenítica 205X; (b) Fase Laves na liga 909; (c) micrografia do eutético $\gamma$ /Laves formado durante a solidificação ( ref: (a) VAN VOORT, 1990; (b) MANNAN; (c) DUPONT, 1997). ....	
	40
FIG. 2-8 - Micrografia por SEM (Scanning electron microscopy) da fase $\mu$ na liga RR2071 (RAET et al., 2001). ....	41
FIG. 2-9 - Diagrama TTT (tempo temperatura e transformação) de segundas fases em alta temperatura no Inconel 625 (FLOREEN 2002). ....	44
FIG. 2-10 - Diagrama TTT de uma liga 625 para um depósito de solda e uma liga trabalhada (FLOREEN, 2002) ....	45

FIG. 2-11 - Croqui mostrando a interface soldada entre o aço e o revestimento com Inconel 625. ....	48
(a) representa a interface pós-soldado; (b) representa a interface após TTAT.....	48
FIG. 2-12 - (a) Solda entre aço 8630 e liga de Inconel mostrando a interface, martensita na região de grão grosseiros (500X), (b) após TTPS 690°C percebe-se a descarbonetação na região de grãos grosseiros e formação de ferrita (190x).....	49
FIG. 2-13 - Diagrama de fases Fe-xCr-0,1C ( SANDERSON, 1977). ....	51
FIG. 2-14 - Mapa de microestruturas obtidas no resfriamento do aço 9Cr-1Mo-0,1C a partir de 1323 K com 04 taxas de resfriamento (SAROJA et al, 1997). ....	52
FIG. 2-15 - Microestruturas de um aço 9Cr-1Mo. ....	53
(a) aço com 0,1%C e microestrutura martensítica; (b) aço com 0,7%C com microestrutura martensítica e presença de ferrita proeutetóide.(SAROJA). ....	53
FIG. 3-1 - Fotografias das amostras para confecção dos corpo de prova.....	56
FIG. 3-2 -Croqui mostrando o local de remoção dos corpos de prova. ....	56
FIG. 4-1 - Macrografia mostrando as regiões da realização de microdureza. ....	61
FIG. 4-2 - Macrografia mostrando os pontos onde foi realizado o EDS.....	62
FIG. 4-3 - Macrografia dos pontos de medição de dureza no revestimento de Inconel 625 (aumento de 50x). ....	64
FIG. 4-4 - Precipitados no revestimento de inconel 625.....	65
(a) Precipitados no revestimento de Inconel 625 abaixo da linha de interface com o MB A 213 T, aumento de 200X (ataque eletrolítico com ácido oxálico), (b) Micrografia anterior com aumento de 500X (ataque eletrolítico com ácido oxálico).....	65
FIG. 4-5 - Aspecto dos precipitados encontrados no revestimento de Inconel 625 (Ataque Kalling 2). ....	66
(a) Visão geral de precipitados no revestimento de Inconel 625; (b) Micrografia (a) mostrando região mais perto da interface com tubo A-213 T9; (c) Micrografia (a) em região mais afastada da interface; (d) Precipitados perto da superfície interna do tubo.....	66
FIG. 4-6 - Microestrutura de precipitado e espectro de EDS no revestimento de Inconel 625 na região mais adjacente a interface da solda com a tubulação (ataque Kalling 2). ....	67
FIG. 4-7 - Microestrutura de precipitado e espectro de EDS no revestimento com Inconel 625 na região intermediária (ataque Kalling 2).....	67
FIG. 4-8 - Microestrutura de precipitado no revestimento com Inconel 625 da região adjacente a superfície interna da tubulação (ataque Kalling 2). ....	68
FIG. 4-10 - Tratamento do difratograma da solda de revestimento. ....	69
FIG. 4-11 - Microestrutura de precipitados no passe raiz e resultado de EDS de duas fases, carbonetos tipo NbC e TiC (ataque Kalling 2). ....	70

FIG. 4-12 - Microestrutura de precipitado no passe raiz e espectro de EDS de precipitado, possivelmente uma fase Laves (ataque Kalling 2). .....	71
FIG. 4-13 - Micrografia de precipitado no passe raiz e espectros comparativos de um precipitado isolado e da matriz (ataque Kalling 2). .....	72
FIG. 4-14 - Difração de raios-x para o passe de raiz. ....	73
FIG. 4-15 - Tratamento do difratograma do passe raiz. ....	73
FIG. 4-16 - Micrografia das fases presentes no passe raiz, passe P2 e revestimento com Inconel 625 (ataque eletrolítico com ácido oxálico). ....	76
FIG. 4-17 - Figura mostrando a linha onde foram determinadas as composições químicas das fases presentes na liga de inconel e da matriz, no sentido longitudinal e transversal. ....	78
FIG. 4-18 - Micrografia mostrando a região de interface entre os passes P2, P3 e P4 e a localização do ponto 15 da linha de medição de espessura L-2 (aumento de 50x). .....	79
FIG. 4-19 - Pontos 12 da linha L-1 plotado em um diagrama adaptado de Schaeffler e Delong (Rostfria 1983). .....	80
FIG. 4-20 - Microestrutura observada no passe P4 e P3 em região com características de uma matriz austenítica com presença de precipitados (ataque Kalling 2). ....	81
FIG. 4-21 - Micrografia do passe P3 mostrando característica de fase isolada de martensita rodeada de uma fase austenita (ataque Kalling 2). .....	81
FIG. 4-22 - Micrografia montada das estrutura presente nos passes P5, P6 e P7 (ataque com Kalling 2). .....	83
FIG. 4-23 - Micrografia do passe 8 ((a) e (b) ataque com Kalling 2, (c) ataque com glicerina). ....	84
(a) mostra uma estrutura poligonal aspecto parecido com ferrita proeutetóide; (b) presença de estruturas martensíticas revenidas no centro do cordão para região interna; (c) presença de carbonetos em contorno com aspecto de $Cr_{23}C_6$ e no interior do grão $Mo_6C$ .....	84
FIG. 4-24 - Micrografia mostrando trincas no passe de acabamento (ataque com Kalling 2). ....	85
(a) aumento 200X; (b) mesma micrografia com aumento de 500X. ....	85
FIG. 4-25 - Microestruturas martensíticas revenida encontradas no MB (ataque com Kalling 2). ....	86
FIG. 4-26 - Micrografias do MB A-213 T9. ....	87
FIG. 4-27 - Micrografia mostrando a interface entre o revestimento de inconel 625 e tubo A-213 T9 (ataque com glicerol). .....	88
FIG. 4-28 - Micrografia da interface entre Inconel e tubo A-213 T9 (ataque com glicerol), aumento de 1000X. ....	89
FIG. 4-29 - Micrografia mostrando o ponto 12 da linha L-4 sobre uma região de grãos grosseiros na ZTA do MB (tubo A-213 T9). ....	89
FIG. 4-30 - Micrografia mostrando os resultados de dureza realizada na região de interface entre o material base e o revestimento com Inconel 625 (ataque Kalling 2). ....	90

FIG. 4-31 - MEV da região da interface onde foi feito EBSD. ....	91
FIG. 4-32 - Micrografia e mapa de fases determinados pelo EBSD na interface do revestimento de Inconel 625 x MB. ....	91
FIG. 4-33 - Micrografia mostrando a interface entre o material A-213 T9 e o revestimento com Inconel 625, ataque eletrolítico com ácido oxálico. ....	92
FIG. 4-34 - Micrografia da região de interface entre o revestimento e passe raiz (ataque com Kalling 2). ....	93
FIG. 4-35 - Microestrutura da interface entre passe raiz e passe P2 (ataque eletrolítico com ácido oxálico). ....	94
FIG. 4-36 - Trinca na interface entre P3 e P2 (sem ataque). ....	95
FIG. 4-37 - Micrografia mostrando a propagação da trinca sob precipitados (ataque Kalling 2). ....	96
FIG. 4-38 - Resultados do EDS realizado em (a) precipitado; (b) matriz adjacente ao precipitado; (c) matriz adjacente a linha interface; (d) matriz na região esquerda. ....	97
FIG. 4-39 - Micrografia do MEV mostrando precipitados alinhados a interface entre a zona de ligação entre a solda do E-505 e passe P2 com Inconel 625 (ataque Kalling 2). ....	98
FIG. 4-40 - Micrografia pelo MEV mostrando região do passe P2 afastada da região de precipitados (ataque Kalling 2). ....	98
FIG. 4-41 - Imagem do EBSD mostrando defeito na interface do passe P2 e passe com eletrodo E-505. ....	99
FIG. 4-42 - Mapa de qualidade do EBSD da região do defeito na interface entre P2 e E-505. ....	99
FIG. 4-43 - Mapa de qualidade sobreposto mapa de fases do EBSD sobreposto na região do defeito na interface. ....	100
FIG. 4-44 - Mapa de qualidade do EBSD da interface entre o tubo A-213 e solda de enchimento E-505. ....	101
FIG. 4-45 - Mapa de fases do EBSD na interface entre o tubo A-213 T9 e solda de enchimento E-505. ....	102
FIG. 4-46 - Resultado do EBSD na interface entre o material base A-213 T9 e a solda E-505. ....	103
FIG. 4-47 - Região de intersecção entre o MB, passe 3, passe 5 e passe 6 (ataque com Kalling 2). ....	104
FIG. 4-48 - Micrografia do MEV da região de interface entre passe P3 e P5, onde será realizado EBSD. ....	105
FIG. 4-49 - Mapa de qualidade do EBSD mostrando contornos e algumas fases. ....	105
FIG. 4-50 - Resultado do EBSD entre a solda do passe P3 e a solda do passe P5. ....	106
FIG. 4-51 - Localização do ponto 3 da linha L-4 em uma região de grãos grosseiros. ....	107
FIG. 8-1 - Macrografia mostrando a linha L-1. ....	123
FIG. 8-2 - Macrografia mostrando a linha L-2. ....	124
FIG. 8-3 - Macrografia mostrando a linha L-3. ....	125
FIG. 8-4 - Macrografia mostrando a linha L-4. ....	126
FIG. 8-5 - Macrografia mostrando a linha L-5. ....	127

## LISTA DE TABELAS

TAB. 2-1 - Propriedades físicas e mecânicas do Níquel. ....	25
TAB. 2-2 - Composição das principais ligas de níquel. (BRADLEY, 1989). ....	27
TAB. 2-3 - Composição dos arames utilizados na solda TIG (AWS 5.14, 1997). ....	28
TAB. 2-4 - Influência do elementos de liga nas ligas a base de níquel. ....	28
TAB. 2-5 - Fases que podem se formar nas ligas de níquel (MANKINS et al, 1990). ....	29
TAB. 2-6 - Diferença do raio atômico entre os elementos em relação ao níquel (SMTIH, 1993). ....	30
TAB. 2-7 - Composição química da liga de Inconel 625 trabalhada e como vareta de soldagem (BRADLEY, 1989). ....	42
TAB. 3-1 - Composição química do tubo, vareta e eletrodo de Inconel 625 e eletrodo E-505. ....	57
TAB. 3-2 - Reagentes utilizados na revelação de microestruturas da amostra. ....	58
TAB. 4-1 - Fases presentes na solda de revestimento pela DRX. ....	69
TAB. 4-2 - Fases presentes no passe de raiz pela difratometria RX. ....	74
TAB. 4-3 - Resultado de EDS em fases e matriz do passe P2. ....	78
TAB. 8-1 - Microdureza ao longo da linha L-1. ....	116
TAB. 8-2 - Microdureza ao longo da linha L-2. ....	117
TAB. 8-3 - Microdureza ao longo da linha L-3. ....	118
TAB. 8-4 - Microdureza ao longo da linha L-4. ....	119
TAB. 8-5 - Microdureza ao longo da linha L-5. ....	120
TAB. 8-6 - Microdureza ao longo da linha L-6. ....	121
TAB. 8-7 - Composição química ao longo da linha L-1. ....	123
TAB. 8-8 - Composição química ao longo da linha L-2. ....	124
TAB. 8-9 - Composição química ao longo da linha L-3. ....	125
TAB. 8-10 - Composição química ao longo da linha L-4. ....	126
TAB. 8-11 - Composição química ao longo da linha L-5. ....	127
TAB. 8-12 - Resultado do EDS em fases e matriz do revestimento com Inconel 625. ....	128

## LISTA DE GRÁFICOS

GRAF. 4.1 - Fases presentes na interface entre o revestimento com Inconel 625 X MB. ....	92
GRAF. 4.2 - Percentual de fases presentes na interface entre material base e solda enchimento E-505.....	103
GRAF. 4.3 – Percentual de fases presentes entre a interface solda P3 e a solda P5.....	106
GRAF. 8.1 - Microdureza ao longo da linha L-1. ....	116
GRAF. 8.2 - Microdureza ao longo da linha L-2. ....	117
GRAF. 8.3 - Microdureza ao longo da linha L-3. ....	118
GRAF. 8.4 - Microdureza ao longo da linha L-4. ....	119
GRAF. 8.5 - Microdureza ao longo da linha L-5. ....	120
GRAF. 8.6 - Microdureza ao longo da linha L-6 em HV x ponto medido. ....	122
GRAF. 8.7 - Composição ao longo da linha L-1. ....	123
GRAF. 8.8 - Composição ao longo da linha L-2.....	124
GRAF. 8.9 - Composição ao longo da linha L-3. ....	125
GRAF. 8.10 - Composição ao longo da linha L-4.....	126
GRAF. 8.11 - Composição ao longo da linha L-5.....	127

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SÍMBOLOS

### ABREVIATURAS

CCC	Cúbico de Corpo Centrado
CFC	Cúbico de Face Centrada
CG	Contorno de grão
EBSD	Electron Backscattering Diffraction
EDS	Energy Dispersive Spectrometer
EFE	Energia de Falha de Empilhamento
EQ	Equação
FIG.	Figura
GRAF.	Gráfico
GG	Grão Grosseiro
HC	Hexagonal compacta
IAT	Índice de Acidez Total
MB	Material Base
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PWHT	Tratamento Térmico pós Soldagem
TAB.	Tabela
TAN	Total Number Acid (número de acidez total)
TIG	Soldagem Pelo Processo Tig.
TTAT	Tratamento térmico de alívio de tensões
ZGGZTA	Zona de Grãos Grosseiros da ZTA
ZTA	Zona Termicamente Afetada

### SÍMBOLOS

%	Porcentagem (ou percentual)
$\eta$	Fase eta
$\sigma$	Fase sigma
$\delta$	Fase delta
C	Carbono
Cr	Cromo
d	Diâmetro do grão médio
HV	Dureza Vickers
K	Kelvin (unidade de temperatura)
m	Metro (unidade de comprimento)
mm	Milímetro (unidade de comprimento)
Mo	Molibdênio
N	Nitrogênio
Nb	Nióbio
°C	Celsius (unidade de temperatura)
Ta	Tântalo
V	Vanádio
W	Tungstênio
$\mu\text{m}$	Micrômetro (unidade comprimento)

## **LISTA DE SIGLAS**

API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
AWS	American Welding Standards

## RESUMO

Este trabalho estuda o uso da solda de Inconel 625 para unir tubos de 9Cr-1Mo, utilizados em forno de destilação de uma refinaria de petróleo com alta acidez naftênica.

Um corpo de prova foi fabricado pela refinaria seguindo os procedimentos de fabricação da serpentina do forno. Amostras da junta soldada foram cortadas e submetidas a ensaios de microdureza, estudos da variação da composição química pelo EDS, avaliação de fases por difração de raios X e pela técnica por difração de elétrons retroespalhados (EBSD), detalhes da microestrutura por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

Os resultados mostram a presença de carbonetos de Ti, Nb e fases Laves na solda de Inconel. A quantidade de fases Laves é maior no revestimento de Inconel do que no passe raiz. Foram observadas também descontinuidades e defeitos. Um destes defeitos estava localizado na interface entre o Inconel 625 e o primeiro passe com E-505, em região provavelmente rica em precipitados de fases Laves.

O resultado indica a necessidade de uma melhor avaliação do processo de soldagem, incluindo um estudo do comportamento do Inconel 625 na temperatura de operação do forno entre 500°C e 700°C.

## ABSTRACT

This work studies the use weld of Inconel 625 to joint 9Cr-1Mo pipe used in a fired heater of distillation in petroleum refinery with high naphthenic acid.

A sample joint was prepared in the refining plant the according with the procedures of production of the serpentine heater. The specimen were cut and made samples of joint submitted to micro-hardness analysis, studies of composition variations by EDS, phase analysis by x-ray diffraction and electron back scatter diffraction (EBSD) and a detailed microstructure study using optical and scanning electron microscope.

The result showed the presence of Nb, Ti carbides and Laves phase in the welds of Inconel 625. The amount of phase Laves are larger in the welds of the coating than in the welds of root. It was also observed some discontinuities and defects. One of these defects was located in the interface between the Inconel 625 and the first pass with E-505 in a region rich of precipitates probably Laves phase.

The results indicate a necessity of a better evaluation of the welding process including a study of behaviour of Inconel 625 in the temperature range of heater operation 500°C-700°C.

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a corrosão naftênica tem se tornado um grande problema nas refinarias de petróleo, principalmente pelos motivos a seguir:

- As unidades existentes foram projetadas para processar petróleos de baixo índice de acidez naftênica (IAT);
- O controle do Blend com valores de IAT inferiores a 0,5 está mais difícil;
- As novas jazidas de petróleo apresentam índices de acidez cada vez mais elevados;
- O processamento de petróleos de alta acidez é economicamente atrativo.

A corrosão naftênica é provocada por compostos oxigenados, da família dos ácidos carboxílicos. Os métodos de controle da corrosão freqüentemente usados são a seleção de petróleos com baixo índice de acidez naftênica ou uso de materiais mais resistente à corrosão naftênica. A escolha do material para resistir à corrosão naftênica varia com a velocidade, turbulência, temperatura do hidrocarboneto e concentração de ácidos, entre outros.

De uma forma geral e em ordem crescente de resistência a corrosão naftênica, os materiais mais utilizados são:

- Aço carbono para baixa severidade;
- Aço ao Cr-Mo e aços inoxidáveis austeníticos sem adição de Mo para média severidade;
- Aços austeníticos com adição de Mo para grande severidade.

Baseados nestes materiais são fabricados equipamentos de processo para uso em meios com corrosão naftênica. Com esta prática, resolvesse quase a totalidade dos problemas de corrosão naftênica nas refinarias de petróleo, mas existem componentes específicos que ainda sofrem ataques pela corrosão naftênica. Um exemplo de componente atacado são tubos de fornos de destilação de petróleo.

Os fornos e tubos de fornos de destilação de petróleo são projetados conforme as normas API-560 e API-530. A principal classe de materiais empregados na refinarias para tubos são os aços liga do tipo Cr-Mo. Estes materiais apresentam boa resistência à alta temperatura e a corrosão por sulfetos, contudo tem-se verificado em algumas refinarias de petróleo que são inadequados para resistência à corrosão naftênica na presença de alta velocidade (exemplo saída de tubos de forno pela vaporização das frações). Já os aços inoxidáveis austeníticos com adição de Mo, por exemplo os aços tipo AISI 316 e 317, são

resistentes a meios de alta agressividade naftênica, contudo, não são utilizados em fornos de destilação porque a temperatura de operação do forno está dentro da faixa de precipitação de carbonetos, levando a uma diminuição da resistência à corrosão e risco de falha durante a operação.

Uma alternativa para solucionar este problema específico é a utilização de tubos de aço liga tipo Cr-Mo revestidos internamente com alumínio (tubo duplex). O revestimento com alumínio resiste à corrosão naftênica e tem sido aplicado em pequenas peças. O revestimento de grandes peças apresenta, por enquanto, limitações industriais.

O revestimento de trechos menores é viável economicamente, mas há necessidade de soldar os trechos de tubos e garantir que esta solda apresente propriedades suficientes para resistir à corrosão naftênica, assim como resistir às altas temperaturas no interior do forno.

A solução proposta para soldar os tubos é a utilização de uma liga de Inconel 625 que apresenta um teor de Mo elevado para resistir à corrosão naftênica assim como presença de altos teores de Ni e Cr para resistir às temperaturas elevadas.

Como não se conhece a influência das variáveis utilizadas no processo de fabricação do tubo, o objetivo preliminar do trabalho é caracterizar as fases presentes na solda de Inconel 625 (passe raiz e primeiro passe de enchimento) em corpo de prova fornecido pela PETROBRAS/REPLAN. Este corpo de prova fabricado a partir de um tubo de especificação ASTM A-213 T9 (9Cr-1Mo) foi revestido internamente com alumínio e unido por solda de Inconel 625 e eletrodo E-505 (9Cr-1Mo).

Durante o trabalho experimental foram observadas indicações relevantes para avaliação da integridade do tubo fora da região da solda de Inconel 625, desta forma, além do resultado da solda de Inconel 625 (almofada com Inconel 625, passe raiz com Inconel 625 e primeiro passe de enchimento), mostram-se os resultados das regiões do passe de enchimento e acabamento com eletrodo E-505.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Petróleo e sua corrosividade

O petróleo é um composto de uma mistura complexa de hidrocarbonetos organo-metálicos, contendo uma série de impurezas em pequenas proporções, tais como: compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, organo-metálicos, água, sais minerais e areia.

No que tange a corrosão, os compostos e as impurezas que mais influenciam a corrosividade de um óleo cru nas unidades de destilação são os compostos sulfurados, os oxigenados, sais minerais e a água.

A água e sais minerais, essencialmente cloretos de sódio (75%), magnésio (15%) e cálcio (10%) formam uma salmoura emulsificada no petróleo e podem ser provenientes do petróleo, dos métodos de recuperação de petróleo nos poços ou contaminação por água do mar em tanques de navios (PAIVA, 2000).

Estes sais hidrolisam a partir de 120°C, produzindo gás clorídrico (HCl) e provocando a corrosão do sistema de topo das unidades de destilação. Os sais não hidrolizados saem nas correntes de fundo das torres de destilação, indo para os estágios subsequentes, sendo hidrolizados em temperaturas elevadas. Assim, o HCl passa a estar presente em toda a unidade de processo e refino (PAIVA, 2000).

Os compostos sulfurados, em quantidades que variam em até 7%, aparecem sob a forma de ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S), mercaptans (R-SH), sulfetos (R<sub>1</sub>-S-R<sub>2</sub>), dissulfetos (R<sub>1</sub>.S-S-R<sub>2</sub>), tiofenóis (R=S-H) e compostos cíclicos (PAIVA, 2000).

O aumento da corrosividade do petróleo causada por compostos sulfurados depende de como o átomo de enxofre está ligado às cadeias orgânicas. Sendo assim, os mais agressivos são, em primeiro lugar, o H<sub>2</sub>S seguido dos mercaptans, dos sulfetos, dissulfetos, e por último os compostos cíclicos (PAIVA, 2000).

De um modo geral, estas impurezas agem quase que exclusivamente em temperaturas elevadas e a única forma de minimizar seu ataque corrosivo é através da seleção adequada dos materiais dos equipamentos, tubulações e acessórios da unidade de destilação.

O aumento da resistência a este tipo de ataque é proporcional ao teor de cromo e acima de 12%, o aço fica imune à corrosão por compostos de enxofre PAIVA (2000 apud SAMANS, 1969).

Os compostos oxigenados são constituídos, principalmente pelos fenóis (R-OH) e pelos ácidos naftênicos (R-COOH) que são ácidos do tipo carboxílicos.

A corrosividade deste composto foi detectada a partir de 1920, quando foram destilados alguns tipos de petróleo provenientes da Rússia (região de Baku), Romênia, Estados Unidos (Califórnia) e América do Sul, contudo no âmbito da indústria nacional de refino de petróleo, só foi evidenciado a partir dos anos oitenta, com o processamento do petróleo oriundo da Bacia de Campos, no estado do Rio de Janeiro. Hoje em dia grande parte dos petróleos nacionais apresenta um índice de acidez naftênica superior a 0,5 mg KOH/g de cru (PAIVA, 2000).

DERUNGS (1956) apresentou um dos primeiros trabalhos sobre corrosão por ácidos naftênicos, relatando observações feitas em campo sobre as características deste novo tipo de ataque, os fatores que nele interferem e alguns procedimentos para combatê-los. A partir destes trabalhos surgiu o índice de acidez naftênica (IAT) ou Total Acid Number (TAN), como citado na literatura estrangeira especializada.

Este índice foi a primeira resposta prática à questão de como se pode identificar um petróleo com características corrosiva naftênica. Através dele, estipulou-se que todo petróleo apresentando um IAT superior a 0,5 mg KOH/g cru seria potencialmente corrosivo, em termos de acidez naftênica. Este índice foi adotado e seguido durante muito tempo pelas refinarias, como um parâmetro para a composição do blend para prevenir-se contra a corrosão naftênica. Posteriormente, na década de 70, com a elevação do preço do petróleo, o esgotamento de jazidas antigas e a descoberta de novas jazidas com características mais corrosivas (IAT's mais elevados), porém a um preço economicamente viável, houve a necessidade de processar estes petróleos (PAIVA, 2000).

A partir do processamento destes petróleos, problemas de corrosão em equipamentos e tubulações começaram a surgir nas refinarias e estudos foram iniciados para determinar as causas e formas de combate (PAIVA, 2000). Nestes estudos verificou-se que o ataque por ácidos naftênicos é influenciado por diversas variáveis de projeto e processo tais como: velocidade do fluido, turbulência, vaporização, temperatura, grau de condensação do

fluido e material utilizado.

Apesar do conhecimento individual das variáveis de processo na corrosão naftênica, na prática foi constatado que devido as particularidades operacionais específicas de cada unidade de processamento, algumas vezes materiais utilizados em determinados equipamentos apresentam um comportamento muito diferente em unidades similares. Desta forma as vezes o combate da corrosão naftênica considerando somente as variáveis de processo é difícil pelo próprio desconhecimento destas variáveis, neste caso é muito mais fácil uma boa seleção de um material resistente a corrosão naftênica (PAIVA, 2000).

Os materiais utilizados para resistir à corrosão naftênica de uma forma geral são também adequados para resistir à corrosão por compostos de enxofre com exceção do aço inoxidável da família dos 12%Cr que apresenta comportamento à corrosão naftênica similar ao aço carbono.

Os materiais comumente empregados para resistir à corrosão naftênica, em ordem crescente de resistência são: aço carbono, aços ligados Cr-Mo tipo 1¼Cr-½Mo, 5Cr-½Mo, 7Cr-½Mo, 9Cr-1Mo, aços inoxidáveis austeníticos tipo 304, 304-L, 321, 347 que apresentam comportamento satisfatório em baixa velocidade e turbulência e, finalmente, os aços inoxidáveis austeníticos tipo 316 e 317 que são os de melhor resistência ao ataque por ácidos naftênicos (PAIVA, 2000). Esta maior capacidade de resistir ao ataque por ácidos naftênicos está relacionado à adição de molibdênio em sua composição química, que conforme PIEHL(1998) deve ser no mínimo 2,3% (peso), já para HELLE (1994) o teor mínimo de molibdênio seria de 2,5% (peso).

Além destes aços, outros materiais como algumas ligas de níquel (Inconel e Hastelloy), alumínio e nióbio têm demonstrado boa resistência à corrosão naftênica.

A corrosão naftênica em tubos de forno de destilação de petróleo se caracteriza pela ausência de produto de corrosão. Quando localizada, as bordas de ataque são de gume cortante. Pode aparecer associado a pites nos cordões de solda e/ou outras geometrias não específicas resultantes das turbulências, tais como sulcos que tomam a direção das linhas de fluxo os quais tem como locais preferenciais as linhas de saídas dos fornos e curvas acentuadas.

Esta corrosão que ocorre nos tubos de forno é um ponto bastante crítico na industria

do petróleo, pois materiais mais resistentes à corrosão naftênica como os aços inoxidáveis austeníticos de teores mais altos de molibdênio por exemplo o tipo 316 e 317, quando submetidos às temperaturas existentes no interior dos fornos em torno de 550°C a 650°C, apresentam o fenômeno metalúrgico de sensitização, com perda significativa da resistência à corrosão do material.

Em consequência das limitações do uso do aço inoxidável tipo 316 e 317 e dos aços liga ao Cr-Mo, uma alternativa é a utilização de um material duplex. Este material duplex é constituído da tubulação de aço Cr-Mo revestida internamente com alumínio. O alumínio confere boa resistência à corrosão naftênica (PAIVA, 2000) e os aços Cr-Mo podem ser utilizados no interior do forno até limite de temperaturas de 705° C (API STD 530).

## 2.2 Níquel e suas ligas

### 2.2.1 Desenvolvimento histórico

O Níquel é utilizado desde o início da civilização. Análises químicas de artefatos mostram que armas, ferramentas e moedas continham níquel em variadas proporções. Uma das primeiras ligas contendo níquel era o cobre amarelo. Os chineses faziam o material adicionando zinco ao minério de níquel-cobre. No século XVIII, mineradores na Saxônia (Alemanha) tentaram fundir um novo mineral parecido com minério de cobre; descobriram que o material branco que eles produziam era muito duro para ser martelado para alguma utilidade. Os alemães pensaram que o material era amaldiçoado e o apelidaram de “ Old Nick Copper” ou “ Kupfer Nickel”. Minérios similares foram descobertos nos anos seguintes em outras localidades e foram chamados de Níquel por causa de sua dureza, uns metais brancos resistente a esforços para deformar (MANKINS, 1990). Posteriormente A .F.Cronstedt que trabalhava para o departamento sueco, conseguiu separar e identificar o novo elemento que chamou de níquel (MANKINS, 1990).

Inicialmente, o níquel era utilizado em cunhagem de moedas, cutelaria e prataria. Sua separação era difícil em função da presença de sulfetos nos minérios e pela precariedade dos processos de separação da época. O grande impulso para o processamento do níquel ocorreu com a descoberta dos aços ligados ao níquel para uso em baixas temperaturas e sua possível utilização em armaduras para navios, levando ao desenvolvimento de novos métodos de extração. Uma série de novas ligas foi desenvolvida e serviu para conceber a indústria. As principais são listadas a seguir (MANKINS 1990):

- Descoberta do Monel em 1905, liga cobre-níquel resistente a atmosferas altamente corrosivas, resistente à água do mar e várias soluções ácidas e alcalinas.
- Desenvolvimento do trabalho de Marsh que levou ao desenvolvimento das ligas Nimonic (Ni-Cr+Ti) utilizadas para resistência a fluência, resistência e estabilidade em alta temperatura.
- Trabalhos de Haynes em ligas binárias Ni-Cr e Co-Cr utilizadas para resistência a oxidação em alta temperatura e desgaste.
- Trabalho de Paul D. Merica, o qual trabalhou com a utilização do níquel em ferro

fundido, bronze e aços, assim como descobriu que Al e Ti levam a formação de endurecimento por precipitação nas ligas de níquel.

- Adições de ferro-cromo (70Cr-30Fe) ao níquel para criar as ligas do tipo Inconel, utilizadas por sua resistência mecânica, a oxidação e carburização em alta temperatura.

- Desenvolvimento de trabalhos em 1920 com ligas Ni-Mo, que levaram ao desenvolvimento do Hastelloy, utilizado para resistência a corrosão.

- Produção da primeira turbina a gás que alavanca o desenvolvimento de novas ligas de níquel e superligas.

- A introdução de nova família de ligas Fe-Ni-Cr (Incoloy) com teores menores de Ni (20-40)

- Uso da Metalurgia do Pó que levou à introdução das ligas endurecidas por dispersão de óxidos.

- Novas tecnologias de fundição que produziram uma solidificação direcional e desenvolvimento das superligas monocristalinas, utilizadas em paletas de turbinas.

### 2.2.2 Aplicações e características das ligas de níquel

O níquel possui uma estrutura bastante versátil que permite seu uso em várias aplicações de engenharia. A estrutura cristalina CFC do níquel possui boa tenacidade, ductilidade, boa resistência mecânica tanto em baixa como em alta temperatura, bem como resistência à oxidação e corrosão na maioria dos meios. Poucos metais possuem a atratividade das propriedades mecânicas do níquel. Sua grande desvantagem está no seu alto custo, e desta forma, seu uso como metal base para ligas é limitado, utilizado somente quando os materiais mais baratos não fornecem as propriedades necessárias de resistência à corrosão e/ou propriedades em alta temperatura, requeridas para aplicações especiais de engenharia (SMITH, 1993).

A estrutura CFC (cúbica de face centrada) do níquel não sofre alterações alotrópicas até seu ponto de fusão, diferentemente do ferro que apresenta uma alotropia (ferrita alfa e ferrita delta) em função da temperatura.

O níquel forma liga com a maioria dos metais; completa solubilidade (solução sólida) existe entre o níquel e o cobre. Grandes taxas de solubilidade existem entre o níquel, o Fe, o Co e o Cr, tornando possível algumas combinações que levam a formação de uma série de ligas. O limite de solubilidade do cromo no níquel é em torno de 35-40 % (peso), já a de Mo cerca de 20 % (peso). O níquel, em alguns aspectos, apresenta similaridade com seu vizinho na tabela periódica o Fe. É um pouco mais denso que o ferro e têm propriedades magnéticas e mecânicas similar às do Fe, como pode ser visto na TAB. 2-1. Porém a estrutura cristalina do níquel puro é bastante diferente do Fe, que faz com que metalurgicamente o Ni e suas ligas diferirem bastante das ligas de Fe (HUNT et al.).

Propriedade	Níquel
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	8,89
Ponto fusão (oC)	1453
Coef. Exp. Térmica (20 °C) (m/m <sup>o</sup> C)	13,310 <sup>-6</sup>
Cond. térmica (25 <sup>o</sup> C) (W/(mK))	92
Resistividade elétrica	9,7
Modulo elasticidade (kPa)	204
Resistência à tração (Mpa)	462
Limite escoamento (Mpa)	148

TAB. 2-1 - Propriedades físicas e mecânicas do Níquel.

A adição de elementos de liga como Cu, Cr, Mo, Fe e Co não introduzem efeitos adversos à solda, ao contrário, na maioria das vezes apresentam efeitos benéficos sobre a soldabilidade. Geralmente, o níquel puro, de grau comercial, e as ligas Ni-Cu possuem soldabilidade similar, enquanto a maioria das outras ligas de níquel apresentam soldabilidade similares à dos aços inoxidáveis austeníticos (HUNT et al.).

Assim como os aços inoxidáveis austeníticos, as ligas de níquel possuem uma única estrutura cristalina até seu ponto de fusão. Desta forma, não mudam de fase e o tamanho de grão do metal ou metal de solda não pode ser refinado somente pelo tratamento térmico. O tamanho de grão pode ser reduzido por trabalhos a quente ou a frio como laminação ou forjamento seguido de um tratamento térmico de recozimento apropriado (HUNT et al.).

A adição de pequena quantidade de elementos de liga como Mn, Si, Nb, C, Al, e Ti

não prejudicam a soldagem das ligas de níquel. Quando elementos como Al e Ti são adicionados em proporção maiores, para facilitar o endurecimento por precipitação, uma boa proteção da poça de fusão é necessária para limitar a formação de óxidos (HUNT et al.).

A soldagem é sensível a elementos residuais como: enxofre, chumbo, zircônio, boro, fósforo e bismuto. Estes elementos são praticamente insolúveis no níquel e suas ligas, podendo levar a formação de eutéticos de baixo ponto de fusão e formação de trincas a quente durante a solidificação da poça de fusão. Todas as ligas de níquel comercialmente importantes possuem limitações para estes elementos, que são difíceis de controlar. Apesar de prejudicial para a soldabilidade, em certas situações onde haja necessidade de aumentar a performance em alta temperatura, são adicionadas em algumas ligas pequenas quantidades de boro e zircônio. Para controlar o efeito deletério do enxofre sob a ductilidade, é adicionado magnésio nos produtos trabalhados ou nos metais de adição para solda (HUNT et al).

Soldas sem metal de adição de Ni e ligas podem apresentar porosidade na solda se houver a contaminação com oxigênio, nitrogênio ou monóxido de carbono. Desta forma, titânio e outros elementos de liga que possuem afinidade com os contaminantes são adicionados no metal de fabricação dos eletrodos ou varetas para se combinar e prevenir a formação das porosidades (HUNT et al).

O níquel e suas ligas podem ser classificados em quatro grupos conforme pela AWS (HUNT et al ).

Ligas endurecidas por solução sólida;

Ligas endurecidas por precipitação de intermetálicos;

Ligas endurecidas por dispersão de óxidos;

Ligas fundidas.

As ligas de níquel endurecidas por solução sólida são ligas do tipo Níquel 200, Ni-Cu, Ni-Cr, Ni-Fe-Cr, Ni-Mo, Ni-Cr-Mo. O endurecimento destas ligas ocorre quando um ou mais elementos são adicionados a um outro para formar uma composição homogênea.

As ligas de níquel endurecidas por precipitação de intermetálicos são ligas do tipo Ni-Cu, Ni-Cr e Ni-Fe-Cr. O endurecimento destas ligas é feito através da precipitação de uma

segunda fase conhecida como  $\gamma'$  ( $Ni_3Al$ , Ti) numa matriz de estrutura CFC a partir de uma solução supersaturada e um tratamento térmico adequado.

As ligas de níquel endurecidas por precipitação de óxidos ( $Y_2O_3$ ) são ligas do tipo Ni e Ni-Cr. O endurecimento é feito pela dispersão uniforme de um óxido refratário ( $ThO_2$ ) na matriz da liga, através do uso das técnicas da metalurgia do Pó.

As ligas de níquel fundidas recebem adição de Si para aumentar a fluidez e sua fundibilidade. O endurecimento destas ligas poderá se dar por solução sólida ou endurecimento por precipitados. Em função da presença de Si sua soldabilidade pode ser comprometida devido à sensibilidade para formação de trincas (HUNT et al).

Na TAB. 2-3 e TAB. 2-4 é mostrada a composição química das principais ligas de níquel e dos arames utilizados na soldagem TIG.

Composição Química das Ligas de Níquel em % peso																
UNS	Nome	Ni	C	Cr	Mo	Fe	Co	Cu	Al	Ti	Nb	Mn	Si	W	B	Outros
<u>Níquel Comercial Puro</u>																
N02200	Níquel 200	99,5	0,05			0,2		0,1				0,2	0,2			
N02205	Níquel 205	99,5	0,08			0,1		0,08		0,03		0,2	0,08			
<u>Endurecíveis por Solução Sólida</u>																
N04400	Monel 400	66,5	0,2			0,2		31,5				1,0	0,2			
N06002	Hastelloy X	47,0	0,1	22,0	6,5	17,0	2,5				2,0	1,5	1,0	1,0		
N06600	Inconel 600	76,0	0,08	15,5		8,0		0,2			3,0	0,5	0,2			
N06601	Inconel 601	60,5	0,05	23,0		14,0			1,4			0,5	0,2			
N06625	Inconel 625	61,0	0,05	21,5	9,0	2,5		0,2				0,5	0,2			
N08800	Incolloy 800	32,5	0,05	21,0		46,0			0,4	0,4		0,8	0,5			
N08825	Incolloy 825	42,0	0,03	21,5	3,0	30,0		2,25	0,1	0,9		0,5	0,25			
<u>Endurecíveis por Precipitação</u>																
N07001	Waspaloy	58,0	0,08	19,5	4,0		13,5		1,3	3,0					0,006	0,06Zr
N07713	Alloy 713C*	74,0	0,12	12,5	4,0				6,0	0,85	5,1	0,2	0,2			
N07718	Inconel 718	52,5	0,04	19,0	3,0	18,5			0,5	0,9	5,1	0,2	0,2			
N09901	alloy 901	42,5	0,05	12,5		36,0	6		0,2	2,8		0,1	0,1		0,015	
<u>Endurecíveis por dispersão</u>																
N/A	Níquel TD	98														2ThO2

\*liga fundida

TAB. 2-2 - Composição das principais ligas de níquel. (BRADLEY, 1989).

Composição Química de Arames e Varetas para Soldagem do Níquel e suas Ligas em (% peso) <sup>a,b,c</sup>															
Identificação AWS 5.14	C	Mn	Fe	P	S	Si	Cu	Ni	Co	Al	Ti	Cr	Nb+Ta	Mo	W
ER-NiCu-7	0,15	4,0	2,5	0,020	0,015	1,3	rem	62,0-69,0		1,25	1,5				
ER-NiCr-3	0,10	2,5-3,5	3,0	0,030	0,015	0,5	0,5	67mín	(b)		0,75	18,0-22,0	2,0-3,0		
ER-NiCrFe-5	0,08	1,0	6,0-10,0	0,030	0,015	0,4	0,5	70mín	(b)			14,0-17,0	1,5-3,0		
ER-NiCrMo-2	0,05-0,15	1,0-2,0	17,0-20,0	0,040	0,030	1,0	0,5	rem	0,5-2,5			20,5-23		8,0-10,0	
ER-NiCrMo-3	0,1	0,5	5,0	0,020	0,015	0,5	0,5	58mín		0,4	0,4	20,0-23,0	3,15-4,15	8,0-10,0	
ER-NiCrMo7	0,015	1,0	3,0	0,040	0,030	0,1	0,5	rem	2,0		0,7	14,0-18,0		14,0-18,0	0,5
ER-NiCrMo-13	0,01	0,5	1,5	0,015	0,005	0,1		rem	0,3	0,1-0,4		22,0-24,0		15,0-16,5	
ER-NiCrCoMo-1	0,05-0,15	1,0	3,0	0,030	0,015	1,0	0,5	rem	10,0-15,0	0,8-1,5	0,6	20,0-24,0		8,0-10,0	

(a) Teores máximos exceto quando indicado rem=remanescente; (b) outros elementos no máximo 0,5%; (c) Co no máximo 0,12% quando especificado pelo comprador

TAB. 2-3 - Composição dos arames utilizados na solda TIG (AWS 5.14, 1997).

A influência dos elementos de liga sob as ligas a base de níquel podem ser visto com mais detalhes na TAB. 2-4 (adaptada de SHINOZAKI, 2001).

Função dos elementos de liga nas ligas a base de níquel														
Fator de endurecimento	Elemento de liga													
	Co	Fe	Cr	Mo	W	V	Nb	Ta	Ti	Al	B	Zr	C	Mg
Solução Sólida	W ↑	M ↑	S ↑	S ↑	S ↑	W ↑				S ↑				
Contorno de Grão	↑			↑							↑	↑	↓	↑
Estabilidade de carboneto (1253K)														
M <sub>6</sub> C				S ↓	S ↑	S ↑				S ↓	S ↓	S ↓		
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>				S ↑	S ↓	S ↓				S ↑	S ↑	S ↑		
MC				M ↓				S ↑		S ↑				
Estabilidade de carboneto (1088K)														
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>		W ↓	M ↑	S ↓	M ↓		S ↓	M ↓			*	*	↑	*
MC		W ↑	M ↓	S ↑	M ↑		S ↑	M ↑					↑	↑
Instabilidade de microestruturas														
?' → d							↑			↓				
? → ?'							↑	↑	↓	↓				
? → ?					↓		↑	↑	↑	↓	↓			

↑: Aumenta ↓: Diminui \*: Contorno de grão W: Fraco M: Médio S: Forte

TAB. 2-4 - Influência do elementos de liga nas ligas a base de níquel.

