



EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO DE REVENIMENTO NA FRAGILIZAÇÃO
PELO HIDROGÊNIO DO AÇO 9% Ni EM ÁGUA DO MAR SINTÉTICA E
TIOSSULFATO DE SÓDIO

Rafael da Silva Gama

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes.

Rio de Janeiro

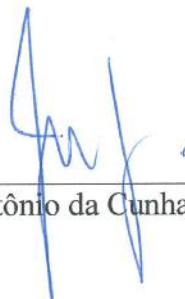
Maio de 2018

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO DE REVENIMENTO NA FRAGILIZAÇÃO
PELO HIDROGÊNIO DO AÇO 9% Ni EM ÁGUA DO MAR SINTÉTICA E
TIOSSULFATO DE SÓDIO

Rafael da Silva Gama

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:



Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.



Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.



Prof. Juan Manuel Pardal, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2018

Gama, Rafael da Silva

Efeito do Tratamento Térmico de Revenimento na Fragilização pelo Hidrogênio do Aço 9% Ni em Água do Mar Sintética e Tiosulfato de Sódio / Rafael da Silva Gama – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVIII, 113 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Dissertação (mestrado) – UFRJ / COPPE / Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 109 – 113.

1. Aços 9% Ni. 2. Tratamento Térmico de Revenimento.
3. Fragilização por Hidrogênio. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.
III. Título.

Foram tantas pedras no caminho que às vezes me perdi no tempo e desacreditei neste momento, mas achei em ti, Senhor, a força para continuar e buscar esse tão almejado objetivo.

Dedico aos meus pais e a Deus sobre todas as coisas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, sobretudo, aos meus pais e exemplos de vida, Sr. **José Geraldo de Souza Gama** e Sra. **Maria do Carmo da Silva Gama**, por todo amor, carinho e incentivo.

Ao professor e orientador, Sr. **José Antônio da Cunha Ponciano Gomes**, pela compreensão, paciência, apoio e pelos ensinamentos cedidos ao longo deste trabalho.

Agradeço igualmente ao engenheiro e mestre, Sr. **Jonas da Silva de Sá**, pela ajuda, colaboração e contribuição direta em todas as atividades desenvolvidas nesta dissertação. Sua participação foi fundamental para que este projeto fosse finalizado.

Ao amigo e funcionário do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMM) da UFRJ, Sr. **Francisco Assis**, pelo companheirismo, amizade e suporte constante ao longo desta jornada.

Aos professores Dr. **Dilson Silva dos Santos** e Dr. **Juan Manuel Pardal** por aceitarem fazer parte da banca.

Ao **Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - DEMM/COPPE/UFRJ** pela oportunidade de desenvolver esse projeto de pesquisa em uma renomada e conceituada instituição de ensino.

À toda a equipe do Laboratório de Corrosão, em especial aos colaboradores Dr. **Eduardo Alencar de Souza** e ao técnico **Alecir Zenaide de Oliveira**, pela atenção fornecida para todos os alunos.

À Dra. **Luciana Lima** pela ajuda e cooperação técnica ao longo do trabalho.

Aos amigos **Ítalo de Carvalho** e **Eder Lúcio da Silva** das empresas **BRASTEMPORA** e **GERDAU - Ouro Branco**, respectivamente, pela realização dos tratamentos térmicos e usinagem dos corpos de prova de forma gratuita contribuindo para o desenvolvimento da sociedade científica brasileira.

À professora e diretora da empresa **TECMETAL**, Dra. **Annelise Zeemann**, pela disponibilidade, colaboração e presteza sempre fornecida durante a caracterização das amostras.

Ao mestre e amigo Sr. **Carlos Henrique Menezes Fontes** pela contribuição e suporte nas discussões.

Ao meu amigo e exemplo de profissional Sr. **Carlos José Bandeira de Melo Joia** por todo incentivo, compreensão e ensinamentos prestados no início da minha carreira.

Ao meu irmão, **Eduardo da Silva Gama**, pelos momentos de descontração e apoio.

À minha esposa e companheira, **Erilucy da Rocha Lins**, por todo amor, carinho, compreensão e incentivo.

E a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

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

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO DE REVENIMENTO NA FRAGILIZAÇÃO
PELO HIDROGÊNIO DO AÇO 9% Ni EM ÁGUA DO MAR SINTÉTICA E
TIOSSULFATO DE SÓDIO

Rafael da Silva Gama

Maio / 2018

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A utilização e adequação de ligas metálicas para cumprimento de requisitos de projeto frente aos novos cenários de produção e exploração de petróleo nos campos brasileiros promove um desafio cotidiano para as indústrias, profissionais e centros de pesquisa a fim de garantir a qualidade e segurança dos empreendimentos emergentes.

