ISSN 1516-392X

CÁLCULOS DE DIFUSÃO PARA A SIMULAÇÃO DA MIGRAÇÃO DE SOLUTOS EM SOLDAS DISSIMILARES[1]

Andre Luiz Vasconcellos da Costa e Silva[2]
Roberto Ribeiro de Avillez[3]

Resumo

O uso de uma camada intermediária de ligas de níquel é uma prática difundida na solda de aços dissimilares. Esta técnica também é empregada para previnir tratamentos térmicos em soldas realizadas no campo. Esta técnica é bastante comum na indústria de energia, em particular, nas indústrias nucleares e de petróleo. Embora os princípios das técnicas sejam bem conhecidos, alguns pontos merecem uma atenção especial, particularmente a exposição da solda a ciclos térmicos. Na indústria do petróleo "subsea", por exemplo, o tratamento térmico posterior da solda (post weld heat treatment, PWHT) pode aumentar a redistribuição do carbono por difusão e causar o endurecimento de áreas que poderão levar a fratura pela fragilização pelo hidrogênio. Na indústria nuclear, o longo tempo de exposição a temperaturas elevadas poderá causar a difusão do carbono e o processo clássico de fragilização. Neste trabalho a migração de solutos, em especial intersticiais, por difusão, em soldas de aços baixa liga com aços inoxidáveis e ligas de níquel é avaliada com o software DICTRA, considerando os tratamentos térmicos típicos e os tempos e temperaturas de operação estimados. Os resultados são comparados com resultados experimentais, onde disponíveis, e com outras simulações, quando já publicadas. Os cálculos mostram a possibilidade de alteração da composição química durante estes ciclos térmicos pós-soldagem e este efeito é discutido.

Palavras-chave: Soldagem; Difusão; Aços; Termodinâmica computacional.

SIMULATION OF SOLUTE MIGRATION IN DISSIMILAR WELDS BY DIFFUSION CALCULATION

Abstract

The use of an intermediate layer of nickel-based alloy is a well established practice in the welding of dissimilar steels. The technique is also used to prevent a post weld heat treatment after a future field weld. The technique is widely used in the energy industry, in special in the nuclear and in the oil industry. While the principles of the technique are well-known, some concerns must be properly addressed, particularly the exposure of the joint to thermal cycles. In the subsea oil industry, for instance, post weld heat treatment (PWHT) may enhance the redistribution of carbon by diffusion and cause hard areas that may lead to failure e.g. by hydrogen embrittlement. In the nuclear industry, the long time exposure to operating temperatures may be the cause for diffusion of carbon and classical embrittlement. This research investigates the redistribution of carbon during both PWHT and application cycle of dissimilar welds using intermediate buttering layers using the DICTRA software. The redistribution effects is discussed.

Key words: Welding; Diffusion; Steel; Computational thermodynamics.

[1] *Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.*
[2] *Engenheiro Metalúrgico, PhD., Diretor Técnico do IBQN, Professor da EEIMVR, UFF; Membro da ABM, RJ, Brasil.*
[3] *Engenheiro Metalúrgico, PhD., Professor da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ); Membro da ABM, RJ, Brasil.*

ISSN 1516-392X

1 INTRODUÇÃO

Em diversas situações, na indústria de energia, soldas de aços dissimilares são a solução de engenharia encontrada para vários problemas. Em vários casos, na área nuclear e na exploração do petróleo, é necessário prover uma transição entre um componente de aço baixo liga e um material de alta liga, ou mesmo uma liga de níquel. Por vezes esta transição é necessária apenas para viabilizar uma solda de campo (na montagem do componente) que não requeira alívio de tensões e, em outras ocasiões, a transição está associada ao uso de materiais mais adequados às condições de meio corrosivo e temperatura que serão encontradas. Além disto, a solução clássica na área nuclear, para permitir o uso de vasos de pressão com resistência mecânica elevada – típicas de aços baixa liga, temperados e revenidos- com superfícies internas resistentes à corrosão pelos refrigerantes empregados – tipicamente aços inoxidáveis, estabilizados ou não-, consiste no emprego de revestimentos depositados por solda.