### 2.2.3 A microestrutura das ligas de Níquel

A microestrutura das ligas de níquel consiste principalmente de uma matriz austenítica (fase  $\gamma$ ) e mais uma variedade de segundas fases. As mais comuns são os carbonetos ( $MC$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$ ) e a fase  $\gamma'$  do tipo ordenada com estrutura cúbica de corpo centrado, endurecível por precipitação ( $Ni_3(Al,Ti)$ ), encontradas em superligas de base Ni e Fe-Ni. Em ligas contendo Nb ou Ta, o endurecimento primário se dá pela fase  $\gamma''$  (tetragonal de corpo centrado). Outras fases indesejáveis podem ser observadas devido à variação na composição, processamento ou exposição à alta temperatura. Incluídas neste grupo estão as fases delta ( $\delta$ ), fase sigma ( $\sigma$ ), fase Laves, fase eta ( $\eta$ ). Nitretos e boretos podem estar presentes em algumas ligas.

Fase	Estrutura	Parâmetro do reticulado	Formula
$\gamma$	CFC	$0,33561 Ni_3Al$ $0,3568Ni_3(Al_{0,5}Ti_{0,5})$	$Ni_3Al$ $Ni_3(Al,Ti)$
$\eta$	HC	$a_0=0,5093$ $c_0=0,8276$	$Ni_3Ti$
$\gamma''$	TCC	$a_0=0,3624$	$Ni_3Nb$
$\delta$	Ortorrombica	$a_0=0,5106-0,511$ $b_0=0,421-0,4251$ $c_0=0,452-0,4556$	$Ni_3Nb$
MC	CFC	$a_0=0,430-0,470$	TiC;NbC;HfC
$M_{23}C_6$	CCC	$a_0=1,050-1,070$	$(Cr,Fe,W,Mo)_2C_6$
$M_6C$	CCC	$a_0=1,085-1,175$	$(Fe,Mo,W,Nb,Ta)_3C$
$M_7C_3$	Hexagonal	$a_0=1,398$ $c_0=0,4223$	$Cr_7C_3$
MN	Cúbica	$a_0=0,4240$	$(Ti,Nb,Zr)N$
$\mu$	Romboédrica	$a_0=0,475$ $c_0=2,577$	$(Fe,Co)_7(Mo,W)_6$
Laves	Hexagonal	$a_0=0,475-0,495$ $c_0=0,770-0,815$	$Fe_2(Nb,Ti,Mo,Ta)$
$\sigma$	Tetragonal	$a_0=0,880-0,910$ $c_0=0,450-0,480$	FeCrMoNi

TAB. 2-5 - Fases que podem se formar nas ligas de níquel (MANKINS et al, 1990).

#### 2.2.3.1 Fase gama ( $\gamma$ )

A fase gama é continua na matriz das ligas a base de níquel austenítica, é endurecida por solução sólida pela adição de elementos como Cr, Mo, W, Co, Fe, Ti, e Al. Estes elementos diferem no diâmetro atômico entre 1 até 13% conforme pode ser observado na TAB. 2-6, provocando endurecimento por solução sólida diferente (SMITH, 1993).

Alumínio é adicionado por ser um endurecedor por precipitação e um potente endurecedor por solução sólida. W, Mo e Cr também são fortes endurecedores por solução sólida. Acima de 65% da temperatura de fusão, faixa de temperatura onde acontece à fluência, o endurecimento é dependente da difusão. Desta forma, a velocidade baixa de difusão dos elementos Mo e W é benéfica pela diminuição da taxa de fluência em altas temperaturas destas ligas. Já o cobalto diminui a energia de falha de empilhamento entre discordâncias, fazendo o deslizamento mais difícil e aumentando a estabilidade em alta temperatura (SMITH, 1993).

Elemento	Diferença $\phi$ atômico com níquel %
Ni	*
Cr	+3
Mo	+12
W	+13
Co	+1
Fe	+3
Al	+6
Ti	+9
Nb	+18

\* diâmetro atômico para o níquel é 0,2491nm

TAB. 2-6 - Diferença do raio atômico entre os elementos em relação ao níquel (SMITH, 1993).

### 2.2.3.2 Fase gama linha ( $\gamma'$ )

A fase  $\gamma'$  pode precipitar nas superligas austeníticas pelos tratamentos térmicos de endurecimento. O precipitado  $\gamma'$  na matriz com alto níquel leva a um endurecimento do material. Esta fase intermetálica é do tipo CFC com componente do tipo  $A_3B$ . O componente A é do tipo eletronegativo como Ni, Co e Fe. O componente B é do tipo eletropositivo como Al, Ti, ou Nb. Tipicamente, em superligas a base de níquel,  $\gamma'$  é do tipo  $Ni_3(Al,Ti)$ , mas, se adicionado cobalto, este pode substituir o níquel como  $(Ni, Co)_3(Al, Ti)$  (SMITH, 1993).

Desde que o átomo de níquel é relativamente incompressível devido a seu estado eletrônico 3d, uma matriz de alto níquel favorece a precipitação de  $\gamma'$ , que apresenta somente cerca de 0,1% de desarranjo com a fase  $\gamma$ . A fase  $\gamma'$  pode nuclear homoganeamente com baixa energia, o que leva a uma estabilidade ao longo do tempo. A coerência entre  $\gamma$  e  $\gamma'$  é mantida pela distorção tetragonal (SMITH, 1993).

Como o grau de ordem de  $\gamma'$  aumenta com a temperatura, ligas com alta fração volumétrica de  $\gamma'$  mostram um notável aumento em resistência com aumento da temperatura

até cerca de 800°C (SMITH, 1993).

O desarranjo entre  $\gamma/\gamma'$  determina a morfologia de  $\gamma'$ . Um desarranjo na ordem de (0,05%) faz com que  $\gamma'$  tenha a forma esférica, um aumento deste desarranjo leva a formação de  $\gamma'$  na forma de cubos com interface  $\{100\}$  e um desarranjo acima de 1,25% faz com que  $\gamma'$  ocorra como placa semicoerente. A FIG. 2-1 mostra algumas morfologias encontradas para a fase  $\gamma'$  em ligas de níquel (SMITH, 1993 e VOORT, 1985).

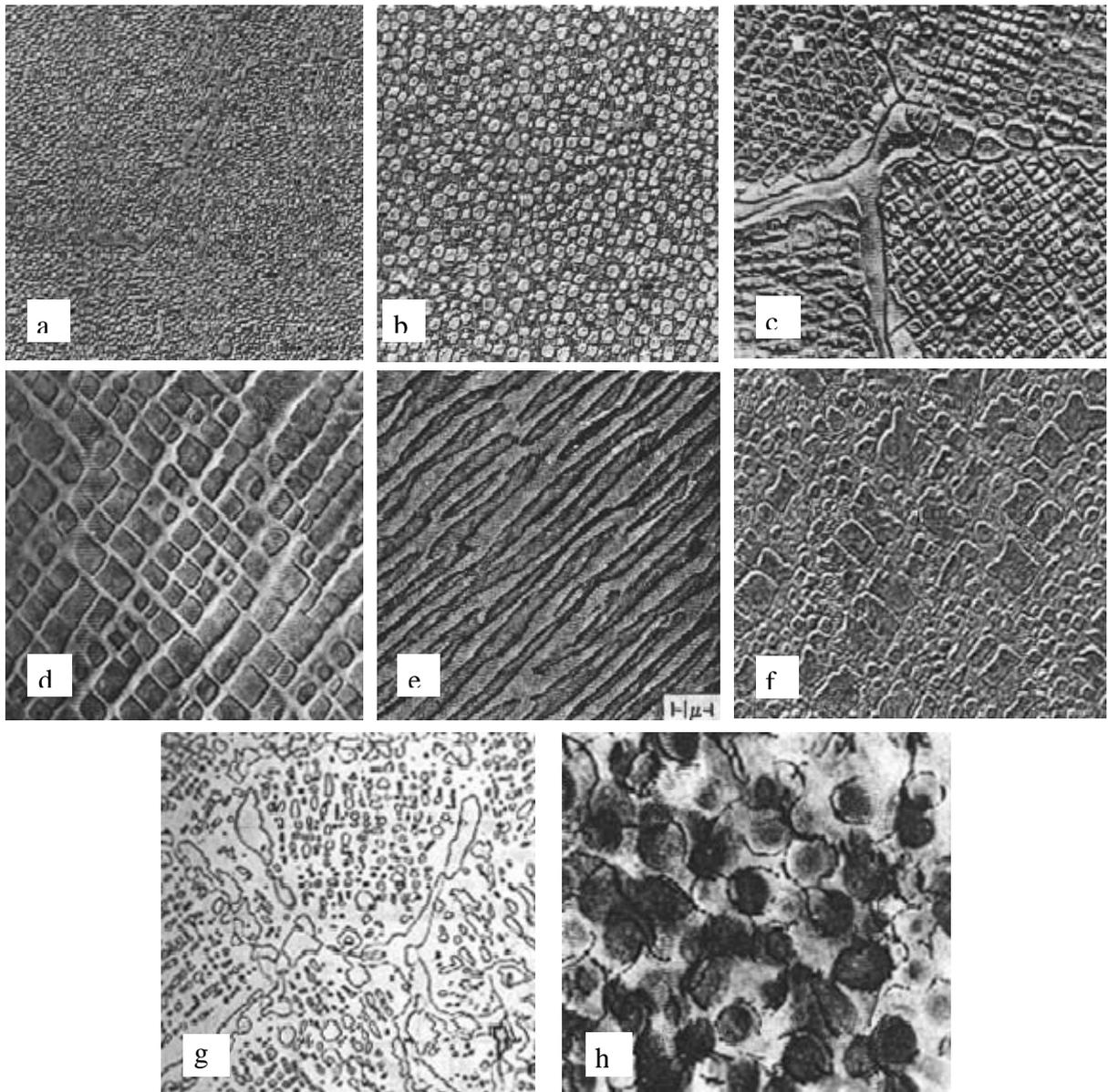


FIG. 2-1 - Morfologias observadas da fase  $\gamma'$  em diversas ligas de níquel.

(a) Muito fina na liga AF-1753 4100X; (b) estrutura típica em forma de esfera U-500 5450X; (c) cúbica e trigonal na liga NASAI 2725X; (d) cúbica típica IN-100 13625X ; (e) alongada liga 713C ; (f) Fina, media e grossa IN-738 5450X; (g) Condensada U-700 envelhecida 180 dias 545X; (h) discordâncias decorando  $\gamma'$  U500 TEM 4800X (VOORT, 1985).

### 2.2.3.3 Fase gama dupla linha ( $\gamma''$ )

A fase  $\gamma''$  é um precipitado do tipo ordenado (coerente) TCC, com estrutura de composição do tipo  $Ni_3Nb$ , achado em ligas a base de Fe-Ni contendo Nb. Ganhou bastante proeminência como fase endurecedora com a introdução do Inconel 718. O Fe atua principalmente como um catalisador para formação da fase  $\gamma''$ , que é uma fase metaestável (VOORT, 1985).

A fase  $\gamma''$  possui uma morfologia de disco e precipita com uma bem definida em relação com a matriz austenítica:  $\langle 001 \rangle_{\gamma''} \parallel \langle 001 \rangle_{\gamma}$  e  $\{100\}_{\gamma''} \parallel \{100\}_{\gamma}$ . O endurecimento é obtido pela deformação coerente produzida pelo baixo grau de desarranjo do reticulado  $\gamma/\gamma''$ . Embora as fases  $\gamma$  e  $\gamma''$  estejam presentes no Inconel 718 após envelhecimento, a quantidade de  $\gamma$  é muito menor, desta forma  $\gamma''$  é o principal agente endurecedor. Outras ligas endurecidas pela fase  $\gamma''$  são Inconel 706 e Udimet 630 (VOORT, 1985).

Visto que a fase  $\gamma$  não é estável, a aplicação da liga 718 é restrita até 700°C. A partir desta temperatura temos uma perda de resistência devido ao crescimento da fase  $\gamma''$ , solubilização de  $\gamma''$  e  $\gamma$  e formação de uma fase estável ortorrômbica na forma  $Ni_3Nb$ , que é acircular, com forma de placas. A identificação da fase  $\gamma$  é difícil, pois a difração de raios X com extração de resíduos não detecta a fase  $\gamma''$ . Técnicas especiais devem ser utilizadas para a detecção da fase  $\gamma$  e  $\gamma''$  tais como utilização do MET com campo escuro pois a fase  $\gamma''$  é mais brilhante. (VOORT, 1985)

### 2.2.3.4 Fase eta ( $\eta$ )

A fase  $\eta$  possui uma estrutura cristalina hexagonal com composição  $Ni_3Ti$ . Esta fase pode-se formar em ligas a base de Fe-Ni, Ni e Co, especialmente em graus com alta razão Ti/Al e que tenham sido exposta a alta temperatura. A fase  $\eta$  não solubiliza outros elementos e cresce rapidamente, formando grandes partículas, maiores do que  $\gamma$ , embora sua precipitação seja lenta. O crescimento da fase  $\eta$  pode ser observado utilizando a microscopia ótica. (VOORT, 1985)

Duas formas da fase  $\eta$  podem ser encontradas: a primeira surge em contorno de grão como um constituinte celular similar à perlita, alternando lamelas de  $\gamma$  e  $\eta$ . A segunda,

surge intragranularmente e é parecida com placas na forma de agulhas de Widmanstatten. A forma celular prejudica a tenacidade e a ductilidade em alta temperatura, já o padrão tipo Widmanstatten afeta tenacidade, mas não a ductilidade em alta temperatura. A fase eta é relativamente fácil de identificar devido a sua aparência característica. A maioria dos reagentes revela a fase eta, assim como difração de raios-x em extração de resíduos (VOORT, 1985).

A FIG. 2-2 ilustra a fase  $\eta$  em uma liga de níquel A-286, onde pode-se observar na forma celular e na forma de agulhas acirculares.

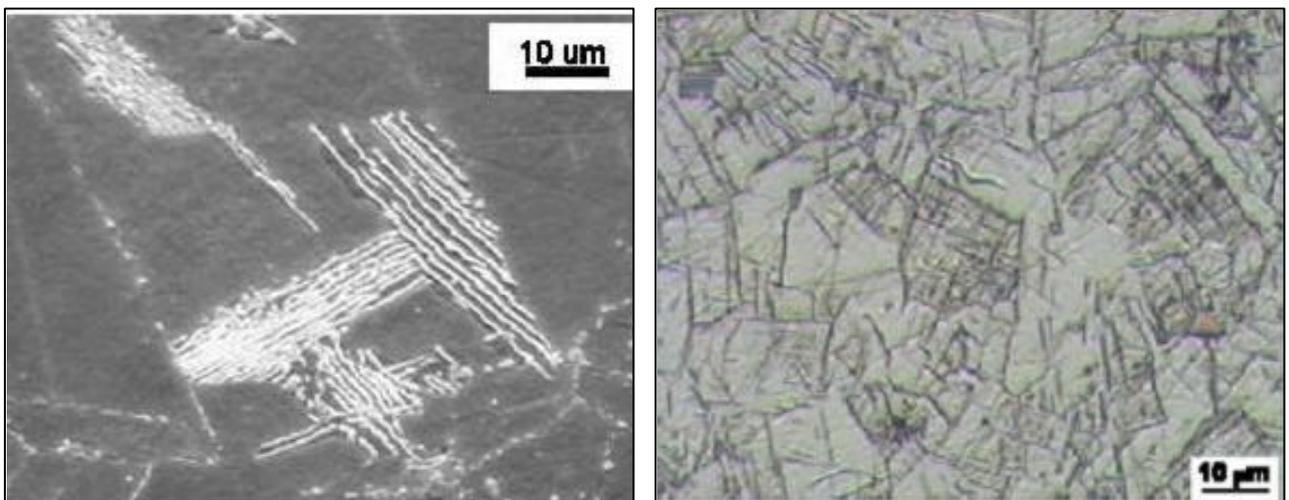


FIG. 2-2 - Micrografia da estrutura  $\eta$  em uma liga de níquel A-286.

(a) celular depois de envelhecida 217 horas a 730°C; (b) na forma de agulhas acircular de Widmanstatten após exposição em temperatura acima de 800°C (DE CICCIO et al, 2004).

#### 2.2.3.5 Fase delta ( $\delta$ )

A fase delta é uma fase ortorrômbica, com composição  $N_{\frac{1}{2}}Nb$ , formada a partir da fase instável  $\gamma''$  quando submetida a altas temperaturas, acima de 700°C (STOLOFF, 1991 e VOORT, 1985). A fase delta possui forma acircular quando formada na faixa de temperatura de 815°C-980°C, forma-se por reação celular em baixa temperatura de envelhecimento e por precipitação intergranular em alta temperatura (VOORT, 1985).

A FIG. 2-3 ilustra a fase delta em na liga de Inconel 625 e 718. Nesta figura é mostrada uma liga 718 como recebida e após exposição em temperatura de 704° C por 5000h.

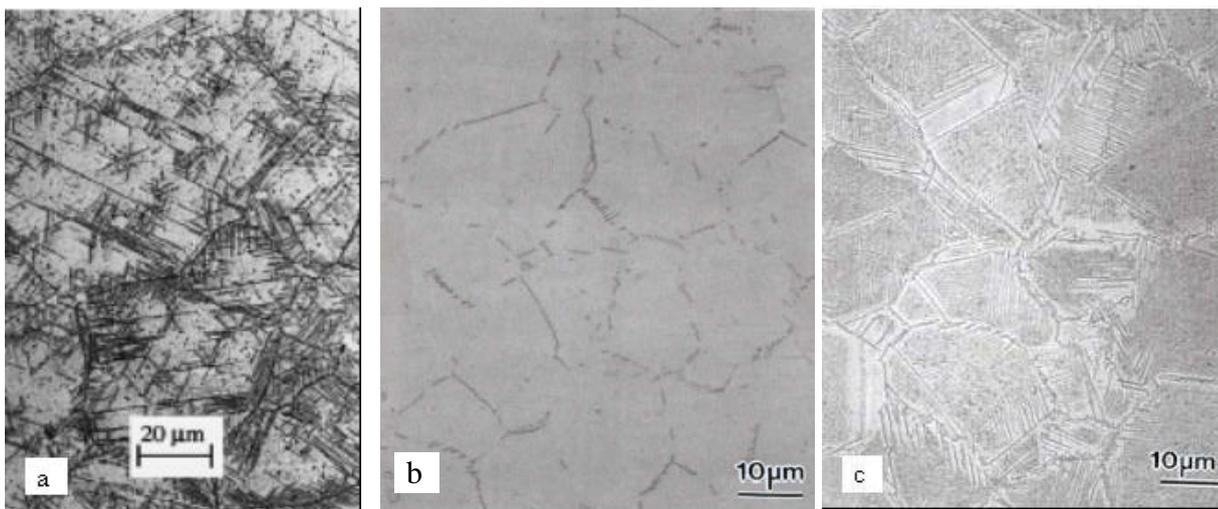


FIG. 2-3 - Micrografias mostrando a fase delta em ligas de níquel.

(a) Formação da fase precipitada  $\delta$  em Inconel 625 após 100h na temperatura de 1123K (SHANKAR 2001); (b) Liga 718 como recebida ; (c) Mesma liga 718 ao lado mostrando a presença da fase  $\delta$  precipitada após exposição 5.000 h na temperatura de 704°C (ref. (b) e (c) MANNAN, 1997).

#### 2.2.3.6 Carbonetos

O teor de carbono nas superligas de níquel varia de 0,02% a 0,2% em ligas trabalhadas mecanicamente e até 0,6% nas ligas fundidas. Os carbonetos se formam no interior do grão e no CG (contorno de grão). Desde que os carbonetos são duros e mais frágeis que a matriz, sua distribuição ao longo do CG afetará a resistência à alta temperatura, ductilidade e propriedades de fluência. Mas há uma ótima proporção entre o número de carbonetos e a distribuição ao longo do contorno de grão (SMITH, 1993). Se não houvesse carbonetos ao longo do CG, vazios poderiam coalescer durante a deformação em alta temperatura, havendo um deslizamento excessivo no CG. Se uma cadeia contínua de carbonetos se formasse ao longo dos CG, um caminho contínuo para fratura seria formado, resultando em uma resistência ao impacto baixa, mas o deslizamento no CG seria inibido. Isto resultaria em uma tensão excessiva que levaria a uma fratura prematura. Desta forma, a melhor forma de distribuição de carbonetos seria em uma cadeia descontínua ao longo do CG, desde que carbonetos nesta forma impeçam a formação de trincas em CG, e ao mesmo tempo, não restrinjam a ductilidade devido à deformação na região do CG (SMITH, 1993).

Se os carbonetos estão finamente dispersos na matriz, haverá endurecimento. Este

endurecimento é importante nas ligas à base de Cobalto que não são endurecidas pela fase gama linha. (VOORT, 1985).

Os carbonetos mais comuns nas superligas à base de níquel são o MC,  $M_{23}C_6$ ,  $M_6C$ . O carboneto tipo MC possui uma estrutura do tipo CFC e é usualmente formado durante o resfriamento. Ele é distribuído heterogeneamente na matriz, tanto transgranulamente como intergranularmente e, freqüentemente, interdendriticamente. Pouca ou nenhuma relação de orientação com a matriz tem sido observada. Os carbonetos MC são a maior fonte de carbono para reação de formação de fases subseqüentes, durante o tratamento térmico ou em serviço. Em algumas ligas como Incoloy 901 e A286, o filme de MC pode formar-se ao longo do CG e reduzir a ductilidade. Os carbonetos do tipo TiC e HfC estão entre os mais estáveis. A ordem de preferência para formação de carbonetos nas superligas é HfC, TaC, NbC e TiC, já a ordem de estabilidade termodinâmica é HfC, TiC, TaC, NbC. No carboneto MC, o átomo M pode ser prontamente substituído por outro como (Ti, Nb)C, entretanto, elementos menos reativos podem formar estes carbonetos. Por exemplo, (Ti, Mo)C são achado nas ligas Udimet 500, M-252 e Rene 77. Aparentemente, as mudanças de estabilidade citadas na ordem acima são devidas à substituição de Mo e W, no entanto estas enfraquecem as ligações e levam a formação de outros tipos mais estáveis como  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$  durante tratamentos térmicos e/ou em serviço. Adições de Nb e Ta contrabalançam este efeito de degradação, tornando os carbonetos mais estáveis (STOLLOF, 1990).

O carboneto  $M_{23}C_6$  forma-se prontamente em ligas com moderado e alto teor de Cr. Eles formam-se durante tratamento térmico ou em serviço na faixa de temperatura de 760°C-980°C, a partir da degeneração de MC e do carbono residual na matriz. Embora usualmente visto em CG, ele ocasionalmente ocorre ao longo de bandas de maclas, falhas de empilhamento e na extremidade de maclas. O carboneto  $M_{23}C_6$  possui uma estrutura cúbica complexa, contudo se os átomos de carbono forem removidos, poderia certamente aproximar-se de uma estrutura do tipo topologicamente fechada (fase sigma). De fato, placas de sigma freqüentemente nucleiam sob partículas  $M_{23}C_6$  (STOLLOF, 1990).

Quando W e Mo estão presentes, a composição aproximada de  $M_{23}C_6$  é  $Cr_{21}(Mo,W)_2C_6$ , contudo existe possibilidade do Ni substituir o C. É também possível em pequena proporção à substituição do Cr pelo Co e Fe (STOLLOF, 1990).

As partículas de  $M_{23}C_6$  influenciam fortemente as propriedades das ligas de Ni. A

resistência à ruptura é aumentada pela presença de partículas discretas, aparentemente através da inibição de escorregamento em C.G. Eventualmente, entretanto, falhas poderiam se iniciar tanto pela fratura da partícula como pela decoesão da interface carboneto/matriz. Em algumas ligas, estrutura celular de  $M_{23}C_6$  tem sido notada. Esta estrutura poderia causar falha prematura, mas pode ser evitado por um processamento apropriado e/ou tratamento térmico (STOLLOF, 1990).

O carboneto do tipo  $M_6C$  tem uma estrutura cúbica complexa, forma-se quando o conteúdo de Mo e W é maior do que 6%-8% (peso), na faixa de temperatura de 815°C-980° C. A fórmula típica para o  $M_6C$  é  $(NiCo)_3Mo_3C$  e  $(Ni,Co)_2W_4C$ , embora uma grande faixa de composições tenha sido apresentada para Hastelloy X. Carbonetos  $M_6C$  são formados quando o Mo ou W atuam como substitutos do Cr em outros carbonetos. Diferentemente do  $M_{23}C_6$ , a composição do  $M_6C$  pode variar grandemente (STOLLOF, 1990).

Visto que o carboneto  $M_6C$  é mais estável do que o carboneto  $M_{23}C_6$ , o  $M_6C$  é importante como precipitado em CG para controlar o tamanho do grão durante o processamento de ligas trabalhadas (STOLLOF, 1990).

O carboneto MC é a maior fonte de carbono na maioria das ligas a base de níquel e superligas abaixo de 980°C, Entretanto, MC decompõe-se lentamente durante o tratamento térmico e serviço, liberando carbono para várias reações importantes (STOLLOF, 1990).

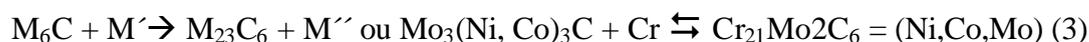
A principal reação de carboneto em algumas ligas é creditado a formação do  $M_{23}C_6$  conforme a seguir:



O carboneto  $M_6C$  forma-se de uma forma similar ao  $M_{23}C_6$ :



Também o  $M_6C$  e  $M_{23}C_6$  interagem, formando um a partir do outro:



Dependendo da liga, por exemplo, Rene 41 e M252, as ligas podem ser tratadas termicamente para formarem inicialmente MC e  $M_6C$ . Após longo tempo de exposição

podemos ter a conversão de  $M_6C$  para  $M_{23}C_6$ . Esta reação permite a precipitação de carbonetos em vários locais, mas tipicamente no CG. A reação mais benéfica para aplicação de resistência a fluência é a formação do  $M_{23}C_6$  mostrada na reação (1). Tanto o bloco de carboneto, como a fase  $\gamma'$  produzida são importantes, pois inibem deslizamento em CG. Em alguns casos  $\gamma'$  gerada nesta reação reveste os carbonetos e o CG torna-se relativamente dúctil e a região resistente a fluência (STOLLOF, 1990).

A figura FIG. 2-4 ilustra algumas morfologias de carbonetos primários (MC) e carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ .

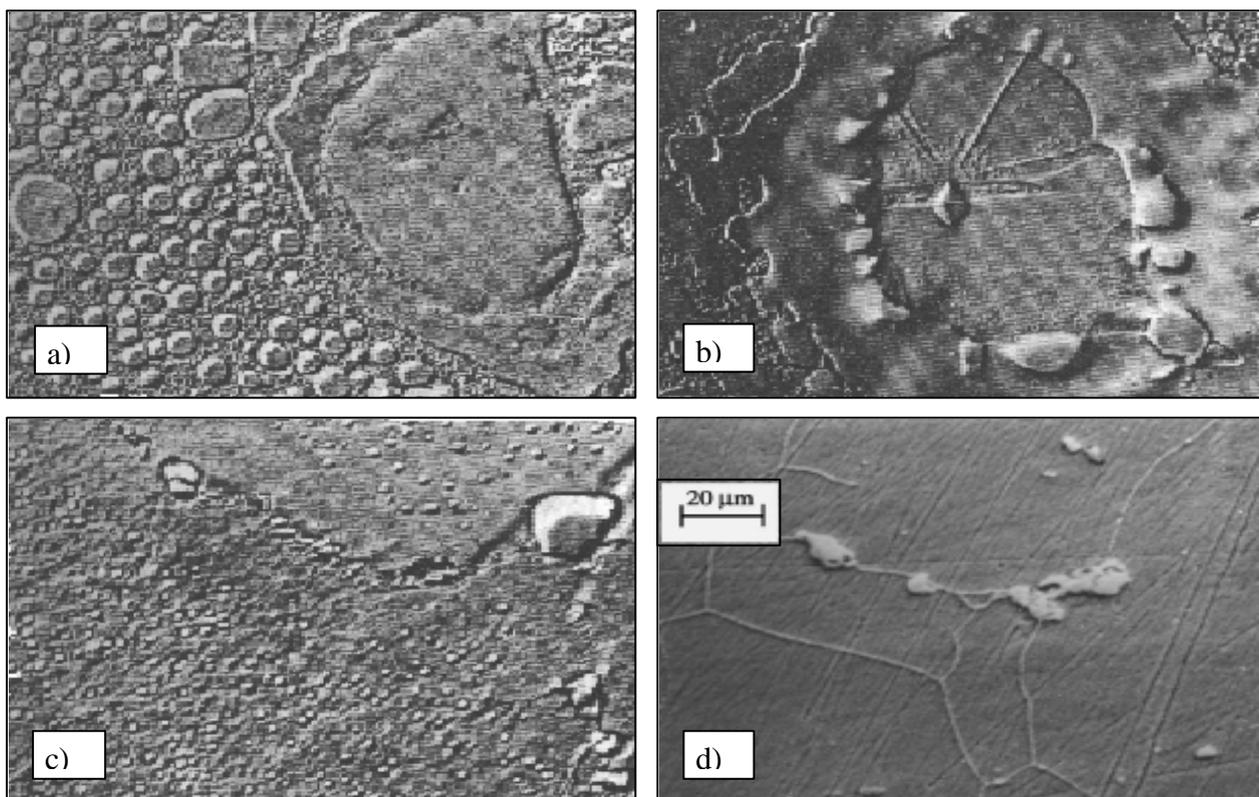


FIG. 2-4 - Micrografia mostrando precipitados de carbonetos MC e  $M_{23}C_6$  em ligas de níquel.

(a) Carboneto do tipo MC em uma liga endurecível por gama linha (4900X); (b) Carboneto MC (diamante) cercado de carbonetos  $M_{23}C_6$  (2450X); (c) Partículas finas de carbonetos  $M_{23}C_6$  e partícula grosseira de carboneto MC em contorno de grão na liga X-750 (4900X); (d) Carboneto primário no CG e disperso na matriz em uma liga de Inconel 625.

#### 2.2.3.7 Fases de arranjo topologicamente fechado (TCP)

As fases TCP são conhecidas como fases de arranjo topologicamente fechado. Estas fases ocorrem em superligas à base de níquel, que possuem uma composição química não apropriadamente controlada. As fases TCP podem se formar durante o tratamento

térmico e/ou durante o serviço. As fases TCP mais importantes são  $\sigma$ ,  $\mu$ , Laves. Estas fases usualmente formam placas finas paralelas a  $\{111\}_{\gamma}$  podendo diminuir a resistência mecânica e a ductilidade. Outro efeito indesejável da formação das fases TCP é a mudança da composição química da matriz da liga pela remoção de elementos de liga, como Cr, Mo, W, diminuindo o endurecimento por solução sólida (SMITH, 1993).

Os precipitados TCP podem quebrar e abrir e, em alta temperatura, levam freqüentemente a formação de vazios que são potenciais sítios iniciadores de fraturas. (RAET et al, 2001).

Usualmente as fases TCP aparecem na forma de placas longas ou agulhas, freqüentemente nucleando sob contorno de grão de carboneto (VOORT, 1985).

No Inconel 718 Si e Nb promovem a formação de fase Laves (VOORT, 1985)

A FIG. 2-5 mostra um diagrama da evolução microestrutural das superligas de níquel ao longo dos anos. As fases desejáveis estão acima do diagrama e as indesejáveis, na sua maioria fases TCP, identificadas abaixo do diagrama (PINTO, 2001 apud KOUL, 1994).

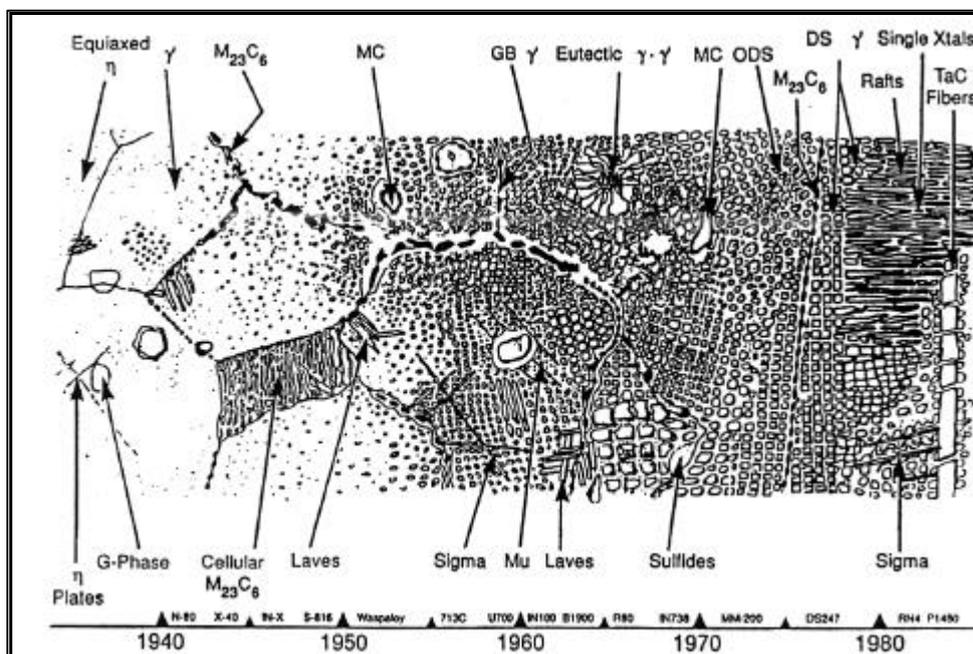


FIG. 2-5 - Evolução microestrutural das superligas de níquel ao longo dos anos (PINTO, 2001 apud KOUL, 1994).

**Fase Sigma (  $\sigma$  )** é uma fase tetragonal intermetálica, do tipo TCP, dura, que se

forma com uma variada composição. Várias morfologias podem ser encontradas, sendo algumas das quais são bastante prejudiciais para as propriedades das ligas de Ni; por exemplo, na forma de placas ou em contorno de grão. Na forma de placas pode levar a formação de trincas (STOLLOF, 1990). Entretanto, quando assume a forma de precipitadas globulares intragranulares, aumenta a resistência à fluência

Em decorrência de sua grande diversidade de composição química e da natureza da composição, às vezes se torna difícil sua identificação por ataque. A técnica que melhor a identificaria seria a difração de raios-x de extração de resíduos (VOORT, 1985). Segundo STOLLOF (1990) a fórmula para a fase sigma é  $(Fe, Mo)_x(Ni, Co)_y$  onde x e y variam de 1 até 7.

Em baixa temperatura, o material com presença de fase sigma pode fraturar fragilmente, embora o escoamento não seja afetado. Em temperatura elevada, a formação da fase sigma é prejudicial pela perda de elementos de liga da matriz, provocando uma diminuição da resistência do material, além da possibilidade de uma fratura preferencial ao longo das placas de fase sigma, resultando em redução prematura da vida do material (STOLLOF, 1990).

A FIG. 2-6 ilustra a morfologia da fase sigma na forma de agulhas de Widmanstatten (VOORT, 1985).

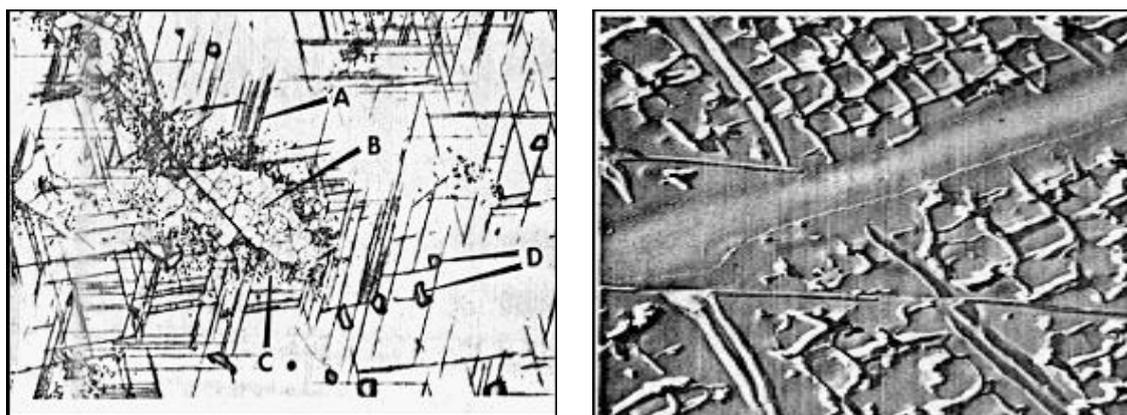


FIG. 2-6 - Fases TCP do tipo sigma encontradas em ligas de níquel

(a) Fase  $\sigma$  na forma de agulhas de Widmanstatten (A) presentes na liga IN-100 após exposição a  $815^\circ\text{C}$  durante 1113,6h. Além desta fase há  $\gamma$  primário (B);  $\gamma$  precipitado e carboneto (D) na matriz  $\gamma$ . 500X; (b) microestrutura ao lado com aumento 10.000X (VOORT, 1985).

**Fase Laves** é uma fase TCP, com estrutura cristalina do tipo  $MgZn_2$  intermetálica com composição tipo  $A_2B$ . Exemplos típicos de fase Laves incluem  $Fe_2Ti$ ,  $Fe_2Nb$  e  $Fe_2Mo$ ,

mas sua fórmula geral é  $(Fe, Cr, Mn, Si)_2(Mo, Ti, Nb)$  (VOORT, 1985). Para RADHAKRISHNA et al (1997) a estrutura é hexagonal compacta de composição  $(Fe, Cr, Ni)_2(Nb, Mo, Ti)$ .

São mais comuns em ligas à base de Fe-Ni como partículas grosseiras intergranulares, contudo precipitados intragranulares também podem ocorrer. Si e Nb promovem a formação de fases Laves no inconel 718. Uma quantidade excessiva de fases Laves prejudica a ductilidade em baixa temperatura, contudo as propriedades de fluência não são grandemente afetadas (VOORT 1985). RADHAKRISHNA et al. (apud RICHARDS) identificaram a fase Laves rica em Nb na liga 718, baseado na composição química  $A_2B$   $(Fe, Cr, Ni 64\%(peso)) (Ti, Nb, Mo 34\%(peso))$ . Verificaram que concentração de Nb para formação da fase Laves na liga 718 deve ficar na faixa de 10%-30%(peso).

A FIG. 2-7 mostra algumas morfologias encontradas na literatura para a fase Laves.

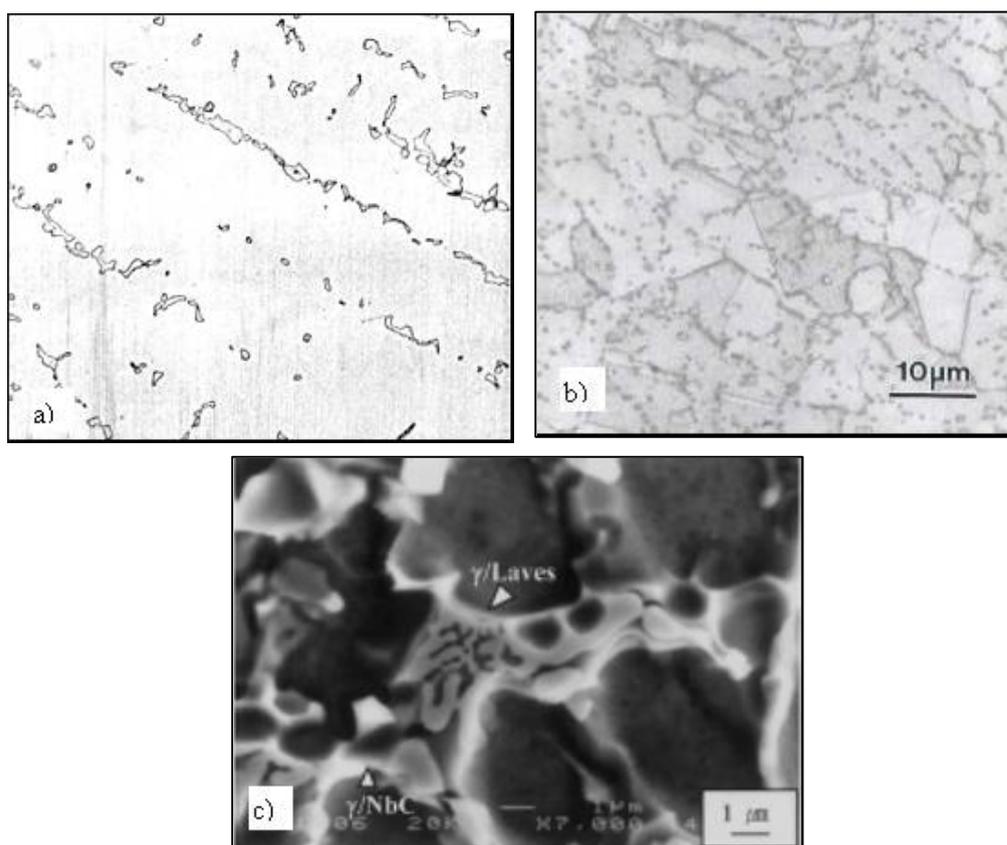


FIG. 2-7 - Morfologias encontrada para fase Laves em diversas ligas de níquel.

(a) Liga 718 recozida 2h 1095° C Estrutura de precipitados tipo escrita chinesa  $M_2(Nb, Ti)$  fase Laves em matriz austenítica 205X; (b) Fase Laves na liga 909; (c) micrografia do eutético  $\gamma/Laves$  formado durante a solidificação (ref: (a) VAN VOORT, 1990; (b) MANNAN; (c) DUPONT, 1997).

**Fase m (Mu)** é uma fase romboédrica (trigonal) intermetálica, TCP com estrutura do tipo  $W_6Fe_7$ . Em geral, tem pouca influência sobre as propriedades. Mu precipita-se de forma grosseira e irregularmente na forma de placas de Widmanstätten. Sua fórmula geral é  $(Fe, Co)(MoW)_6$ . Ni pode substituir parte do Fe ou Co (VOORT, 1990). A fase Mu em forma de placas pode formar-se, mas, pouco é sabido a respeito do efeito prejudicial desta fase (STOLLOF, 1990).