A grande quantidade de gás CO₂ presente nos campos de petróleo da camada pré-sal permite a reinjeção do gás nos poços de produção com o intuito de aumentar o fator de recuperação dos poços e a produtividade. Neste contexto, os aços 9% Ni tornaram-se uma alternativa tecnológica para aplicação nos sistemas de injeção de CO₂ devido a elevada tenacidade apresentada em temperaturas criogênicas. No entanto, o comportamento deste material em ambientes contendo CO₂ e H₂S úmidos deve ser estudado para melhor entendimento e estabelecimento de limites para sua aplicação.

Este trabalho apresenta um estudo sobre a avaliação da influência do tratamento térmico de revenimento na fragilização pelo hidrogênio do aço 9% Ni em ambientes contendo água do mar sintética e tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃). Os resultados de tração em Baixa Taxa de Deformação (BTD) mostraram o efeito do meio de ensaio na tenacidade, alongamento e tempo de ruptura quando comparado com o resultado ao ar na mesma taxa de deformação evidenciando o processo de fragilização do aço 9% Ni. Estes ensaios associados com a caracterização microestrutural e a avaliação dos mecanismos de fratura em microscópio eletrônico de varredura (MEV) complementaram os resultados e conclusões apresentadas nesta pesquisa.

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

TEMPERING HEAT TREATMENT EFFECT ON THE HYDROGEN
EMBRITTELEMENT OF 9% Ni STEEL IN SYNTHETIC SEA WATER AND
SODIUM THIOSULFATE

Rafael da Silva Gama

May / 2018

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The use and adequacy of metallic alloys to attend the design requirements for the new oil production and exploration scenarios in Brazilian fields promotes a daily challenge for industries, professionals and research centres to guarantee the quality and safety of emerging business.

The large amount of CO₂ gas the PreSalt wells allows the reinjection of the gas to increase the recovery factor and the productivity. In this sense, 9% Ni steels becomes a technological alternative for application in CO₂ injection systems due to the high toughness presented at cryogenic temperatures. However, the behaviour of this material in environments containing wet CO₂ / H₂S must be studied for a better understanding and establishment of their applicability limitations.

This paper presents an evaluation about the tempering heat treatment influence on the hydrogen embrittlement of 9% Ni steel in synthetic seawater and sodium thiosulfate (Na₂S₂O₃). The Slow Strain Rate Test (SSRT) results showed the effect of the environment in the toughness, elongation and rupture time in comparison with the result in the air at the same deformation rate, evidencing the embrittlement process of the 9% Ni steel. These tests, associated with microstructural and fracture mechanisms characterization complement the results and conclusions presented on this research.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. HISTÓRICO E APLICAÇÕES	5
2.2. ASPECTOS NORMATIVOS	5
2.3. METALURGIA FÍSICA	8
2.4. TRATAMENTOS TÉRMICOS E PROPRIEDADES MECÂNICAS	19
2.5. EFEITO DO HIDROGÊNIO NO AÇO 9% Ni	27
2.6. EFEITO DO H ₂ S NOS AÇOS AO NÍQUEL	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1. MATERIAL	39
3.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS	40
3.3. USINAGEM DOS CORPOS DE PROVA	41
3.4. ENSAIOS MECÂNICOS	42
3.4.1. Ensaio de Tração	42
3.4.2. Ensaio Charpy (E _{cv})	43
3.4.3. Microdureza Vickers	43
3.5. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	43
3.5.1. Polarização Anódica e Catódica	43
3.5.2. Ensaio de Permeação	45
3.5.3. Soluções de Teste	47
3.7. ENSAIOS DE TRAÇÃO EM BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO (BTD) COM POLARIZAÇÃO CATÓDICA	49
3.8. ANÁLISE MICROSCÓPICA – MO e MEV	51
4. RESULTADOS	52
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO AÇO 9% Ni	52
4.1.1. Microscopia	52
4.1.2. Microdureza Vickers	59
4.1.2. Tração	60
4.1.3. Ensaio de Impacto Charpy	63
4.2. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	65
4.3. ENSAIOS DE PERMEAÇÃO	66