Embora o uso destas soldas entre aços dissimilares seja uma solução clássica há muitos anos e o emprego, de forma geral, de materiais de elevado teor de níquel como metal de solda de transição seja também consagrado quando esta transição é necessária (em soldas de união), estes procedimentos têm sido questionados, nos últimos anos, por exemplo na excelente revisão de Hänninen et al.[1]

Três motivos principais levaram ao questionamento destes procedimentos: (a) Em primeiro lugar, falhas catastróficas e falhas iminentes, em transições entre aços de baixa liga e ligas de níquel foram observadas nas últimas décadas. As falhas foram atribuídas, principalmente, a fragilização por hidrogênio em uma região estreita, junto a linha de fusão, onde a formação inesperada de martensita foi determinada. (b) na indústria nuclear, por outro lado, indícios da precipitação de carbonetos nestas regiões e da consequente potencialização de corrosão localizada, nestas áreas. (c) Aliado a este fato, o movimento mundial no sentido da extensão da vida das plantas nucleares motivado os órgãos reguladores a estabelecer medidas mais rigorosas de monitoração do “envelhecimento”, especialmente dos materiais. Neste caso, as transformações que podem ocorrer em sistemas termodinamicamente instáveis, tais como, por exemplo, os revestimentos austeníticos depositados sobre aços baixa-liga, que garantem a integridade dos componentes pesados do sistema primário de todas as usinas PWR e BWR, devem ser comprovadas.

Embora, adicionalmente, a questão da soldagem de transição envolvendo aços “média e alta liga” como P21, P91 e similares, críticos para as usinas térmicas modernas, tenha também recebido grande atenção,[2-4] este tema não será discutido no presente trabalho.

Assim, neste trabalho, a migração de solutos por difusão, em especial intersticiais, em soldas de aços baixa liga com ligas de níquel e com revestimentos de aços inoxidáveis é avaliada, considerando os tratamentos térmicos típicos e os tempos e temperaturas de operação estimados. Os resultados são comparados com resultados experimentais, onde disponíveis, e com outras simulações, quando já publicadas.

Os cálculos mostram a possibilidade de alteração da composição química durante estes ciclos térmicos pós-soldagem e indicam tendências importantes observadas. Em função destes resultados são discutidos os possíveis efeitos de diferentes elementos de liga sobre os solutos que migram, assim como os potenciais efeitos sobre a microestrutura das juntas soldadas.

ISSN 1516-392X

2 EXEMPLOS SELECIONADOS E TÉCNICA DE MODELAMENTO

Três exemplos relevantes foram selecionados, na literatura, visando cobrir os casos descritos acima. O critério de seleção envolveu não apenas a relevância para o problema em questão, mas a disponibilidade dos dados necessários para a simulação.

2.1 Solda Dissimilar 8630M- Alloy[1] 625 (Indústria do Petróleo)

As dificuldades decorrentes destas soldas são tratadas por vários autores.(5-7) Os dados de Fenske[7] onde, inclusive, a falha do campo de Thunderhorse é mencionada, foram considerados (Figura 1).