A FIG. 2-8 mostra a fase Mu em uma liga RR2071 recozida  $900^\circ\text{C}$  durante 500h (RAET, 2001).

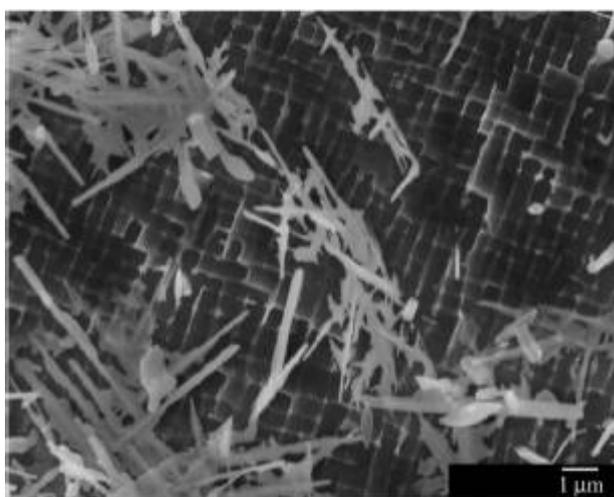


FIG. 2-8 - Micrografia por SEM (Scanning electron microscopy) da fase  $\mu$  na liga RR2071 (RAET et al., 2001).

### 2.3 Microestrutura e propriedades do Inconel 625

O desenvolvimento do Inconel 625 foi iniciado em 1950 com a finalidade de suprir a demanda de materiais de alta resistência para uso em plantas de energia super crítica e concluído com a venda comercial da liga em 1962 (EILSENTEIN et al, 1991).

A liga Inconel 625 é utilizada em várias indústrias (aeroespacial, química, nuclear, aplicações com água do mar etc) graças a sua grande resistência mecânica, excelente resistência à fadiga, resistência térmica, resistência à oxidação, excelente soldabilidade e brazagem, excelente resistência à corrosão em vários meios e em uma grande faixa de temperatura e pressão, resistência a cloretos, além de seu uso freqüente como material de adição em soldas dissimilares por causa de sua resistência, ductilidade e sua habilidade de tolerar na diluição uma grande quantidade de outros materiais (EILSENTEIN et al, 1991).

A partir do Inconel 625 outras ligas foram desenvolvidas tais como Inconel 718, Inconel 725, Inconel 625 Plus (EILSENTEIN et al, 1991). A composição química do Inconel 625 na forma de uma liga trabalhada mecanicamente (N-06625) e como consumível de soldagem (vareta ER-NiCrMo-3) é mostrada na TAB. 2-7.

Liga	C	Fe	P	S	Si	Ni	AL	TI	Cr	Nb	Mo
N-06625	0,05	2,5			0,5	61min	0,2	0,2	21,5	3,6	9,0
ER-NiCrMo-3	0,10	5,0	0,02	0,015	0,50	58min	0,40	0,40	20-23	3,15-4,15	8,0-10,0

Valores em % (peso)

TAB. 2-7 - Composição química da liga de Inconel 625 trabalhada e como vareta de soldagem (BRADLEY, 1989).

Cr e Mo são os maiores contribuintes para resistência mecânica e a corrosão enquanto a adição de Nb aumenta significativamente a resistência à fluência. Elementos como Al e Ti aumentam a estabilidade térmica (Thomas et al, 1994).

A microestrutura típica do Inconel 625 não possui qualquer fase do tipo TCP na condição recozida (OSGBORN, 1995). Após soldagem, fases TCP podem aparecer na microestrutura da solda como resultado de uma condição de solidificação meta estável ou depois de prolongada exposição em elevada temperatura. Estas fases podem afetar negativamente as propriedades de corrosão e mecânicas (OSGBORN et al, 1995 e FLOREEN, 2002).

CIESLAK et al. (1988) estudaram a solidificação de amostras comerciais da liga 625 (Ni-22Cr-9.5Mo-2Fe %peso) com variações dos elementos C, Si e Nb. Os resultados mostraram a presença de constituintes interdendriticos eutéticos do tipo  $\gamma$ /MC(NbC),  $\gamma$ /Laves e  $\gamma$ /M<sub>6</sub>C. Quando o C era baixo e nenhum Si havia sido adicionado intencionalmente poucos constituintes foram notados e a fase predominante era  $\gamma$ /Laves. Com teor de C mais alto e Si não adicionado intencionalmente, o constituinte  $\gamma$ /MC(NbC) foi favorecido, eliminando a formação do constituinte  $\gamma$ /Laves. Com adições de Si e C mais baixos, foram favorecidos os constituintes  $\gamma$ /Laves e  $\gamma$ /M<sub>6</sub>C. Quando ambos constituintes foram adicionados intencionalmente, os constituintes formados preferencialmente foram  $\gamma$ /MC(NbC),  $\gamma$ /Laves.

Quando o Si estava presente na liga, ele segregava fortemente na fase Laves e M<sub>6</sub>C. Nenhum Si foi encontrado no carboneto NbC. Todas as pequenas fases enriquecem com Nb e perdem Ni (CIESLAK et al, 1988)

O modelo de segregação teve enriquecimento no núcleo da dendrita com Ni e Fe e perda de elementos Nb, Si e Mo. Segregação interdendritica de Cr foi virtualmente inexistente (CIESLAK et al, 1988).

No Inconel 625, a precipitação de fases intermetálicas e carbonetos ocorre na liga quando envelhecida na faixa de temperatura 550 °C a 750 °C (EISEINTEN et al 1991, SUNDARAMAN et al, 1999, VANI et al, 2001)

KOHLER ( 1991) referenciou que na faixa de temperatura de envelhecimento de 600-900°C a liga 625 mostra uma severa perda de ductilidade. Uma baixa energia de impacto foi determinada após envelhecimento na faixa de temperatura de 700-800°C. A perda de ductilidade é causada pela precipitação da fase tetragonal N<sub>5</sub>(Nb,Al,Ti) e ortorrômbica Ni<sub>3</sub>(Nb,Mo). A energia de impacto é mais afetada pela fase ortorrômbica.

A precipitação de fases em alta temperatura nas ligas de Inconel 625 pode ser prevista com a utilização de diagramas TTT (Tempo-Temperatura-Transformação) conforme pode ser observado na FIG. 2-9 (FLOREEN 2002).

THOMAS (1994) referenciou envelhecimento com presença da fase  $\gamma''$  na temperatura de 500°C após serviço de aproximadamente 50.000 horas, fato este não previsto pelos diagramas TTT nas ligas de Inconel 625.

Para FLOOREN (2002) os carbonetos precipitam mais cedo nas ligas a base de níquel porque a cinética é controlada pela difusão de carbono enquanto que para formação de intermetálicos se requer a difusão de elementos substitucionais

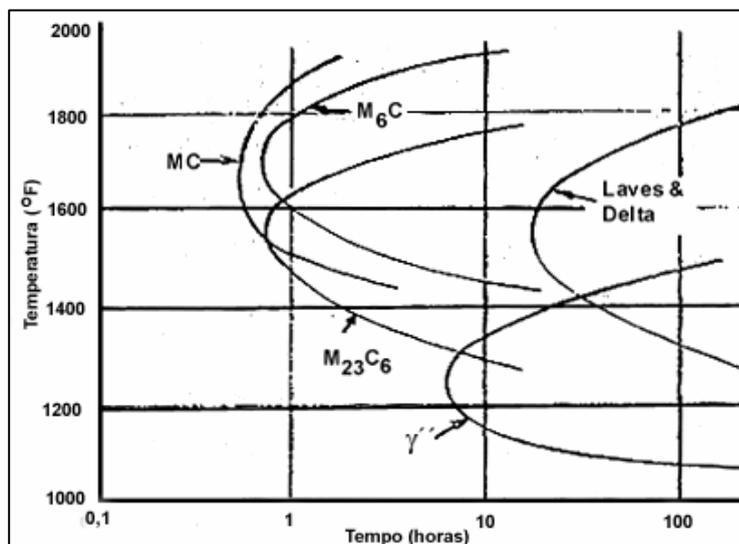


FIG. 2-9 - Diagrama TTT (tempo temperatura e transformação) de segundas fases em alta temperatura no Inconel 625 (FLOREEN 2002).

Na liga Inconel 625, o diagrama TTT pode mudar significativamente com o teor de Nb. FLOOREN (2002) referenciou em experiências com curvas TTT para a liga 718 grande variação nas curvas reportadas. Esta diferença é creditada a variação da composição química entre os materiais testados.

Uma outra variável química que merece ser mencionada é o nível de elementos aprisionados no material, por exemplo S, P, O. A elevada temperatura, estes elementos de tamanho singular penetram dentro do reticulado e não segregam muito severamente no CG, contudo, na temperatura próxima de 300°C, estes elementos tendem a segregar no CG podendo causar fragilização. Deve ser notado que a exposição prolongada a alta temperatura poderá levar a formação de segundas fases, no entanto sem remover estes elementos do CG. Para minimizar o problema deve ser reduzida sua presença através das práticas de fundição (FLOOREN, 2002).

A solda é mais sensível do que o metal de base a mudanças microestruturais provocadas pela exposição a alta temperatura conforme pode ser observado na FIG. 2-10. Nesta figura, é mostrada uma curva de formação da fase delta em material trabalhado de Inconel 625 e um depósito de solda. Na figura, pode-se observar que a curva de formação da

fase delta para o depósito de solda é deslocada para esquerda por mais de uma ordem de magnitude de tempo. Isto resulta diretamente da segregação de elementos de liga na estrutura fundida da solda. Carbonetos e fases intermetálicas podem se formar no estágio final de solidificação. O aumento da tenacidade de soldas é obtido com uso de consumíveis de baixo teor de Si e Fe (FLOREEN, 2002)

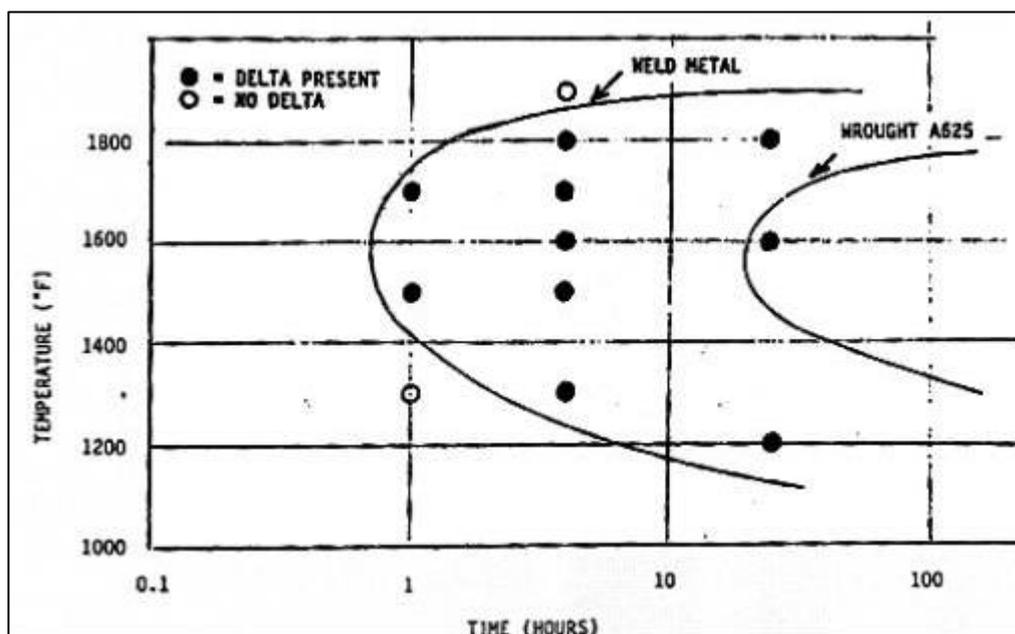


FIG. 2-10 - Diagrama TTT de uma liga 625 para um depósito de solda e uma liga trabalhada (FLOREEN, 2002)

## 2.4 Revestimento por solda com Inconel

Os procedimentos de soldagem das ligas de Ni são similares aos utilizados para os aços inoxidáveis austeníticos, exceto o fato de que o metal da poça de fusão é mais viscoso, requerendo mais cuidados na deposição do metal de solda na junta. O coeficiente de dilatação é aproximadamente igual ao do aço carbono, sendo portanto, mais favorável que os aços inoxidáveis austeníticos.

A soldabilidade das ligas de níquel é sensível a elementos residuais como S, P, Zr, Bo, P e Bi. Estes elementos são praticamente insolúveis nas ligas de níquel e podem levar a formação de reações eutéticas podendo causar trincas a quente durante a solidificação das soldas. Mg é adicionado em pequenas quantidades em produtos trabalhados e consumíveis para combater os efeitos indesejáveis do S.

Na soldagem do Inconel 625 podem ser utilizados todos os processos de soldagem a arco elétrico (TIG, eletrodo revestido, arco submerso, MIG etc). As principais limitações na soldagem das ligas de Ni estão relacionadas ao uso do elevado aporte térmico, pois podem produzir uma excessiva precipitação de carbonetos ou outros fenômenos metalúrgicos danosos que, algumas vezes, podem levar a formação de trincas ou perda de resistência à corrosão.

O Ni e suas ligas são aplicados como revestimentos soldados sobre aços carbono, aços ligas e outros materiais base. Todo óxido e materiais estranhos devem ser removidos da superfície antes de soldar o revestimento. No trabalho de ZHAO (1992) realizado em overlay da liga 625 sobre aço carbono, encontrou-se as fases NbC e Laves.

No estudo do processo de solidificação realizado por DUPONT (1996) na soldagem de um overlay da liga 625 sob aço Cr-Mo de 2,25Cr e 1Mo, conclui-se que o comportamento do overlay entre a liga 625 e aço Cr-Mo foi similar ao da liga 718. A austenita é a primeira fase a solidificar e, do líquido remanescente, surge a fase Laves na forma de eutético com a fase austenita. As demais fases secundárias e microsegregações foram similares à liga 718 e outras ligas de Ni a base de Nb.

A diferença de comportamento de ZHAO (1992) para o trabalho de DUPONT (1996) reside na diferença entre os teores de carbono do aço Cr-Mo e do aço carbono. Uma análise que deve ser vista na soldagem dissimilar entre materiais que apresentam uma grande

diferença de composição química é o transporte de elementos de liga que pode ocorrer na interface na solda, o qual pode potencializar a precipitação de carbonetos e presença de fases intermetálicas. A formação destas fases também é criticamente dependente dos tratamentos térmicos que poderia preceder ou seguir o processo de revestimento (HUNT et al).

No trabalho realizado por RAGHAVAN et al. (1989) foram analisados corpos de prova com revestimento de Inconel 625 realizado por depósito de solda sobre aço AISI 4130 e 2,25Cr-1Mo. Os resultados realizadas após a execução de tratamento térmico na temperatura de 936K (663° C) mostram que a estrutura da análise da interface (definida como a ZTA desde a linha de fusão até o MB que teve seus grão alterados) para o material cladeado com solda e tratado termicamente, apresentou na interface uma fina zona martensítica, não temperada, de espessura entre 0,2 a 0,5  $\mu\text{m}$  e formada quase que continuamente ao longo da interface. Como não havia presença de maclas e apresentava-se na forma de ripas, foi sugerido que o teor de C não era maior do 0,4% (peso) na martensita. O autor sugere que a martensita formada tem a mesma direção da solda austenítica adjacente. Além destas fases foram encontrados os carbonetos em contorno do tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  de composição estimada  $(\text{Fe}_{0,54}\text{Cr}_{0,41}\text{Ni}_{0,03}\text{Mo}_{0,02})_{23}\text{C}_6$  entre a martensita e ferrita. Foi percebida do resultado da microsonda que a solubilidade pelo carbono na região da interface é alta, além de existir uma diluição do Fe para a solda em distâncias superiores a 1mm.(RAGHAVAN et al, 1989).

A microestrutura da solda de Inconel 625 apresentou grãos colunares com precipitados no contorno e no interior do grão. Os resultados das imagens SIMS (secondary ion mass spectroscopy) mostraram que enquanto a concentração de níquel permanece uniforme na solda, a concentração de Nb e Mo era maior no CG. Os precipitados revelaram uma constituição do tipo  $\text{M}_6\text{C}$  ou carbonetos NbC. A estequiometria dos carbonetos  $\text{M}_6\text{C}$  foi determinada como  $(\text{Ni}_{0,36}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,4}\text{Fe}_{0,08})_6\text{C}$  (RAGHAVAN et al, 1989).

RAGHAVAN et al. (1989) fizeram um modelo para o ocorrido e propuseram que, durante a soldagem do aço com Inconel 625, parte da ferrita da ZTA do aço é reaustenitizada. A solubilidade do carbono ( $\text{C}_s$ ) nesta austenita primária é alta. Com resfriamento da solda até a temperatura ambiente e um tratamento térmico subsequente de revenimento na temperatura de 663° C, uma pequena região da interface do aço é transformada para austenita (ou austenita +  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ). Esta transformação ou reversão ocorre em função da baixa temperatura A1 que é estimada em 1200K em função da composição química da região com uma austenita na interface contendo 10-15%(peso)Ni e 3-5%(peso)Cr. Na FIG. 2-11, é mostrado um croqui da

interface entre o Inconel 625 e o aço após a soldagem e depois do tratamento térmico de alívio de tensões.

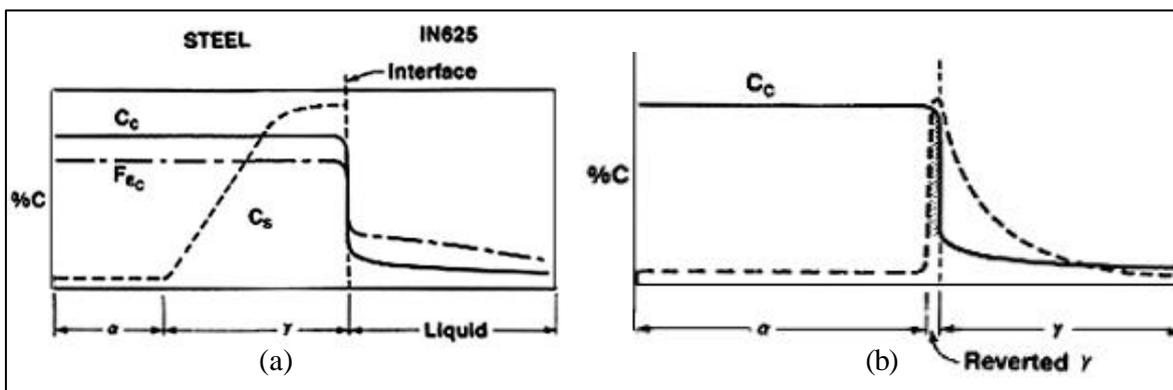


FIG. 2-11 - Croqui mostrando a interface soldada entre o aço e o revestimento com Inconel 625.

(a) representa a interface pós-soldado; (b) representa a interface após TTAT.

RAGHAVAN et al. (1989) cita que em função da interface apresentar uma estrutura de martensita não revenida frágil, pode afetar as propriedades mecânicas e resistência a fragilização ao hidrogênio. Uma solução seria efetuar um segundo tratamento térmico para melhorar a estrutura na região da interface ou alterar a temperatura de tratamento térmico utilizada.

OLDEN (2003) investigou uma junta de topo soldada, utilizando processo TIG automático com múltiplos passes, entre um aço AISI 8630 e material de solda de Inconel 625. As conclusões encontradas no trabalho são bastante parecidas com as encontradas por RAGHAVAN et al. (1989). Após o tratamento térmico realizado entre 665 a 690° C durante 4 1/2 horas, houve um efeito prejudicial na tenacidade da linha de fusão na solda realizada com Inconel. A queda na tenacidade foi devido à presença de descarbonetação, formação de ferrita e crescimento de grão na ZGGZTA. É citado também que no tratamento térmico pós-soldagem (TTPS) houve difusão do carbono da ZTA para uma região estreita de diluição (5-10 μm) do lado do Inconel. Esta tendência acompanha o aumento da temperatura de revenimento. As durezas encontradas nesta região foram bastantes elevadas e foi citado que provavelmente isto é consequência da formação de martensita virgem de alto carbono. A composição local reflete que tanto A1 como Ms levam à formação da martensita virgem e também austenita retida, formada no resfriamento após revenimento. A FIG. 2-12 mostra a micrografia antes (a) e após a execução do tratamento térmico de alívio de tensões (b). Pode ser observado na FIG. 2-12 (b) que após o tratamento térmico de alívio de tensões, existe uma região descarbonetada, representada por áreas esbranquiçadas e as impressões do ensaio de

dureza perto da interface são menores, evidenciando uma dureza maior. Esta martensita virgem se localiza na interface da amostra e evidencia uma susceptibilidade a fratura frágil (OLDEN, 2003).

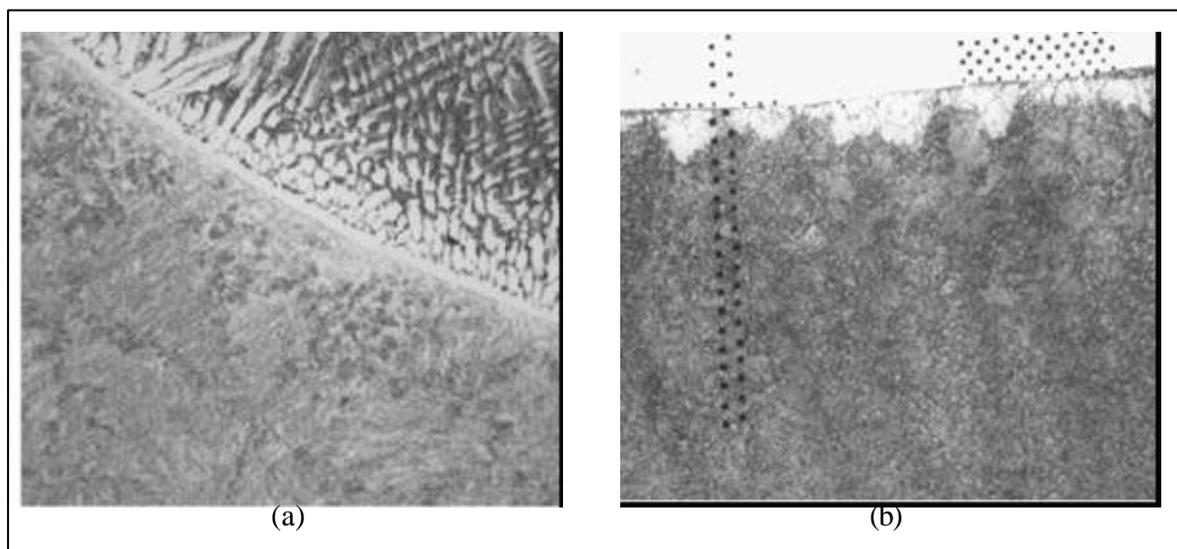


FIG. 2-12 - (a) Solda entre aço 8630 e liga de Inconel mostrando a interface, martensita na região de grão grosseiros (500X), (b) após TTPS 690°C percebe-se a descarbonetação na região de grãos grosseiros e formação de ferrita (190x).

## 2.5 Tubo de aço liga ASTM A-213 T9

Aços ferríticos ao Cr-Mo é um grupo importante de ligas, desenvolvidos para aplicações estruturais em elevada temperatura nas indústrias química, petroquímica e de geração de energia. As propriedades dos aços Cr-Mo são controladas pela microestrutura que, por sua vez, é controlada pela composição química e tratamentos térmicos utilizados. Vários graus de aços ferríticos ao Cr-Mo são normatizados através da norma ASTM A-213 (norma de fabricação de tubulações). Entre estes graus, tem-se os aços ferríticos 2.25Cr-1Mo (T22), 9Cr-1Mo(T9, P9 e os modificados por adições de (V e Nb).

O aço ferrítico 9Cr-1Mo grau T9 possui boa soldabilidade e ótimas propriedades de resistência à fluência, resistência a fragilização por hidrogênio e trincamento a quente (PIMENTA et al., 2002). Em refinarias de petróleo, os aços ferríticos 9Cr-1Mo são utilizados em tubos de forno e fabricados conforme a norma ASTM A-213 T9. Estes tubos são do tipo sem costura, com Cr-Mo variando entre 8,0% e 10,0% Cr, Mo entre 0,9%-1,1% e, no máximo, 0,15% de C. O Cr fornece as características necessárias para resistir à alta temperatura (resistência e oxidação); já o Mo permite uma maior resistência à fluência do material.

Conforme o API RP-530, que trata do projeto de serpentina de tubos de forno, o limite de temperatura de utilização do aço 9Cr-1Mo em serviço contínuo é 705 °C. Este material apresenta uma boa temperabilidade e quando soldado requer um tratamento térmico posterior de alívio de tensões na solda, que deve ser executado na faixa de 704-760°C com um tempo mínimo de 2 horas conforme o ASME B31.1 e ASME VIII, tendo como metas aliviar as tensões residuais e reverter a microestrutura, aumentando a tenacidade da junta soldada (PIMENTA et al., 2002).

O diagrama de fases do sistema Fe-Cr-C é complexo e mostra uma grande possibilidade de fases em equilíbrio dependendo da composição e temperatura. O ferro poderá estar presente na forma de ferrita ( $\alpha$  ou  $\delta$ ), austenita ( $\gamma$ ), ou mistura delas. Há também a possibilidade de formação de uma grande quantidade diferente de carbonetos, alguns deles com alta solubilidade para o ferro. Uma linha vertical passando através do diagrama de fases para teor de 0,1%C é mostrada na FIG. 2-13. Pode ser visto que, para a composição de Fe-9Cr-0,1C, no estado de equilíbrio a 600°C, temos  $\alpha$  + carbonetos (ROBSON, 1996).

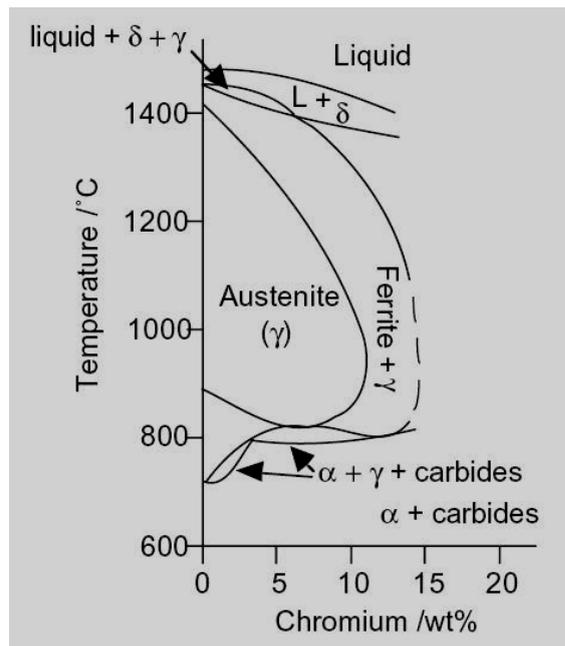


FIG. 2-13 - Diagrama de fases Fe-xCr-0,1C ( SANDERSON, 1977).

A adição de elementos de liga ao sistema Fe-xCr-0,1C aumenta a complexidade do diagrama de fases. A maioria dos elementos de liga forma carbonetos (e nitretos se N é adicionado) que resulta em um endurecimento por precipitação. Frequentemente os elementos de liga são estabilizadores de ferrita e pode ser necessária a adição de elementos de liga estabilizadores de austenita como Ni para prevenir a formação de ferrita  $\delta$ , pois são consideradas prejudiciais às propriedades mecânicas (ROBSON, 1996).

As ligas com 9%Cr (peso) formam microestruturas de equilíbrio como descritas acima se a velocidade de resfriamento do campo austenítico ocorrer em taxas de resfriamento baixas como no interior do forno. Se a taxa de resfriamento é elevada (por exemplo resfriamento ao ar ou em água), não há tempo suficiente para distribuição dos elementos de liga substitucionais e, desta forma as microestruturas de equilíbrio não se formam. Ao invés da formação de fases de equilíbrio, temos a formação da fase metaestável (martensita). Esta fase possui a mesma composição da austenita original e a razão para sua formação se encontra na adifusionalidade da martensita. A martensita possui uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), comum também com a ferrita, com exceção do carbono que é ordenado em uma estrutura tetragonal de corpo centrado. A martensita é altamente supersaturada em carbono que é aprisionado no reticulado CCC, na forma de martensita. (ROBSON, 1996).

SAROJA et al. (1997) estudaram a influência do teor de C no comportamento da transformação austenítica durante o resfriamento de aços 9Cr-1Mo. Concluíram que, com o aumento do teor de C, a quantidade de ferrita  $\delta$  (proeutetóide) diminui. Ele propôs um mapa de microestruturas para prever o tipo de transformação austenítica de aços 9Cr-1Mo com taxas de resfriamento iguais a:  $Q_1 = \sim 100 \text{ Ks}^{-1}$  (têmpera em água),  $Q_2 = \sim 20 \text{ Ks}^{-1}$  (têmpera em óleo),  $Q_3 = \sim 2 \text{ Ks}^{-1}$  (resfriamento ao ar) e  $Q_4 = \sim 0,1 \text{ Ks}^{-1}$  (resfriamento no forno). Este mapa foi sobreposto a um diagrama TTT de um aço 9Cr-1Mo como pode ser visto na FIG. 2-14. Considerando um resfriamento contínuo a partir de 1323 K ( $\sim 1050^\circ \text{C}$ ) e resfriamento ao ar, a microestrutura resultante é martensita, como pode ser observado em  $Q_3$ , já para velocidades de resfriamentos menores, como resfriado no forno, a microestrutura resultante é martensita e ferrita proeutetóide como pode ser observado em  $Q_4$ .

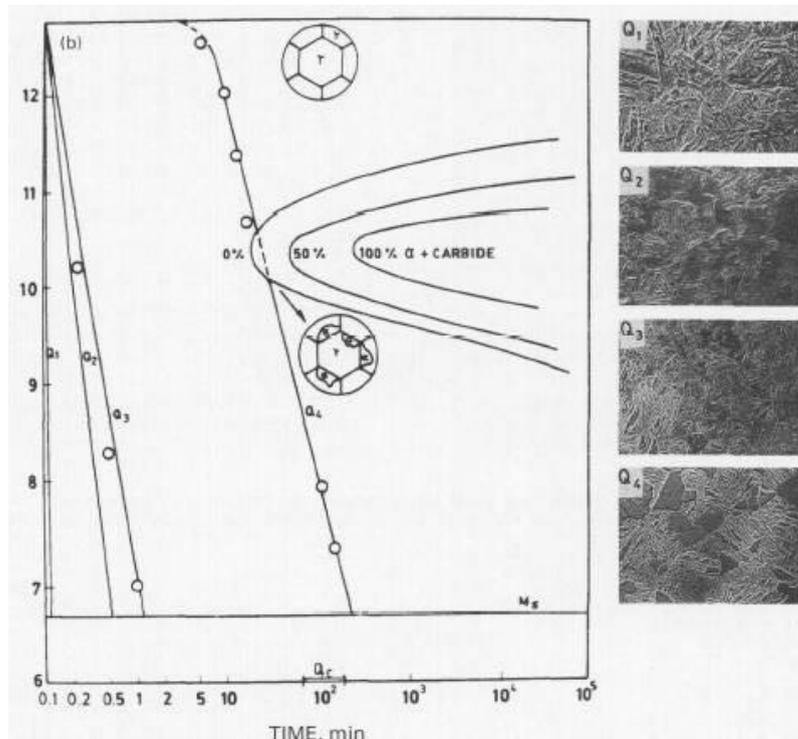


FIG. 2-14 - Mapa de microestruturas obtidas no resfriamento do aço 9Cr-1Mo-0,1C a partir de 1323 K com 04 taxas de resfriamento (SAROJA et al, 1997).

A FIG. 2-15 mostra a micrografia encontrada por Saroja para um aço com 9Cr-1Mo com teor de 0,1%C e 0,07%C. A figura (a) mostra uma microestrutura martensítica e a figura (b) mostra uma microestrutura martensítica com presença de ferrita proeutetóide.

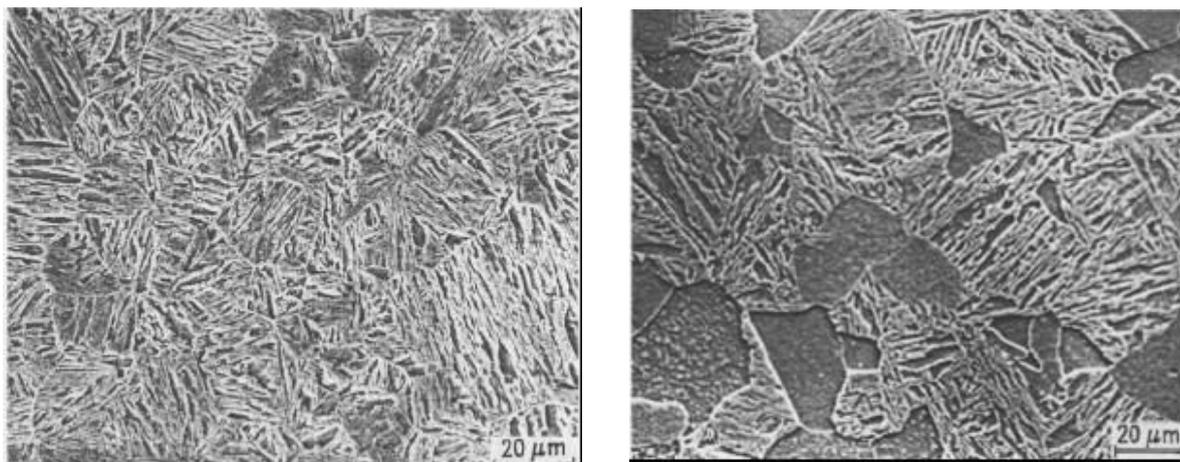


FIG. 2-15 - Microestruturas de um aço 9Cr-1Mo.

(a) aço com 0,1%C e microestrutura martensítica; (b) aço com 0,7%C com microestrutura martensítica e presença de ferrita proeutetóide.(SAROJA).

Nos aços 9%Cr é também frequentemente observada a ferrita  $\delta$ . Esta fase se forma durante a austenitização de certas composições que estão a direita do campo  $\gamma/(\gamma+\delta)$  da FIG. 2-13. Ambas, ferrita  $\delta$  e austenita retida, são consideradas prejudiciais, pois formam um caminho preferencial para a fratura, resultando na diminuição da resistência a fluência (ROBSON, 1996 apud GOOCH et al, 1982).

Vários estudos do comportamento do revenimento foram realizados em aços Cr-Mo usados em unidades de geração energia. Estes estudos, na sua grande maioria, focalizavam os aços Cr-Mo do tipo 21/4Cr1Mo e 1CrMoV; contudo, também ilustram o ocorrido nos aços 9Cr-1Mo, pois as mudanças microestruturais entre nestes aços são similares, embora a cinética de transformação seja mais rápida nos aços 9Cr-1Mo. O revenimento de um aço 21/4 Cr-1Mo é dividido em 04 estágios (ROBSON 1996 apud Baker e Nutting 1959), precipitação de carboneto  $\epsilon$ , decomposição da austenita retida, precipitação de cementita e crescimento de carboneto, além da precipitação de carbonetos ligados complexos.

As principais fases formadas durante o revenimento nos aços ao Cr-Mo são citadas a seguir (ROBSON, 1996 apud ADREWS 1967, BAKER AND NUTTING 1959):

$M_3C$ : Em aços ao carbono, a cementita se forma com composição  $Fe_3C$ . Esta fase é aproximadamente uma estrutura hexagonal compacta de átomos de ferro com distorções localizadas para acomodar o átomo intersticial de carbono.

$M_2X$ : Fase precipitada após a cementita. Possui uma estrutura hexagonal e

precipitados comumente finos paralelos a  $\langle 100 \rangle_a$ . É geralmente considerado como nucleada sobre a matriz de discordâncias e contorno das placas de martensita

$M_7C_3$ : Carboneto rico em cromo com estrutura trigonal. Ferro e manganês são solúveis nesta fase

$M_{23}C_6$ : Carboneto rico em cromo que podem conter W, V, Mo e Ni. Possui uma estrutura complexa do tipo CFC.

$M_6C$ : Fase de equilíbrio observada em aços contendo Mo e relativamente pouco Cr. Sua estrutura cristalina é do tipo CFC, rico em Mo podendo conter pequena quantidade de Cr e V.

MX: Esta fase possui uma estrutura cristalina do tipo CFC e mostra duas diferentes morfologias: pequenos precipitados esferoidais contendo Ti, Nb e V são observados em materiais temperados; após revenimento, placas do tipo MX são formadas contendo Cr e V. Partículas MX formam uma fina dispersão de partículas dentro da martensita, sendo importantes para resistência à fluência nos aços quando estão presentes.

Laves: Fase do tipo  $Fe_2M$  com estrutura cristalina hexagonal podendo ser “M” o elemento W, Mo ou combinação de ambos. A fase Laves é considerada indesejável porque forma grandes partículas não contribuindo com o endurecimento por precipitação e, por outro lado, reduzindo os elementos endurecedores por solução sólida da matriz como W e Mo.

No estudo realizado por VIJAYALAKSHMI et al. (1999) em uma solda de um aço 9Cr-1Mo, foram encontradas fases similares às citadas. Na solda, foi encontrada martensita; na ZTA foram encontradas martensita, carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ ,  $M_2X$  e ferrita a proeutetóide; já no MB, foi encontrada martensita revenida, carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  e  $M_2X$ .

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado neste trabalho, foi uma amostra de tubo A-213 T9, fornecido pela Petrobrás UN-Replan e fabricado conforme a seguir (Informações da Replan):

- Usinagem da extremidade interna dos tubos até uma profundidade de 2,5mm e um comprimento em torno de 30mm.
- Deposição de uma almofada de Inconel 625 com eletrodo E-NiCrMo-3 na extremidade do tubo, que será chamado no trabalho de revestimento com Inconel 625.
- Deposição do revestimento interno de alumínio no tubo e tratamento térmico de difusão.
- Execução do passe raiz (P1) e primeiro passe de enchimento (P2) com vareta de Inconel 625 (ER-NiCrMo-3). A temperatura de interpasses foi controlada
- Conclusão da solda de enchimento (P3 e P4) e acabamento (P5, P6, P7 e P8) com eletrodo E-505-15, utilizando controle de temperatura de interpasses.
- Execução de tratamento térmico de alívio de tensões na temperatura entre 700-750 °C e tempo de patamar de 02 horas.

Para efeito de classificação, as amostras foram denominados de 01-A e 01-B, conforme mostrado na FIG. 3-1. Na inspeção visual das amostras, foi observada na amostra 01 B uma falha do revestimento de alumínio na região interna, como mostrado na FIG. 3-1 (b). Por causa da presença desta falha, este coropo de prova não foi utilizado para o estudo, desta forma, para análise, utilizou-se apenas a amostra 01-A.



FIG. 3-1 - Fotografias das amostras para confecção dos corpo de prova.

A retirada dos corpos de prova para os ensaios foi realizada conforme se vê na FIG.

3-2.

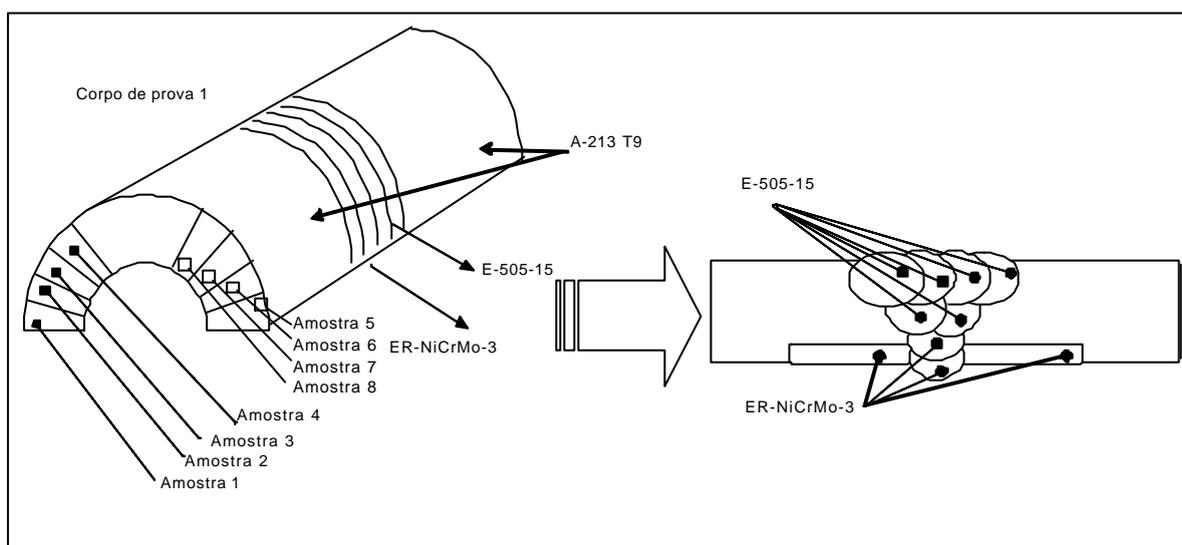


FIG. 3-2 -Croqui mostrando o local de remoção dos corpos de prova.

A TAB. 3-1 mostra a composição química do material do tubo de 9Cr-1Mo, dos consumíveis utilizados para soldagem do Inconel 625 (revestimento de Inconel, passe raiz e primeiro passe de enchimento) e do consumível utilizado para soldagem do restante dos passes de enchimento e acabamento do tubo com eletrodo revestido (E-505-15).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb+Ta	Fe	Ti	Al	Cu	Outros
Tubo-T9 <sup>a,b</sup> (fabricante)	0,12	0,63	0,51	0,018	0,0022	8,3	0,93			bal				
E-NiCrMo-3 <sup>a,b</sup> (AWS 5.11)	0,10	0,75	1,0	0,03	0,2	20-23	8-10	55Mín	3,15-4,15	7,0			0,5	0,5
ER-NiCrMo3 <sup>a,b</sup> (AWS 5.14)	0,10	0,05	0,5	0,02	0,015	20-23	8-10	58 Min	3,15-4,15	5,0	0,4	0,4	0,5	0,5
E-505-15 <sup>a,b</sup> (AWS 5.4)	0,10	0,90	1,0	0,04	0,03	8-10,5	0,85-1,2	0,4		bal			0,75	

(a) Composição em % em peso ,

(b) Quando não citado a faixa de variação do elemento, os teores inseridos na tabela são os máximos.