4.4. ENSAIOS DE TRAÇÃO BTD COM POLARIZAÇÃO CATÓDICA	68
5. DISCUSSÃO	84
5.1. TAXA DE CORROSÃO	84
5.2. POTENCIAL DE FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO	86
5.2.1. Efeito da Fragilização no Aço 9% Ni Temperado & Laminado em Água do Mar Sintética	88
5.2.2. Efeito da Fragilização no Aço 9% Ni Temperado e Laminado em Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M	90
5.2.3. Efeito da Fragilização no Aço 9% Ni em Função dos Tratamentos Térmicos – Padrão ASTM	91
5.3. ENSAIOS DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO	105
6. CONCLUSÕES.....	107
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática das etapas de processamento e compressão para reinjeção de CO ₂ (EMYGDIO, 2016; QUEIROZ, 2016).....	2
Figura 2: Curva de transição Dúctil-Frágil (E _{cv} x T) em função do aumento percentual de níquel (Adaptado - CAVALLI, 2013).	7
Figura 3: Chapa de aço 9% Ni (ASTM A353) tratada termicamente por dupla laminação e revenimento (ZEEMANN, 2013; EMYGDIO, 2016; QUEIROZ, 2016). ...	9
Figura 4: Influência de elementos de liga nas propriedades mecânicas do aço 9% Ni (Adaptado - SHICK, 2010).....	10
Figura 5: Efeito do %P no valor da energia absorvida (E _{cv}) a -196°C para o aço 9% Ni temperado e revenido em função da taxa de resfriamento (Adaptado - FURUKIMI, 1990).....	11
Figura 6: Efeito do %P na tenacidade a fratura do aço 9% Ni a -165°C (Adaptado - FURUKIMI, 1990).	11
Figura 7: Efeito da taxa de resfriamento na razão LE/LR (Adaptado – SHICK, 2010).	12
Figura 8: Efeito do tipo de resfriamento na razão LE/LR e na tenacidade - expansão lateral (Adaptado – SHICK, 2010).	12
Figura 9: Influência do teor de carbono nos (a) limites de escoamento e de resistência de aços 9% Ni e na (b) tenacidade ao impacto dos aços 9% Ni (Adaptado – SUZUKI, 1982).....	13
Figura 10: Influência do teor de (a) enxofre e (b) fósforo na tenacidade ao impacto de aços 9% Ni (Adaptado – SUZUKI, 1982).....	13
Figura 11: Diagrama de fases Fe-Ni (Adaptado – CAVALLI, 2013).....	14
Figura 12: Regra da alavanca aplicada no diagrama Fe-Ni para verificação do %Ni em função da temperatura (Adaptado – CAVALLI, 2013).....	15
Figura 13: Diagrama IT para o aço 3,5 % Ni (Adaptado - NIPPES, 1986).	16
Figura 14: Diagrama IT para o aço 9% Ni (Adaptado - NIPPES, 1986).	16
Figura 15: Tenacidade do aço 9% Ni em função do % austenita retida (Adaptado - PENSE, 2013).....	18
Figura 16: Gráfico esquemático comparando os aços AHSS, HSS e de baixa resistência (Adaptado - DEL SANT, 2010).	19

Figura 17: Percentual de austenita retida vs. tempo de revenimento (Adaptado – STRIFE, 1980).	21
Figura 18: Micrografias do aço 9% Ni com diferentes percentuais de austenita retida (STRIFE, 1980).	23
Figura 19: Tenacidade do aço 9% Ni em função da temperatura de revenimento.....	24
Figura 20: Micrografias em função da temperatura de revenimento (Adaptado - SAITOH, 1993).	25
Figura 21: Rotas de tratamento térmico QLT adotada.	26
Figura 22: Micrografia óptica apresentando propagação de trinca ao longo dos contornos de ripas e deflexão nos contornos de austenita prévia (KIM & MORRIS, 1983).	28
Figura 23: Mecanismo provável de fragilização por hidrogênio na presença de austenita entre as ripas de martensita (Adaptado – KIM, 1986).	29
Figura 24: Espectro de desorção de hidrogênio em amostras hidrogenadas do material CR e TTAT (Adaptado – QUEIROZ, 2016).	30
Figura 25: Efeito da pressão parcial de H ₂ S na tensão crítica (Adaptado - TUTTLE, 1970).	34
Figura 26: Tensão crítica admissível de acordo com o teor de níquel (Adaptado - TUTTLE, 1970).	34
Figura 27: Resumo gráfico dos resultados dos CPs ensaiados nos diferentes meios para diferentes tempos de teste e morfologia característica de cada região destacada.	36
Figura 28: Curva tensão vs. deformação do aço 9% Ni soldado protegido catodicamente em solução contendo 0,05M H ₂ SO ₄ (Adaptada - MC INTYRE, 2013). 37	
Figura 29: Croqui com as dimensões do material recebido.	39
Figura 30: Corte no sentido longitudinal de laminação das amostras.	40
Figura 31: Identificação das seções através de sinete alfanumérico.	40
Figura 32: Esquemático para retirada dos CPs.	42
Figura 33: Geometria e dimensões, em milímetros, dos CPs de impacto Charpy tipo A (Adaptada – ASTM A370, 2012).	43
Figura 34: Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de polarização.....	44
Figura 35: Eletrodos de trabalho preparados para ensaio.	45
Figura 36: Aparato experimental do ensaio de permeação.	46
Figura 37: Geometria e dimensões dos CPs de BTB tipo “subsize” ensaiados.	49
Figura 38: Máquina CORTEST® utilizada nos ensaios de BTB.	50