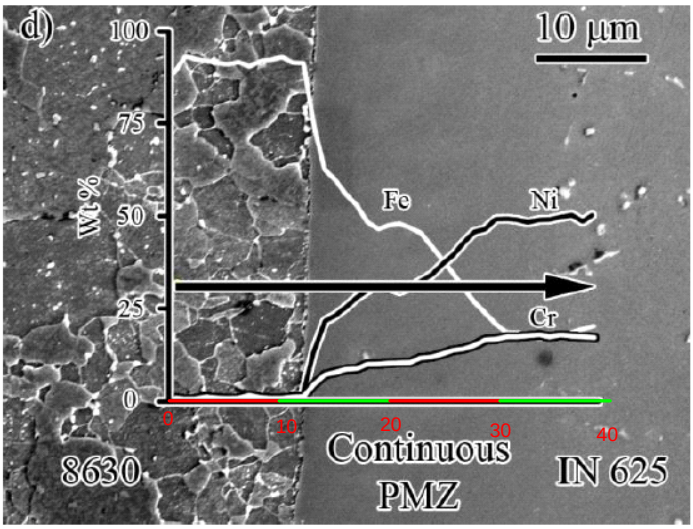

Figura 1. Perfil de composição medido em solda de 8630Mod com Liga 625. Observa-se a região de mistura (PMZ).(7)

Os teores de Ni e Cr no material 8630M foram considerados, respectivamente, 0,3% e 0,8%. A diluição foi calculada como a média obtida pela diluição dos elementos Cr e Ni. Usando esta diluição média foram calculados os perfis iniciais dos elementos C e Nb, não medidos por Fenske. A simulação de difusão foi limitada aos elementos: C, Cr, Ni, Nb e Fe.

2.2 Solda de *Safeend* em Usina Nuclear (SA508Cl.2 ou 20MnMoNi55- Versus Alloy 182)

Os dados de Seifert et al.,(8) onde a resistência a corrosão foi também avaliada foram selecionados (Figura 2), embora outras fontes discutam, também, o problema.(9)

[1]A indústria nuclear optou por eliminar a marca registrada "Inconel" das menções a estas ligas, chamando-as, apenas de "alloy" seguida do número "inconel ou incolloy". Esta nomenclatura é adotada neste trabalho.

ISSN 1516-392X

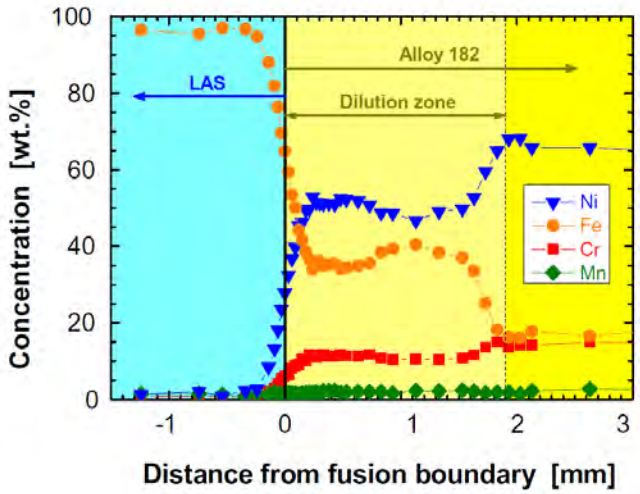

Figura 2. Perfil de composição medido em solda de SA508 Cl.2 com Liga 182. Observa-se a região de mistura (dilution zone).[8]

Como as composições completas do material SA508 Cl.2 e da Liga 182 são fornecidas por Seivert obteve-se os teores de C e Nb na região de mistura empregando a mesma técnica descrita no item acima. A simulação de difusão foi limitada aos elementos: C, Cr, Ni, Nb e Fe.

2.3 Solda de Revestimento em Usina Nuclear (SA508Cl.2 ou 20MnMoNi55 Versus 308 ou 347L ou 1.4550)

Para o estudo das transformações observadas nos revestimentos austeníticos em usina nuclear, optou-se pelos dados de Li, Charles e Congleton[10] que, além de fornecer a composição dos materiais base, apresenta os dados da região de transição entre os dois metais (Figura 3).