TAB. 3-1 - Composição química do tubo, vareta e eletrodo de Inconel 625 e eletrodo E-505.

### 3.1 Medidas de microdureza

A microdureza da amostra foi medida com o equipamento de bancada “Shimadzu Micro Hardness Tester” série HVM-2. A fórmula de cálculo de dureza é  $HV = 0,1891 F/d^2$  (HV em Vickers, F em N, d em mm ), foi utilizado um tempo de impressão de 30s.

### 3.2 Determinação da composição química do depósito de solda e MB

Foi realizada a determinação semi-quantitativa da composição química do depósito de solda e MB utilizando a técnica do EDS nas regiões adjacentes aos pontos de medição de dureza das linhas de 1 até 5 como pode ser visto na FIG. 4-2. O EDS (energia dispersiva de raios X) faz a determinação qualitativa da composição química do material, através da aplicação de um feixe de elétrons incidente na superfície da amostra. Esta incidência desloca os elétrons das camadas eletrônicas externas emitindo raios x que são quantificadas por um detector. Como cada elemento possui um deslocamento eletrônico de elétrons característico (quantizados), podemos utilizar esta característica para determinar qualitativamente a composição do material. Pelo EDS pode ser quantificada a maioria dos elementos metálicos, contudo, há limitações na quantificação de elementos como o C, N e presença de gases.

### 3.3 Análise microestrutural por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia ótica das amostras foi realizada com o microscópio ótico Olympus BX51M acoplado com câmera fotográfica digital Evolution LC colors, adaptador de câmera Olympus U-TVO.5XC-2 e software Image Pro-plus, versão 4.0.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no equipamento Phillips modelo XL30.

A caracterização microestrutural foi realizada após preparação metalográfica convencional. Devido a excelente resistência a corrosão do Inconel 625 a melhor forma de ataque do espécime é por molhamento com algodão. O ataque foi feito em capela e com a utilização de reagentes frescos, pela rápida perda da atividade de alguns reagentes (30 minutos) não permitindo seu armazenamento (G.F.Vander Voort 2003 e 2004).

Para revelação das microestruturas utilizaram-se os reagentes citados na TAB. 3-2 (VOORT, 2002 e ASTM E-407 ).

Reagente	Denominação	Composição	Revela	Liga
1	Marble's	10g CuSO <sub>4</sub> 50ml HCl 50 ml H <sub>2</sub> O Algumas gotas H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Estrutura	Superligas
2	Kalling 2	2g CuCl <sub>2</sub> 40ml HCl 40 etanol	Estrutura	Superligas
3		50ml HCl 1-2ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)	γ	Superligas
4		15ml HCL 10ml AAcético 10ml HNO <sub>3</sub>	Estrutura	Superligas
5	Gliceria acética	15ml HCl 10ml ácido acetico 5ml HNO <sub>3</sub> 2 gotas glicerol	Carboneto, sigma	Superligas Aço inox (ASTM E-407- 226)
6	Gliceria	3part HCL 1part HNO <sub>3</sub> 1part glicerol	CG, σ, carboneto	Superligas Aço inox
7	Oxálico	10 g ácido oxálico 100 ml água	carbonetos	Aço inox
8	Vilella	1g ácido picrico 5ml HCl 100ml etanol	Estrutura geral Carbonetos, sigma, ferrita delta, martensita	T9 Inox

TAB. 3-2 - Reagentes utilizados na revelação de microestruturas da amostra.

### **3.4 Determinação da composição química das fases e matriz**

Foi realizada a determinação qualitativa da composição química das fases e matriz observadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) da mesma forma que foi medida a composição química da solda, com alteração dos parâmetros do EDS com Spot entre 3.9um e 4.1um, permitindo uma quantificação de fases com tamanho maior do que 4  $\mu\text{m}$ .

### **3.5 Determinação das fases por EBSD**

A técnica de análise por difração de elétrons retroespalhados está baseada na análise das linhas de Kikuchi formadas por difração de elétrons. A amostra deve ser inclinada de forma que o ângulo de incidência do feixe de elétrons seja de cerca de  $70^\circ$ . Os elétrons difratados incidem em uma tela de fósforo posicionada próxima à amostra, formando a imagem de difração composta pelas linhas de Kikuchi. Essa imagem é captada por uma câmera de vídeo de alta sensibilidade que permite a captação de imagens em baixo nível de iluminação. A indexação dos padrões é feita por meio de uma transformação matemática da imagem capturada e a comparação da figura resultante com tabelas de ângulo teóricos entre os planos.

O programa de coleta de dados permite que se selecione a área analisada sobre a qual será disposta uma grade, de espaçamentos definidos pelo operador, e que define os pontos em que serão feitas as coletas de dados. Cada ponto da grade tem associado a si a orientação daquele ponto na amostra, um índice de confiabilidade da indexação e um índice de qualidade de imagem, baseado na qualidade do padrão obtido.

Com base nos dados coletados, o programa de análise constrói a imagem da área analisada, permitindo a criação de mapas de fases, qualidade de imagens (pontos mais claros quanto melhor for a qualidade do padrão), orientação, entre outros, havendo a possibilidade de combinar mapas de tipos diferentes.

Baseada nesta técnica, foi realizada a determinação das fases presentes na interface entre a solda do revestimento de Inconel 625 e o tubo A-213 T9 e entre a solda do E-505 com tubo A-213-T9.

### 3.6 Determinação das fases por difração de raios X

As medidas de difração foram feitas num difratômetro Phillips X'Pert. A aquisição dos dados foi feita pelo pacote de softwares pertencentes ao equipamento (X'Pert Data Collector, X'Pert Graph.cs and Identify e X'Pert Organizer).

Os parâmetros utilizados para as medidas foram: tubo de Cu, intervalo de varredura entre os ângulos  $20^\circ$  e  $120^\circ$ , passo de  $0,02^\circ$ , tempo por passo 5 s e velocidade de varredura de  $0,004^\circ$  rad/s. Deve ser ressaltado que estes parâmetros foram mantidos para todas as medidas de raios x feitas no trabalho.

Para ajuste dos picos foi utilizado um software de ajuste dos picos, sendo este responsável por determinar a posição angular exata dos picos da austenita, assim como de outras fases precipitadas, caso esta ocorra. Neste trabalho, o software utilizado para tal fim foi o Profit versão 1.0. A estratégia foi a seguinte: para qualificação dos precipitados, ajustaram-se os picos de austenita, acrescentados de outros picos que poderiam ser de compostos intermetálicos. A título de exemplo, de posse do difratograma oriundo da medida, o software Profit determinava todos os picos desde os mais intensos até os menos significativos. Em seguida, através de uma seleção (feita pelo o operador) baseada na intensidade do pico e na posição angular padrão da austenita, para cada pico do difratograma, escolhia-se o ângulo. Se este corresponde a austenita, será definido como sendo o de maior intensidade. Os demais picos correspondem a precipitados. Se haviam picos excedente eram descartados.

A base de dados utilizada para determinar os picos das fases foi o banco de dados contido no software PCPDFWIN. Com estes parâmetros foi realizada a varredura no passe de raiz da solda realizada com Inconel 625 (ER-NiCrMo-3) e no revestimento de Inconel 625 (E-NiCRM0-3) realizado na região interna do tubo A-213 T9.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise preliminar

A análise preliminar da solda foi feita através do estudo de macrografia da solda mostrada na FIG. 4-1. Nesta macrografia marcamos sobre elas linhas onde foram associados os resultados de microdureza e composição química por EDS.

Na macrografia estão visíveis as regiões de Inconel (revestimento com E-NiCrMo-3) previamente depositadas antes do processo de difusão de alumínio e os passes posteriores de ER-NiCrMo-3 e E-505 para junção dos pedaços de tubos.

As microdurezas no corpo de prova foram realizadas preliminarmente em 06 regiões representadas pelas linhas de 1 a 6 conforme croqui da macrografia da FIG. 4-1. Em cada linha foi feita uma varredura com o intuito de cruzar as várias regiões da amostra, tais como, material base, depósito de solda com eletrodo E-505, depósito de solda com Inconel 625 (ER-NiCrMo-3) e revestimento interno.

Os resultados individuais de microdureza se encontram no anexo 1.

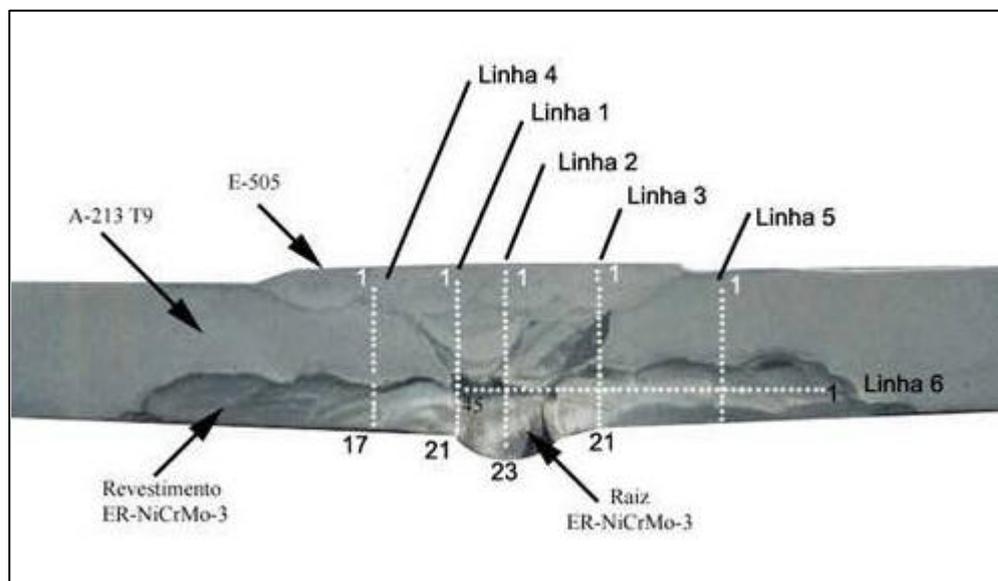


FIG. 4-1 - Macrografia mostrando as regiões da realização de microdureza.

Pode-se observar dos resultados obtidos para a microdureza os seguintes aspectos:

- Na linha L-1 foi observada uma queda acentuada em dureza quando se passa de região do depósito de E-505 para a região onde predomina o inconel.

b) Tanto na linha L-1 quanto na linha L-2, observa-se um mínimo de dureza na região de transição entre o E-505 e o inonel;

c) Na linha L-3, existe um mínimo de dureza na região de grãos grosseiros no metal base na região adjacente à solda de revestimento (ponto 12 marcado na FIG. 4-1).

d) Nas linhas L-4 e L-5, o comportamento é semelhante à linha L-3 apresentando um mínimo de dureza na interface entre o inonel 625 e o metal de base em região de grãos grosseiros.

e) A linha L-6, linha horizontal na FIG. 4-1, apresenta os valores de microdureza no revestimento de inonel observando-se algumas variações nas regiões de transição.

A realização do EDS foi feita seguindo os pontos de medição de dureza nas linhas de L-1 até L-5 conforme mostrado na FIG. 4-2 e representado pelas marcações em branco.

Os resultados da microanálise podem ser vistos no anexo 2.

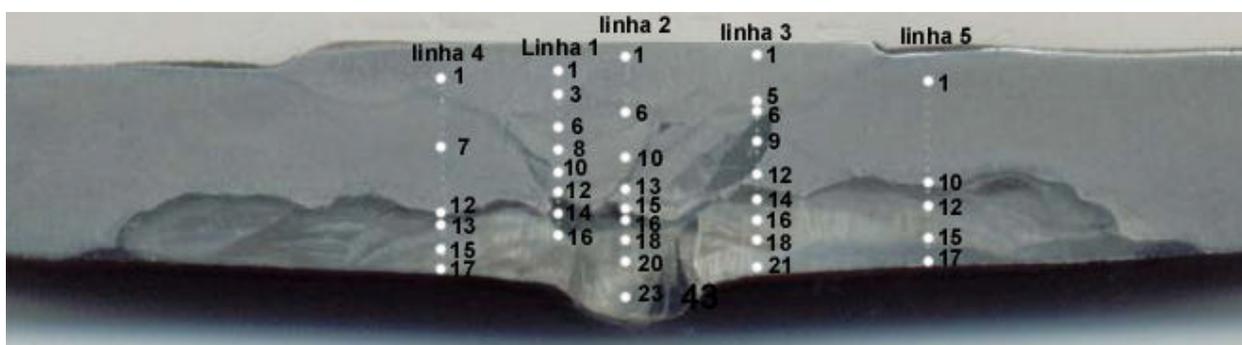


FIG. 4-2 - Macrografia mostrando os pontos onde foi realizado o EDS

Analisando-se as composições químicas obtidas na linha de L-1 a L-5, observa-se que as reduções na microdureza coincidem com a redução no percentual de ferro na composição química. Os pontos que apresentam mínimos de dureza nas regiões de transição entre inonel 625 e metal base serão melhor discutidos pelo estudo das fases presentes.

Serão apresentadas a seguir as regiões em que serão aprofundadas as análises:

- 1) Depósito do revestimento com inonel 625;
- 2) Depósito do passe raiz;

- 3) Depósito do primeiro passe de enchimento (P2) com inconel 625 para junção dos trechos de tubulação;
- 4) Depósito dos passes de enchimento com E-505 (P3 e P4);
- 5) Depósito dos passes de acabamento com E-505 (P5, P6, P7 e P8);
- 6) Material base A-213 T9;
- 7) Interface entre o passe de inconel 625 anterior ao processo de difusão de alumínio e o metal base;
- 8) Interface entre o inconel 625 depositado antes do revestimento com alumínio e passe de raiz de inconel posterior;
- 9) Interface entre o passe de raiz e o segundo passe de enchimento;
- 10) Interface entre o passe de inconel 625 e o passe de enchimento com E-505;
- 11) Interface entre passe de enchimento e metal de base;
- 12) Interface entre passe de enchimento e passe de acabamento;
- 13) Passe de acabamento e material base.

## 4.2 Revestimento com Inconel 625

O revestimento com Inconel 625 da tubulação 9Cr-1Mo apresentou uma dureza média de 250,9 HV (com desvio médio de 26,9 HV). Os pontos onde foram executadas as microdurezas e os valores encontrados podem ser vistos no anexo 1, nas TABS 8.1, 8.3, 8.4, 8.5 e 8.6, representadas pelas linhas L-1, L-3, L-4, L-5 e L-6. Na FIG. 4-3 pode ser observada a macrografia contendo os pontos onde foi medida a microdureza na linha L-1.

Na linha L-6 houve uma variação nos resultados de microdureza entre os valores de 192 HV até 312 HV. Esta variação provavelmente foi causada pela heterogeneidade do depósito de solda do revestimento em consequência da diluição que houve entre os passes, assim como pelos ciclos térmicos impostos pela soldagem (passes posteriores), fato este mais notório nas regiões que apresentaram dureza mais elevada.

A microestrutura presente no revestimento é constituída de uma matriz austenítica e uma grande quantidade de precipitados. O resultado da análise química pelos EDS mostra que o teor de Fe no revestimento de Inconel 625 é alto, acima dos valores encontrados no passe raiz e passe P2. O teor médio de Fe no revestimento de Inconel 625 é de 21% (peso), com desvio padrão de 5.3% (peso). Foi encontrado um teor de ferro de 30% (peso), conforme pode ser observado na TAB. 8-5. A presença do Fe no revestimento foi causada pela diluição que houve com a tubulação de 9Cr-1Mo. Cabe comentar que o teor de Fe no revestimento se assemelha ao encontrado nas ligas de Inconel 718 (18,5%(peso)).

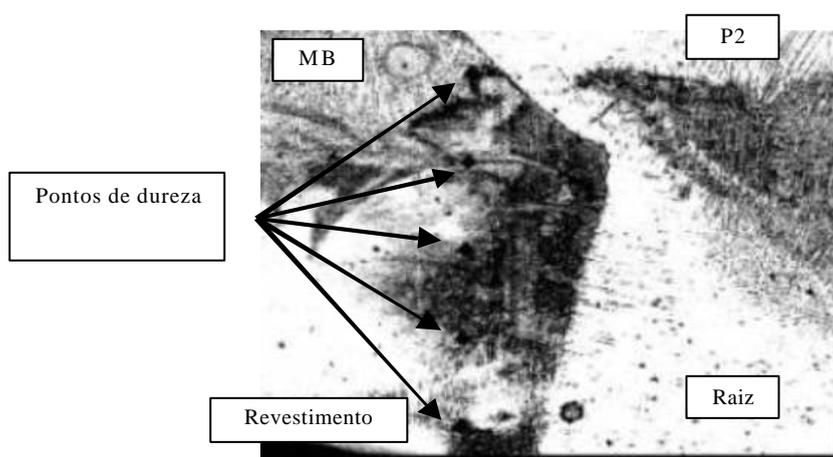


FIG. 4-3 - Macrografia dos pontos de medição de dureza no revestimento de Inconel 625 (aumento de 50x).

Na FIG. 4-4 podemos observar os precipitados, evidenciados pela microscopia ótica, da interface entre o depósito de solda do revestimento de Inconel 625 e o tubo 9Cr-1Mo.

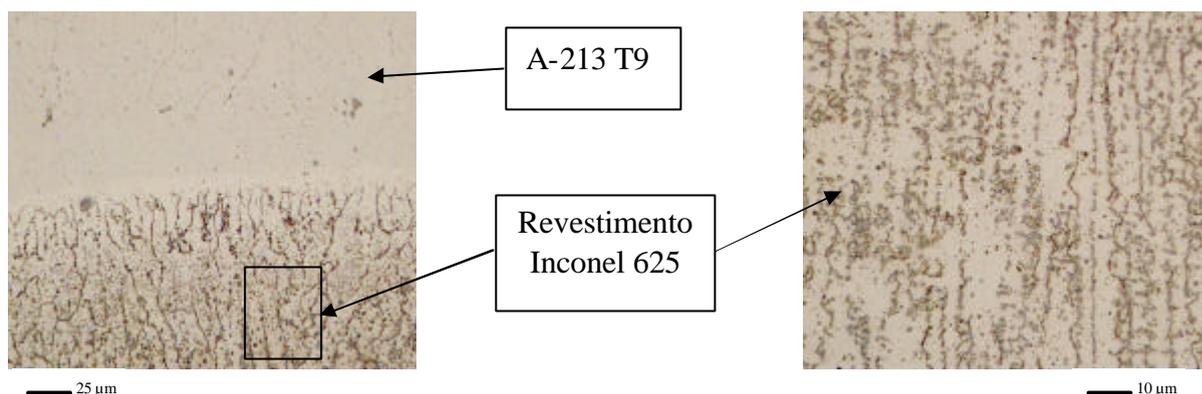


FIG. 4-4 - Precipitados no revestimento de inconel 625

(a) Precipitados no revestimento de Inconel 625 abaixo da linha de interface com o MB A 213 T9, aumento de 200X (ataque eletrolítico com ácido oxálico), (b) Micrografia anterior com aumento de 500X (ataque eletrolítico com ácido oxálico).

A FIG. 4-5 mostra a distribuição dos precipitados encontrados no revestimento com Inconel 625 através do uso do MEV.

A micrografia (a) mostra uma visão geral dos precipitados abrangendo três regiões conforme a seguir: (1) região de adjacência com o tubo 9Cr-1Mo; (2) região central; (3) região mais afastada da interface. Na região (1), adjacente à interface com tubo 9Cr-1Mo, percebe-se a presença de poucos precipitados e os mesmos se dispõem de maneira similar a um contorno de grão. Na região (2), central, há uma concentração maior de precipitados; já na região (3), mais afastada da interface com o tubo, pode-se observar uma concentração intermediária de precipitados.

As micrografias da FIG. 4-5 (b) e (c) representam as regiões (1) e (2) com aumento maior. Nesta micrografia pode-se perceber com maiores detalhes a quantidade de precipitados de cada região. A micrografia da FIG. 4-5 (d) representa uma outra região localizada perto da superfície interna. Nesta micrografia, pode-se observar que o tamanho dos precipitados é bem maior daqueles observados nas micrografias da FIG. 4-5 (b) e (c).

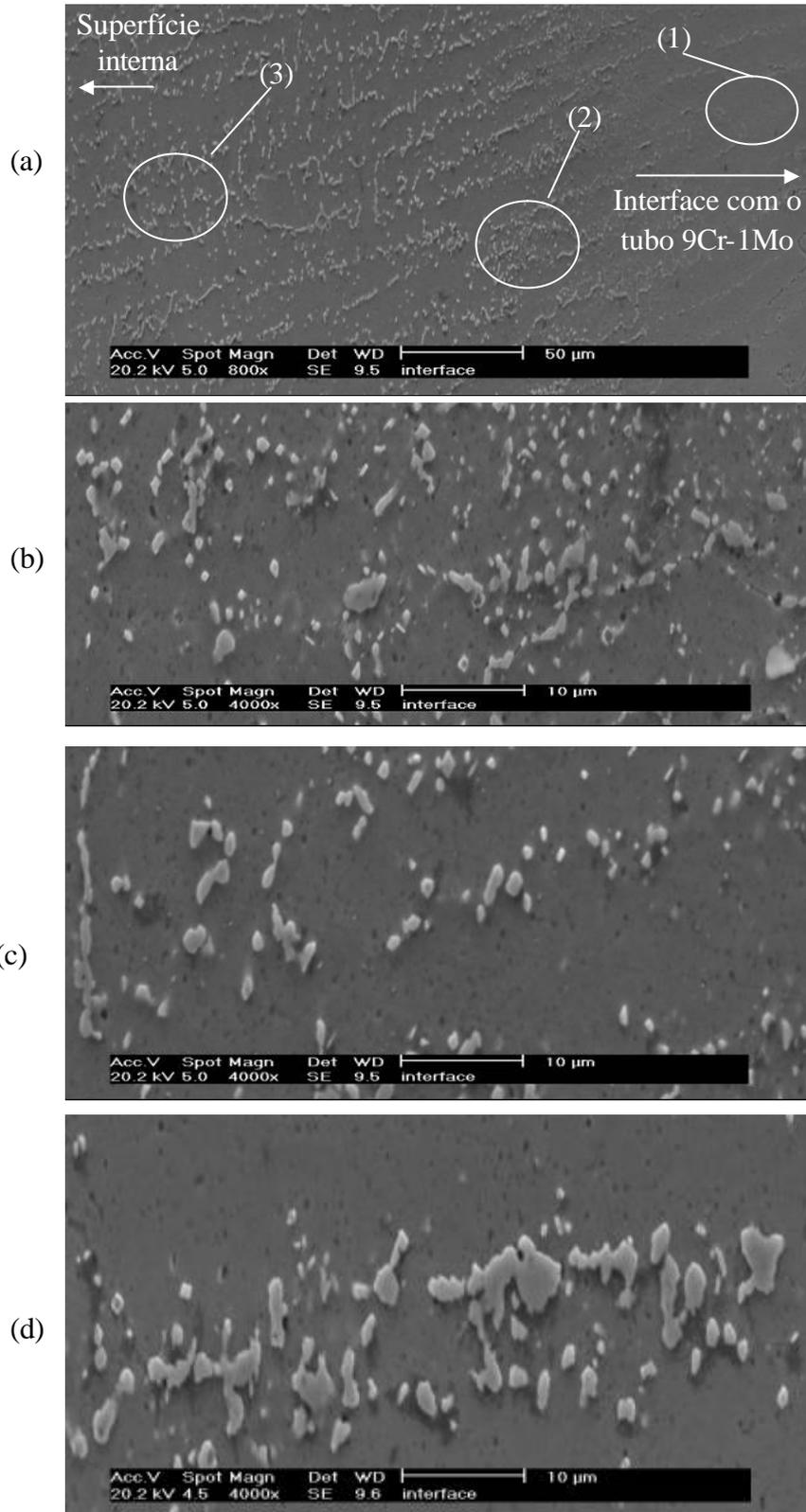


FIG. 4-5 - Aspecto dos precipitados encontrados no revestimento de Inconel 625 (Ataque Kalling 2).

(a) Visão geral de precipitados no revestimento de Inconel 625; (b) Micrografia (a) mostrando região mais perto da interface com tubo A-213 T9; (c) Micrografia (a) em região mais afastada da interface; (d) Precipitados perto da superfície interna do tubo

A FIG. 4-6 mostra a micrografia do passe de revestimento com Inconel 625 e o espectro da análise de um precipitado indicado pela seta. Esta fase apresenta uma morfologia do tipo eutético (escrita chinesa) e está em uma região rodeada de pequenos precipitados. O espectro de EDS indica a presença de Fe e Si, um pico mais elevado para Nb e Mo, além da presença de Ni e Cr. A fase analisada é provavelmente Laves pela presença do Fe e Si; os precipitados ao redor desta fase possivelmente são fases Laves e carbonetos.

Na FIG. 4-7 e FIG. 4-8, as fases analisadas pelo EDS apresentam um comportamento similar ao da figura anterior, tanto na morfologia como no espectro do EDS, levando a crer que também seja fase Laves. A fase analisada na FIG. 4-7 corresponde a uma região intermediária no revestimento, já a FIG. 4-8 corresponde a região mais adjacente a superfície interna do revestimento ou seja, mais perto da superfície interna da tubulação. Na FIG. 4-8, pode ser observado um pico mais baixo de cromo e níquel.

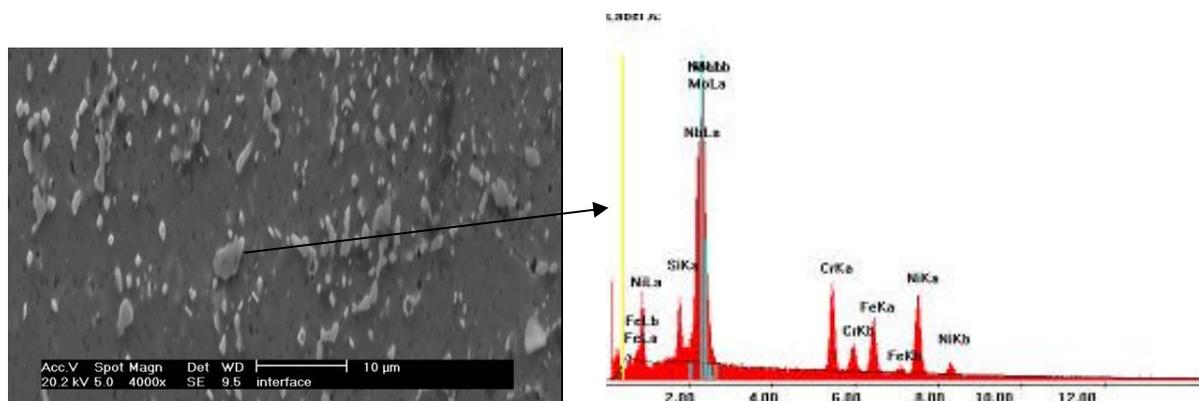


FIG. 4-6 - Microestrutura de precipitado e espectro de EDS no revestimento de Inconel 625 na região mais adjacente a interface da solda com a tubulação (ataque Kalling 2).

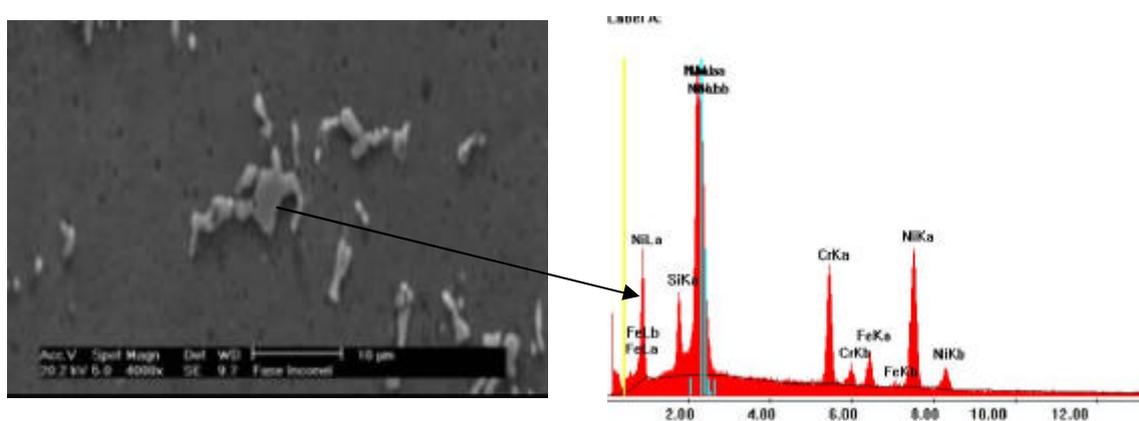


FIG. 4-7 - Microestrutura de precipitado e espectro de EDS no revestimento com Inconel 625 na região intermediária (ataque Kalling 2).

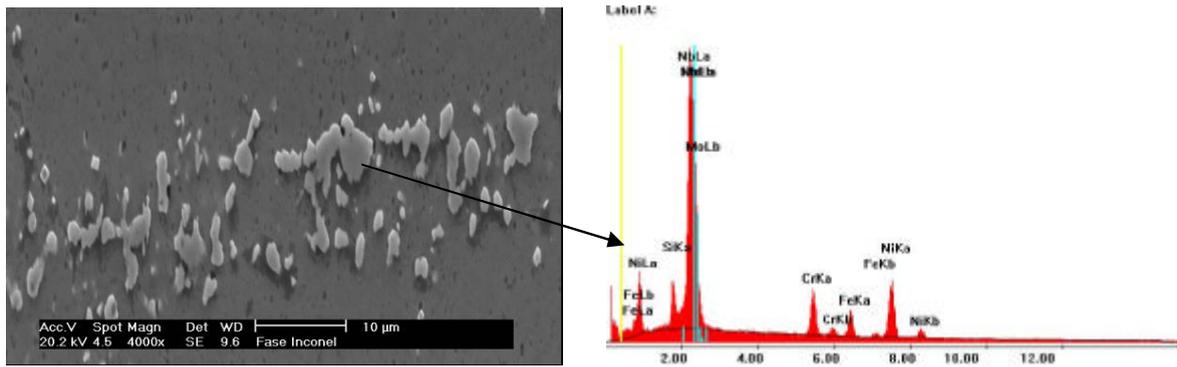


FIG. 4-8 - Microestrutura de precipitado no revestimento com Inconel 625 da região adjacente a superfície interna da tubulação (ataque Kalling 2).

O resultado da difratometria por raios-x (DRX) é mostrado na FIG. 4-9. Neste difratograma, podemos perceber a presença de alguns picos de maior intensidade. Na realidade, estes picos de maior intensidade são compostos por um conjunto de espectros de intensidade menor conforme ilustrado na FIG. 4-9. O tratamento individual de cada pico é mostrado na FIG. 4-10. A partir dos espectros encontrados para cada pico de maior intensidade foi determinado o ângulo  $2\theta$ , como este ângulo  $2\theta$  está associado ao ângulo de difração da fase, comparamos este ângulo com a base de dados do ICDD (International Center for Diffraction Data) e do Software PCPDFWIN. Os resultados podem ser vistos TAB. 4-1 e mostram a presença de carbonetos, fase Laves e fase delta.

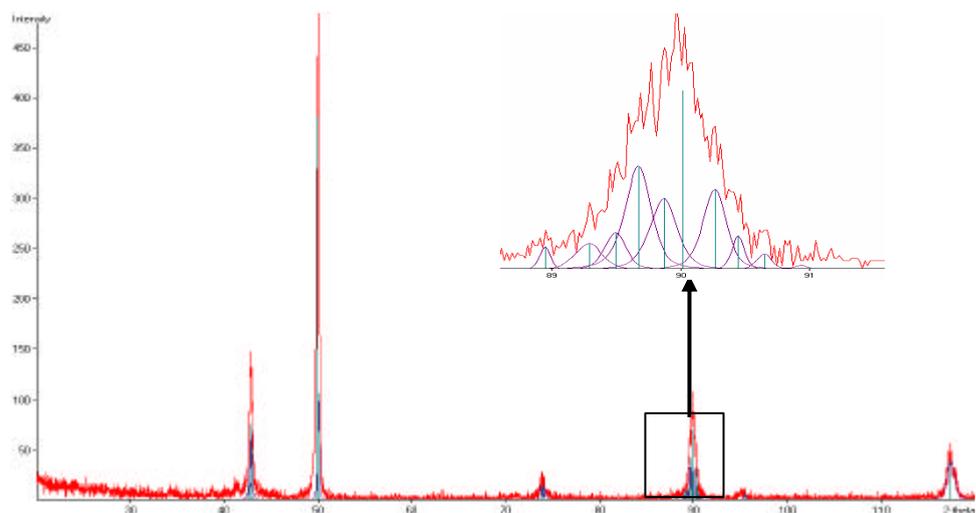


FIG. 4-9 - DRX para o revestimento com Inconel 625

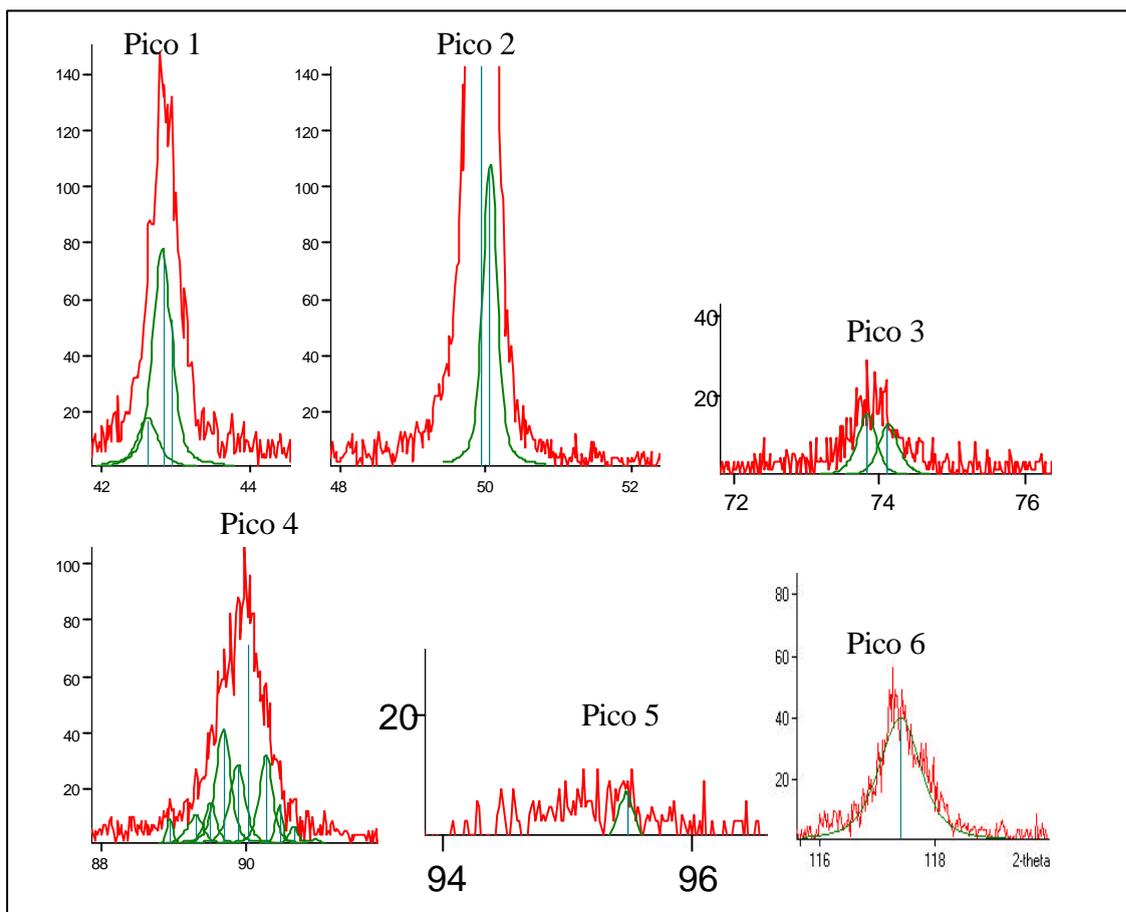


FIG. 4-10 - Tratamento do difratograma da solda de revestimento.

Pico	2θ	FASES			
		δ	γ		
1	42,6	δ	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>		
1	42,8	γ			
1	42,9	δ	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>		
2	49,9	γ			
2	50,1	Fe <sub>2</sub> Ti	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	
3	73,8	δ	Fe <sub>2</sub> Mo	NbC	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
3	74,1	γ			
4	88,9	δ			
4	89,3	δ			
4	89,5	δ	Fe <sub>2</sub> Mo		
4	89,7	δ	Fe <sub>2</sub> Mo		
4	89,9	Fe <sub>2</sub> Mo			
4	90	γ			
4	90,3	δ			
4	90,4	Fe <sub>2</sub> Mo			
4	90,6	δ			
5	95,5	γ			
6	117,4	γ			

TAB. 4-1 - Fases presentes na solda de revestimento pela DRX.

### 4.3 Passe raiz com Inconel 625

A microdureza média do passe raiz foi de 230 HV, nos pontos mostrados na linha L-2 da TAB. 8-3. Sua microestrutura é constituída de uma matriz austenítica com presença de precipitados.

O resultado da avaliação da composição pelo EDS do passe raiz mostrou teores de Mo e Nb na ordem de 8,6% e 3,2 %(peso) respectivamente, evidenciado pelo ponto 23 da TAB. 8-8. Estes resultados estão dentro dos limites previstos pela especificação da norma AWS 5.14 para o depósito de solda. Com relação ao teor de ferro, foi encontrado um teor de 10,2% (peso), acima do teor máximo de 5%(peso) conforme previsto na norma AWS 5.14. Este percentual mais elevado de ferro foi causado pela diluição do passe raiz com o revestimento de Inconel 625, que por sua vez, foi contaminado com o ferro do material da tubulação de aço 9Cr-1Mo durante a soldagem (DUPONT, 1996).

A FIG. 4-11 mostra a micrografia do passe raiz e o espectro do EDS realizadas em duas fases referenciadas pelas setas. O resultado do espectro mostra que ambas fases apresentam um pico elevado para o Nb e Mo, assim como é visíveis uns picos de Ti e Al, um pico menos intenso de Ni e pouco intenso para Si e Fe. A presença destes picos conduz à conclusão de que estas fases são possivelmente carbonetos do tipo NbC e TiC.

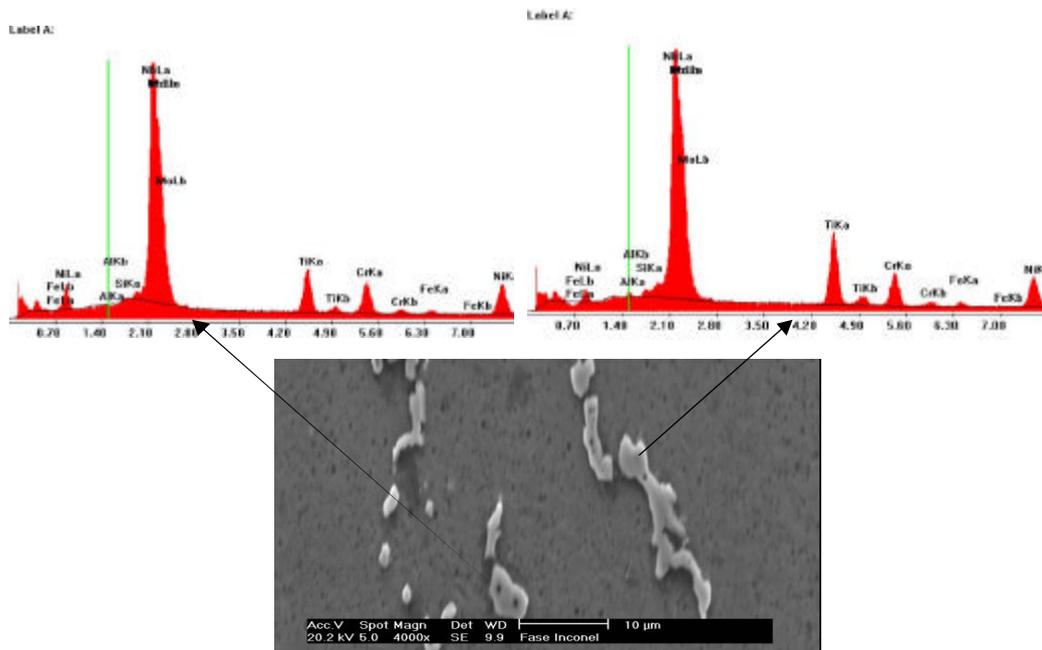


FIG. 4-11 - Microestrutura de precipitados no passe raiz e resultado de EDS de duas fases, carbonetos tipo NbC e TiC (ataque Kalling 2).

Na FIG. 4-12 mostramos uma micrografia e espectro de EDS de outra fase formada na região do passe raiz. Esta fase também apresentou um pico elevado para Nb e Mo, contudo os picos de Ni e Cr são maiores daqueles mostrados no EDS da FIG. 4-11 e pela presença de Fe e Si provavelmente é uma fase Laves. Os picos de Ti e Al são de baixa intensidade.

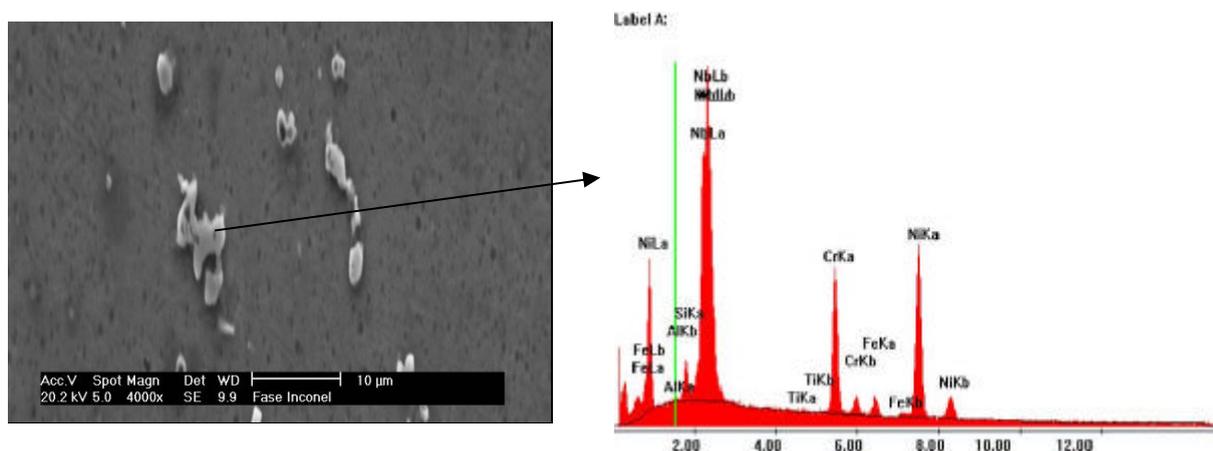


FIG. 4-12 - Microestrutura de precipitado no passe raiz e espectro de EDS de precipitado, possivelmente uma fase Laves (ataque Kalling 2).