Figura 39: Célula eletroquímica para ensaio BTD.....	51
Figura 40: Micrografias em MO e MEV do CP L (laminado).....	53
Figura 41: Micrografias em MO e MEV do CP T (800°C; 1:30 h; água).....	54
Figura 42: Micrografias em MO e MEV do CP 1A (565°C; 1:30 h; ar).....	55
Figura 43: Micrografias em MO e MEV do CP 1B (565°C; 1:30 h; óleo).	56
Figura 44: Micrografias em MO e MEV do CP 2B (605°C; 1:30 h; ar).	57
Figura 45: Micrografias em MO e MEV do CP 3A (605°C; 3:00 h; ar).....	58
Figura 46: Valores de dureza na direção longitudinal e transversal ao sentido de laminação.....	60
Figura 47: Curva tensão vs. deformação das amostras.	61
Figura 48: Limite de escoamento característico para cada condição de tratamento.	62
Figura 49: Gráfico da energia absorvida para as amostras em função da temperatura.	64
Figura 50: Curvas de polarização para as amostras do aço 9% Ni em meio contendo água do mar sintética.	65
Figura 51: Curvas de polarização para as amostras do aço 9% Ni em meio contendo Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M.....	66
Figura 52: Curva de permeação do aço 9% Ni em meio de Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M.	67
Figura 53: Curva tensão vs. deformação, aspecto microscópico e fractográfico do CP 1A (565°C; 1:30h; Ar).....	71
Figura 54: Curva tensão vs. deformação, aspecto microscópico e fractográfico do CP 1B (565°C; 1:30h; Óleo).	73
Figura 55: Curva tensão vs. deformação, aspecto microscópico e fractográfico do CP 2B (605°C; 1:30h; Ar).	75
Figura 56: Curva tensão vs. deformação, aspecto microscópico e fractográfico do CP 3 ^a (605°C; 3:00h; Ar).....	77
Figura 57: Curva tensão vs. deformação, aspecto microscópico e fractográfico do CP T (temperado).....	79
Figura 58: Curva tensão vs. deformação e aspecto microscópico do CP L.	81
Figura 59: Gráfico tensão vs. deformação do aço 9% Ni em água do mar sintética.....	82
Figura 60: Gráfico tensão vs. deformação do aço 9% Ni em Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M.	82
Figura 61: Curvas de polarização do aço 9% Ni e API 5L X60 em água do mar sintética.....	85
Figura 62: Curvas de polarização do aço 9% Ni e API 5L X60 em Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M....	85
Figura 63: Gráfico do índice de fragilização em função do meio.....	87

Figura 64: Correlação entre o fator de fragilização e o limite de escoamento dos CPs analisados.	88
Figura 65: Curva termodinâmica para com os percentuais de fase estáveis do aço 9% Ni em função da temperatura.....	92
Figura 66: Gráfico obtido por análise EDS de uma inclusão da amostra 1B.....	104
Figura 67: Gráfico obtido por análise EDS de uma inclusão da amostra 3A.....	105

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Normas ASTM para fabricação de Aços 9% Ni.	5
Tabela 2: Condições de fornecimento e propriedades requeridas (Adaptado – ZEEMANN, 2013; EMYGDIO, 2016; PEREIRA, 2016; QUEIROZ, 2016; SÁ, 2017). 6	
Tabela 3: Propriedades mecânicas para o aço 9% Ni em função do tempo e temperatura de revenimento (Adaptado - STRIFE, 1980).....	24
Tabela 4: Fração volumétrica de austenita revertida em função da temperatura de revenimento.	26
Tabela 5: Temperatura e área das curvas de TDS (Adaptado - QUEIROZ, 2016).	30
Tabela 6: Susceptibilidade ao trincamento pelo hidrogênio de acordo com a classe de resistência mecânica dos aços ao carbono e baixa liga (Adaptado – ZEEMANN, 2011).	33
Tabela 7: Condições de ensaio para avaliação da susceptibilidade ao SSC do aço 9% Ni (Adaptado – EMYGDIO, 2016).	35
Tabela 8: Composição química nominal do aço 9% Ni estudado.	39
Tabela 9: Condições propostas para avaliação do aço 9% Ni.	41
Tabela 10: Normas utilizadas para dimensionamento e usinagem dos CPs.	41
Tabela 11: Composição química da “Solução Estoque 1” e “Solução Estoque 2” para 1L de solução (ASTM D1141, 1998).	47
Tabela 12: Composição química e pH da solução de água do mar sintética (ASTM D1141, 1998).	48
Tabela 13: Composição química e pH da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M (MORAES, 1994).	48
Tabela 14: Microdureza Vickers dos CPs.	59
Tabela 15: Resultado do ensaio de tração das amostras do aço 9% Ni.	61
Tabela 16: Valores de energia absorvida em função da temperatura.	63
Tabela 17: Parâmetros obtidos da permeação eletroquímica.	68
Tabela 18: Resultados do ensaio de BTB ao ar.	68
Tabela 19: Resultados do ensaio de BTB em água do mar sintética.	69
Tabela 20: Resultados do ensaio de BTB em $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M	69
Tabela 21: Índice de fragilização em função do meio corrosivo.	86
Tabela 22: Condição de revenimento das amostras 1A e 2B.	92