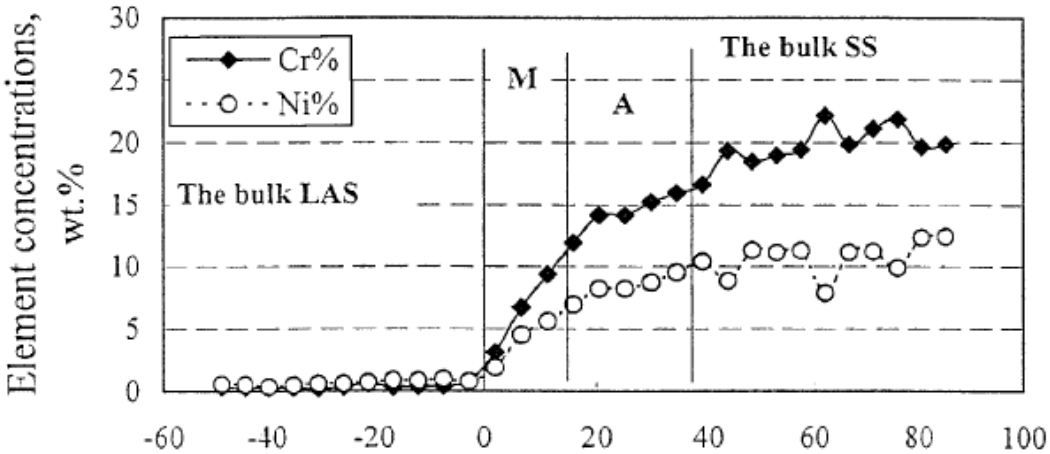

Figura 3. Perfil de composição medido em solda de SA508 Cl.2 com aço inoxidável 308. Observa-se a região de mistura (M e A).[10].

As simulações foram realizadas usando os softwares Thermo-calc,[11] Dictra[12] e os bancos de dados TCFE7, MOB2 e MOBFE2.[13] Nos casos 2.1 e 2.2, aplicou-se o modelo de homogeneização do programa Dictra. No caso 2.3, aplicou-se o modelo clássico da interface móvel.[13] No caso do tratamento de problemas envolvendo ligas de níquel, estes bancos de dados apresentam limitações reconhecidas para

ISSN 1516-392X

teores elevados de níquel, em vista de não incluírem a fase ordenada $FeNi_3$. Como o foco do trabalho é a região próxima a interface entre o aço de baixa liga e as ligas que contém níquel, a aproximação foi considerada aceitável.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Solda Dissimilar 8630M- Alloy 625 (Indústria do Petróleo)

Neste caso foi realizada a simulação do tratamento de alívio de tensões, a temperatura mandatória de 690C.
Todos os resultados indicaram uma forte migração de carbono do material ferrítico para o material austenítico, em acordo com a literatura (Figura 4). Esta migração é compatível com a literatura,[5,6,14] que relata a formação de uma camada de martensita de médio a alto carbono na região de mistura. Medidas semi-quantitativas também confirmam esta observação (Figura 4).

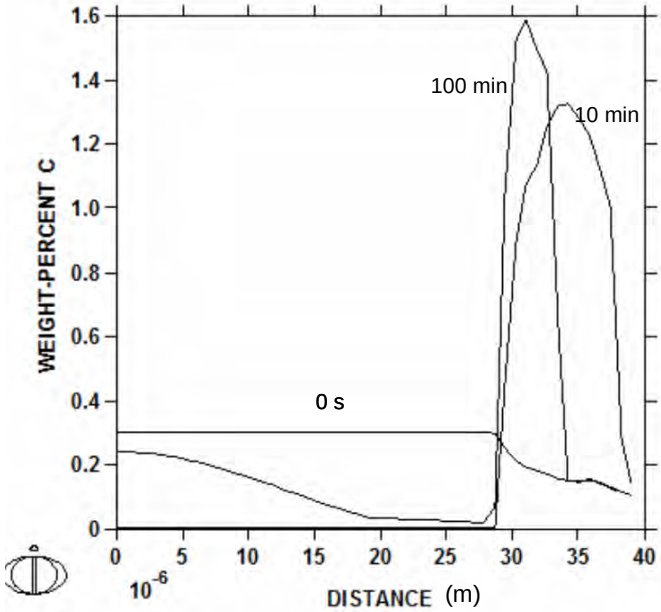

Figura 4. Perfil de carbono em função do tempo de alívio de tensões a 690C da junta com o perfil descrito em 2.1