A FIG. 4-13 mostra a micrografia (MEV) e espectro de EDS de um precipitado isolado no passe raiz e espectro da matriz adjacente ao precipitado. Pode-se observar do espectro do precipitado um pico elevado para o Nb e Mo e picos muito pequenos dos outros elementos. O espectro da matriz mostra os picos mais altos nas fases de Ni e Cr e intermediários para Mo e Fé, típico da fase austenita. O precipitado possivelmente é um carboneto primário do tipo NbC.

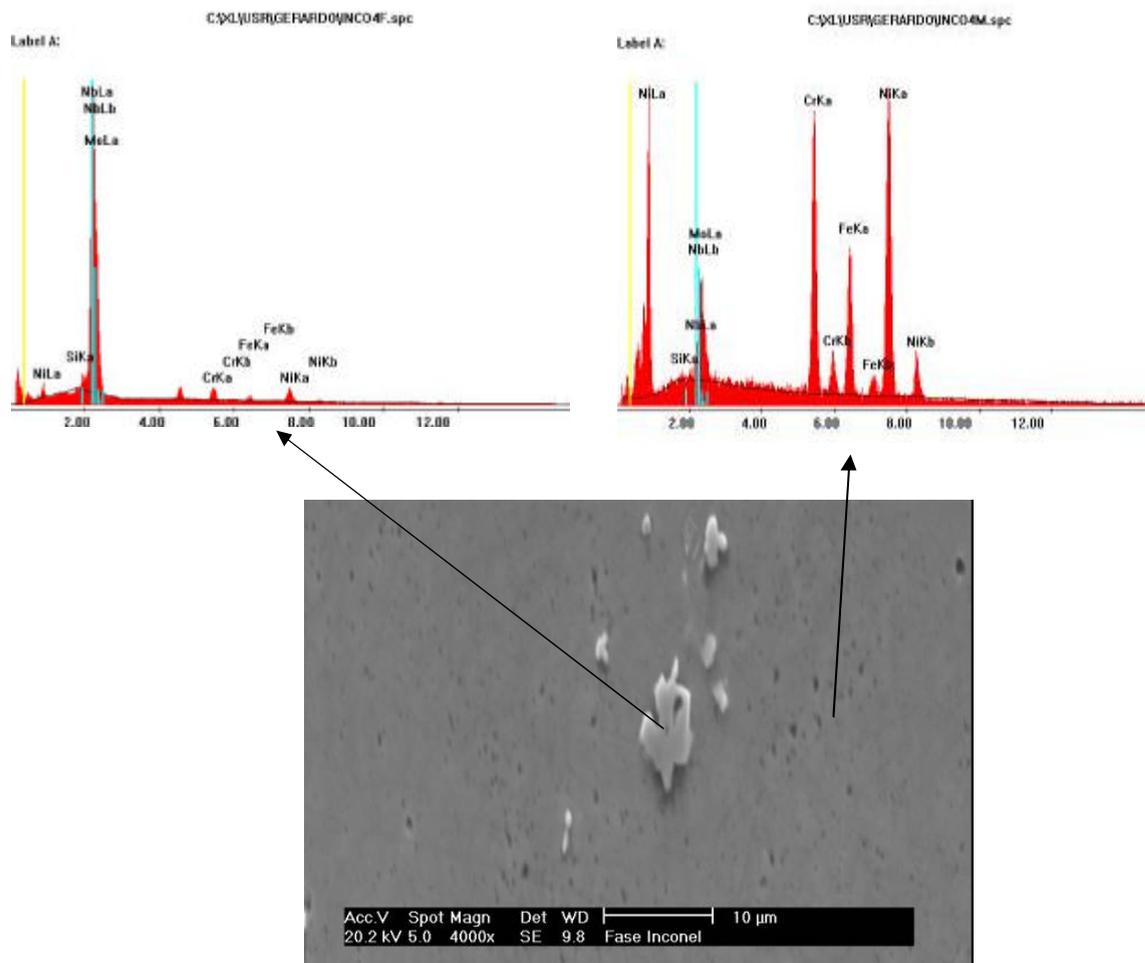


FIG. 4-13 - Micrografia de precipitado no passe raiz e espectros comparativos de um precipitado isolado e da matriz (ataque Kalling 2).

O resultado da difratometria por raios-x é mostrado na FIG. 4-14. Estes difratogramas mostram vários picos de máxima intensidade e seu tratamento é mostrado na FIG. 4-15. As fases encontradas no passe de raiz são mostradas na TAB. 4-2. Os resultados mostram possivelmente a presença de carbonetos, fase laves, fase delta e fase  $\gamma'$ .

Interessante notar que comparando os resultados do EDS e DRX, pode-se perceber que o EDS nos leva a crer que possivelmente há carbonetos primários de Ti e Nb, enquanto o DRX mostra a possibilidade de presença de fase Laves de Ti e Nb. Talvez uma terceira técnica como MET (microscopia eletrônica de transmissão) possa ser útil para esclarecer estas dúvidas.

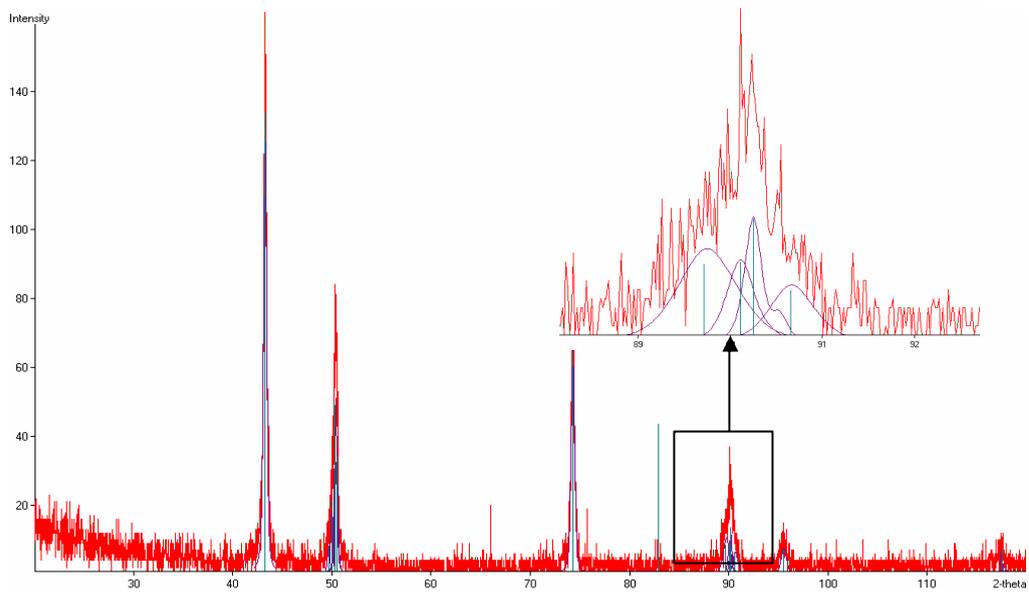


FIG. 4-14 - Difração de raios-x para o passe de raiz.

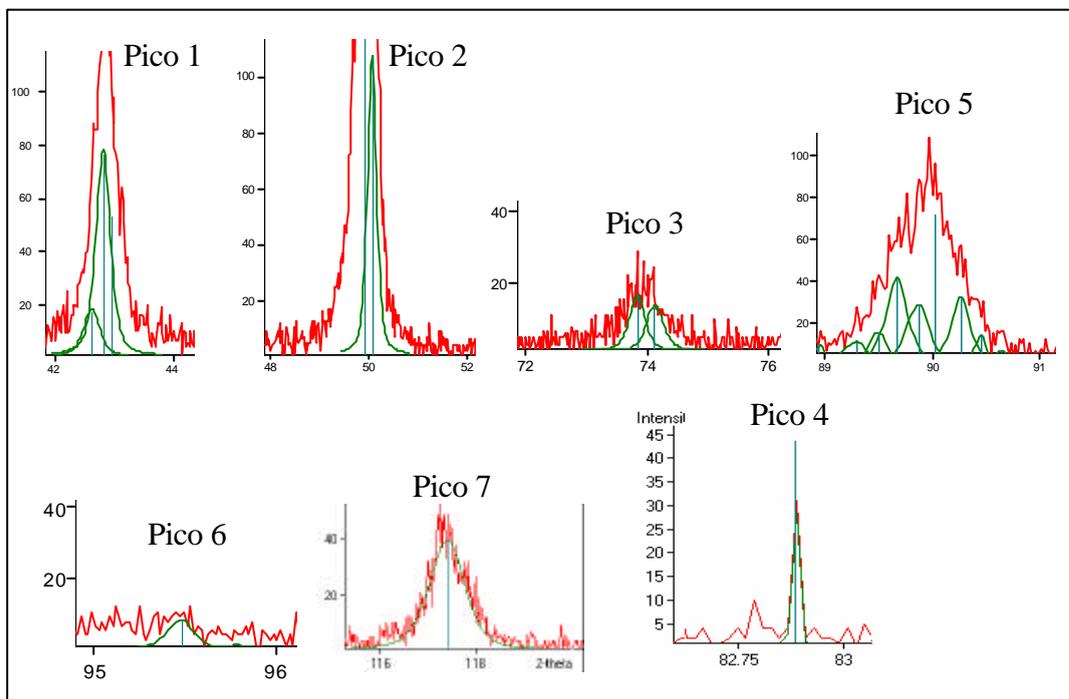


FIG. 4-15 - Tratamento do difratograma do passe raiz.

Pico	2 $\theta$	FASES			
1	43,3	$\gamma$			
2	49,7	Fe <sub>2</sub> Ti	Fe <sub>2</sub> Nb		
2	50	Fe <sub>2</sub> Ti			
2	50,3	$\gamma$			
2	50,5	$\delta$	$\gamma'$	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
3	74,3	$\gamma$			
4	82,9	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>		
5	89,7	Fe <sub>2</sub> Mo			
5	90,1	Fe <sub>2</sub> Mo			
5	90,2	$\gamma$			
5	90,7	$\delta$	$\gamma'$		
6	95,5	$\gamma$			
7	117,6	$\gamma$			

TAB. 4-2 - Fases presentes no passe de raiz pela difratometria RX.

#### 4.4 Passe P2 com Inconel 625

O primeiro passe de enchimento (P2) foi realizado pelo processo TIG, com vareta de Inconel 625 (ER-NiCrMo-3). A microdureza média foi de 240 HV, um pouco mais alta que a encontrada no passe raiz. A microestrutura do passe P2 é similar ao encontrada no passe raiz, resultando em uma matriz austenítica com presença de precipitados. Os teores de Mo e Nb encontrados por EDS conforme a TAB. 8-2 se encontram dentro da faixa prevista pela norma AWS 5.14, contudo assim como ocorrido no depósito do passe raiz, o teor de ferro encontrado foi maior do que o previsto pela norma. A micrografia do passe P2 mostra uma quantidade maior de precipitados do que o passe raiz, mas em menor quantidade do que o observado na solda de revestimento (depósito de solda realizado com eletrodo E-NiCrMo-3 de Inconel 625), conforme pode ser observado na FIG. 4-16.

Provavelmente a maior quantidade de precipitados observados na solda do passe P2 em relação ao passe raiz é função principalmente da diluição do passe P2 com o material da tubulação e do revestimento, que aumenta o teor de ferro aumentando com isso a quantidade de novas fases (DUPONT, 1996).

Cabe comentar que foi encontrada uma região entre o passe de raiz e passe P2, (ponto 20 da linha L-2), que apresentou teores de Nb em torno de 9,5% (peso), acima dos previsto pela especificação da vareta Er-NiCrMo-3. Acredita-se que uma explicação para este fenômeno seja de que a localização deste ponto é na região de interface entre o passe de raiz e passe P2, a primeira região a solidificar.

A FIG. 4-16 mostra a micrografia do revestimento com Inconel 625, passe raiz e passe P2. Nesta figura podemos observar a diferença da quantidade de precipitados formados, sendo maior no revestimento de inconel 625 e menor no passe raiz.

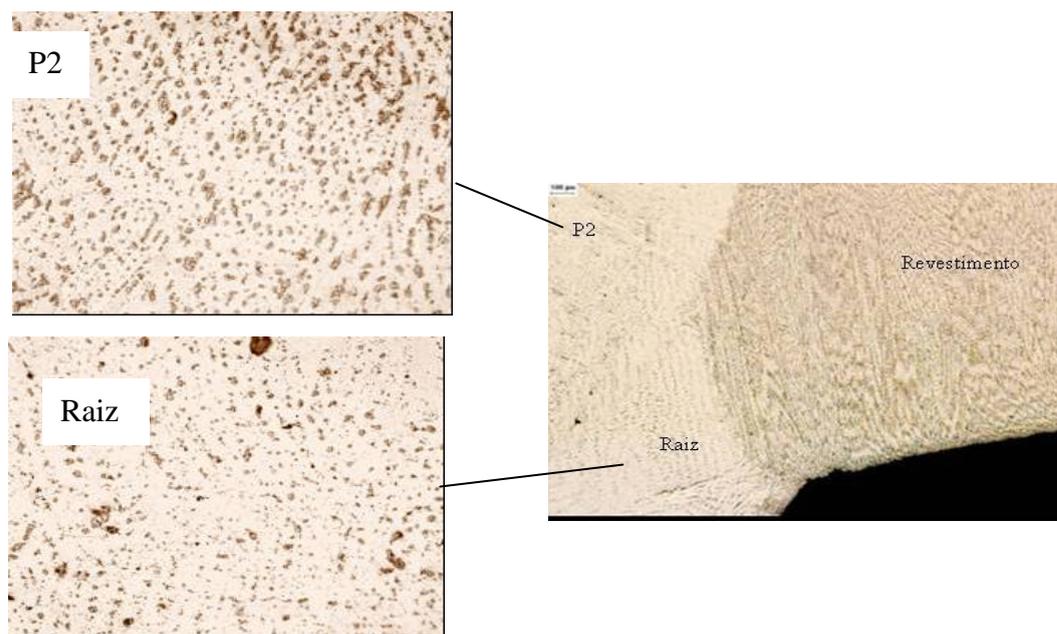


FIG. 4-16 - Micrografia das fases presentes no passe raiz, passe P2 e revestimento com Inconel 625 (ataque eletrolítico com ácido oxálico).

Para caracterizar as fases presentes no passe P2 foi feita a determinação da composição química dos precipitados e da matriz através de EDS, conforme uma linha horizontal que atravessa o passe P2 mostrado na FIG. 4-17. Os resultados de EDS se encontram na TAB. 4-2. A primeira observação encontrada nos resultados de EDS do passe P2 mostra que a matriz austenítica ficou empobrecida nos elementos Nb e Mo inclusive com teores menores daqueles previstos pela norma AWS 5.14. O teor médio de Mo e Nb encontrado na matriz no passe P2 foi de 6,5%Mo (peso) e 1,8%Nb (peso). A norma recomenda um teor de Mo e Nb mínimo de 8% e 3,15% respectivamente. Por outro lado, as fases mostram um enriquecimento dos elementos Mo, Nb e Si com diminuição dos teores de Fe, Cr, Ni em relação à matriz.

A explicação para o enriquecimento das fases com elementos Mo, Nb e Si é porque durante o processo de solidificação, que ocorre na solda, temos a expulsão dos elementos Mo, Nb e Si do líquido porque estes elementos apresentam um coeficiente de distribuição  $k < 1$ . Com a expulsão destes elementos do líquido que está solidificando, há um aumento de sua concentração no líquido remanescente. Este líquido remanescente solidificará formando os precipitados observados na solda de Inconel 625.

Este enriquecimento das fases com Nb, Mo e Si, também foi notado nos trabalhos de Cieslak et al. (1988). Eles concluíram, ao estudar a solidificação de uma liga de Inconel 625, que o silício segrega fortemente na fase Laves e no carboneto do tipo  $Mo_6C$ . Já Dupont

(1996) que estudou a solidificação de overlay de Inconel 625 sob aço Cr-Mo detectou a presença somente da fase Laves e concluiu que o comportamento da segregação é similar ao reportado no Inconel 718 e outras ligas de Ni com variações de Nb. RADHAKRISHNA (1997) reportou que, para formação da fase Laves na liga 718, é necessária a concentração de Nb na faixa de 10%-30%. Conforme Radhakrishna (1997 apud RICHARDS et al 1992) as fases Laves identificadas na liga 718 são baseadas na composição de  $A_2B$  (Fe+Cr+Ni, 64%), (Ti+Nb+Mo, 35%). Zhao (1992) reportou em trabalho de overlay sobre aço carbono a presença de carbonetos do tipo NbC.

Considerando a tabela 4.3 e os dados da literatura acima, verifica-se a possibilidade da presença da fase Laves nos depósitos de solda através do uso da fórmula  $A_2B$  (Cr+Ni+Fe) (Mo+Nb). A base da composição química das fases prove dos resultados reportados por Dupont (1996) que mostram a composição das fases Laves encontradas no depósito de solda de Inconel 625 sobre um aço Cr-Mo. Estes resultados mostram que a fase Laves apresenta uma composição similar a  $A_2B$  com percentuais de (Cr+Ni+Fe 60%) e (Nb+Mo, 40%), bastante parecidos com a citação de Radhakrishna (1997 apud RICHARDS et al 1992) na liga 718.

Baseado na TAB. 4-3 pode-se observar que a matriz austenítica do passe P2 teve uma variação do teor de (Ni+Cr+Fe) entre os percentuais de 89,4 a 93,2% (peso). O teor de ferro variou em função da diluição com o material base entre 22,0 a 27,2%(peso). Os outros elementos como Cr, Mo, Nb, Si tiveram variações menos significativas na matriz austenítica.

Das oito fases analisadas, no passe P2, três fases apresentaram resultados de quantificação dos elementos dentro da faixa encontrada no trabalho de Dupont (1996) (Cr+Ni+Fe)= 60%(peso) e (Nb+Mo)= 40%(peso), evidenciando a possível presença da fase Laves no passe P2.

Da mesma tabela, pode-se perceber que algumas fases apresentam um teor grande de Nb e Mo. Provavelmente, estas fases são carbonetos preferencialmente do tipo NbC e  $Mo_6C$ . A presença de ferro nestas fases poderia ser um indicativo da presença da fase Laves junto a carbonetos, formando um eutético durante a solidificação da solda. Resultados similares ao mostrado TAB. 4-3 foram encontrados no revestimento de Inconel 625, cujos resultados se encontram em tabela no anexo III.

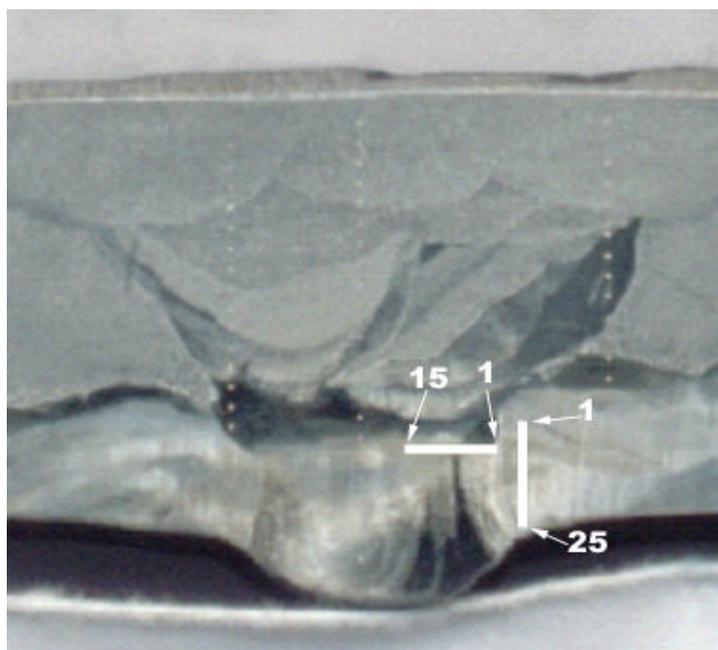


FIG. 4-17 - Figura mostrando a linha onde foram determinadas as composições químicas das fases presentes na liga de inconel e da matriz, no sentido longitudinal e transversal.

Ponto	Fase/matriz	Ni	Cr	Fe	Si	Mo	Nb	(Ni+Cr+Fe) %	(Mo+Nb)%
1	Fase	39.4	17.8	19.73		11.9	11.3	76.93	23.2
2	Matriz	47.9	19.9	24.1		6.23	1.8	91.9	8.03
3	Fase	31.1	15,0	16.7	1.7	15,0	20.4	62.8	35.4
4	Matriz	45.2	21.2	26.8	0.3	5.4	1.6	93.2	7,0
5	Fase	30,0	15.2	14.6	2.7	21.8	15.5	59.8	37.3
6	Matriz	45.3	20.3	27,0	0.5	5.6	1.4	92.6	7,0
7	Fase	35.6	16.1	14.2	3,0	16.7	14.3	65.9	31
8	Fase	35.6	16.2	13.7	2.9	17.3	14.2	65.5	31.5
9	Matriz	47.6	20.5	22	0.5	7.3	2.1	90.1	9.4
10	Fase	30.1	13.8	14.76	3.2	17.9	20.7	58.66	38.6
11	Matriz	44.6	20.9	25.2	0.6	6.9	1.9	90.7	8.8
12	Fase	38.2	17,0	21.7	1.6	11.2	10.2	76.9	21.4
13	Matriz	44.5	19.4	27.2	0.5	6.8	1.6	91.1	8.4
14	Fase	36.2	15.4	15.4	2.7	14.7	15.8	67,0	30.5
15	Matriz	46.5	20.6	22.3	0.7	7.5	2.4	89.4	9.9

TAB. 4-3 - Resultado de EDS em fases e matriz do passe P2.

#### 4.5 Depósito de enchimento com E-505

Os resultados de microdureza realizados no passe P3 mostram alterações bastante significativas. Considerando a linha L-2 e os pontos 13 e 14 da TAB. 8-2, foi obtida uma microdureza média de 371 HV, contudo quando incluído o ponto 15 há uma queda da microdureza bastante acentuada, pois a microdureza do ponto 15 foi 185 HV. O ponto 15 é mostrado na macrografia da FIG. 4-18 e o mesmo se localiza na região perto da interface com o passe P2. O resultado de EDS na TAB. 8-8 mostra que houve enriquecimento de níquel e molibdênio nesta região, alcançando teores de 16,5% e 3,6% (peso) respectivamente. Este enriquecimento foi provocado pela diluição do passe P3 com o passe P2.

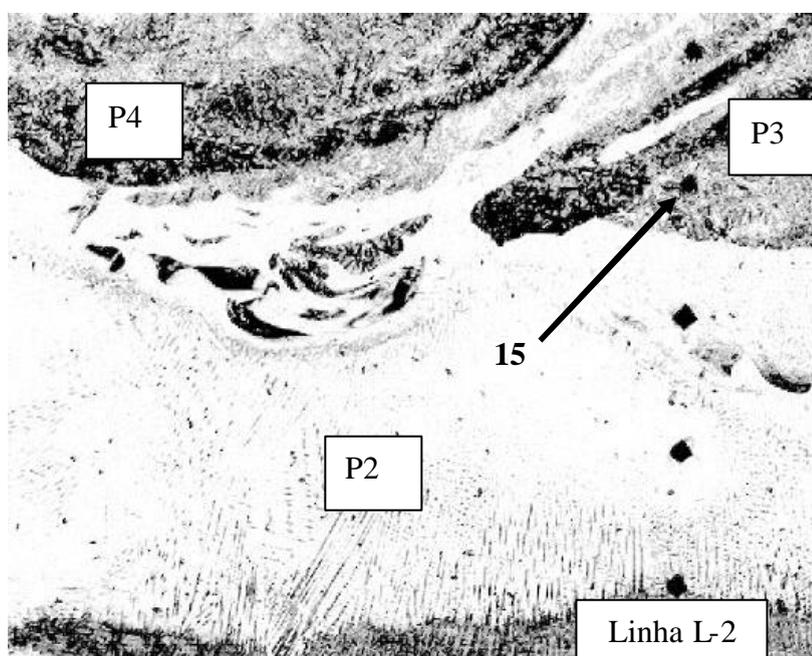


FIG. 4-18 - Micrografia mostrando a região de interface entre os passes P2, P3 e P4 e a localização do ponto 15 da linha de medição de espessura L-2 (aumento de 50x).

Conforme HONEYCOMBE et al. (1995), o níquel é um elemento que abre o campo austenítico em aços carbono, e se adicionado em uma concentração elevada, pode eliminar completamente a fase alfa (CCC), substituindo-a por uma fase austenítica, metaestável em temperatura ambiente. Considerando os dados de EDS do ponto 15, calculou-se um Nieq de 20,0 e Creq de 16,6. Estes dados de acordo com o diagrama de Schaffler-Delong da FIG. 4-19, situam-se em um campo austenítico. Sendo a estrutura formada uma austenita, o valor de dureza do ponto 15 está coerente com o valor encontrado.

Na micrografia da FIG. 4-20, pode-se observar que a microestrutura do passe de enchimento P3 é mais próxima à austenita do que à martensita. Os resultados de dureza encontrados na linha L-2 e L-3 no passe P3 são menores do que 196HV.

Similarmente, ao ponto 15 da linha L-2, os resultados do EDS nos pontos 6 e 9 da linha L-3 mostram teores de Ni elevado (9,4 e 15,1% (peso)). Estimando o Cr e Ni equivalente destes pontos e colocando no diagrama de Shaefller e Delong da FIG. 4-19, pode-se observar que estes pontos estão em um campo austenítico e duplex (austenítico + martensítico), respectivamente.

Pelos resultados acima, pode-se afirmar que o enriquecimento do passe P3 com elementos de liga do passe P2, principalmente o Ni, alterou a microestrutura esperada de martensita para uma estrutura duplex ou totalmente austenítica.

Na FIG. 4-21, podemos observar uma estrutura parecida com martensita rodeada de austenita no passe P3, confirmando a estrutura duplex neste passe.

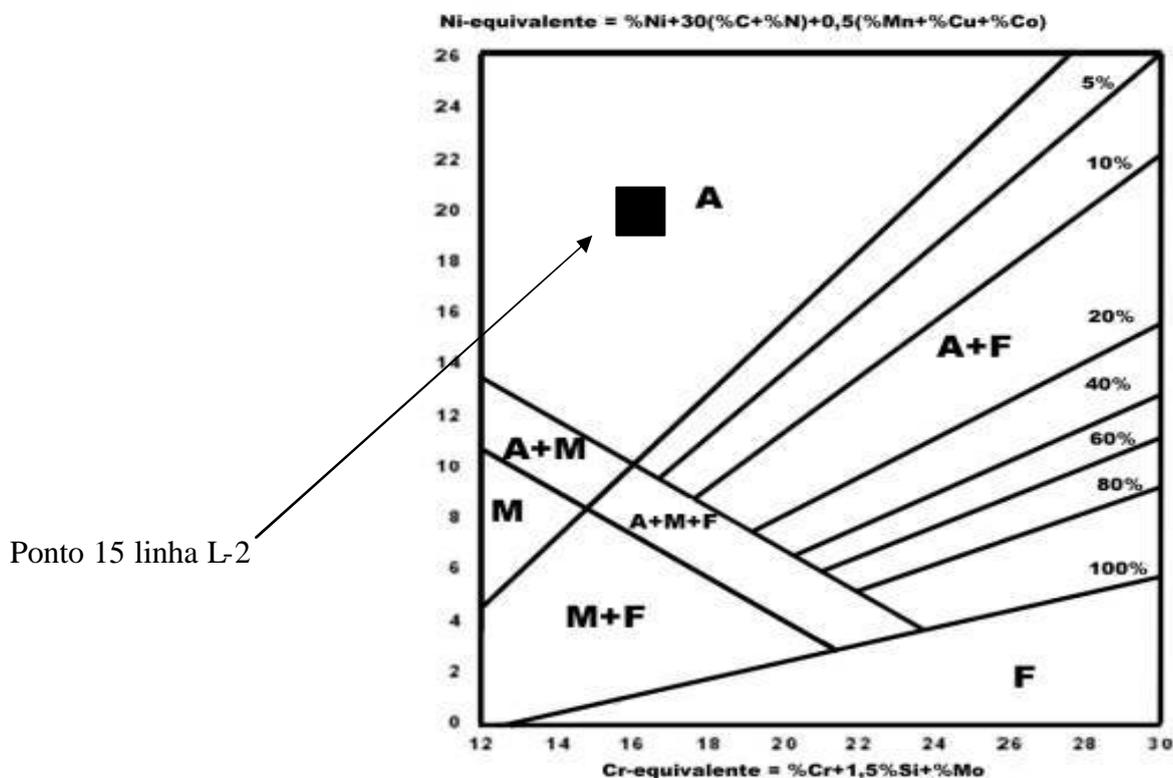


FIG. 4-19 - Pontos 12 da linha L-1 plotado em um diagrama adaptado de Shaefller e Delong (Rostfria 1983).



FIG. 4-20 - Microestrutura observada no passe P4 e P3 em região com características de uma matriz austenítica com presença de precipitados (ataque Kalling 2).

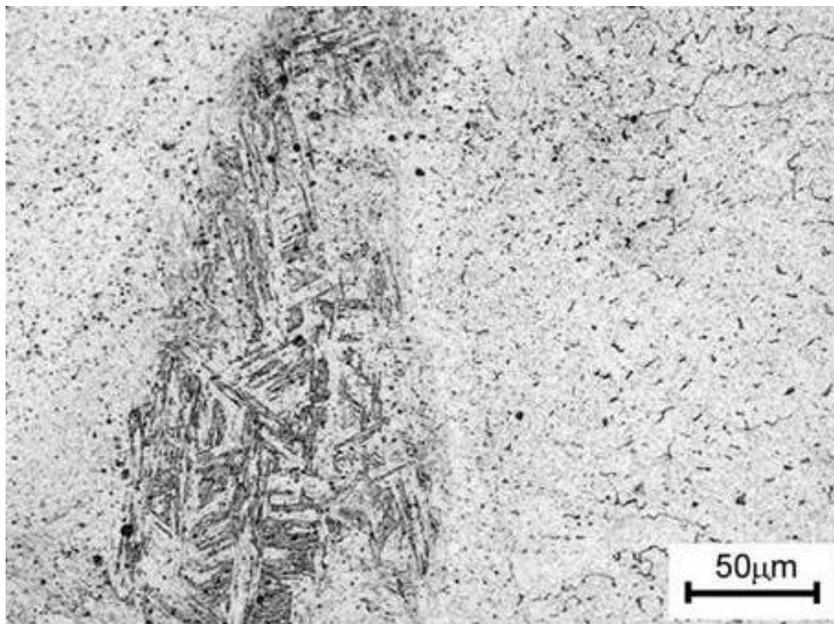


FIG. 4-21 - Micrografia do passe P3 mostrando característica de fase isolada de martensita rodeada de uma fase austenita (ataque Kalling 2).

No passe P4, os resultados mostram-se um pouco diferentes daqueles do passe P3. Na região localizada mais perto do passe de acabamento, a microdureza média encontrada

está acima de 372 HV, evidenciando possivelmente a presença da fase martensita, contudo deve ser citado que os resultados do EDS tanto da linha L-1 como da linha L-2 (TAB. 8-7 e TAB. 8-8) mostram um enriquecimento da solda com níquel, em percentuais até 3,3% (peso), menores que os observados no passe P3. Tanto o passe P3 como o passe P4 foi executado com eletrodo E-505 e, conforme a norma, o teor máximo de Ni no depósito de solda é de 0,4% (peso).

Na região mais perto da interface com o passe P2, foi encontrado um ponto com microdureza de 223HV (ponto 12 da linha L-1). O resultado do EDS (TAB. 8-7) mostra um teor de Níquel de 12,4% (peso). Assim como ocorrido no passe P3, a diluição que houve do passe P4 com o passe P2 acabou enriquecendo esta região adjacente à interface com o passe P2 com níquel e outros elementos de liga. Calculando o Creq e Nieq de 15,0% (peso) e 16,9% (peso) respectivamente e colocando estes dados no diagrama de Schaeffler e Delong da FIG. 4-19, podemos observar que se localizam em um campo austenítico.

O principal resultado que deve ser comentado sob o passe de enchimento, que em função da diluição com o passe P2, é que houve a formação de novas fases, diferentes daquelas esperadas (estrutura martensítica).

#### 4.6 Solda de acabamento com E-505

A microdureza média do passe de acabamento P5, P6 e P7 foi de 391HV (desvio padrão 21,4). Nestes 03 passes, a microestrutura da matriz é do tipo martensítica. A figura FIG. 4-22 representa uma montagem das micrografias registradas individualmente do passe de acabamento P5, P6 e P7, onde fica nítida a natureza martensítica das passes. A microestrutura martensítica encontrada é semelhante com às encontradas por VIJALAKSHMI et al.(1999) em trabalhos com o material A-213 T9.

Os resultados de composição química por EDS mostram a presença do elemento níquel em todos os 03 passes com níveis acima de 1% (peso). O Ni não é especificado como elemento de liga para a tubulação (ASTM A-213 T9), contudo para o eletrodo E-505 permite-se um teor máximo de 0,4% Ni (peso) conforme AWS 5.4. Baseado nestas informações, conclui-se que o teor de Ni encontrado nos passe de solda P5, P6 e P7 devem ter sido incorporados ao metal de solda em função da diluição com o Inconel 625 do passe P2.

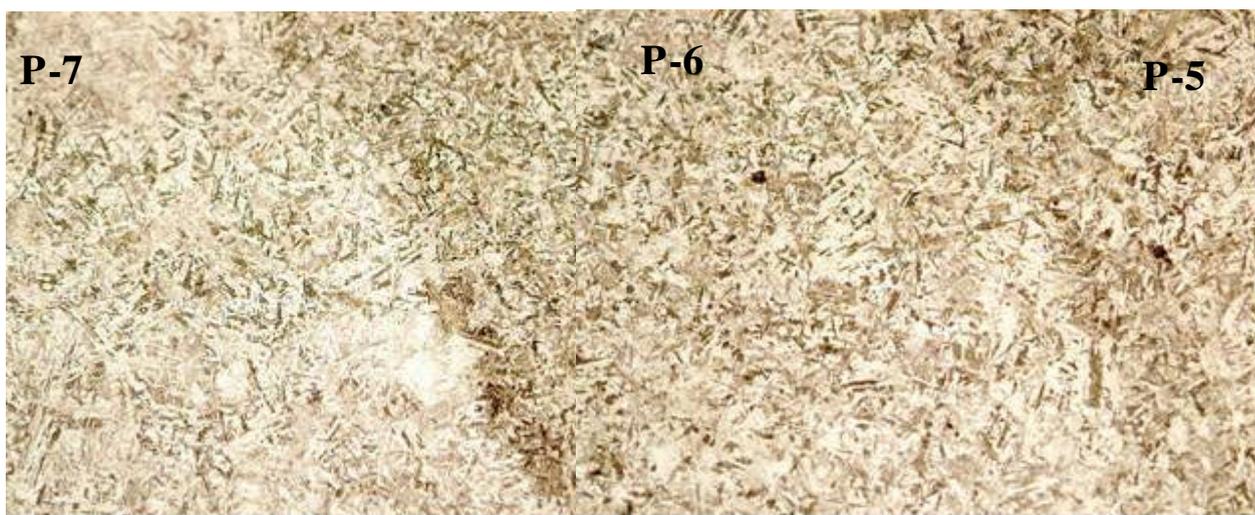


FIG. 4-22 - Micrografia montada das estruturas presentes nos passes P5, P6 e P7 (ataque com Kalling 2).

A microdureza encontrada no passe P8 foi de 180HV, muito diferente da encontrada nos outros passes de acabamento. A microestrutura do passe P8 pode ser observado na FIG. 4-23 (a), (b) e (c). Da FIG. 4-23 (a), pode-se observar uma morfologia poligonal, com contorno de grão bem definido. A micrografia da FIG. 4-23 (b) foi registrada em uma região mais afastada da superfície externa, e pode-se observar mudança de morfologia, sendo possível observar algumas estruturas martensíticas. A micrografia (c) foi retirada com um aumento de 1000X e vê-se possivelmente  $M_{23}C_6$  em CG e carbonetos no interior do grão, provavelmente carbonetos de  $M_6C$  e MX (ROBSON 1996).

Comparando a microestrutura da FIG. 4-23 com a microestrutura encontrada por SAROJA (1997) em um aço 9Cr-1Mo, há uma semelhança com a microestrutura que apresenta teor de carbono menor, conforme mostrada na FIG. 2-15. Esta observação nos leva a crer que o passe P8 é provavelmente constituído de matriz de ferrita proeutetóide, formada por algum desvio do procedimento de solda ou do tratamento térmico da solda, pois era se esperar uma microestrutura martensítica.

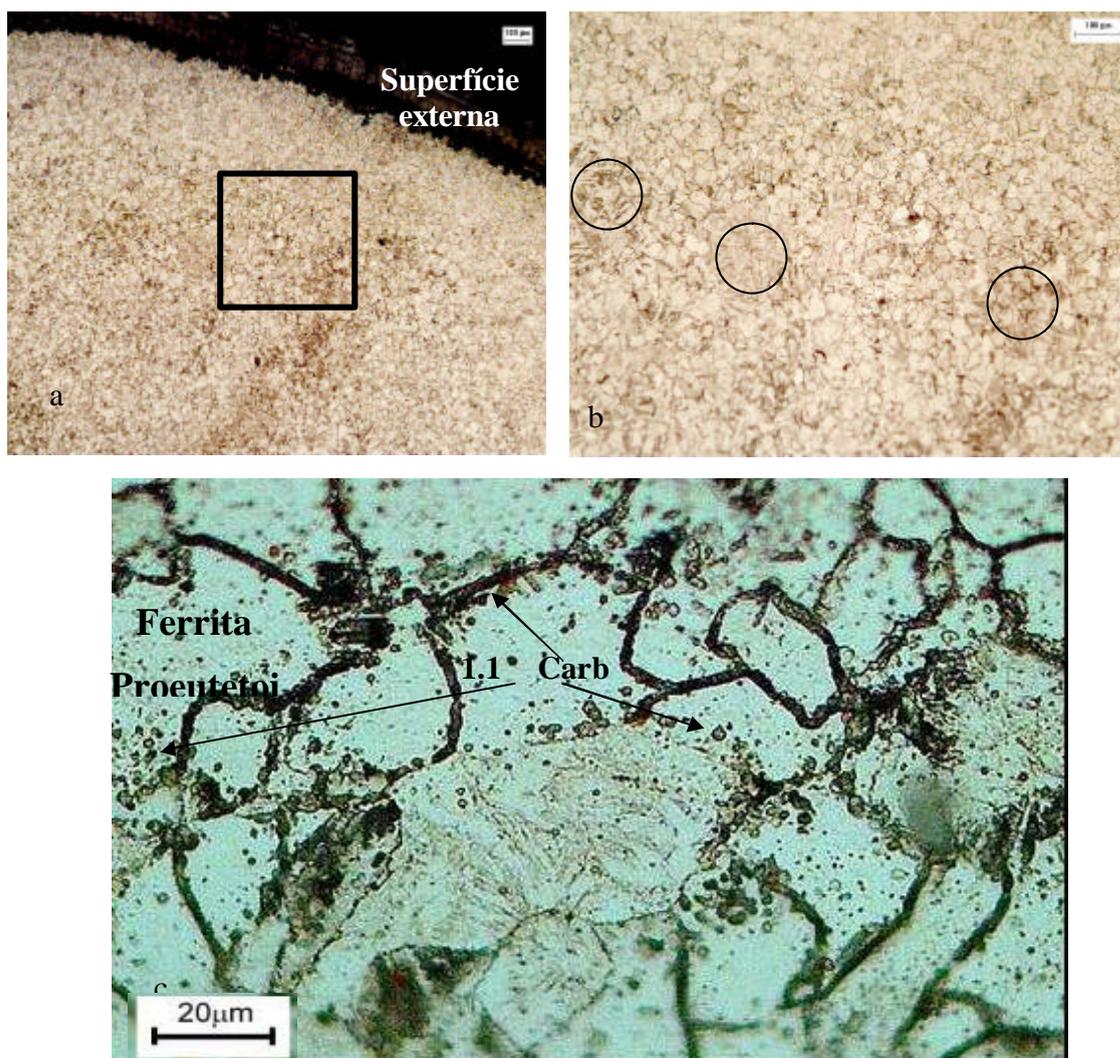


FIG. 4-23 - Micrografia do passe 8 ((a) e (b) ataque com Kalling 2, (c) ataque com glicerina).

(a) mostra uma estrutura poligonal aspecto parecido com ferrita proeutetóide; (b) presença de estruturas martensíticas revenidas no centro do cordão para região interna; (c) presença de carbonetos em contorno com aspecto de  $Cr_{23}C_6$  e no interior do grão  $Mo_6C$ .

O resultado do EDS não evidenciou alteração significativa da composição em relação ao previsto para o eletrodo E-505. Foi encontrado Cr=8,8; Ni=0,3, Mo=1,0; Si=0,7; Fe=88,7 (% peso).

No passe de acabamento encontramos a presença de algumas trincas, conforme podem ser observadas na FIG. 4-24. Estas trincas provavelmente são provocadas por tensões oriundas do processo de soldagem ou do tratamento térmico.

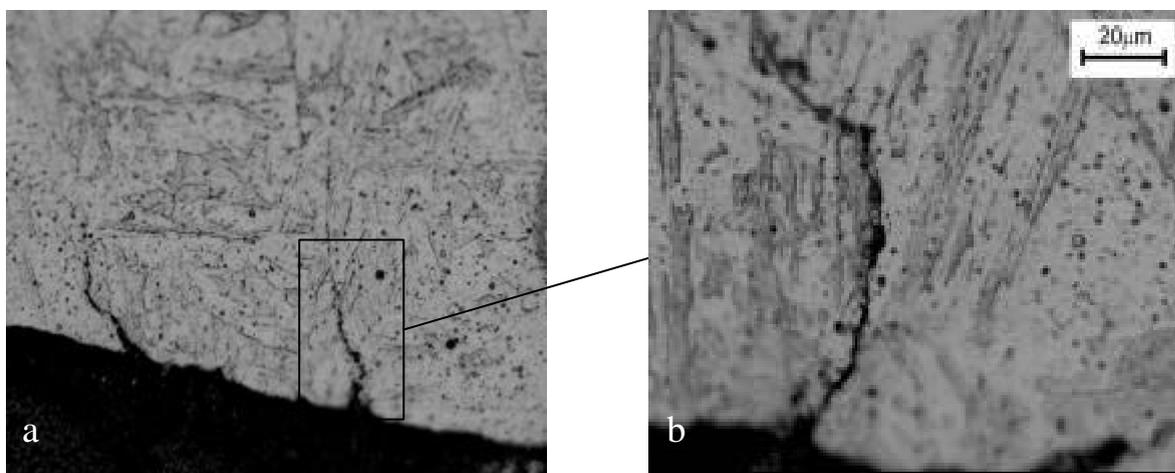


FIG. 4-24 - Micrografia mostrando trincas no passe de acabamento (ataque com Kalling 2).