Tabela 23: Fator de fragilização para as condições 1A e 2B.	93
Tabela 24: Aspecto morfológico – 1A e 2B.....	95
Tabela 25: Condição de revenimento das amostras 1A e 1B.	96
Tabela 26: Fator de fragilização para as condições 1A e 1B.	97
Tabela 27: Aspecto morfológico – 1A e 1B.....	99
Tabela 28: Condição revenimento das amostras 2B e 3A.....	101
Tabela 29: Fator de fragilização para as condições 2B e 3A.	101
Tabela 30: Aspecto Morfológico – 2B e 3A.	103
Tabela 31: Solubilidade de hidrogênio em função do índice de fragilização.....	106

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1: Aspecto microscópico da fratura nas condições T e L.	89
Quadro 2: Aspecto microscópico da fratura nas condições T e L.	90
Quadro 3: Aspecto microscópico da fratura nas condições 1A e 2B.	93
Quadro 4: Aspecto microscópico da fratura nas condições 1A e 1B.	98
Quadro 5: Aspecto microscópico da fratura nas condições 2B e 3A.	101

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

BTD – Baixa Taxa de Deformação.

CFC - Cúbico de Corpo Centrado.

CP – Corpo de Prova

DBTT - Ductile-Brittle Transition Temperature (Temperatura de Transição Dúctil-Frágil).

EOR – Enhanced Oil Recovery (Recuperação Avançada de Petróleo)

FPSO – Floating Production Storage and Offloading.

FSC – Fluido Super Crítico.

HE – Hydrogen Embrittlement (Fragilização por Hidrogênio).

LNG – Liquefied Natural Gas (Gás Natural Liquefeito).

MET – Microscópio Eletrônico de Transmissão.

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura.

MO – Microscópio Ótico.

SOUR – Meio contendo H₂S.

SSC – Sulfide Stress Corrosion (Corrosão Sob Tensão por Sulfeto)

TDS – Thermal Desorption Spectroscopy (Dessorção a Temperatura Programada).

WAG – Water Alternating Gas (Injeção de Gás Alternado com Água).

1. INTRODUÇÃO

A constante demanda por novos materiais é consequência da adequação dos equipamentos e toda a cadeia produtiva aos novos cenários da indústria do petróleo. Ambientes e condições cada vez mais adversas desafiam a engenharia metalúrgica e de materiais uma vez que o processo de seleção e desenvolvimento de novas concepções tornam-se etapas extremamente importantes para o sucesso e segurança dos empreendimentos emergentes.

Os fatores que devem ser considerados na seleção de materiais envolvem os cuidados com a segurança; o conhecimento das condições e ambiente de trabalho; localização da planta industrial; as condições e variáveis envolvidas no processo de industrialização do produto; disponibilidade e prazo de entrega; as características e propriedades físico-químicas e mecânicas dos materiais disponíveis; facilidade operacional em atividades de inspeção; manutenção e também a viabilidade econômica para sua utilização.

Neste sentido, pesquisadores e indústrias trabalham em sinergia com o objetivo de viabilizar a aplicação de materiais tradicionais no desenvolvimento de novas ligas e processos de fabricação a fim de resistir aos meios e solicitações presentes nos atuais cenários de exploração e produção de petróleo.

Os aços são responsáveis por quase totalidade dos materiais empregados na indústria de petróleo e gás e podem ser categorizados como aços estruturais, aços para baixas temperaturas, aços resistentes à corrosão e aços para dutos de maneira que se diferem, basicamente, pelas faixas de composição química, microestrutura, tratamentos térmicos e propriedades mecânicas. Outra propriedade de igual importância e que deve ser tratada de maneira criteriosa é a resistência à corrosão dos aços.

A adequação para utilização de materiais em novas aplicações vem sendo cada vez mais adotada como alternativa tecnológica e econômica. No entanto, faz-se necessária uma extensa avaliação do comportamento dos mesmos sob as condições operacionais aos quais serão submetidos. A este contexto, pode-se associar, por exemplo, a utilização dos aços 9% Ni como alternativa aos aços austeníticos em linhas de injeção de CO₂.

O petróleo extraído nos novos campos brasileiros é rico em CO₂ e pode conter cerca de 12% ou mais desse gás dissolvido no meio (NASCIMENTO, 2012). Nos

campos da camada pré-sal o teor de CO₂ encontrado pode chegar a 20% (EMYGDIO, 2016).

O FPSO (do inglês *Floating Production Storage and Offloading*) é um tipo de plataforma com forma de navio utilizado pela indústria petrolífera para produção, armazenamento de petróleo e/ou gás natural e escoamento da produção por navios aliviadores. Esses navios possuem unidades equipadas com plantas de separação e processamento de óleo cru. O óleo recebido é tratado e separado em gás, água e óleo, os quais seguem para tratamentos subsequentes e transferência. O gás separado pode ser reutilizado como fonte de energia para o navio, exportado ou reinjetado no poço de maneira a facilitar a captação do óleo.