Os resultados do modelo de difusão, entretanto, indicam a farta precipitação de carbonetos na liga 625, a medida que esta enriquece em carbono. Para confirmar que os resultados de migração de carbono independem da precipitação dos carbonetos, comparou-se a atividade do carbono nas duas ligas. Enquanto que na liga ferritica, foi permitida a formação de cementita, na liga austentitica, foi forçada a dissolução metaestável de todo o carbono na fase CFC. (de modo a ter a combinação mais crítica de resultados)

ISSN 1516-392X

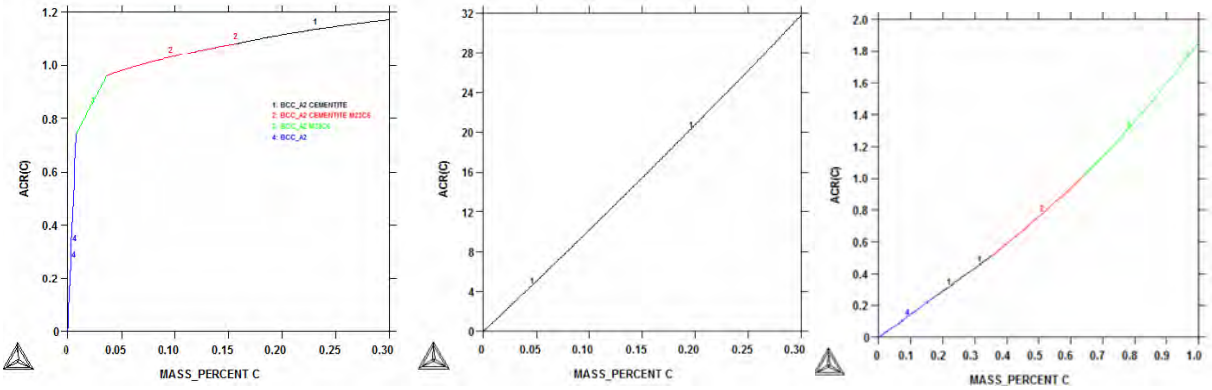

Figura 5. (a) Atividade do carbono em relação a grafita a 690C para diferentes teores de carbono na composição básica do aço 8630Mod. (com precipitação de carbonetos); (b) atividade do carbono em relação a grafita a 690C para diferentes teores de carbono na composição básica do aço 8630Mod., sem precipitação de carbonetos; e (c) Atividade do carbono em relação a grafita a 690C para diferentes teores de carbono na composição básica da liga 625, sem precipitação de carbonetos.

A comparação dos resultados da Figura 5 mostra que o coeficiente de atividade do carbono na fase CFC da liga 625 é significativamente menor do que o na fase CCC do aço 8630Mod. Isto é, a força motriz para a passagem do carbono para a liga 625 não é a precipitação de carbonetos, a diferença de atividade do carbono entre as duas fases sendo mais que suficiente para que tal difusão ocorra.

3.2 Solda de *Safeend* em Usina Nuclear (SA508Cl.2 ou 20MnMoNi55-Versus Alloy 182)

A simulação do alivio de tensões apresentado por Seifert et al.[8] é mostrada na Figura 6.