(a) aumento 200X; (b) mesma micrografia com aumento de 500X.

#### 4.7 Material base 9Cr-1Mo (A-213 T9)

Os valores de microdureza encontrados na tubulação 9Cr-1Mo oscilam entre 283 e 387HV com um valor de microdureza média de 333HV. A microestrutura encontrada é uma matriz do tipo martensita com presença de carbonetos como pode ser observada na FIG. 4-25.



FIG. 4-25 - Microestruturas martensíticas revenida encontradas no MB (ataque com Kalling 2).

Na FIG. 4-26 são mostrados com mais detalhes os carbonetos formados no material base. Estes carbonetos são formados principalmente devido ao tratamento térmico que o material sofreu para difusão do alumínio e alívio de tensões.

A FIG. 4-26 (a) representa a microestrutura do material após ataque com reagente 5, já as figuras (b) e (c) são micrografias após ataque eletrolítico oxálico. Comparando a micrografia FIG. 4-26 (a) e (b), percebe-se que o ataque oxálico não revelou a martensita, desta forma ficou mais visível na FIG. 4-26 (b) a presença dos carbonetos em contorno de grão. A FIG. 4-26 (c) mostra com mais detalhes a precipitação de carbonetos dentro do grão e em contorno de grão.

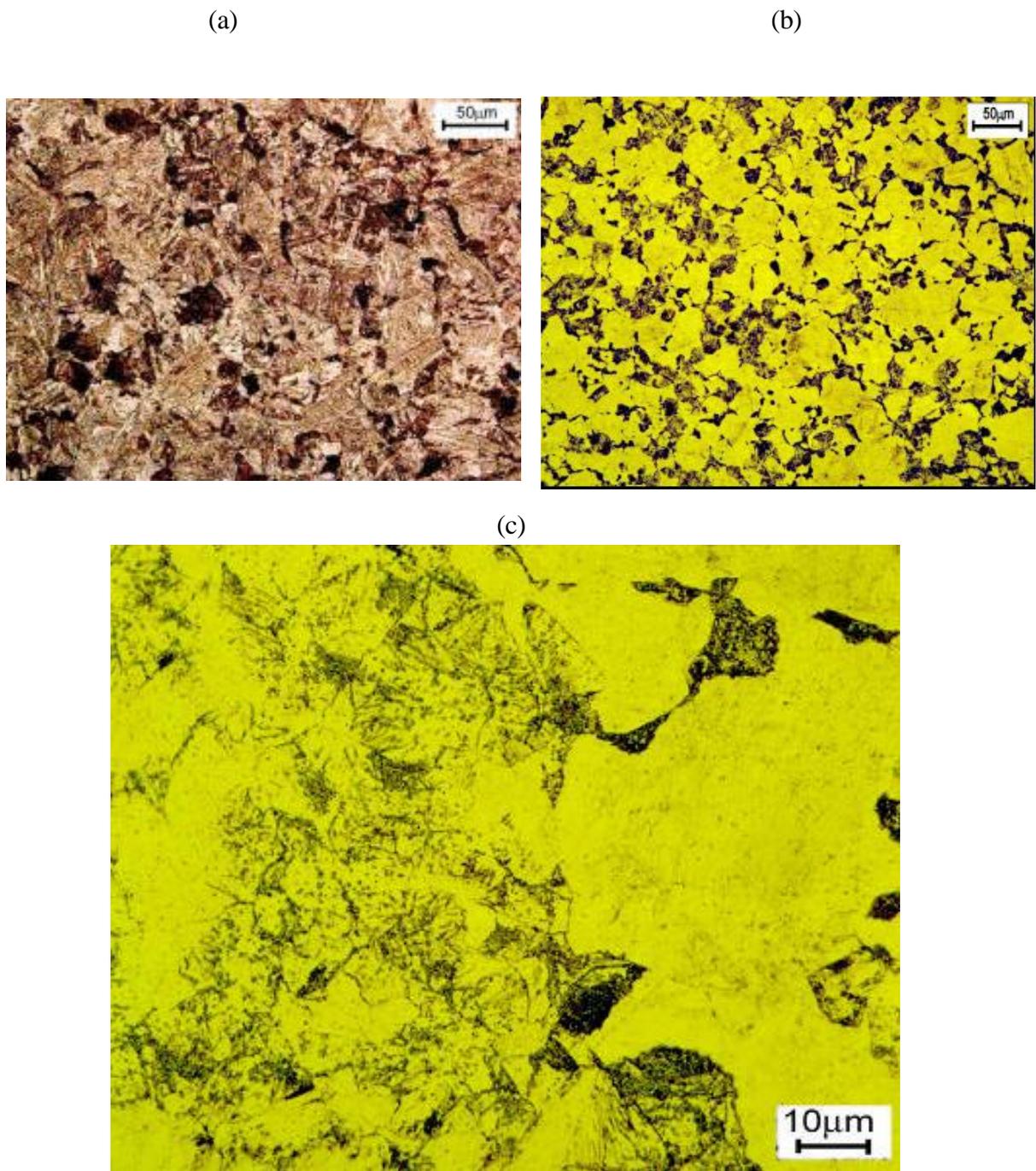


FIG. 4-26 - Micrografias do MB A-213 T9.

(a) Micrografia revela uma matriz martensítica com presença de carbonetos (ataque com Kalling 2); (b) mesma região do M.B com ataque eletrolítico com ácido oxálico; (c) Aumento de 1000X em região revelada pelo ataque eletrolítico com ácido oxálico.

#### 4.8 Interface Inconel 625 x MB

A região de interface entre a solda do revestimento de Inconel e tubo A-213 T9 apresentaram algumas estruturas particulares como pode ser observado na figura FIG. 4-27. Nesta micrografia, percebe-se na região de interface entre o Inconel 625 e o material 9Cr-1Mo a presença de carbonetos, martensita e ferrita. A formação da martensita ocorre pela migração de carbono para a região da interface (LUNDIN, 1982).

A formação de ferrita alfa foi causada pela transformação que houve da martensita original do MB durante a soldagem (crescimento de grão e formação da ferrita no resfriamento) e tratamentos térmicos posteriores. A formação de carbonetos provavelmente foi provocada pela migração de carbono associado à soldagem e tratamentos térmicos efetuados no material. O resultado do mapa de EBSD da FIG. 4-32 confirma as fases presentes, junto com o GRAF. 4.1 de fases por EBSD .

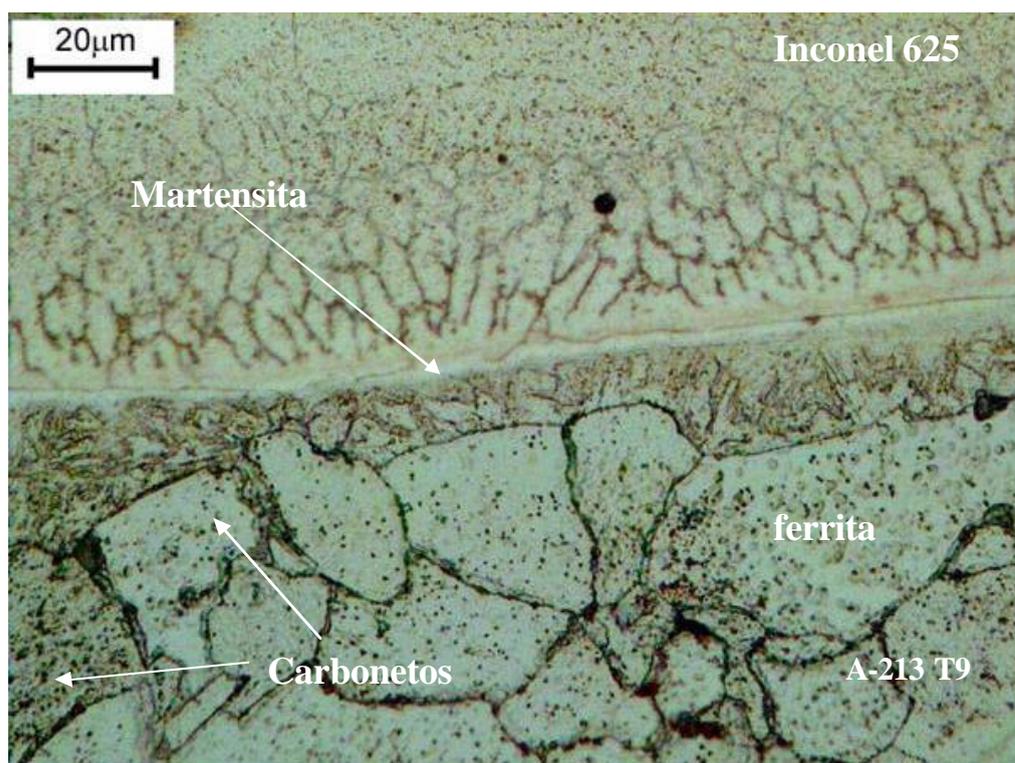


FIG. 4-27 - Micrografia mostrando a interface entre o revestimento de inconel 625 e tubo A-213 T9 (ataque com glicerol).

A FIG. 4-28 mostra com mais detalhes o crescimento epitaxial da solda do revestimento com inconel 625, a partir do tubo A-213 T9. Pode-se observar também na

região de interface a presença de uma grande quantidade de precipitados.

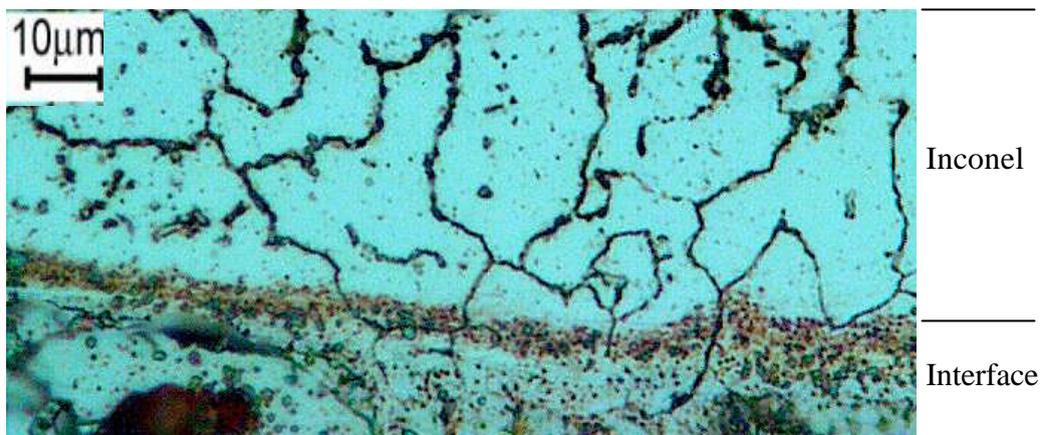


FIG. 4-28 - Micrografia da interface entre Inconel e tubo A-213 T9 (ataque com glicerol), aumento de 1000X.

A microdureza na interface mostra uma grande variação dos valores dependendo da região que foi analisada. Um valor baixo de microdureza de 171 HV foi encontrado no ponto 12 da linha L-4 na ZTA da tubulação de 9Cr-1Mo, como se vê na FIG. 4-29. Este ponto está localizado em uma região de grãos grosseiros, motivo pelo qual o valor da dureza foi baixa.

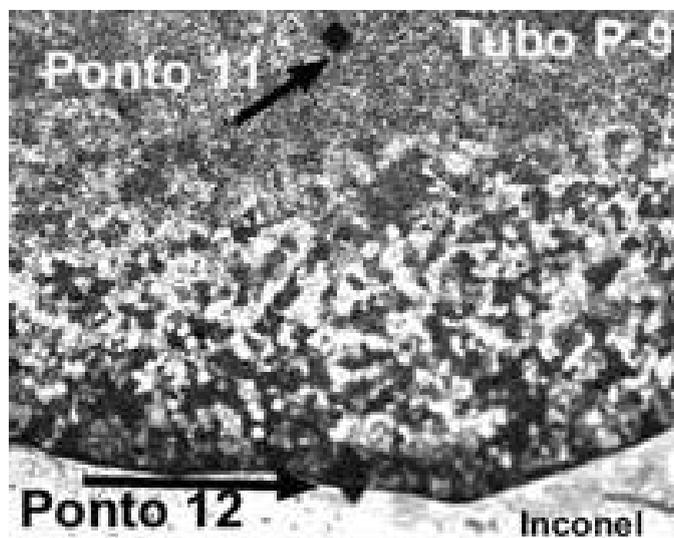


FIG. 4-29 - Micrografia mostrando o ponto 12 da linha L-4 sobre uma região de grãos grosseiros na ZTA do MB (tubo A-213 T9).

A FIG. 4-30 mostra com mais detalhes a microdureza na região da interface entre o material base A-213 T9 (grãos grosseiros) e o revestimento de Inconel 625. Pode-se observar uma região de grãos grosseiros com baixa dureza, uma região intermediária com alta dureza e

o revestimento de incoel 625 com dureza intermediária.

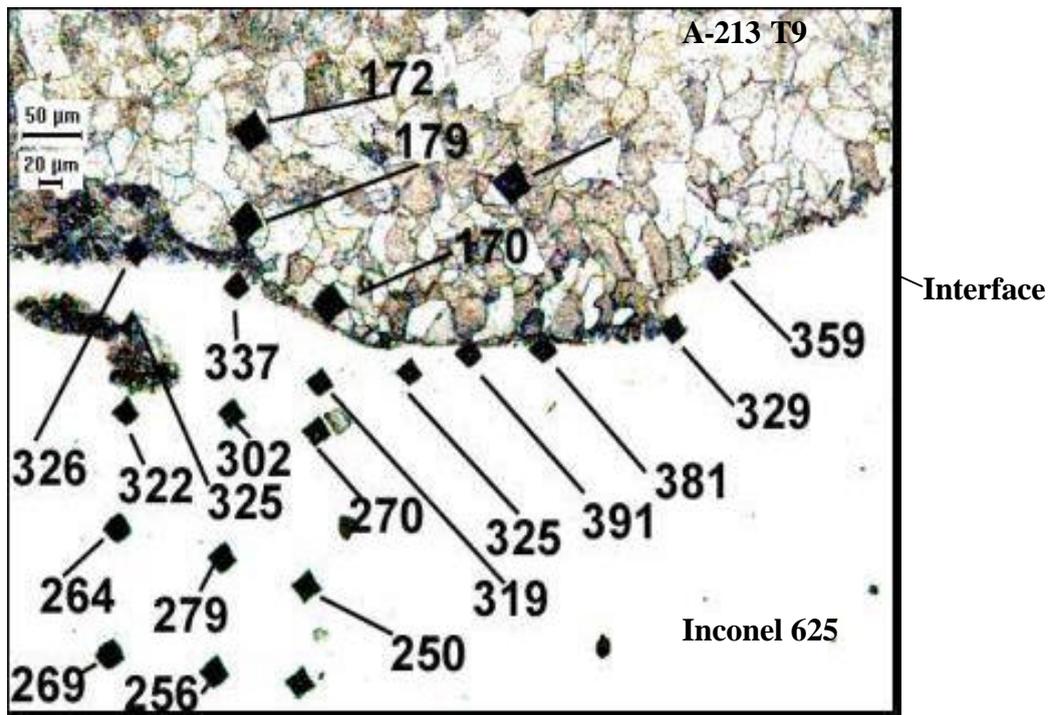


FIG. 4-30 - Micrografia mostrando os resultados de dureza realizada na região de interface entre o material base e o revestimento com Incoel 625 (ataque Kalling 2).

Além da microscopia ótica, foi feito EBSD na região da interface conforme mostrado na FIG. 4-31. Nesta figura, na região superior, pode-se observar os grãos grosseiros. Os resultados do EBSD são mostrados no mapa de fases da FIG. 4-32. Nesta figura vê-se a presença da fase com grão grosseiro como sendo de ferrita alfa na cor amarelo e presença de uma fase martensita na cor azul claro a qual está localizada entre contornos da ferrita e na região inferior. Também é mostrado no EBSD a presença de fases não identificadas no mapa na cor preta, que acreditamos que sejam carbonetos. O percentual estimado de cada fase é mostrado no mapa do GRAF. 4.1. Pode-se observar que prevaleceu a fase ferrita alfa.

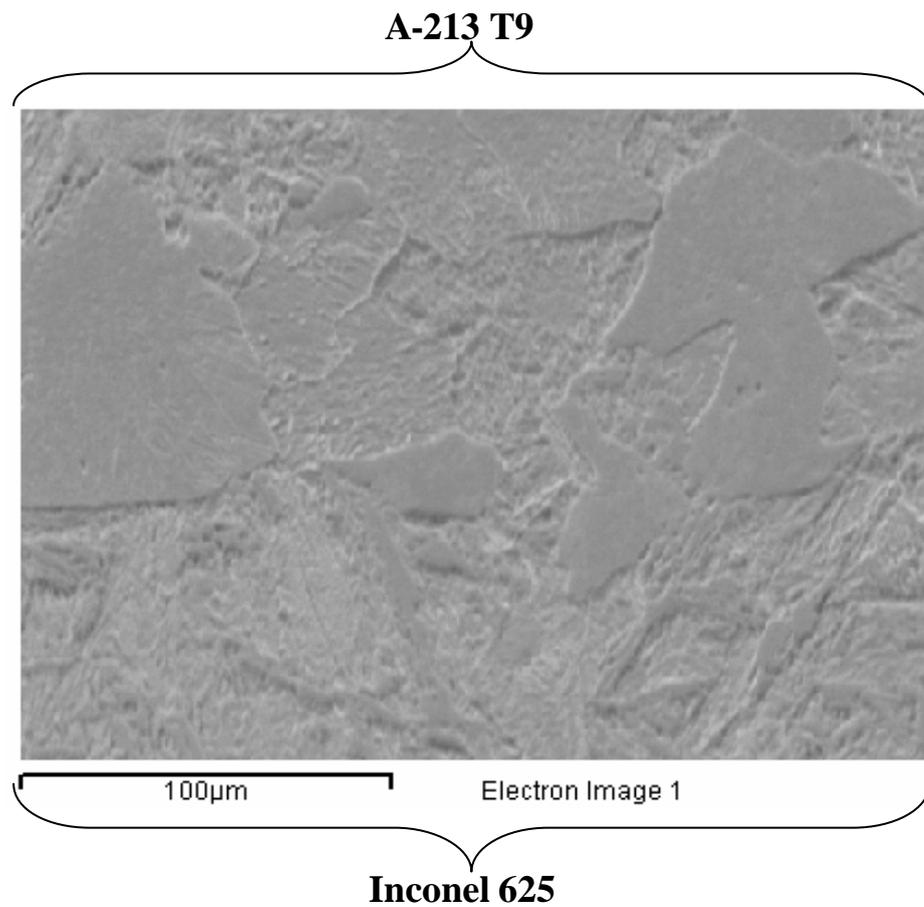


FIG. 4-31 - MEV da região da interface onde foi feito EBSD.

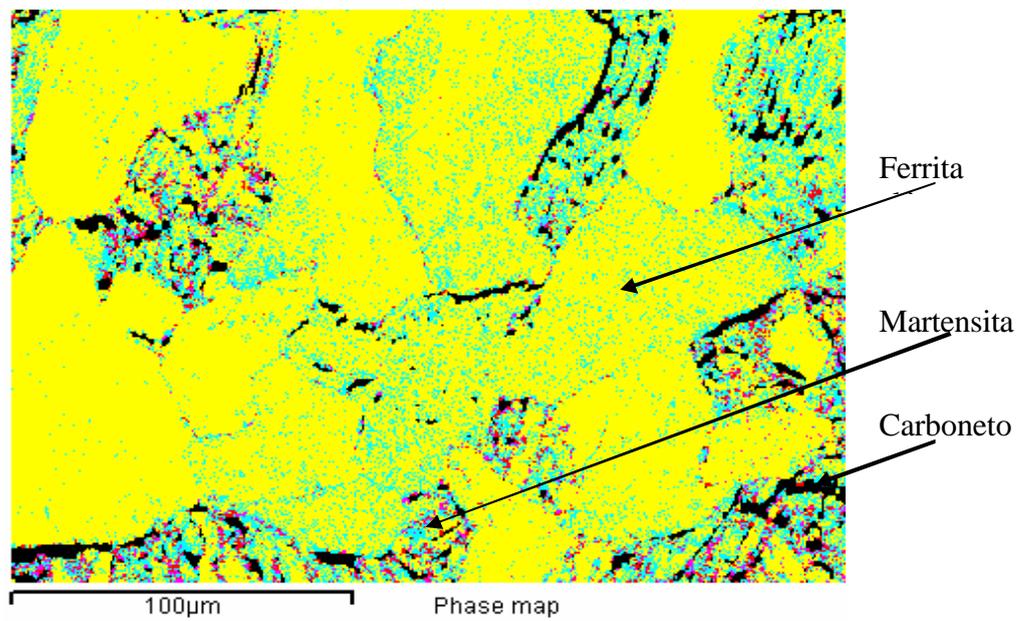
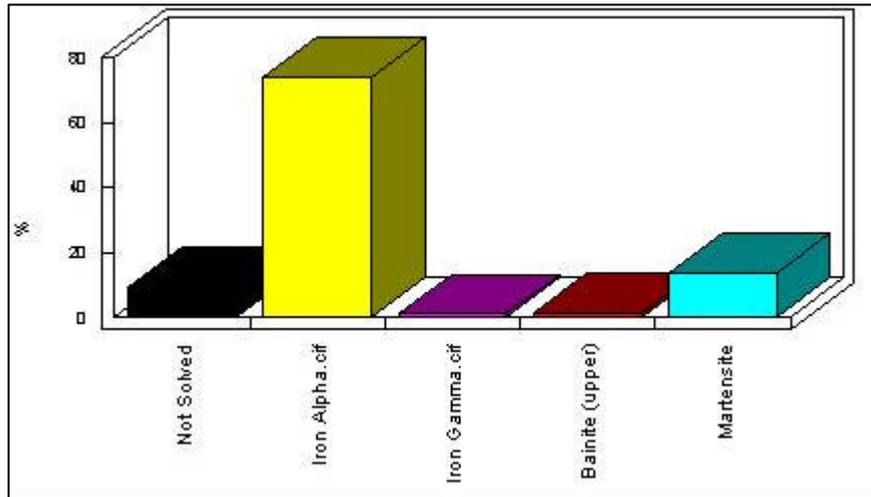


FIG. 4-32 - Micrografia e mapa de fases determinados pelo EBSD na interface do revestimento de Inconel 625 x MB.



GRAF. 4.1 - Fases presentes na interface entre o revestimento com Inconel 625 X MB.

Na figura FIG. 4-33 mostramos a região de interface em menor aumento para que seja possível visualizar o tamanho da região de grãos grosseiros (GG). O tamanho dos GG pode chegar a aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ . Já os aglomerados martensíticos medem entre 5 a 30  $\mu\text{m}$ .

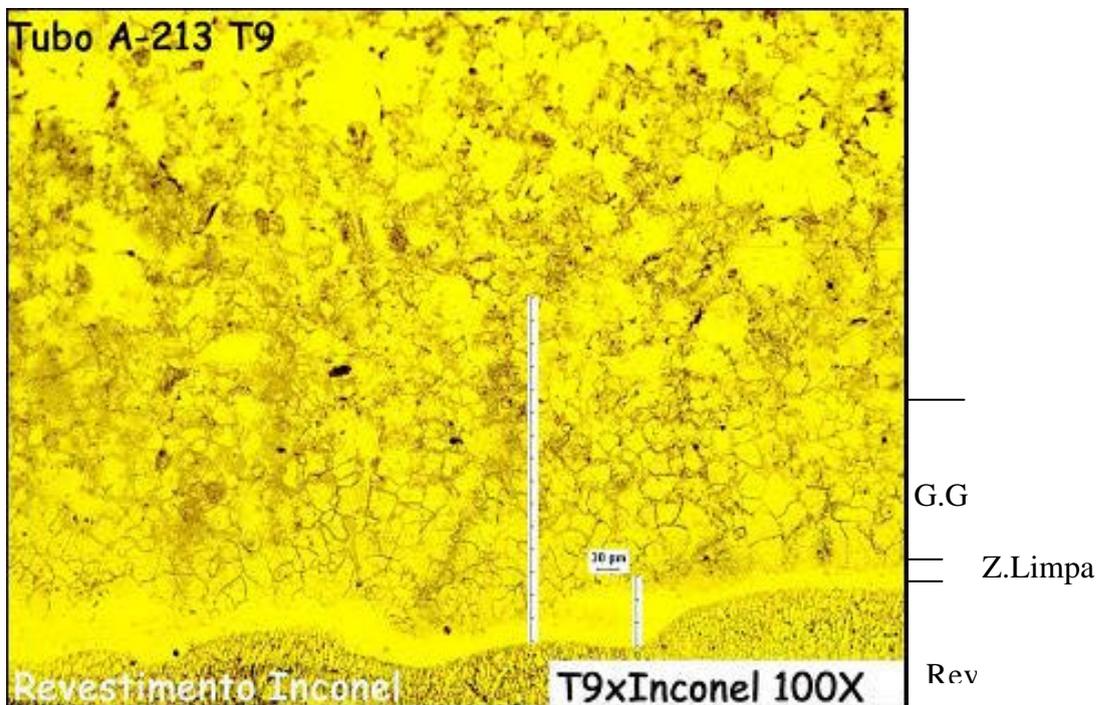


FIG. 4-33 - Micrografia mostrando a interface entre o material A-213 T9 e o revestimento com Inconel 625, ataque eletrolítico com ácido oxálico.

#### 4.9 Interface passe raiz x revestimento com Inconel 625

Na FIG. 4-34 (a) e (b) podemos observar a interface entre o revestimento de inconel 625 e o passe de raiz. Na micrografia da FIG. 4-34 (a) podemos observar a diferença entre a quantidade de precipitados presentes no revestimento e o passe raiz com Inconel 625. Na figura, é destacada com um círculo uma região que apresenta duas irregularidades superficiais. Esta região pode-se tornar bastante crítica quando defeitos como falta de fusão ou até trinca poderiam surgir. Na micrografia da FIG. 4-34 (b), pode ser vista a distribuição de precipitados na interface mais alinhados no revestimento enquanto no passe raiz são mais aleatoriamente distribuídos. Os precipitados alinhados podem levar a formação de trincas.

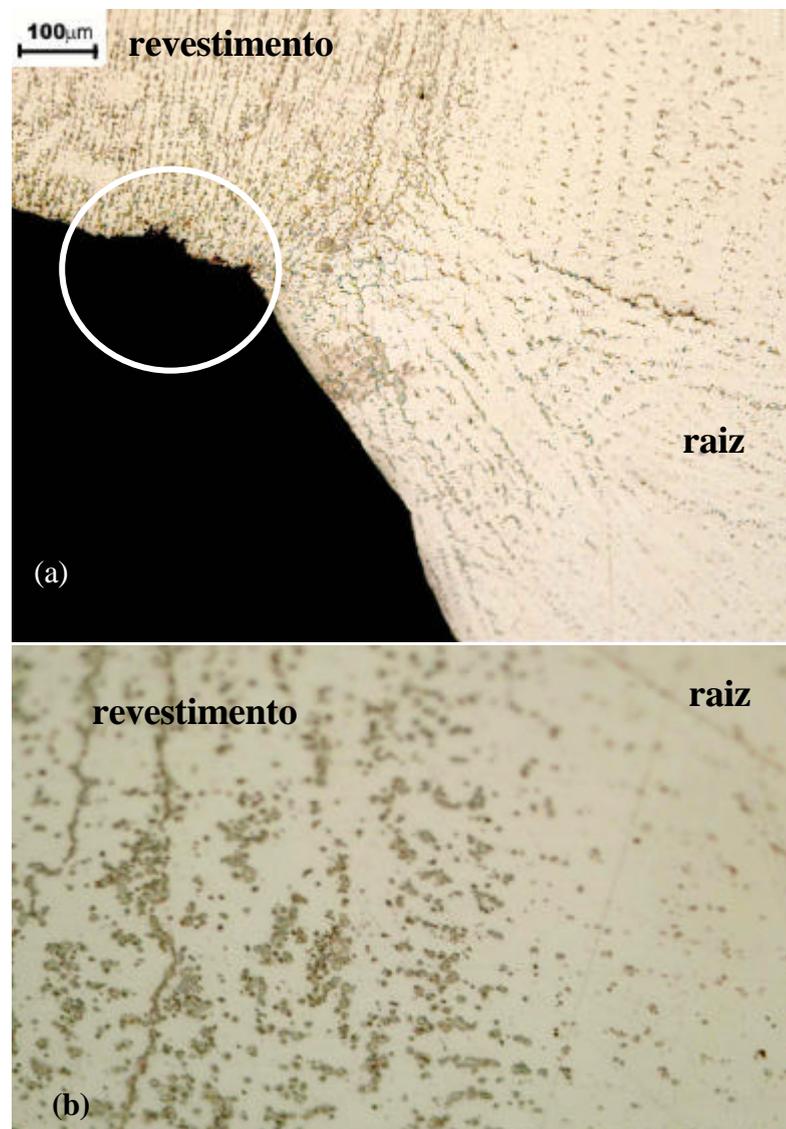


FIG. 4-34 - Micrografia da região de interface entre o revestimento e passe raiz (ataque com Kalling 2).

#### 4.10 Interface passe raiz x passe P2 de inconel 625

A micrografia da FIG. 4-35 mostra a interface entre o passe raiz e primeiro passe de enchimento realizado com Inconel 625. Podemos observar da figura que o passe P2 apresenta uma quantidade de precipitados maior do que o passe de raiz.

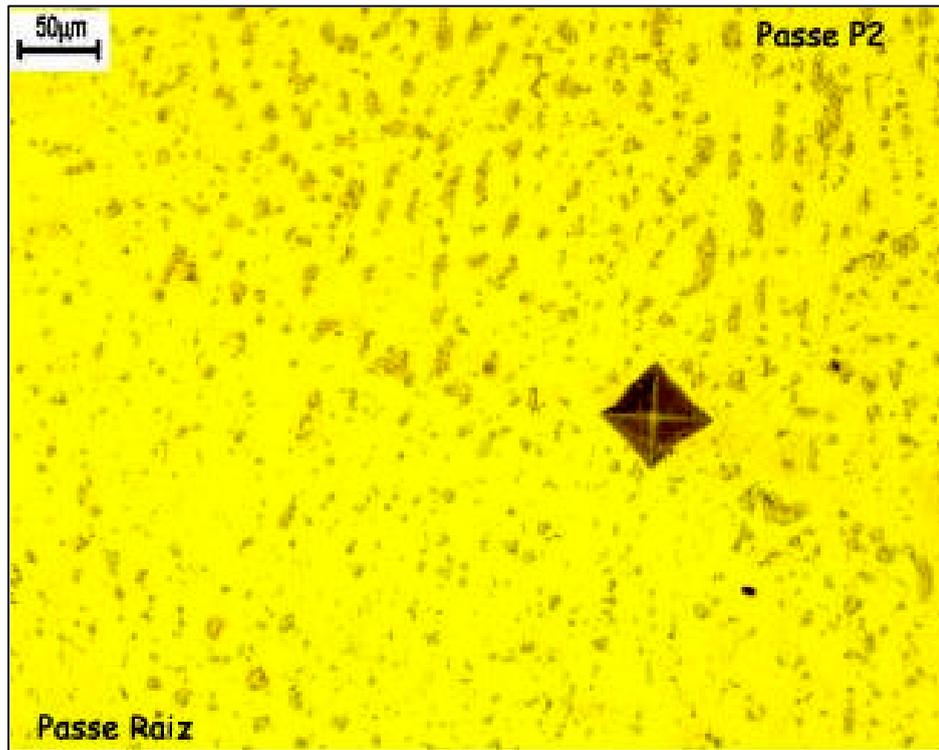


FIG. 4-35 - Microestrutura da interface entre passe raiz e passe P2 (ataque eletrolítico com ácido oxálico).

#### 4.11 Interface passe P2 de Inconel 625 x passe de enchimento com E-505

Na interface entre o passe P2, efetuado com inconel 625 e o passe de enchimento P3, efetuado com eletrodo E-505 encontramos a presença de trinca como pode ser observado na FIG. 4-36.

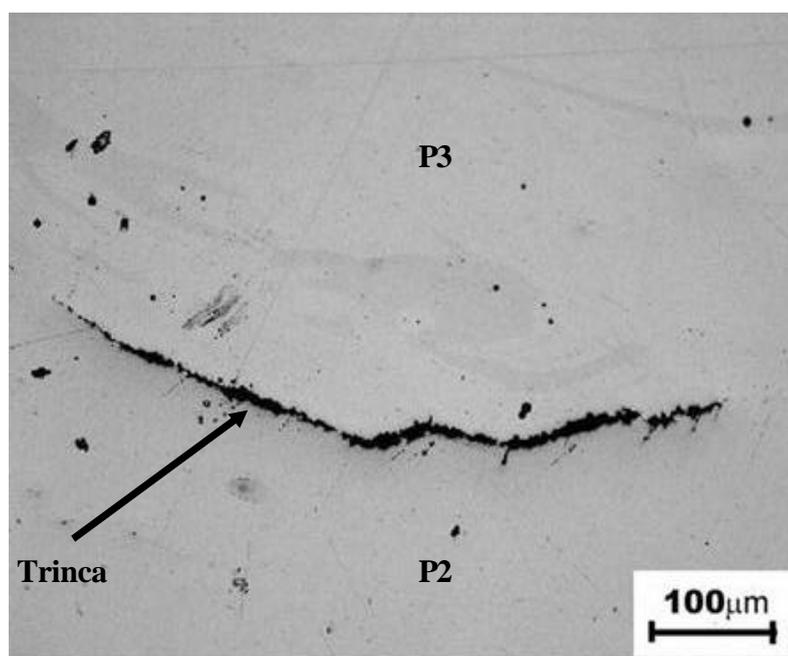


FIG. 4-36 - Trinca na interface entre P3 e P2 (sem ataque).

Conforme CIEZLAK (1987) e DUPONT (1996), a formação de trincas a quente em ligas de níquel e Inconel 625 está associada principalmente a contaminações com enxofre e fósforo assim como formação de eutético tipo Laves e carboneto de nióbio.

A avaliação preliminar de fases na interface foi realizada por MEV e análises por EDS. A FIG. 4-37 mostra a micrografia da interface obtida por MEV. Nesta micrografia, pode-se observar que a trinca se propaga sob uma região de precipitados. A Análise por EDS foi realizado no precipitado (a) e na superfície adjacente à trinca (b), (c) e (d).

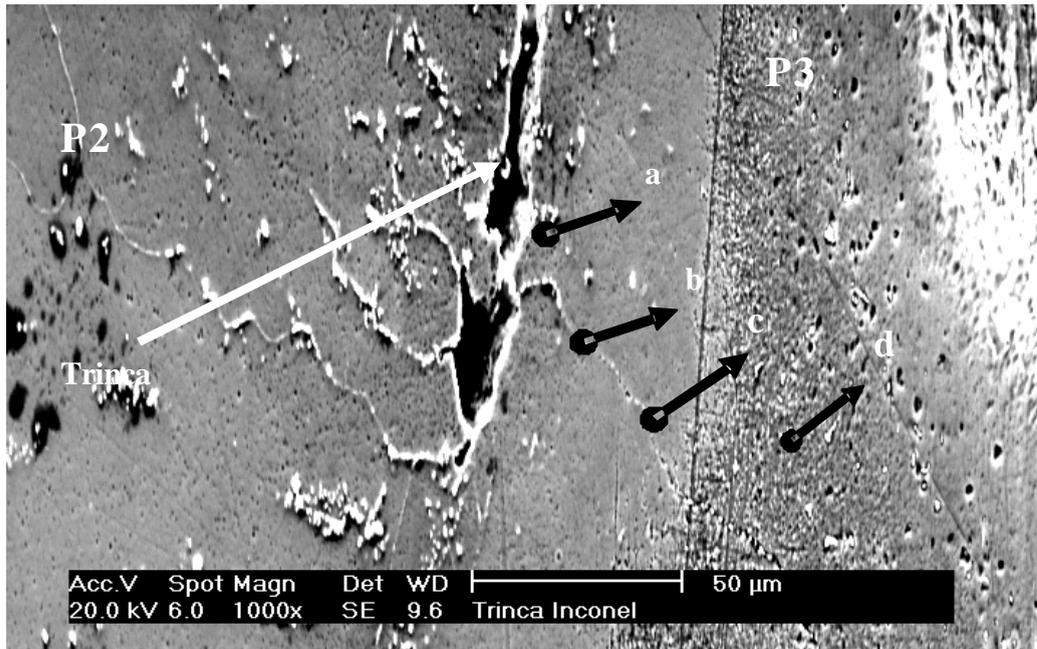


FIG. 4-37 - Micrografia mostrando a propagação da trinca sob precipitados (ataque Kalling 2).

O resultado do EDS é apresentado na forma de quatro espectros conforme mostrado na FIG. 4-38. No espectro da FIG. 4-38 (a), realizado em precipitado, podemos observar a presença de um pico elevado de Nb e Mo, assim como presença de Si e Fe. Este dado nos leva a crer que provavelmente trata-se de fase Laves. O espectro da FIG. 4-38 (b) representa a matriz junto ao precipitado e apresenta pico mais alto de níquel, cromo e ferro. O teor de ferro está na ordem de 32,1%(peso) e de níquel na faixa de 41,6%(peso). O resultado dos espectros das regiões (c) e (d) mostram picos elevados de ferro, Estas regiões correspondem ao passe P3 realizado com eletrodo ferrítico E-505.

Os dados acima mostram que a trinca esta localizada em uma região de interface entre o passe P2 e P3, e propaga-se em uma região com grande concentração de precipitados, provavelmente fases Laves. O espectro da matriz adjacente à região da trinca mostra a presença de um teor de ferro acima dos encontrados na solda do passe P2 da linha L-2.

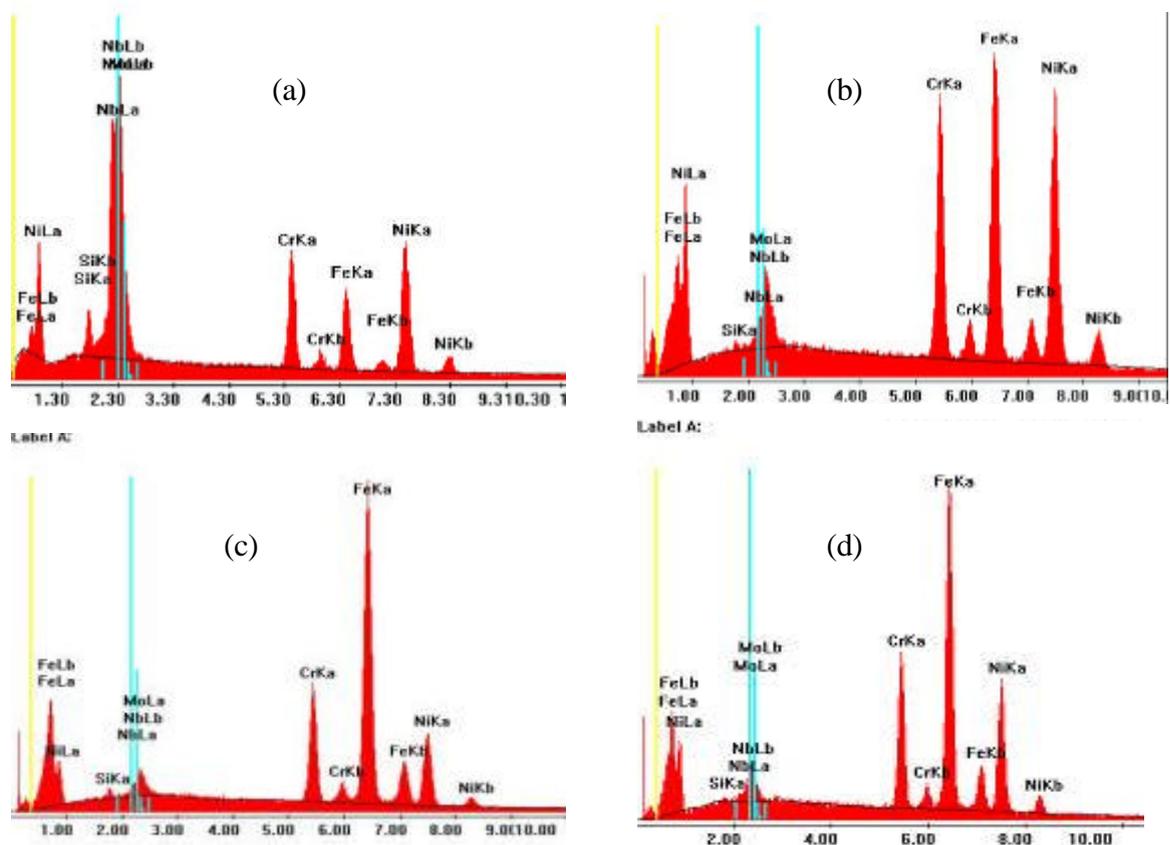


FIG. 4-38 - Resultados do EDS realizado em (a) precipitado; (b) matriz adjacente ao precipitado; (c) matriz adjacente a linha interface; (d) matriz na região esquerda.

Uma outra observação da região da interface mostrada pela micrografia FIG. 4-37 é a aglomeração de precipitados na região da trinca. Esta aglomeração de precipitados pode ser observado na FIG. 4-39. Percebe-se na micrografia uma linha principal quase que paralela à interface entre o passe P2 e P3 e linhas secundárias perpendiculares a esta linha principal. Como estas linhas são formadas por precipitados frágeis, provavelmente fases Laves, as tensões geradas durante a soldagem ou nos tratamentos térmicos poderiam provocar as trincas observadas na região da interface entre o passe P2 e P3.