Após o processo de separação de gás o CO₂ é reinjetado sob alta pressão (550 bar) com o intuito de aumentar o fator de recuperação de poços através do método de recuperação aprimorada (*EOR - Enhanced Oil Recovery*) interferindo nas características do reservatório que favorecem a retenção exagerada de petróleo e, por conseguinte, levando ao aumento do tempo de vida produtiva dos mesmos (TRIGGIA, 2001; GODEC, 2011). Além disso, o reaproveitamento do CO₂ contribui para a redução da emissão de gases na atmosfera e, consequentemente, para a preservação da camada de ozônio. A Figura 1 apresenta esquematicamente as etapas de processamento e compressão para reinjeção de CO₂ em poços de produção.

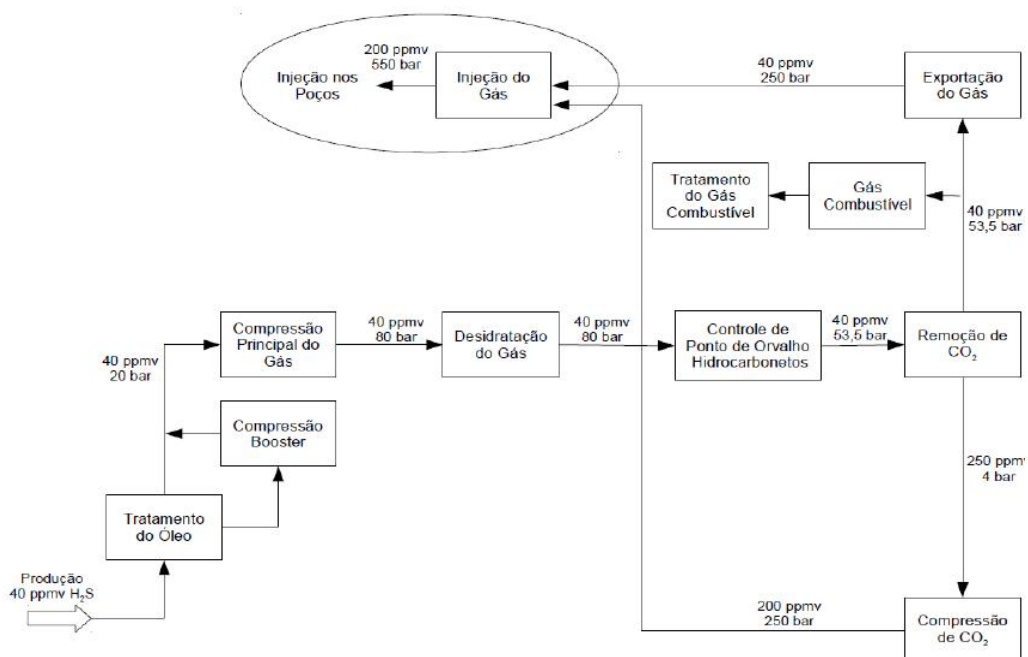


Figura 1: Representação esquemática das etapas de processamento e compressão para reinjeção de CO₂ (EMYGDIO, 2016; QUEIROZ, 2016).

A utilização de aços baixo carbono com adições de até 9,6% Ni em aplicações voltadas para plantas de processo (*Top Side*) está atrelada a algumas condições como, por exemplo, a inexistência de umidade e o baixo teor de contaminantes. Os aços 9% Ni ganham destaque frente às propriedades mecânicas em termos de limite de escoamento e tenacidade em baixas temperaturas. O emprego do aço 9% Ni em linhas de CO₂ é baseado em algumas premissas de projeto, tais como (ZEEMANN, 2013):

- Injeção de CO₂ seco e em altas pressões (*FSC – Fluido Super Crítico*);
- Inexistência de contaminantes;
- Injeção com presença variável de correntes leves, ou seja, com a associação de gás natural;
- Sistema de injeção de CO₂ integrado ao sistema WAG (*Water-Alternating Gas*).

As operações de descompressão e expansão consequentes da integração do sistema de injeção de CO₂ com o WAG acarretam na queda de temperatura do inventário e entorno para valores de aproximadamente -100°C uma vez que o CO₂ sofrerá uma expansão que pode ser adiabática (efeito Joule-Thomson) sem a realização de trabalho externo. (ZEEMANN, 2013; PEREIRA, 2016).

Em adição, as situações transientes podem vir a acarretar o possível e remoto acúmulo de fluido contaminado com concentrações de H₂S residual carregado pelo sistema de até 220 ppmv, conforme apresentado na Figura 1. Tal fato desperta a preocupação de projetistas e pesquisadores quanto a aplicação do aço 9% Ni no sistema em questão uma vez que poucas são as informações e históricos a respeito do comportamento desse material quando submetido a ambientes adversos sendo associado a solicitações mecânicas provenientes das operações de compressão / descompressão ou advindas da queda brusca de pressão decorrente de possíveis falhas operacionais repentinas nas linhas de condução de CO₂.