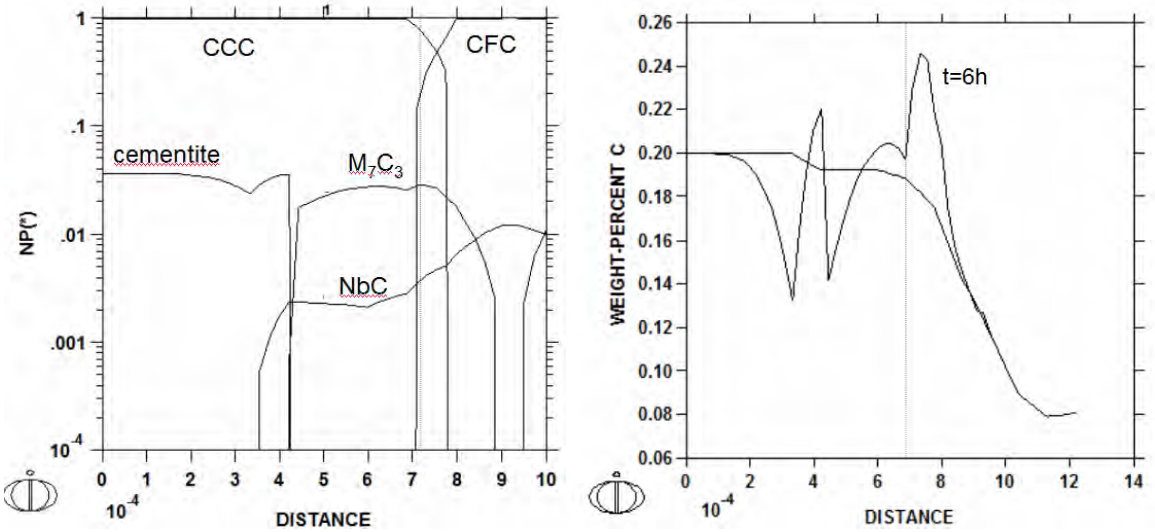

Figura 6. (a) Fases presentes no safeend submetido a alivio de tensões de 6h a 650C. A posição aproximada da linha de fusão é indicada. Observa-se a precipitação de M7C3 e NbC na liga 182, caso o equilíbrio seja atingido; (b) Perfil de carbono na junta do safeend. Enriquecimento de carbono na liga 182 e formação de zona empobrecida em C próxima a interface, no SA 508 Cl2.

Os resultados indicam que a difusão do carbono do aço SA508 Cl.2 é significativa, levando a precipitação de carbonentos na liga 182. Tempos mais longos de tratamento levam, também, ao aparecimento de M23C6. Além disto, observa-se o

ISSN 1516-392X

empobrecimento localizado em carbono, em regiões do SA508 Cl.2 próximo a interface. Os resultados de Seifert indicam, de fato, a observação de farta precipitação de carbonetos na liga 182 e a formação de região "macia" junto a linha de fusão, resultado também confirmado por Rajeev et al.,[15] em situação similar a este caso, e ao caso descrito em 3.1, acima.

3.3 Solda Dissimilar SA508 Cl.2 com Aço Inoxidável 308 em Usina Nuclear

A solda foi simulada por duas regiões. A primeira região com 5 mm continha somente aço ferrítico contendo C, Mn, Cr e Ni segundo as composições propostas por Li et al.[10] A segunda região apresentava uma composição variável similar à observada por Li e colaboradores na região do metal de adição e da diluição do metal de base. A temperatura do tratamento de alívio de tensões, 690°C, foi empregada para a simulação. Foram comparados os tempos de 20 horas e 2 anos. A Figura 7 mostra a percentagem em massa de C, Cr e Ni na vizinhança da solda. Observa-se claramente que o tratamento térmico de alívio de tensões, 20 horas à 690°C, não causa nenhuma mudança significativa na concentração de carbono nem tampouco nas concentrações das fases. A quantidade de carbono começa a sofrer mudanças significativas com o tempo de 2 anos, ou mais da peça mantida na mesma temperatura. O elemento que mais se difunde é o carbono, como esperado. Esta difusão é acompanhada da formação do carboneto $M_{23}C_6$, rico em cromo, mas que também contém níquel e ferro. Logo, a formação deste carboneto poderá favorecer a sensitização deste aço austenítico nas imediações da solda ao longo do tempo de uso do material. Apesar de não ter sido mostrado, a atividade química do carbono sofre uma redução significativa quando passa do aço ferrítico para o austenítico (similar a Figura 5) e esta redução varia pouco com o tempo de permanência na temperatura de trabalho. As atividades químicas dos demais elementos de liga sofrem variações similares.