A figura FIG. 4-40 mostra a distribuição de precipitados no passe P2, numa região afastada da região de interface. Comparando-se esta figura à FIG. 4-39 pode-se observar visivelmente a concentração de precipitados na interface dos passes P2 e P3.

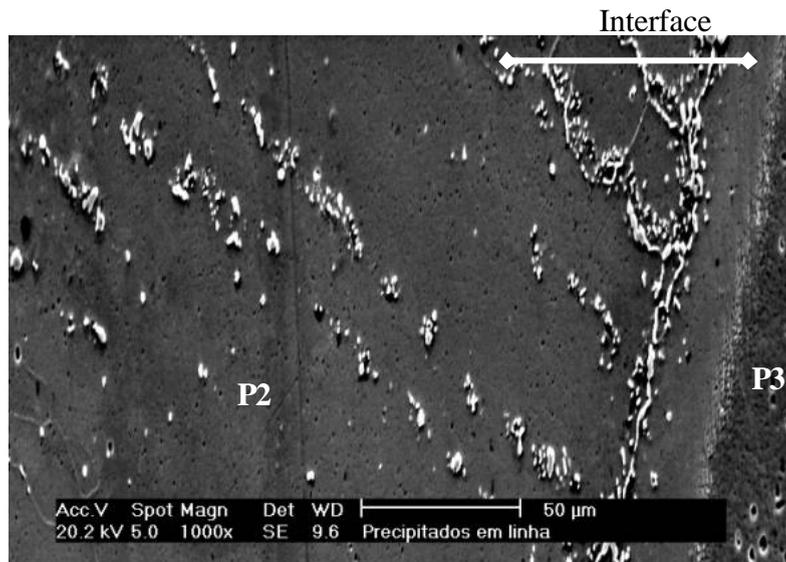


FIG. 4-39 - Micrografia do MEV mostrando precipitados alinhados a interface entre a zona de ligação entre a solda do E-505 e passe P2 com Inconel 625 (ataque Kalling 2).

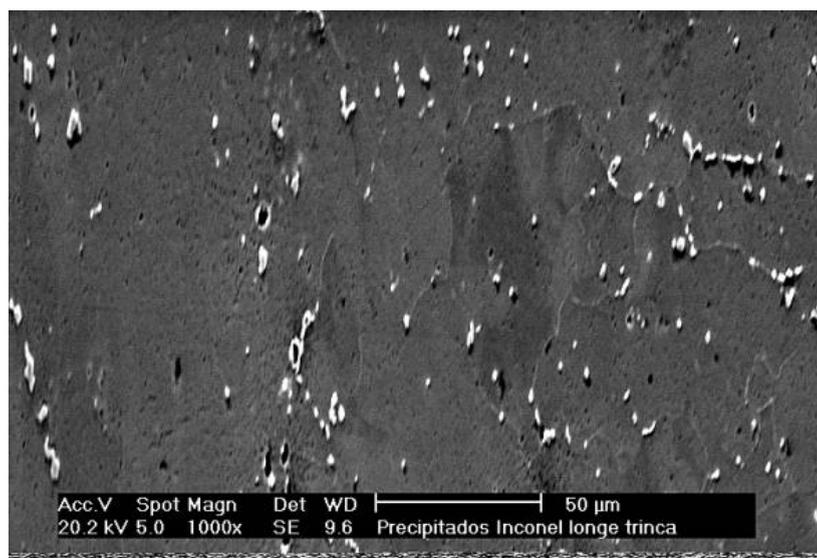


FIG. 4-40 - Micrografia pelo MEV mostrando região do passe P2 afastada da região de precipitados (ataque Kalling 2).

Além da realização do MEV, foi feito EBSD em uma amostra que apresentava trinca na região de interface. A FIG. 4-41 representa imagem do MEV da região de localização do defeito sem ataque. Na imagem, pode-se perceber a existência de defeitos com aspectos parecidos a pequenas trincas e porosidades. A FIG. 4-42 representa o mapa de qualidade do EBSD. Nesta figura podemos perceber a presença da trinca. A imagem do EBSD mostra duas regiões diferentes, a região de cima de uma tonalidade escura, representa o

passo P2 realizado com vareta ER-NiCrMo-3 e a região inferior é o passo de enchimento realizado com eletrodo E-505. A trinca localiza-se preferencialmente na região inferior da imagem do EBSD, no passo com eletrodo E-505, contudo, percebe-se na extremidade superior da trinca, que sua localização está na interface entre o passo com E-505 e passo P2 .

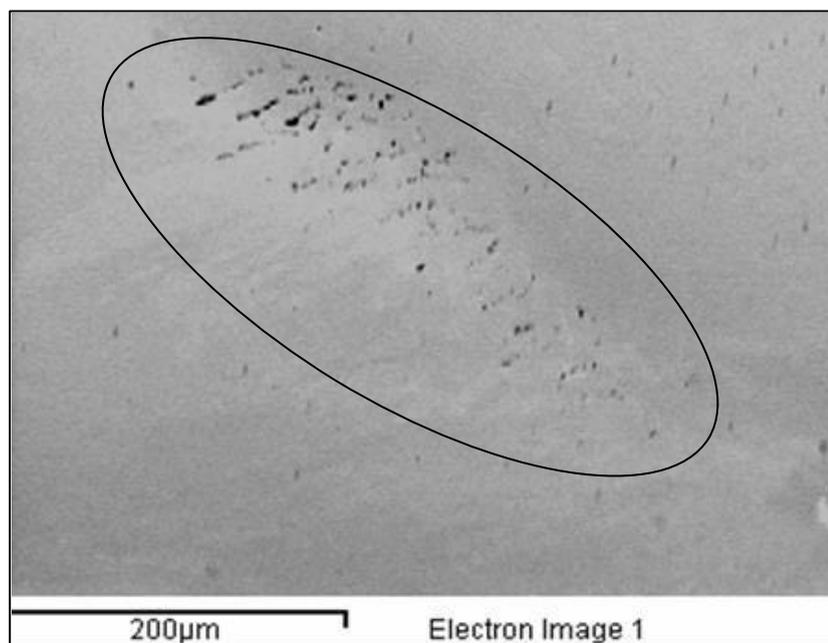


FIG. 4-41 - Imagem do EBSD mostrando defeito na interface do passo P2 e passo com eletrodo E-505.

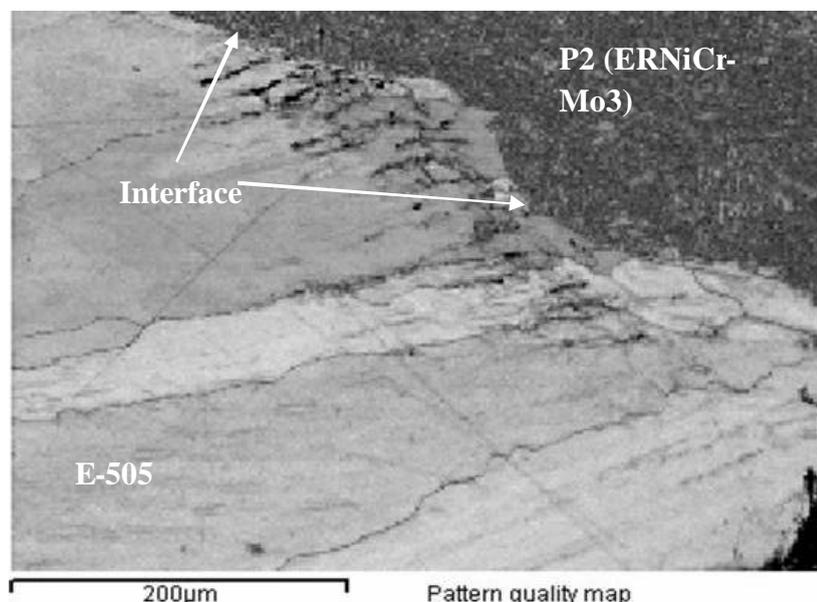


FIG. 4-42 - Mapa de qualidade do EBSD da região do defeito na interface entre P2 e E-505.

A FIG. 4-43 representa a imagem do EBSD realizado na região do defeito, considerando a imagem do mapa de fases sobreposto ao mapa de qualidade. O mapa de fases

não ficou totalmente definido, contudo percebe-se que a trinca está localizada em uma região de fase austenítica, evidenciado pela cor mais rosada. O resultados do EBSD confirmam que a trinca está localizado na interface entre o passe P2 e P3, preferencialmente mais do lado do P3.

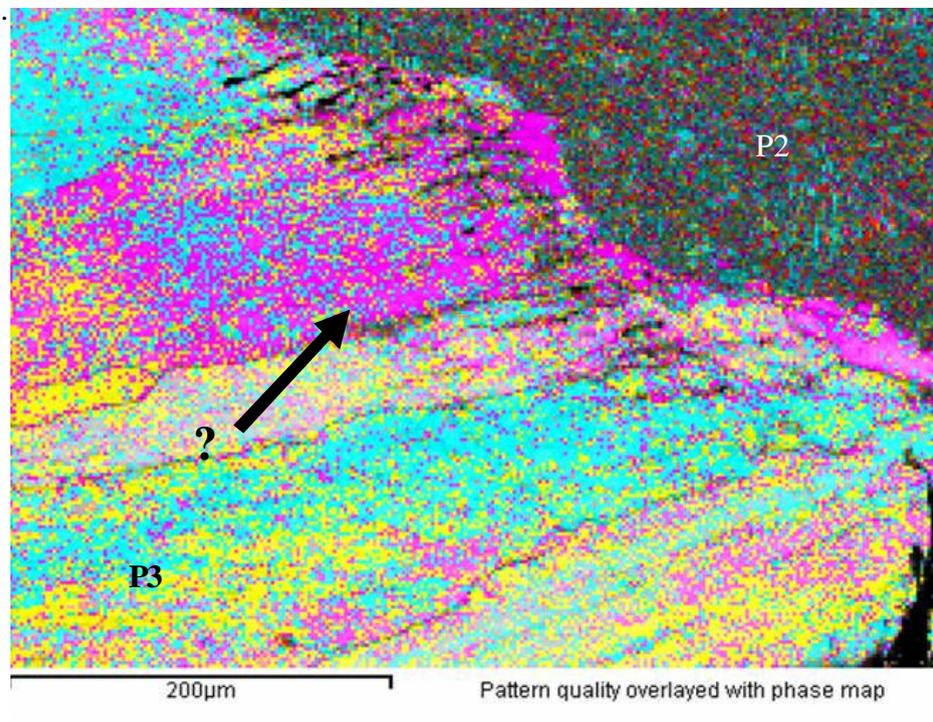


FIG. 4-43 - Mapa de qualidade sobreposto mapa de fases do EBSD sobreposto na região do defeito na interface.

#### 4.12 Interface solda enchimento E-505 x material base

Assim como observado na interface entre o revestimento de Inconel 625 e material base, a região da interface do material base afetada pelo calor do passe de enchimento E-505 apresentou uma região de grãos grosseiros com resultados de dureza baixa de 174 HV, evidenciado pelo ponto 12 da linha L-3.

Na tentativa de caracterizar as fases presentes na interface, foi realizado EBSD na região. A FIG. 4-44 mostra o resultados do mapa de qualidade do EBSD da interface entre o material base A-213 T9 e a solda E-505. A FIG. 4-45 mostra o mapa de fases do EBSD da interface entre o tubo e passe de enchimento com E-505. O resultado obtido pelo EBSD mostra a presença das fases austenita, martensita, bainita e ferro alfa.

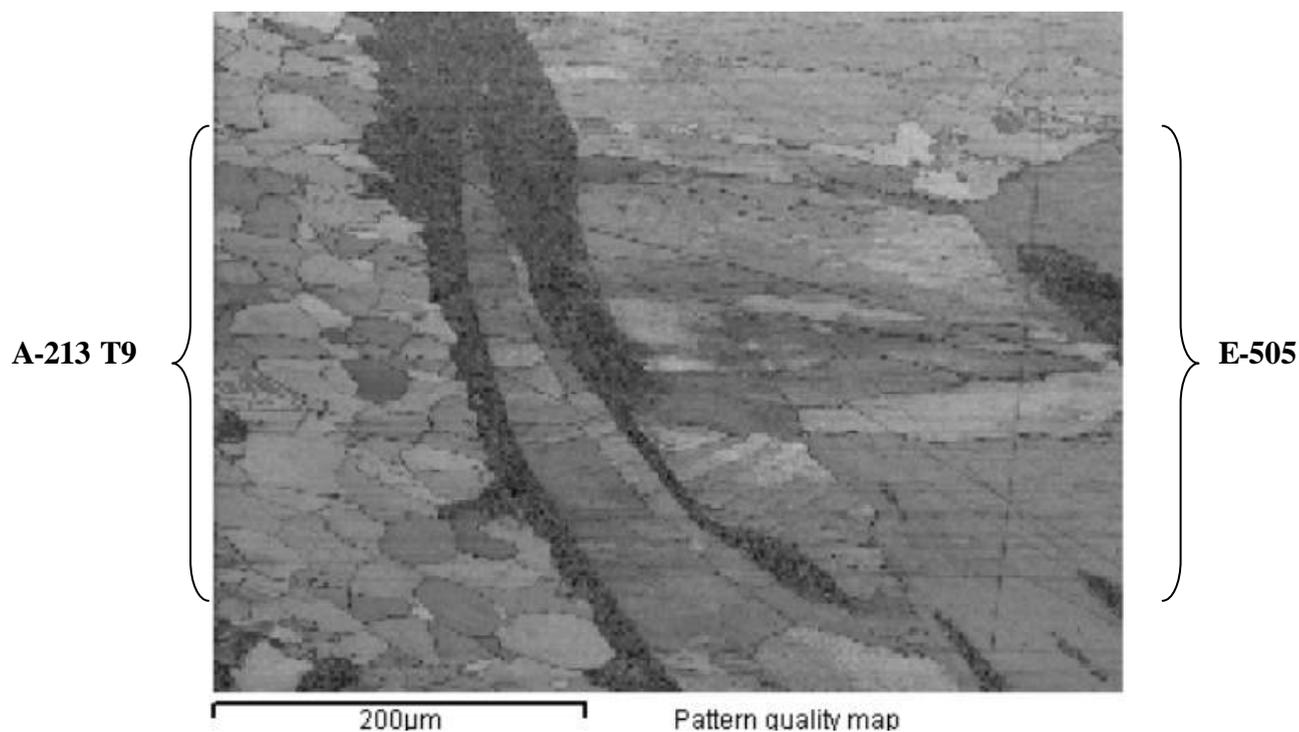


FIG. 4-44 - Mapa de qualidade do EBSD da interface entre o tubo A-213 e solda de enchimento E-505.

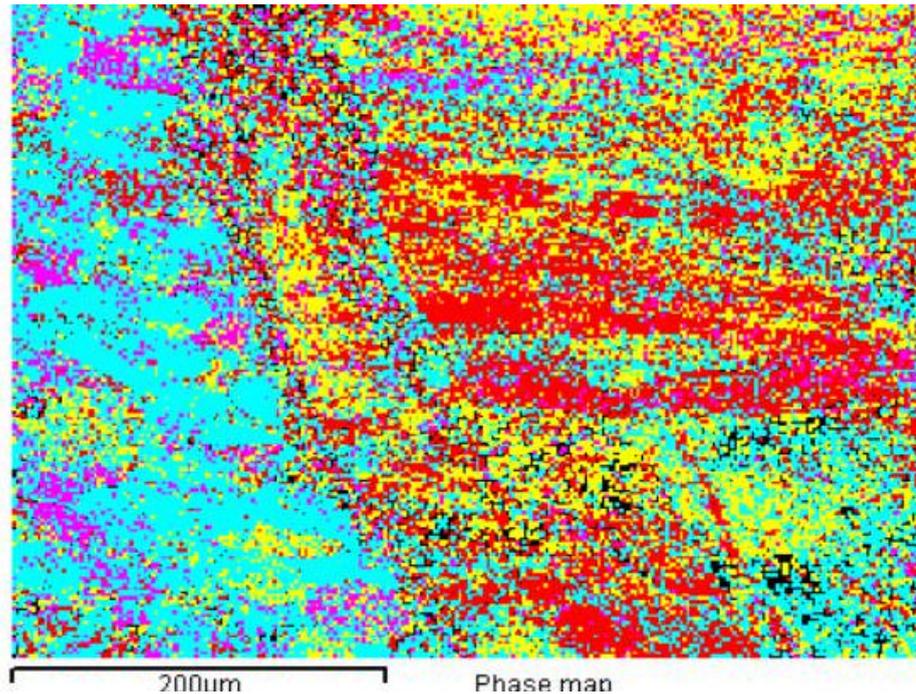


FIG. 4-45 - Mapa de fases do EBSD na interface entre o tubo A-213 T9 e solda de enchimento E-505.

Um ponto que chamou a atenção foi quando se fez sobreposição do mapa de qualidade e mapa de fases, conforme mostrado na FIG. 4-46. Nesta figura, pode-se perceber que na região da esquerda, que apresenta grãos poligonais, o EBSD caracterizou esta região quase que totalmente como martensítica com presença de grãos de ferrita alfa. A provável explicação para o ocorrido é porque esta é uma região do material base afetada pelo calor do passe de enchimento e está em um processo de transformação de fase.

O passe de enchimento E-505 apresentou uma estrutura mais austenítica com presença de outras fases, como era de se esperar e já discutido anteriormente. Entre o passe de enchimento com E-505 e o material base há uma região que o EBSD não conseguiu definir com clareza, aparentemente uma mistura de carbonetos, ferro alfa, martensita e austenita.

No gráfico GRAF. 4.2 pode-se observar o percentual de cada fase presente no mapa de fases do EBSD

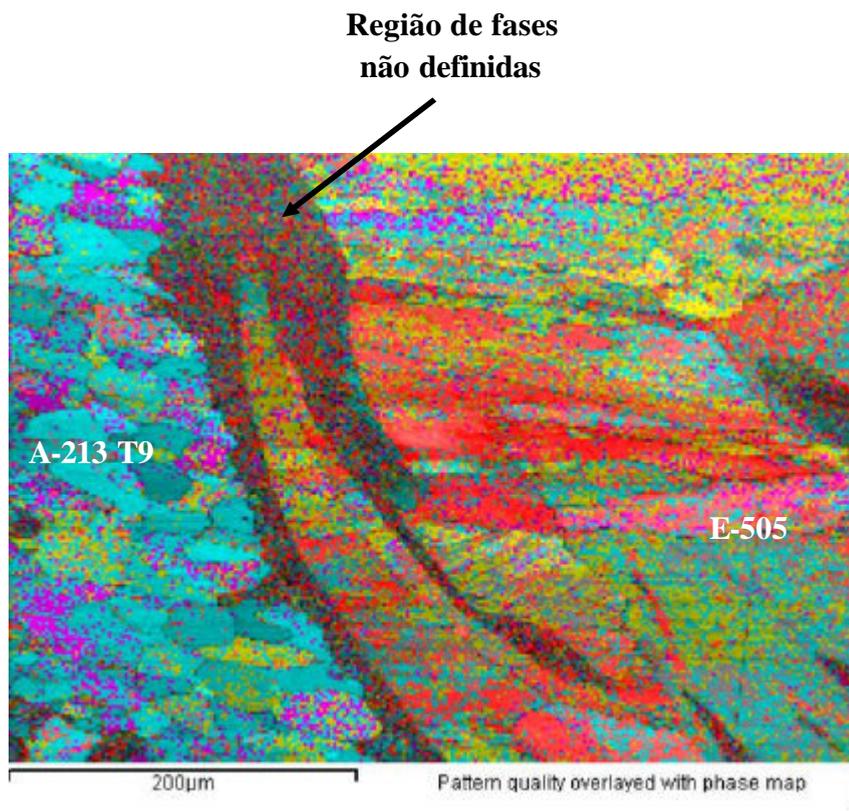
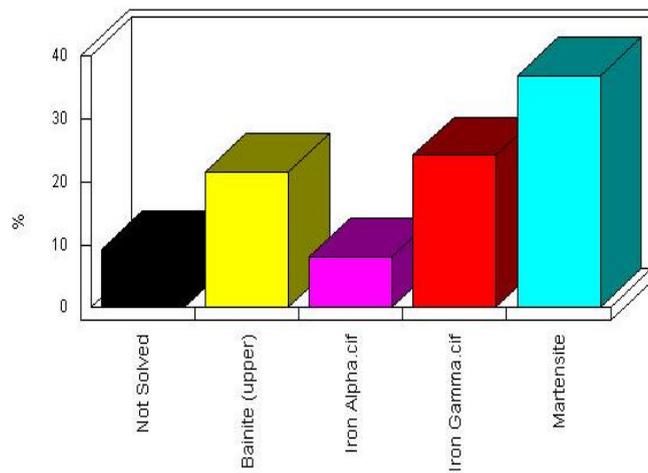


FIG. 4-46 - Resultado do EBSD na interface entre o material base A-213 T9 e a solda E-505.



GRAF. 4.2 - Percentual de fases presentes na interface entre material base e solda enchimento E-505.

#### 4.13 Interface entre a solda de enchimento x solda de acabamento

As fases formadas na interface entre o passe de enchimento e de acabamento são diferentes na região de interface entre o passe P3 e passe P4. Considerando a interface do passe de enchimento P3 com o passe de acabamento P5 e P6, pode-se observar a presença de austenita e martensita conforme mostrado na FIG. 4-47. Nesta micrografia, também podemos observar que: os grãos do material base são mais poligonais, a presença de uma micro trinca no passe P3 e a formação de precipitados na interface do material base com passe P3 evidenciados por uma região mais escura de pequena espessura.

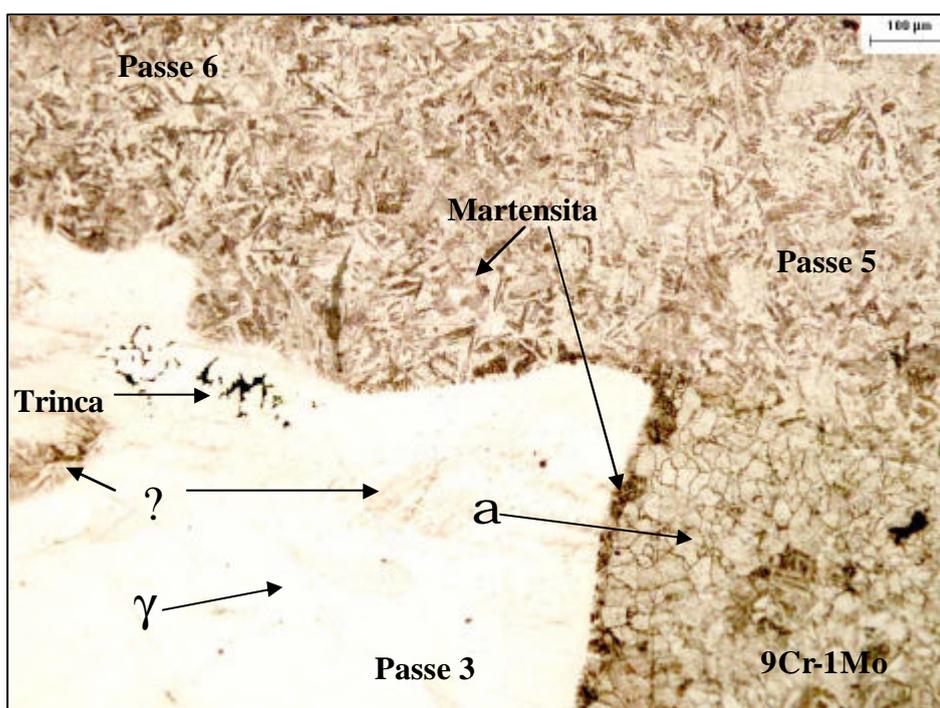


FIG. 4-47 - Região de intersecção entre o MB, passe 3, passe 5 e passe 6 (ataque com Kalling 2).

Na tentativa de identificar com mais clareza as fases presentes nesta interface, foram obtidas uma imagem por EBSD nesta região. A FIG. 4-48 mostra a micrografia do MEV da região de interface entre o passe de enchimento P3 e o passe de acabamento P5, onde foi realizado EBSD.

A FIG. 4-49 representa o mapa de qualidade obtido pelo EBSD. Nela pode-se perceber a formação de contornos de grão e algumas fases na região de interface entre o passe P3 e P5.

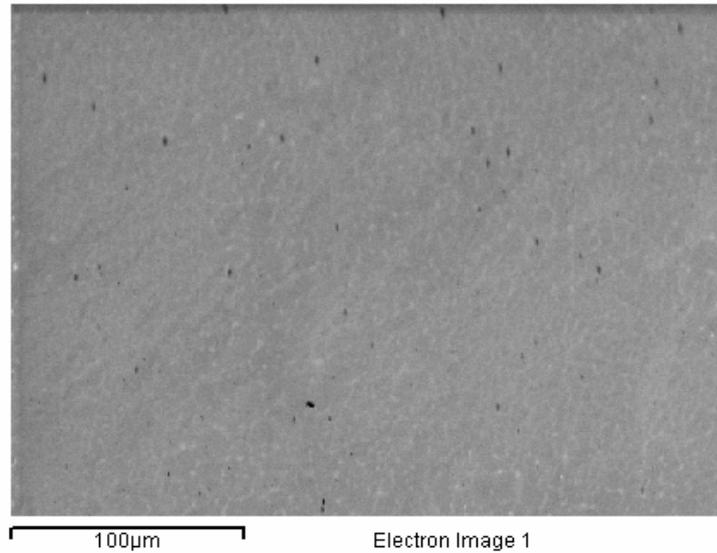


FIG. 4-48 - Micrografia do MEV da região de interface entre o passe P3 e P5, onde será realizado EBSD.

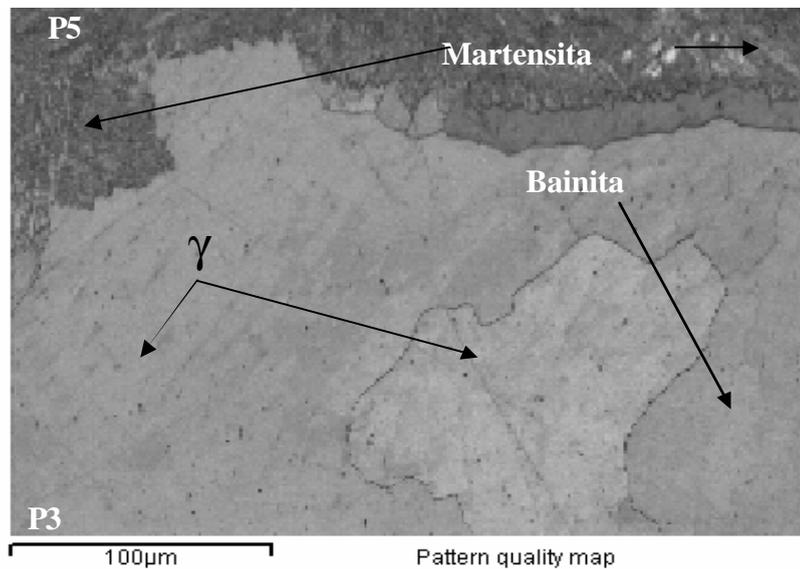


FIG. 4-49 - Mapa de qualidade do EBSD mostrando contornos e algumas fases.

A FIG. 4-50 mostra o mapa de fases e o gráfico do percentual de fases presentes na interface entre o passe P3 e P5. No resultado obtido pelo EBSD, verifica-se, na interface, a presença da fase austenita com a cor roxa, martensita na cor vermelha e bainita na cor celeste clara, assim como outras fases que não foram determinadas pelos EBSD na cor preta. A microestrutura que prevalece no passe de enchimento P3 é a fase austenita, contudo observa-se a presença de ilhas de bainita rodeada de austenita.

No GRAF. 4.3 pode-se observar o percentual de cada fase presente no mapa de fases do EBSD.

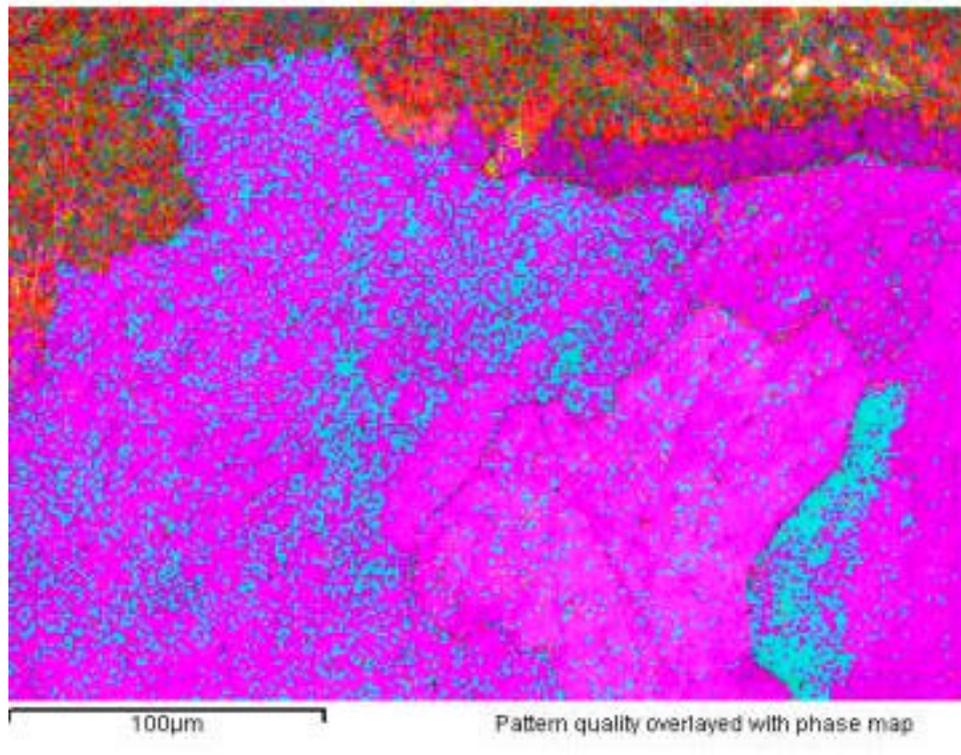
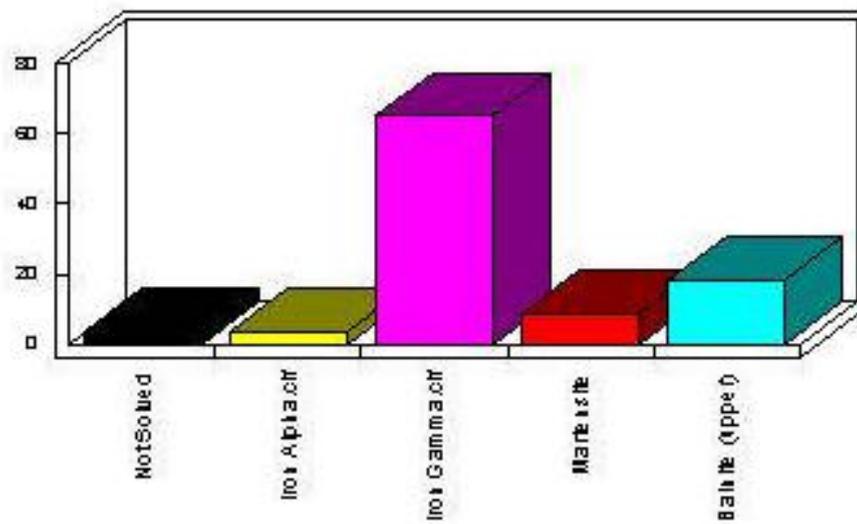


FIG. 4-50 - Resultado do EBSD entre a solda do passe P3 e a solda do passe P5.



GRAF. 4.3 – Percentual de fases presentes entre a interface solda P3 e a solda P5.

#### 4.14 Interface entre solda de acabamento E-505 x material base

A interface entre o passe de acabamento e o material base mostra a presença de uma região de grãos grosseiros com uma dureza baixa, evidenciado pelo ponto 3 da linha L-4. Este ponto apresentou um valor de microdureza de 178HV (TAB. 8-4). A macrografia mostra a localização na ZTA do MB, em uma região de grãos grosseiros, conforme pode ser observado na FIG. 4-51. Esta região de grãos grosseiros esta localizada na ZTA foi gerada na soldagem do passe de acabamento. A microestrutura na região de grãos grosseiros deve ser ferrita proeutetóide.

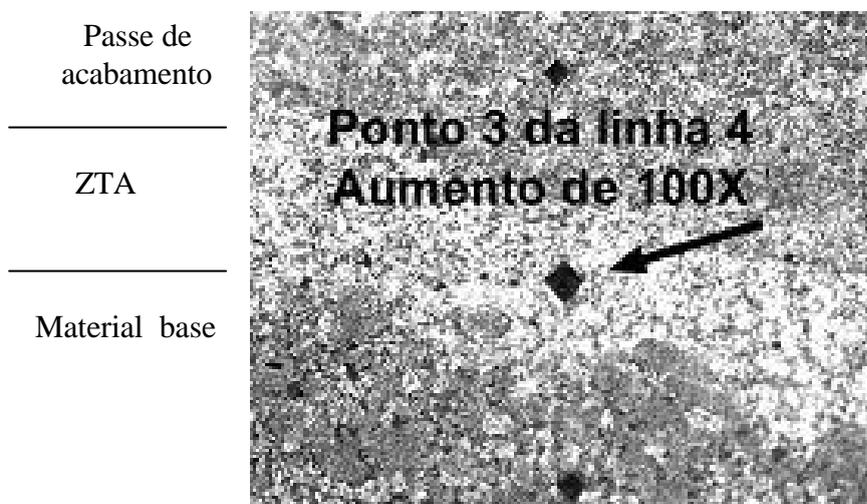


FIG. 4-51 - Localização do ponto 3 da linha L-4 em uma região de grãos grosseiros.

## 5 CONCLUSÕES

Através das técnicas utilizadas de microscopia ótica, MEV, EDS e DRX foi possível detectar a presença das fases Laves e carbonetos na solda do passe raiz, passe P2 e passe de revestimento com Inconel.

Apesar dos resultados do EDS mostrarem evidências da formação de carbonetos primários de Ti e Nb no passe raiz, a DRX não conseguiu detectar estas fases, contudo detectou fase Laves de Ti e Nb.

A DRX também mostrou a provável presença no revestimento, da fase delta e carbonetos do tipo  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  e, no passe raiz, das fases  $\gamma'$ , delta e carboneto do tipo  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , contudo sua presença não foi verificada por outras técnicas.

O revestimento de Inconel apresentou uma quantidade maior de precipitados em função da diluição que houve com material da tubulação. Estas fases formadas provavelmente são fases Laves.

A formação das segundas fases promove a perda de elementos de liga da matriz.

Foi percebida a presença de algumas descontinuidades e defeitos na junta soldada, sendo um dos mais críticos a presença de trinca na região de interface entre o depósito do E-505 com o passe P2. Este defeito fica em uma região de alta concentração de segundas fases, provavelmente fase Laves.

A região de interface entre o revestimento de Inconel 625 e o tubo 9Cr-1Mo apresentou uma microestrutura martensítica, grãos excessivamente grosseiros de ferro alfa e carbonetos.

O depósito de solda de revestimento com a liga de Inconel 625, com o intuito de fazer uma almofada para a junta da tubulação, apresentou microdureza variando entre 200-300HV e contaminação com ferro atingindo a valores de até 30%.

Tanto a solda de enchimento como de acabamento efetuada com eletrodo E-505-15 sofreram diluição com o Ni e Mo da solda com Inconel. Esta diluição provocou uma mudança da microestrutura de martensítica para austenítica ou talvez duplex.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se citar:

-Investigação a influência da exposição da junta soldada em temperaturas intermediárias em períodos de 100h, 500h e 1000h com patamares de temperatura entre 500°C e 700°C.

- Analisar a influência da ZTA entre o revestimento de Inconel 625 e aço 9Cr-1Mo em fluência na temperatura de 700°C

- Estudar a alternativa de utilização de uma solda de união com 100% de Inconel 625.

- Utilizar outras técnicas como MET ou microscopia de força atômica na caracterização das fase presentes na junta.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A5.14/A5.14M-97, **‘Specification for Nickel and Nickel Alloys Bare Welding Electrodes and Rods’**, AWS, 1997.

API STD 560 **‘Fired Heaters for General Refinery Service’**, API, 1995

API STD 530 **‘Calculation of Heater Tube Thickness in Petroleum Refineries’**, API, 5ª edição, 2003

ASTM E-407-93 **‘Standard Practice for Micro etching Metals Alloys’**, ASTM, 1998.

BABAIAN-KIBALA, ELIZABETH, **‘Naphthenic Acid Corrosion Literature Survey’**, Corrosion/99.Paper N° 378, 1999.

Baker, R.G., Nutting J., J.Iron Steel Inst., vol 192, pag. 257-268, 1959.

BRADLEY E.F., **‘Superalloys – A Technical Guide’**, ASM International, 1989

CIELSAK.M.J., HEADLEY.T.J, KOLLIE.T, ROMIG.JR, A.D, **‘A Melting and Solidification Study of Alloy 625’** Metallurgical Transactions A, vol 19A, pag 2319-2331, 1988.

CIESLAK, M.J. **‘The Welding and Solidifications Metallurgy of Alloy 625’**, Welding Journal February pag.49s-56-s. (12), 1987.

DE CICCO H., LUPPO M.I, GRIBAUDO.L.M, OVEJOROGARCIA.J. **‘Microestrutural development and creep behavior A286 superalloy’**, Materials Characterization pag 85-92, 2004, vol 52.

DERUNGS, W.A., **‘Nahpthenic Acid Corrosion – An Old Enemy of the Petroleum Industry’**, Corrosion, v.12, n12(Dec), pag 617, 1956.

DIEHL, BY M. **‘Using Stress Relaxation Test for Evaluation and Optimizing Postweld Heat Treatments of Alloys 625 Welds’**, Welding Journal, 1995.

DUPONT.J.N. **‘Solidification and Weldability of Nb-Bearing Superalloy’**,

Welding Journal, 1997.

DUPONT.J.N, “**Solidification of Alloy 625 Weld Overlay**” Metallurgical and Material Transaction A, vol 27, pag 3612-3620, 1996.

EISELSTEIN, H.L., Tillack D.J. Ed. Loria Superalloy 718, 625, and Various Derivates, TMS Warrendale PA pag 1,1991.

FLOREEN, S. “**Composition Effect Within the Chemical Specification for Alloy 22**”, Waste Package Materials Performance Peer Review, 2002.

GOOCH, D.J. Metals Science vol.16, pag 79-89, 1982.

HELLE, H.P.E. “**High Temperature Corrosion**” In: Helle, H.P.E. (ed) Guideline for Corrosion Control in Crude Distillation Units, 2<sup>nd</sup> ed., chapter 3, Delft, Holland, New Plantation, 1994.

HONEYCOMBE W. K., BADESHIA H. K. D. H. “**Steels Microstructures and Properties**” ed Arnold, 1995.

HUNT.J.P, CONAWAY H.R, MEYER.J E TACKETT J.W “**Nickel and Cobalt alloys**” Welding Handbook, AWS WHB-3, Chapter 4, pp 218-230

KASPORAVA, O. V. “**Intergranular Corrosion of Nickel Alloy (Review)**”, Protection of Metals Vol 36 n° 6, 2000.

KOLHER M, “**Effect of the Elevated-Temperature-Precipitation in Alloy 625 on Properties and Microstructures** “, Superalloy718, 625 and various derivate TMS, pag 363-374, 1991.

LUNDIN.C.D “**Dissimilar Metal Welds – Transition Joint Literature review** “welding Journal, pag 58S-63S, 1982.

MANNAN S., SHAILESH PATEL AND JOHN DE BARDILHO, “**Long Term Thermal Stability of Inconel Alloy 718,706,909,and Waspaloy at 593° C e 707° C**”, Special Metal Corporation, 3200 Riverside Drive, Huntington, WV 25705.

MANKINS W.L E LAMB, S.; “**Nickel and Nickel alloys**” ASM Handbook Vol 2; Properties and selection: Nonferrous alloys and Special Purpose Materials, PP 428-445, 1990.

OGBORN, J.S, OLSON D.L, CIESLAK M.J , **“Influence of Solidification on the Microstructural Evolution of Nickel Base Weld Metal”**, Material Science & Engineering, pp134-139,1995.

OLDEN.V , **“The effect of PWHT on the Material Properties and Micro Structure in Inconel 625 and Inconel 725 Buttered Joins”**, OMAE The 22nd International conference on offshore Mechanics & artic Engineering, June 2003.

PAIVA, G. J. M, **“As Técnicas de Perda de Massa e de resistência Elétrica da Avaliação da Corrosão Naftênica em laboratório e em Campo”**, Tese de Ms. UFRJ, 2000.

PIEHL, R.L. **“Nahphtenic Acid Corrosion in Crude Distillation Units”**, Materials Performance, V.27, n.1 (jan), pag 37-43, 1988.

PIMENTA J.S., RIBEIRO H. O., BOHORQUEZ C. E. N, BUSCHINELLI A. J. A. **“Análise da Soldagem de Reparo do Aço 9Cr-1Mo Grau P9”**, 57° Congresso Anual da ABM – Internacional, pág 2174-2182, 2002.

PINTO A.Z **“Evolução Microestrutural de uma Superliga de Níquel do Tipo Inconel 792 Durante Reparo de Palhetas de turbina a Gás”** Tese Doutorado Coppe/UFRJ, ano 2001.

RADHAKRISHNA CH., RAO K.P **“The Formation and Control of Laves Phases in Superalloy 718 Welds”**, Journal Materials Science, vol 32 pag 1977-1984, 1997.

RAET C. M. F., R. C. REED **“The Precipitation of Topologically Close Packed Phases in Rhenium Containing Superalloys”**, Acta Materialia, vol 49, 2001, pag 4113-4125.

RAGHAVAN AYER, MUELLER R.R, LETA D.P, E SIAK W.J., **“Phase Transformations at Steel/IN625 Clad interfaces”**, Metallurgical Transaction A, Vol 20A, pag 665-681, 1989.

RICHARDSS N.L., HUANG X., CHATURVERDI M.C., Materials Characterization, pag 179, vol 28 (3), 1992.

ROBSON J. D.’**Modelling of Carbides and Laves Phases Precipitation in 9-12%WT Chromium Steel”**, Dissertação submetida para grau de Doutor em Filosofia pela

Universidade de Cambridge, 1996

ROSTFRIA S. **“MNC Hanbook”**, Metallnormcentralen, Stockholm, Sweden 1983.

SANDERSON, S.J. **“Mechanical Propierties and Metallurgy of 9%Cr-1%Mo Steel”**, Ferritic Steels for Hig Temperature Applications, Am.Soc.Met, pag 85-99, 1983.