Este trabalho apresenta um estudo sobre a avaliação da influência do tratamento térmico de revenimento na fragilização de tubos sem costura do aço 9% Ni, fabricado pela especificação ASTM A333 Gr.8, em água do mar sintética e tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃). As metodologias aplicadas foram baseadas na caracterização do material em termos de propriedades mecânicas (tração, charpy e dureza), metalografia, polarização

anódica, polarização catódica, ensaios de tração em baixa taxa de deformação (BTD) com polarização catódica, análise fractográfica em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e ensaios complementares de permeação de hidrogênio. Os resultados apontam para a fragilização pelo hidrogênio do aço 9% Ni nas condições de ensaio propostas sendo evidenciada pela perda de plasticidade do material com a observância de microtrincas internas e regiões de fragilidade com micromecanismos de fratura do tipo quasiclivagem e clivagem.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. HISTÓRICO E APLICAÇÕES

O desenvolvimento do aço 9% Ni foi realizado em 1940 como alternativa aos materiais utilizados em aplicações criogênicas (aços inoxidáveis austeníticos, ligas de níquel e ligas de alumínio) com o intuito de redução de custos e obtenção de outra liga capaz de manter tenacidade em baixa temperatura. Em 1954, o aço 9% Ni foi reconhecido pelo código ASME (do inglês *American Society of Mechanical Engineers*) como material empregado para fins criogênicos (AVERY, 1995).

O aço 9% Ni é historicamente concebido e aplicado na construção de tanques de grande porte utilizados para armazenamento e transporte de gases liquefeitos (oxigênio e nitrogênio) e LNG (do inglês *Liquefied Natural Gas*) em embarcações de contenção do tipo navios-tanque ou mesmo em caminhões e tanques de armazenamento contendo produtos criogênicos (AVERY, 1995; ZEEMANN, 2013; ASME VIII, 2013; TOUSSANT, 2011).

2.2. ASPECTOS NORMATIVOS

As especificações para fabricação dos aços 9% Ni estão apresentadas em normas ASTM (do inglês *American Society for Testing and Materials*) que delimitam as faixas de composição química, processos de fabricação, condições de fornecimento e propriedades mecânicas. As Tabelas 1 e 2 explicitam as normas aplicáveis e as propriedades requeridas, respectivamente.

Tabela 1: Normas ASTM para fabricação de Aços 9% Ni.

ASTM A333	Seamless and Welded Steel Pipe for Low-Temperature Service.
ASTM A420	Piping Fittings of Wrought Carbon Steel and Alloy Steel for Low-Temperature Service.
ASTM A522	Forged or Rolled 8 and 9% Nickel Alloy Steel Flanges, Fittings, Valves, and Parts for Low-Temperature Service.
ASTM A353	Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, 9% Nickel,

	Double Normalized and Tempered.
ASTM A553	Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Quenched and
Type I	Tempered 8 and 9% Nickel.

Tabela 2: Condições de fornecimento e propriedades requeridas (Adaptado – ZEEMANN, 2013; EMYGDIO, 2016; PEREIRA, 2016; QUEIROZ, 2016; SÁ, 2017).

Norma ASTM		A 333	A 522 Tipo I	A 353
Forma		Tubo	Forjado	Chapa
Composição Química (% em peso)	C	0,13	0,13	0,13
	Mn	0,90	0,90	0,90
	Si	0,13-0,32	0,13-0,37	0,15-0,40
	Ni	8,4-9,6	8,4-9,6	8,5-9,5
	S	0,025	0,030	0,015
	P	0,025	0,030	0,015
Propriedades Mecânicas	LE (Ksi)	75 mínimo	75 mínimo	85
	LR (ksi)	100 mínimo	100-125	100-120
	Alongamento (%)	22 mínimo	22 mínimo	20 mínimo
	T Impacto (°C)	-195	-195	-195
	Charpy-V _{min} (J)	Logitudinal 34/ Transversal 27	Logitudinal 34/ Transversal 27	Logitudinal 34/ Transversal 27
Tratamentos Térmicos		N 900°C + N 790°C + R 565-605°C	N 900°C + N 790°C + R 565-605°C	N 900°C + N 790°C + R 565-605°C
		T 800°C + R 565 - 605°C	T 800°C + R 565 - 605°C	-

LE – Limite de Escoamento, LR – Limite de Resistência, T – Temperado, R – Revenido, N – Normalizado.

As diferentes rotas de tratamentos térmicos possíveis apresentadas na Tabela 2 resultam em variações microestruturais relacionadas basicamente à matriz bainítica ou martensítica e à quantidade de austenita retida / revertida formada, que está associada com a elevada tenacidade em baixa temperatura observada nos aços 9% Ni.

O gráfico da Figura 2 mostra as curvas obtidas no teste de impacto para o níquel, aço-liga níquel e aço de baixo carbono evidenciando o efeito benéfico do níquel para o aumento da tenacidade (CAVALLI, 2013).