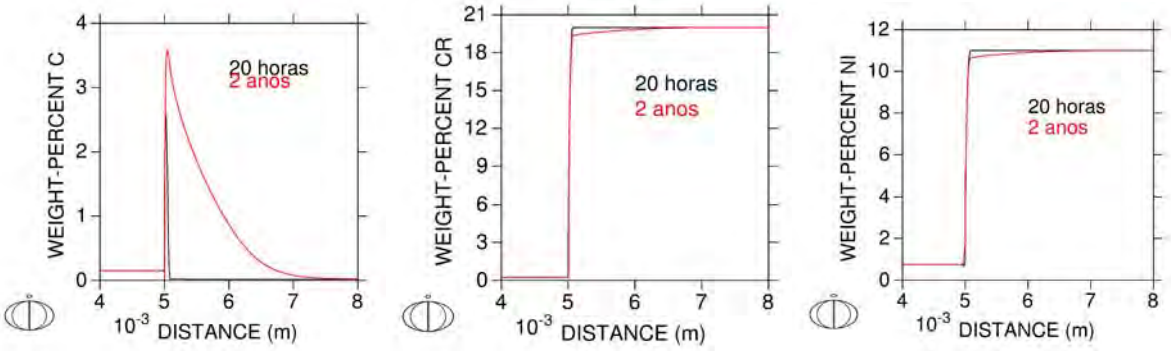

Figura 7. (a) Perfil de composição do carbono na região próxima da interface da solda Figura 7; (b) Perfil de composição do cromo na região próxima da interface da solda; e (c) Perfil de composição do níquel na região próxima da interface da solda.

ISSN 1516-392X

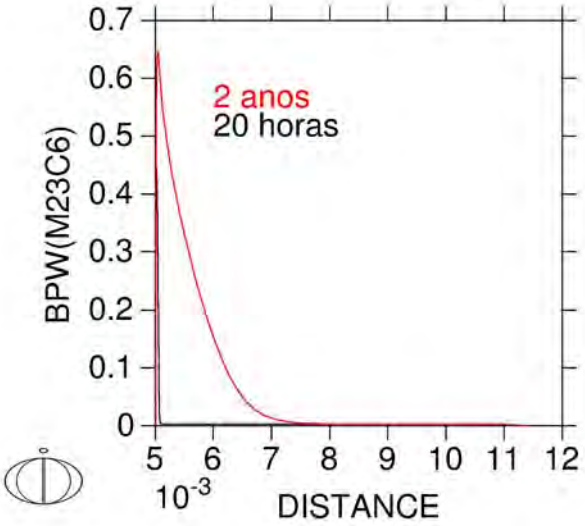

Figura 8. Percentagem em massa de carboneto de cromo, $M_{23}C_6$, na região do aço inoxidável, a partir da interface com o aço ferrítico. Observa-se que a percentagem em massa de carbonetos possui um comportamento similar ao do carbono.

4 CONCLUSÕES

A justaposição, por soldagem, de composições químicas de aços baixa-liga, com teores de carbono moderados e ligas austeníticas, CFC (aços inoxidáveis ou ligas a base de cromo) pode gerar gradientes de potencial químico de carbono significativos. Nos tratamentos de alivio de tensões e na vida do componente a temperaturas elevadas, estas condições podem levar a difusão do carbono do aço baixa-liga para o material com estrutura CFC. A presença de teores consideráveis de carbono nestas ligas pode levar a formação de uma região em que a martensita seja formada, no resfriamento, ou a precipitação de carbonetos e carbonitretos, comprometendo a resistência a corrosão. Ainda é preciso avaliar o efeito do tempo de operação a alta temperatura sobre este fenômeno. Esta avaliação será motivo de um próximo trabalho. Uma ação mitigadora importante pode ser a interposição de uma camada depositada de aço baixa-liga e baixo carbono, menos sensível a absorção do carbono proveniente do aço baixa liga “normal”.