SAROJA S., VIJAYAKSHMI M., RAGUNHATHAN V. S. **“Influence of Carbon Content on Transformation Behaviour of Austenite in 9Cr-1Mo Steel”**, Materials Science and Technology, vol 13, pag 469-476, 1997.

SHINOZAKI,K., **“Welding and Joining Fe and Ni-Base Superalloys”**, Welding International Vol.15, N° 8, 2001.

SMITH.W.F, **“Nickel and Cobalt Alloys”** , Structure and Properties of Engineering Alloy, Ed Mc Graw Hill 2ed, Series Materials Science and engineering Series, pp487-536, 1993.

STOLOFF.N.S, **“Wrought and P/M Superalloys”** ASM Handbook vol 1, Properties and selection iron steels and high performen alloys, pag 950-980, 1990.

SUNDARAMAN.M, KUMAR LALIT **“Precipitation of an Intermetallic Phase With Pt<sub>2</sub>Mo-Type Structure in Alloy 625”** Metallurgical and Materials Transactions A Vol 30A, January, pag 41-52, 1999.

THOMAS, C TAIT.P **“The Performance of Alloy 625 in long-term Intermediate Temperature applications”** Int. J. Pressure Vessel&Piping, Vol. 59, pag. 41-49, 1994.

VANI SHANKAR, .K BHANUSANKARA RAO, S.L.MANNAN **“Microstructures and mechanical properties of Inconel 625 superalloy “**, Journal of nuclear materials, vol. 288, pag. 222-232, ano 2001.

VIJAYAKSHMI M., SAROJA S., THOMAS PAUL V., MYTHILI R., RAGUNHATHAN V.S **“Microestructural Zone in the Primary Solidification Structure of Weldment of 9Cr-1Mo Steel”**, Metallurgical and Materials Transaction A, vol 30A, pag 161-174, 1999.

VOORT G.F.V, HUGHSTON.J.M “**Wrought Heat-resistant alloys**”; ASM Handbook; vol 9; “Metallography Technique and Microstructures”, pag. 305-329, 1985.

VOORT V .G. F., “**Metallography Principles and Practice**”, ASM August 2<sup>a</sup> ed. Pág. 663-668, 2000.

VOORT.G.F.V, “**Metallography of Superalloys**”, Artigo retirado da Internet da Industrial Heating postado em 10/07/2003, Heating, pp 1-10,

VOORT G.F.V, MANILOVA E.P. “**Metallographic Techniques for Superalloys** “MICROSCOPY Microanalysis, vol 10 Suplemento 2, 2004.

YOON B.H “**The Effect of Dilution and HAZ Liquefaction Cracking in PTAW Ni-Base Superalloy Overlay Deposit** “, ISIJ International, pag 178-183, vol 42 no 2, ano 2002.

ZHAO. Q.H “**International Trends In Welding Science and Technology** “ 3 Rd International conference, pag 339-343, 1992.

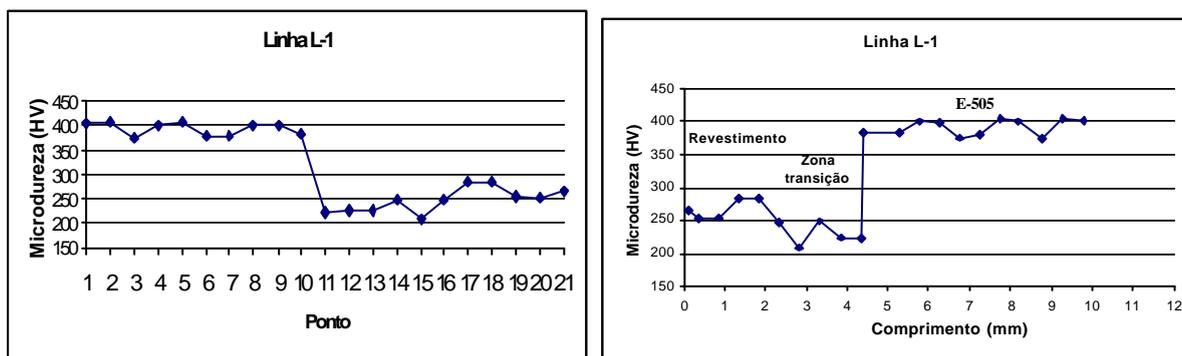
## **8 ANEXOS**

## 8.1 Anexo de resultados de medição de microdureza

A apresenta os valores de microdureza Vickers e as respectivas regiões onde foram realizadas as medidas de acordo com a FIG. 4-1. O GRAF. 8.1 mostra os valores em um gráfico (a) microdureza x ponto e o gráfico (b) microdureza x comprimento em mm medido a partir da superfície interna.

Ponto	Microdureza (HV)	Localização do ponto
1	402	Depósito de solda E-505 acabamento
2	405	Depósito de solda E-505 acabamento
3	374	Depósito de solda E-505 acabamento
4	401	Depósito de solda E-505 acabamento
5	405	ZTA do depósito de solda afetado pelo passe de acabamento
6	379	Depósito de solda E-505 enchimento
7	376	Depósito de solda E-505 enchimento
8	398	Depósito de solda E-505 enchimento
9	401	Depósito de solda E-505 enchimento
10	383	Depósito de solda E-505 enchimento
11	383	Depósito de solda E-505 enchimento
12	223	Zona transição
13	225	Zona transição
14	249	Zona transição
15	209	Zona transição
16	247	Zona transição
17	283	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
18	283	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
19	255	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
20	253	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
21	265	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento

TAB. 8-1 - Microdureza ao longo da linha L-1.



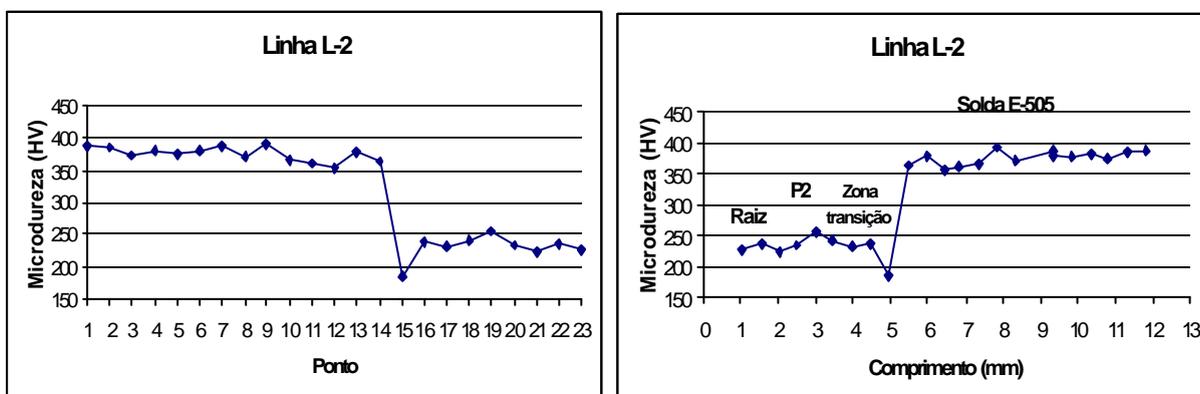
GRAF. 8.1 - Microdureza ao longo da linha L-1.

(a) Microdureza em HV x ponto medido; (b) Microdureza em HV x comprimento em mm.

A TAB. 8-2 apresenta os valores de microdureza Vickers e as respectivas regiões onde foram realizadas as medidas de acordo com a FIG. 4-1. O GRAF. 8.2 mostra os valores em um gráfico (a) microdureza x ponto e o gráfico (b) microdureza x comprimento em mm medido a partir da superfície interna.

Ponto	Microdureza (HV)	Localização do ponto
1	388	Depósito de solda E-505 acabamento
2	385	Depósito de solda E-505 acabamento
3	373	Depósito de solda E-505 acabamento
4	381	Depósito de solda E-505 acabamento
5	376	Depósito de solda E-505 enchimento
6	380	Depósito de solda E-505 enchimento
7	388	Depósito de solda E-505 enchimento
8	372	Depósito de solda E-505 enchimento
9	392	Depósito de solda E-505 enchimento
10	367	Depósito de solda E-505 enchimento
11	361	Depósito de solda E-505 enchimento
12	355	Depósito de solda E-505 enchimento
13	378	Depósito de solda E-505 enchimento
14	364	Depósito de solda E-505 enchimento
15	185	Depósito de solda E-505 enchimento
16	238	Depósito de solda E-505 enchimento
17	231	Zona de transição entre P2 e P3
18	241	Zona de transição entre P2 e P3
19	255	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 para união do tubo (P2)
20	233	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 para união do tubo (P2)
21	225	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Raiz (P1)
22	237	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Raiz (P1)
23	226	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Raiz (P1)

TAB. 8-2 - Microdureza ao longo da linha L-2.



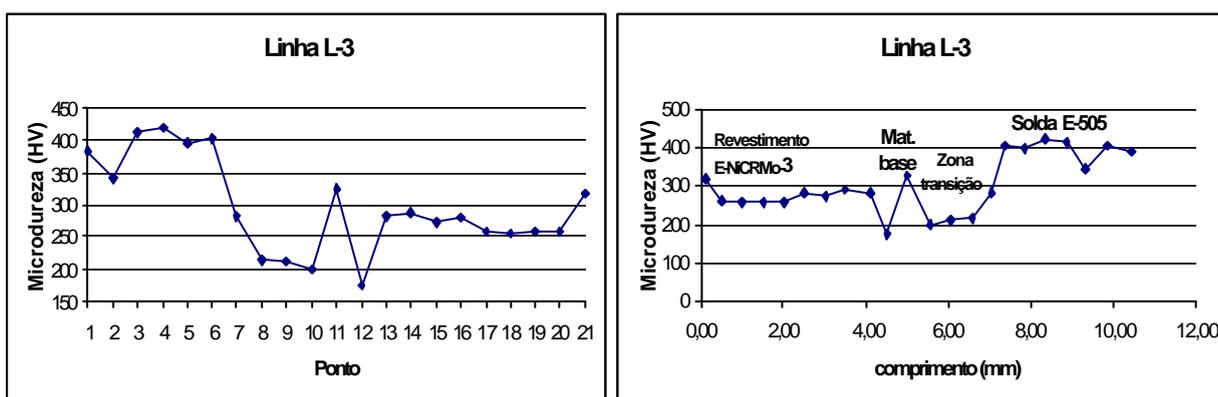
GRAF. 8.2 - Microdureza ao longo da linha L-2.

(a) Microdureza em HV x ponto medido; (b) Microdureza em HV x comprimento em mm.

A TAB. 8-3 apresenta os valores de microdureza Vickers e as respectivas regiões onde foram realizadas as medidas de acordo com a FIG. 4-1. O GRAF. 8.3 mostra os valores plotados em um gráfico (a) microdureza x ponto e o gráfico (b) microdureza x comprimento em mm medido a partir da superfície interna.

Ponto	Microdureza (HV)	Localização do ponto
1	384	Depósito de solda E-505 acabamento
2	343	Depósito de solda E-505 acabamento
3	414	Depósito de solda E-505 acabamento
4	420	Depósito de solda E-505 acabamento
5	395	Depósito de solda E-505 enchimento
6	403	Depósito de solda E-505 enchimento
7	282	Zona transição (E-505 x diluição com Inconel 625)
8	214	Zona transição (E-505 x diluição com Inconel 625)
9	212	Zona transição (E-505 x diluição com Inconel 625)
10	198	Zona transição (E-505 x diluição com Inconel 625)
11	325	Z.L. entre o M.B (tubo P-9) e depósito de acabamento
12	174	ZTA - Região de grãos grosseiros no MB adjacente a solda revestimento
13	283	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
14	288	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
15	274	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
16	280	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
17	258	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
18	255	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
19	258	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
20	259	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
21	318	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento

TAB. 8-3 - Microdureza ao longo da linha L-3.



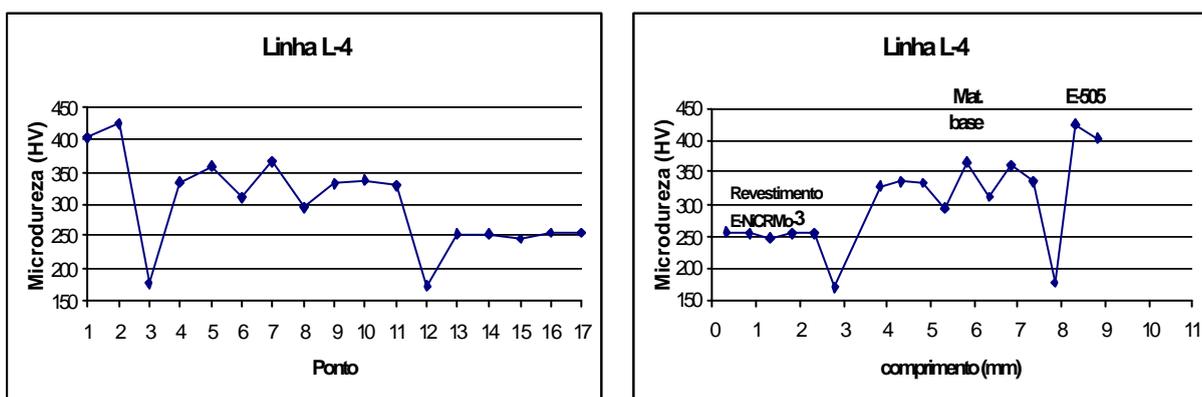
GRAF. 8.3 - Microdureza ao longo da linha L-3.

(a) Microdureza em HV x ponto medido; (b) Microdureza em HV x comprimento em mm.

A TAB. 8-4 apresenta os valores de microdureza Vickers e as respectivas regiões onde foram realizadas as medidas de acordo com a FIG. 4-1. O GRAF. 8.4 mostra os valores em um gráfico (a) microdureza x ponto e o gráfico (b) microdureza x comprimento em mm medido a partir da superfície interna.

Ponto	Microdureza (HV)	Localização do ponto
1	403	Depósito de solda E-505 acabamento
2	425	Depósito de solda E-505 acabamento
3	178	ZTA do MB afetado pelo depósito de acabamento
4	335	MB (tubo P-9)
5	360	MB (tubo P-9)
6	311	MB (tubo P-9)
7	366	MB (tubo P-9)
8	294	MB (tubo P-9)
9	333	MB (tubo P-9)
10	337	MB (tubo P-9)
11	329	MB (tubo P-9)
12	171	ZTA - Região de grãos grosseiros no MB adjacente a solda revestimento
13	253	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
14	254	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
15	247	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
16	255	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
17	256	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento

TAB. 8-4 - Microdureza ao longo da linha L-4.



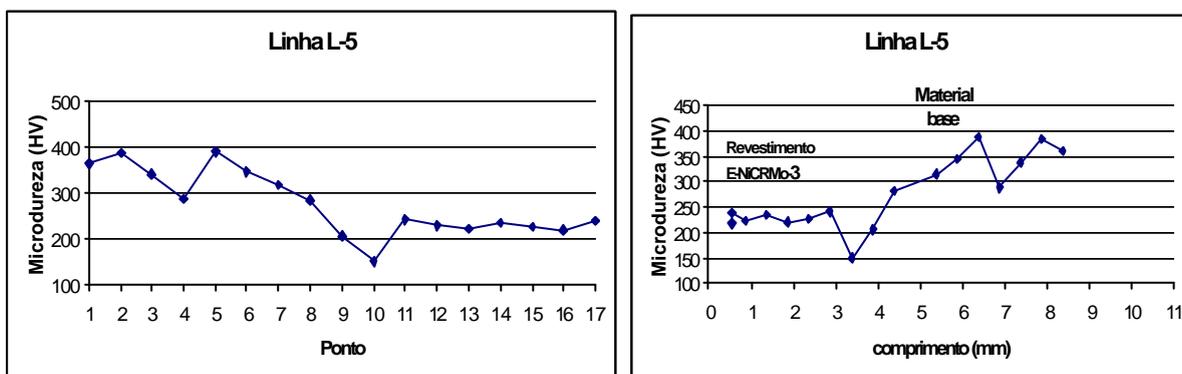
GRAF. 8.4 - Microdureza ao longo da linha L-4.

(a) Microdureza em HV x ponto medido; (b) Microdureza em HV x comprimento em mm.

A TAB. 8-5 apresenta os valores de microdureza Vickers e as respectivas regiões onde foram realizadas as medidas de acordo com a FIG. 4-1. O GRAF. 8.5 mostra os valores em um gráfico (a) microdureza x ponto e o gráfico (b) microdureza x comprimento em medido a partir da superfície interna.

Ponto	Microdureza (HV)	Localização do ponto
1	363	MB (tubo P-9)
2	385	MB (tubo P-9)
3	338	MB (tubo P-9)
4	287	MB (tubo P-9)
5	387	MB (tubo P-9)
6	345	MB (tubo P-9)
7	316	MB (tubo P-9)
8	283	MB (tubo P-9)
9	206	ZTA do MB (tubo P-9) afetado pelo revestimento de Inconel
10	149	ZTA G.G do MB (tubo P-9) afetado pelo revestimento de Inconel
11	241	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
12	227	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
13	221	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
14	236	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
15	225	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
16	219	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
17	238	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento

TAB. 8-5 - Microdureza ao longo da linha L-5.



GRAF. 8.5 - Microdureza ao longo da linha L-5.

(a) Microdureza em HV x ponto medido; (b) Microdureza em HV x comprimento em mm.

A TAB. 8-6 apresenta os valores de microdureza Vickers conforme a linha 6 e as respectivas regiões onde foram realizadas as medidas de acordo com a FIG. 4-1. O GRAF. 8.6 mostra os valores em um gráfico (a) microdureza x ponto e o gráfico (b) microdureza x comprimento em mm medido a partir da superfície interna.

Ponto	Micro dureza (HV)	Localização do ponto
1	210	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
2	215	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
3	256	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
4	269	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
5	252	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
6	203	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
7	249	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
8	252	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
9	223	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
10	212	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
11	192	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
12	227	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
13	208	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
14	268	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
15	252	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
16	250	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
17	240	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
18	279	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
19	302	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
20	316	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
21	252	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
22	255	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
23	253	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
24	270	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
25	255	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
26	232	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
27	213	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
28	224	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
29	244	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
30	274	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
31	261	Depósito de solda ER-NiCrMo-3 Revestimento
32	258	Depósito de solda ER-NiCrMo-3
33	270	Depósito de solda ER-NiCrMo-3
34	278	Depósito de solda ER-NiCrMo-3
35	239	Depósito de solda ER-NiCrMo-3
36	235	Depósito de solda ER-NiCrMo-3
37	192	Depósito de solda ER-NiCrMo-3
38	inv	Depósito de solda ER-NiCrMo-3
39	235	Depósito de solda ER-NiCrMo-3
40	250	Depósito de solda ER-NiCrMo-3
41	241	Depósito de solda ER-NiCrMo-3
42	250	Depósito de solda ER-NiCrMo-3
43	257	Depósito de solda ER-NiCrMo-3

TAB. 8-6 - Microdureza ao longo da linha L-6.



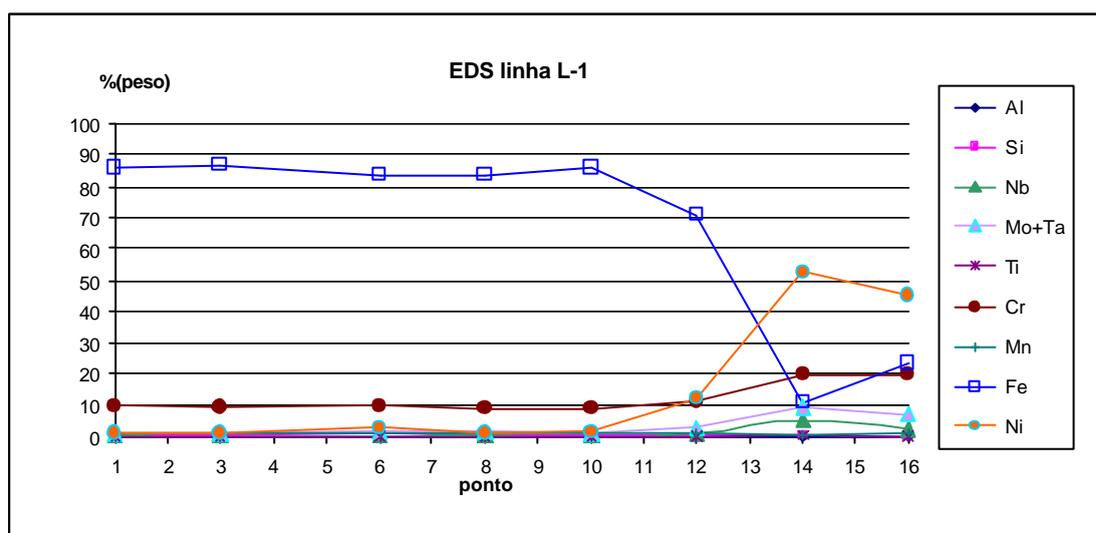
GRAF. 8.6 - Microdureza ao longo da linha L-6 em HV x ponto medido.

## 8.2 Anexo de resultados de análise pelo EDS na junta soldada

A TAB. 8-7 e GRAF. 8.7 apresentam a composição química em % (peso) medida por EDS de acordo com os pontos mostrados na linha L-1 da FIG. 8-1.

Percentual de elementos presentes na linha 1										
ponto	Al	Si	Nb+Ta	Mo	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Co
1	0.23	0.62	0.35	1.08	0.08	9.67	0.89	86.04	1.05	0
3	0.18	0.58	0.15	1.03	0.10	9.38	0.94	86.80	0.83	0
6	0.22	0.71	0.17	1.58	0.13	9.78	1.03	83.52	2.86	0
8	0.11	0.65	0.27	1.43	0.06	8,88	0,90	83.62	1,03	0
10	0.21	0.67	0.22	1.17	0.08	9.02	0.93	86.13	1.59	0
12	0.00	0.60	0.97	2.95	0.17	11.12	1.07	70.74	12.38	0
14	0.20	0.30	5.09	9.36	0.26	19.92	0.49	10.96	52.77	0.65
16	0.18	0	2.3	7.03	0.09	19.76	0.82	23.5	45.21	1.11

TAB. 8-7 - Composição química ao longo da linha L-1.



GRAF. 8.7 - Composição ao longo da linha L-1.

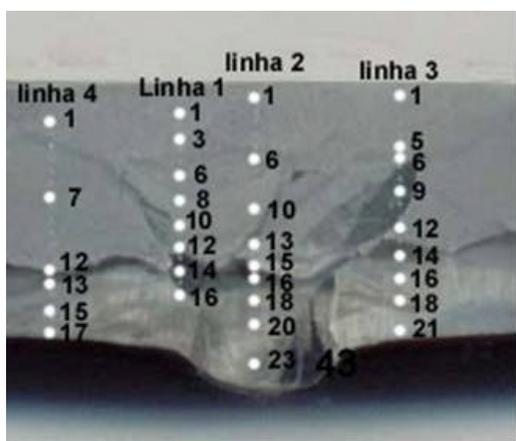
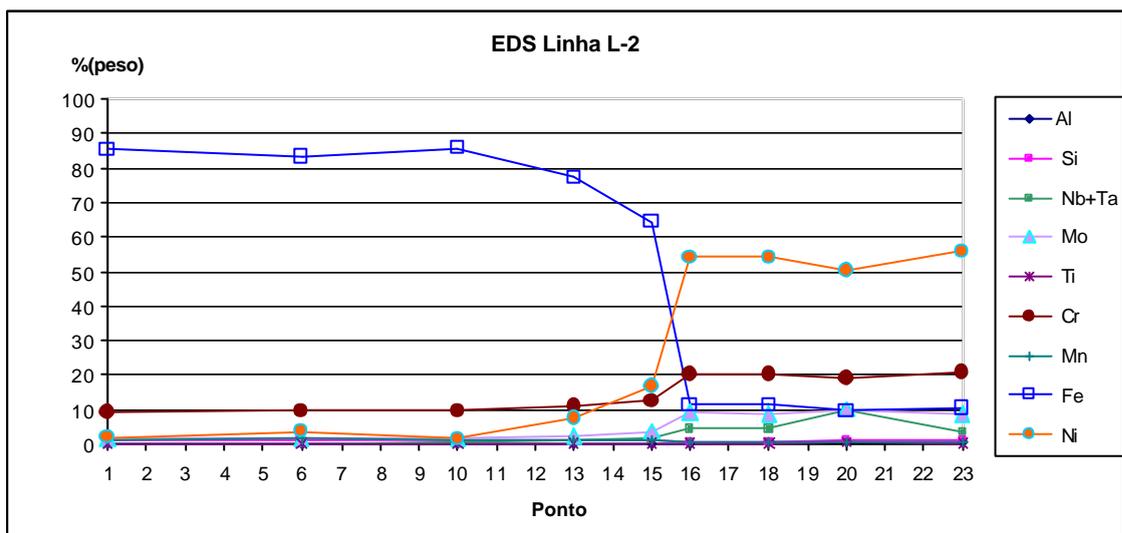


FIG. 8-1 - Macrografia mostrando a linha L-1.

A TAB. 8-8 e GRAF. 8.8 apresentam a composição química em % (peso) medida por EDS de acordo com os pontos mostrados na linha L-2 da FIG. 8-2.

ponto	Percentual de elemento presente									
	Al	Si	Nb+Ta	Mo	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Co
1	0.13	0.76	0.10	1.25	0.13	9.16	1.06	85.62	1.79	--
6	0.20	0.67	0.07	1.49	0.16	9.57	1.20	83.33	3.31	--
10	0.08	0.66	0.27	1.50	0.10	9.37	1.01	85.73	1.27	--
13	0.15	0.76	0.65	2.16	0.05	10.70	0.92	77.33	7.29	--
15	0.12	0.83	1.08	3.63	0.09	12.54	0.96	64.20	16.55	--
16	0.20	0.51	4.20	8.85	0.20	19.99	0.41	10.99	54.28	0.37
18	0.25	0.53	4.32	8.42	0.19	20.29	0.43	10.99	54.25	0.34
20	0.47	0.92	9.50	9.93	0.25	18.69	0.36	9.55	50.08	0.24
23	0.23	0.69	3.23	8.63	0.09	20.81	0.37	10.29	55.65	0.00

TAB. 8-8 - Composição química ao longo da linha L-2.



GRAF. 8.8 - Composição ao longo da linha L-2.

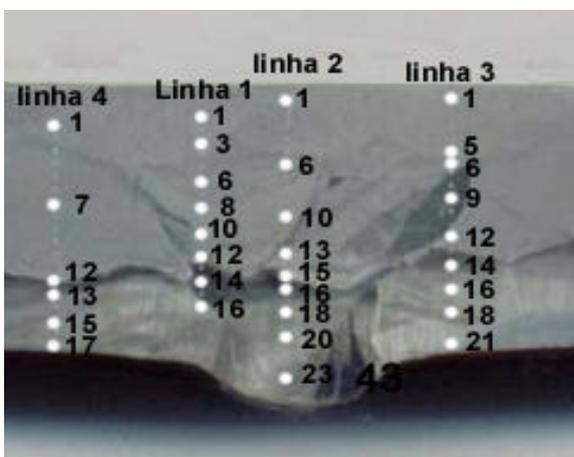
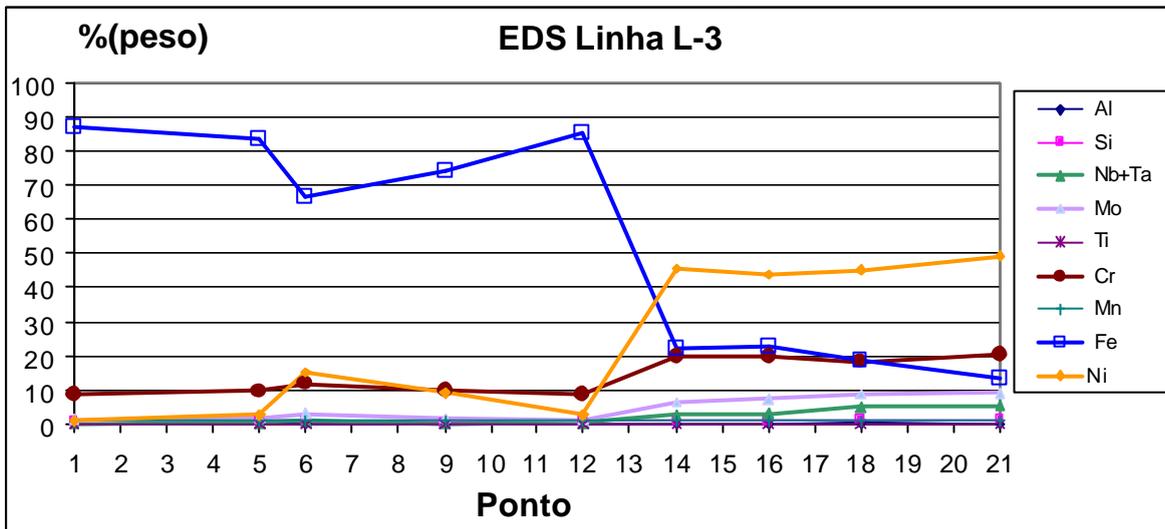


FIG. 8-2 - Macrografia mostrando a linha L-2.

A TAB. 8-9 e GRAF. 8.9 apresentam a composição química em % (peso) medida por EDS de acordo com os pontos mostrados na linha L-3 da FIG. 8-3.

ponto	Percentual de elemento presente									
	Al	Si	Nb+Ta	Mo	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Co
1	0	0.79	0.14	1.27	0.04	8.92	0.97	87.17	0.7	--
5	0.3	0.73	0.48	1.8	0.12	9.55	0.92	83.4	2.7	--
6	0	0.74	0.8	3.35	0.11	12.02	0.93	66.91	15.15	--
9	0	0.35	0	2.05	0.13	10.11	1.15	74.05	9.43	--
12	0	0.74	0.27	1.28	0.12	8.53	0.84	85.34	2.65	--
14	0.21	0.76	2.81	6.67	0.11	19.94	1	22.12	45.77	0.6
16	0.22	1.06	3.21	7.49	0.09	19.69	1.02	22.39	43.92	0.89
18	0.45	1.39	5.12	8.6	0.07	18.64	0.73	18.76	45.39	0.86
21	0.23	1.27	5.61	9.01	0.15	20.43	0.75	13.3	49.16	0.09

TAB. 8-9 - Composição química ao longo da linha L-3.



GRAF. 8.9 - Composição ao longo da linha L-3.

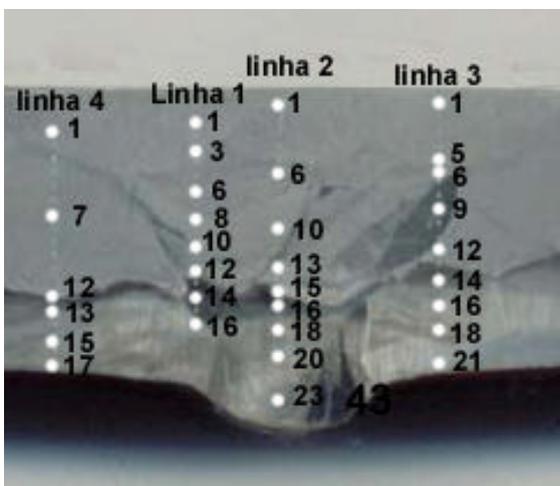
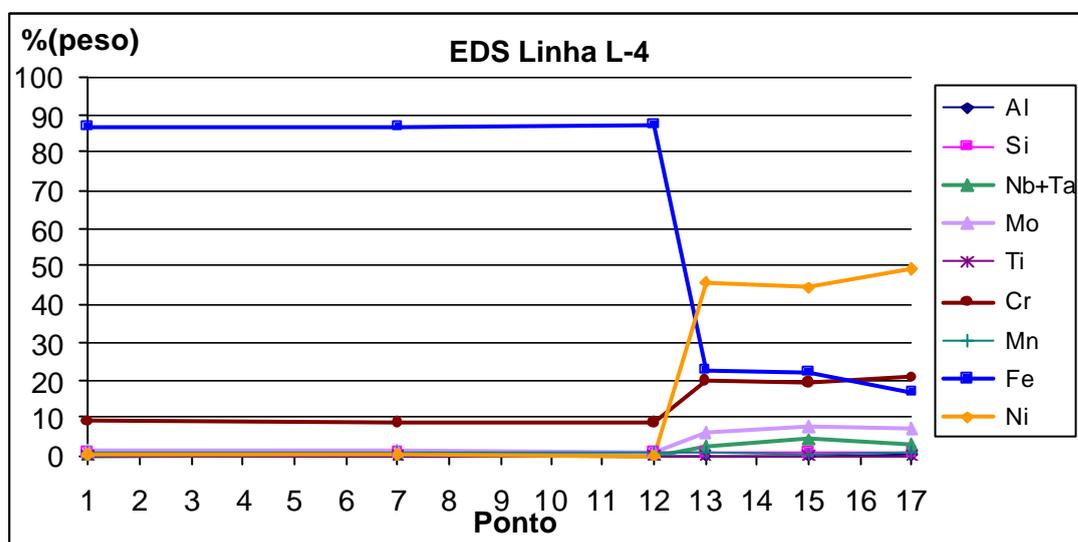


FIG. 8-3 - Macrografia mostrando a linha L-3

A TAB. 8-10 e GRAF. 8.10 apresentam a composição química em % (peso) medida por EDS de acordo com os pontos mostrados na linha L-4 da FIG. 8-4.

ponto	Percentual de elemento presente									
	Al	Si	Nb+Ta	Mo	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Co
1	0.19	0.78	0.2	1.35	0.1	9.12	0.92	86.73	0.61	--
7	0.13	1.16	0.41	1.28	0	8.87	0.99	86.75	0.41	--
12	0.04	0.97	0.15	0.88	0.23	8.73	1.15	87.68	0.17	--
13	0.18	0.84	2.44	6.48	0.13	19.57	0.89	22.92	45.89	0.65
15	0	1	4.12	7.55	0.15	19.48	0.46	22.06	44.65	0.53
17	0.43	1.16	2.66	7.22	0.21	20.95	0.82	16.89	49.39	0.28

TAB. 8-10 - Composição química ao longo da linha L-4.



GRAF. 8.10 - Composição ao longo da linha L-4.

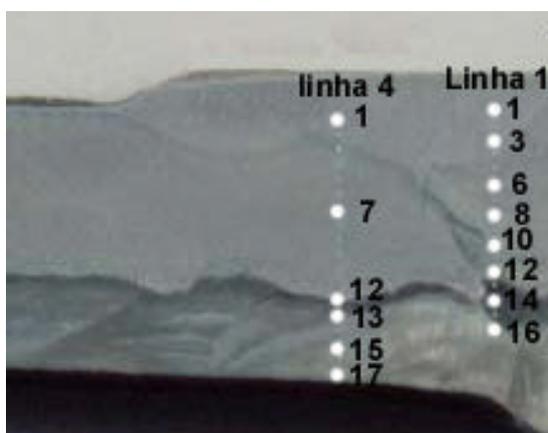
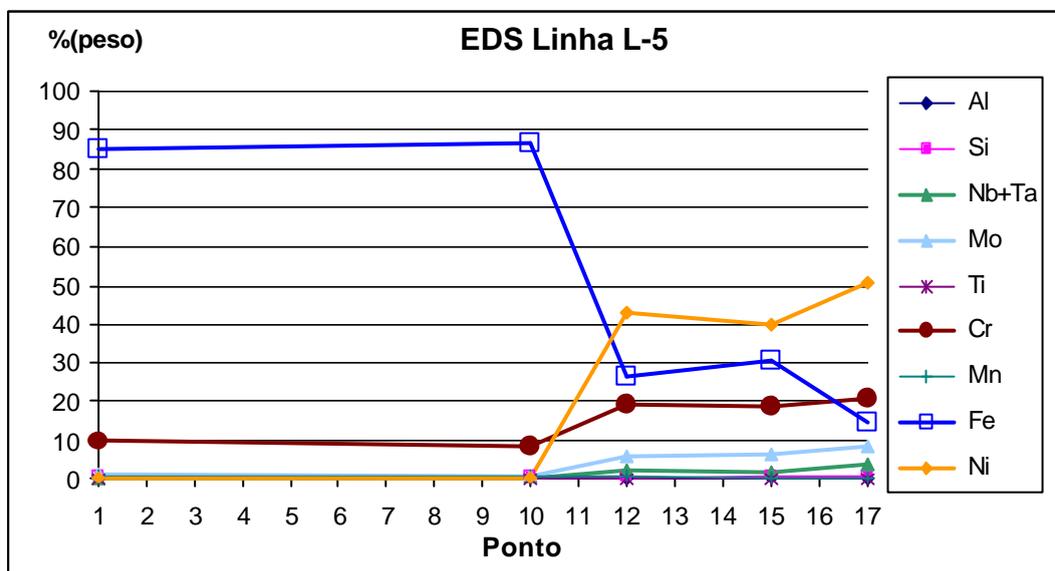


FIG. 8-4 - Macrografia mostrando a linha L-4.

A TAB. 8-11 e GRAF. 8.11 apresentam a composição química em % (peso) medida por EDS de acordo com os pontos mostrados na linha L-5 da FIG. 8-5.

ponto	Percentual de elemento presente									
	Al	Si	Nb+Ta	Mo	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Co
1	0.23	1.17	0.18	1.45	0.12	9.92	1.17	85.21	0.55	
10	0.34	1.19	0.34	1.13	0.18	8.62	1.09	86.73	0.39	
12	0.08	0.71	2.24	5.94	0.17	19.44	1.07	26.62	42.73	1
15	0.39	1.17	2.2	6.24	0.09	18.53	0.73	30.39	39.81	0.43
17	0.13	0.86	3.7	8.44	0.18	20.85	0.52	14.57	50.56	0.2

TAB. 8-11 - Composição química ao longo da linha L-5.



GRAF. 8.11 - Composição ao longo da linha L-5.

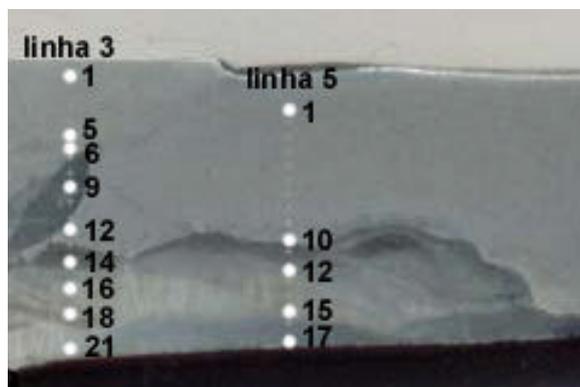


FIG. 8-5 - Macrografia mostrando a linha L-5.

### 8.3 Anexo de resultados de análise pelo EDS fases x matriz no revestimento de Inconel 625

Através da utilização do MEV e do EDS realizou-se a determinação da composição química das fases presentes no revestimento de inconel e passe P2 conforme mostrado na FIG.

4-17. Os resultados se encontram na TAB. 4-3 e TAB. 8-12.

Ponto	Fase/matriz	Ni	Fe	Cr	Si	Mo	Nb	(Ni+Cr+Fe)%	(Mo+Nb) %
1	Fase	26.1	17.1	14	2.5	19.9	20.5	57.2	40.4
2	Fase	32.8	24	17.1	2	12.4	11.6	73.9	24
3	Matriz	40.5	33.1	20.1	0.6	5.3	0.4	93.7	5.7
4	Fase	22	10.7	11.1	2.4	13.2	40.6	43.8	53.8
5	Matriz	44.7	25.3	20.5	0.5	7.2	1.9	90.5	9.1
6	Fase	15.2	11.4	9.8	1.6	17.1	46.7	36.4	63.8
7	Fase	19.2	7	8.6	4.6	22.7	37.8	34.8	60.5
8	Matriz	42.3	29.4	19.7	0.4	6.4	1.7	91.4	8.1
9	Fase	27.5	18.5	14.1	3.4	15.8	20.6	60.1	36.4
10	Fase	27.5	17.5	13.7	3.3	20.5	19.2	58.7	39.7
11	Matriz	40.4	30.7	20.3	0.6	6.8	1.2	91.4	8
12	Fase	21.3	12.3	11.8	3.6	21.3	29.5	45.4	50.8
13	Fase	38.4	28.5	19	1	8	5	85.9	13
14	Matriz	39.9	31.3	20.2	0.6	6.5	1.3	91.4	7.8
15	Fase	21	20.7	12.8	1.3	9.1	34.9	54.5	44
16	Matriz	39.5	34.1	20.1	0.3	6.1	1.6	93.7	7.7
17	Fase	19.8	7.3	11.1	3.4	24.5	37.8	38.2	62.3
18	Matriz	44.5	25.3	20.6	0.3	7.7	1.8	90.4	9.5
19	Fase 1	41.8	22.6	19.8	1.7	40.1	4	84.2	44.1
20	Fase 2	29.9	14.5	14.5	2.4	13.9	24.9	58.9	38.8
21	Matriz	43.1	24.2	20.6	0.5	7.3	2	87.9	9.3
22	Fase	42.6	13.7	18.3	2.3	16.1	6.8	74.6	22.9
23	Matriz	50.4	16.6	21.6	0.6	8.5	2.3	88.6	10.8
24	Fase	23.1	5.2	12.6	3.6	22.7	33.7	40.9	56.4
25	Fase	40	12.1	18.1	2.7	14.2	12.5	70.2	26.7
26	Matriz	50.1	16.4	21.5	0.7	8.3	2.4	88	10.7
27	Fase	44.6	12.8	19.5	2.1	12.1	8.8	76.9	20.9
28	Fase	45.9	12.4	19.3	1.6	12.3	8.5	77.6	20.8
29	Matriz	51.5	15.8	21.8	0.2	8.7	1.9	89.1	10.6

TAB. 8-12 - Resultado do EDS em fases e matriz do revestimento com Inconel 625.

Nome do arquivo: Tese Final Hamilton rev 0.doc  
Pasta: D:\Documents and Settings\rln7\_\Meus documentos\A  
gerardo mestrado  
Modelo: D:\Documents and Settings\rln7\Dados de  
aplicativos\Microsoft\Modelos\Normal.dot  
Título: UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
Assunto:  
Autor: Gerardo  
Palavras-chave:  
Comentários:  
Data de criação: 12/09/2005 4:02  
Número de alterações:5  
Última gravação: 27/09/2005 9:48  
Gravado por: Gerardo  
Tempo total de edição: 26 Minutos  
Última impressão: 27/09/2005 9:49  
Como a última impressão  
Número de páginas: 128  
Número de palavras: 29,778 (aprox.)  
Número de caracteres: 160,802 (aprox.)