REFERÊNCIAS

1 H Hänninen, P Aaltonen, A Brederholm, U Ehrnstén, H Gripenberg, A Toivonen, J Pitkänen,I Virkkunen. Dissimilar metal weld joints and their performance in nuclear power plant and oil refinery conditions. VTT; 2006. Report No.: VTT RESEARCH NOTES 2347, Espoo, Finlandia.
2 T Helander, J Agren, J-O Nilson. An experimental and theoretical investigation of diffusion across a joint of two multicomponent steels. ISIJ International. 1997;37(11):1139–45.
3 T Helander, H Andersson, M Oskarsson. Structural changes in 12-2.25 Cr weldmentsan experimental and theoretical approach. Materials at High Temperatures. 2000;17(3):389–96.
4 J Sopoušek, R Foret. Carbon and Nitrogen Redistribution in Weld Joint of Ion Nitrided 15CrMoV 2-5-3 and Advanced P91 Heat-Resistant Steels. Journal of Phase Equilibria & Diffusion. 2006 Aug 1;27(4):363–9.

ISSN 1516-392X

5 V Olden, PE Kvaale, PA Simensen, S Aaldstedt, JK Solberg. The Effect of PWHT on the Material Properties and Micro Structure in Inconel 625 and Inconel 725 Buttered Joints. ASME; 2003 Proceedings of OMAE 2003: The 22nd International Conference on Offshore Mechanics & Arctic Engineering, Cancun, Mexico, 8-13 June, 2003.
6 VC Beaugrand, LS Smith, MF Gittos. Subsea Dissimilar Joints: Failure Mechanisms and Opportunities for Mitigation. NACE CORROSION 2009, Paper 09305, Houston, TX, USA.
7 J. A. Fenske. Microstructure and hydrogen induced failure mechanisms in iron-nickel weldments, PhD Dissertation. University of Illinois at Urbana-Champaign; 2010.
8 HP Seifert S Ritter,T Shoji, QJ Peng, Y Takeda, ZP Lu. Environmentally-assisted cracking behaviour in the transition region of an Alloy182/SA 508 Cl.2 dissimilar metal weld joint in simulated boiling water reactor normal water chemistry environment. Journal of Nuclear Materials. 2008 Aug;378(2):197–210.
9 Mathias Buettner. Versagensverhalten rissbehafteter Mischschweißnähte – theoretische und experimentelle Untersuchungen, 2011, Doctoral Dissertation, MPA Stuttgart, Universität Stuttgart, Alemanha.
10 Li GF, Charles EA, Congleton J. Effect of post weld heat treatment on stress corrosion cracking of a low alloy steel to stainless steel transition weld. Corrosion science. 2001;43(10):1963–83.
11 B Sundman, B Jansson, J-O Andersson. The Thermo-Calc databank system. CALPHAD. 1985;9:153–90.
12 J-O Andersson, J Agren. Models for the numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases. Journal of Applied Physics. 1992;72(4):1350–5.
13 TCAB. TCFE, MOBNI2, MOB2,- Databases. Stockholm, Sweden: KTH- TCAB; 2000.
14 NZ Kejelin, AJA Buschinelli, AM Pope. Effect of Welding Parameters on the Partially Diluted Zones Formation at Dissimilar Metal Welds. COBEM, Ouro Preto: ABCM; 2005.
15 R Rajeev, I Samajdar, R Raman, CS Harendranath, GB Kale. Origin of hard and soft zone formation during cladding of austenitic/duplex stainless steel on plain carbon steel. Materials Science and Technology. 2001;17(8):1005–11.