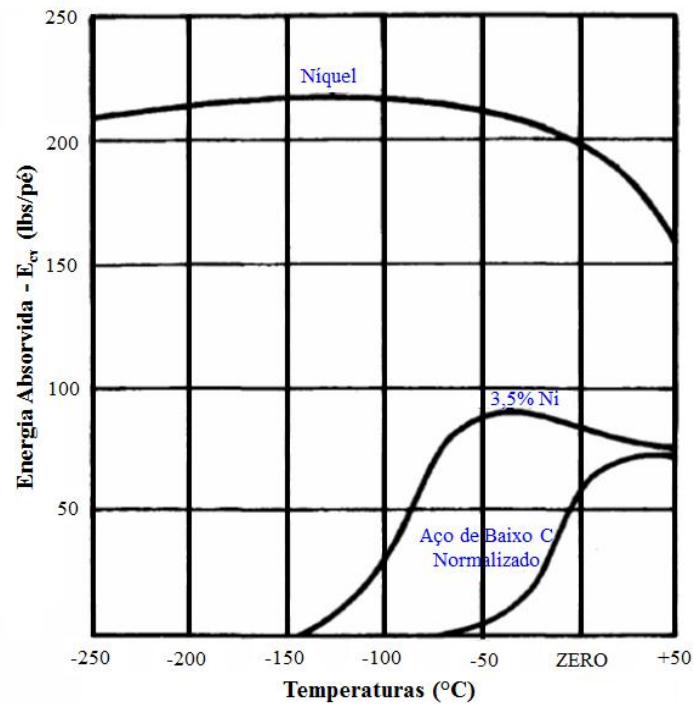


Figura 2: Curva de transição Dúctil-Frágil (E_{cv} x T) em função do aumento percentual de níquel (Adaptado DIETER, 1981 *apud* CAVALLI, 2013).

Pode-se observar que os aços-liga contendo níquel exibem a transição dúctil-frágil, mas a faixa de transição é tanto mais baixa quanto maior for o percentual em peso de níquel presente. A adição de pelo menos 9% de níquel em peso e um teor de carbono menor que 0,1 % em peso é capaz de garantir suficiente tenacidade para aplicação em ambientes criogênicos (BHADESHIA & HONEYCOMBE, 2006). No entanto, além da quantidade de elementos de liga deve-se levar em consideração a extrema importância do efeito dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas dos aços.

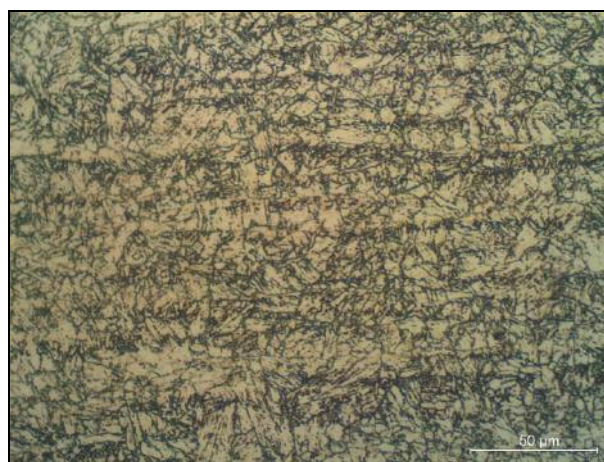
Vale ressaltar que as normas internacionais para seleção de materiais não permitem a utilização de aços com teores acima de 1% em peso de níquel em meios “sour”, ou seja, meios contendo H_2S (ISO 15156, 2010). Desta forma, a utilização do aço 9% Ni passou a ser um desafio tecnológico em termos de desenvolvimento e qualificação de maneira que possam ser aplicados com segurança.

2.3. METALURGIA FÍSICA

Os aços ligados com 9% Ni possuem composição química com um alto teor de níquel (8,4% - 9,6%). Os mesmos fazem parte do grupo de materiais voltados para aplicações em ambientes criogênicos devido a sua capacidade de manter comportamento dúctil em temperaturas de serviço extremamente baixas (até -196 °C) mesmo apresentando microestrutura que promove a existência de temperatura de transição dúctil-frágil para este material.

O teor de níquel apresentado faz com que a microestrutura esperada seja bainítica/martensítica estável até espessuras mais elevadas com a presença de austenita retida após reversão durante os tratamentos térmicos. A quantidade de austenita é considerada muito importante para o aumento da tenacidade dos aços 9% Ni, e é fortemente dependente da composição química do aço e dos ciclos de tratamento térmicos empregados. Estas características proporcionam propriedades singulares em termos de tenacidade e resistência mecânica, com tensão limite de escoamento mínima de 515 MPa (75 ksi) e tensão limite de resistência mínima de 690 MPa (100 ksi), o que favorece o emprego de espessuras ainda viáveis para tubulações de alta pressão em aplicações offshore. (STRIFE, 1980; EMYGDIO, 2016)

As micrografias em MO e MEV mostram características dos aços 9% Ni apresentadas na Figura 3 comprovam a presença da microestrutura bainítica / martensítica na matriz com ilhas de austenita retida visíveis em MEV (círculos brancos).



MO

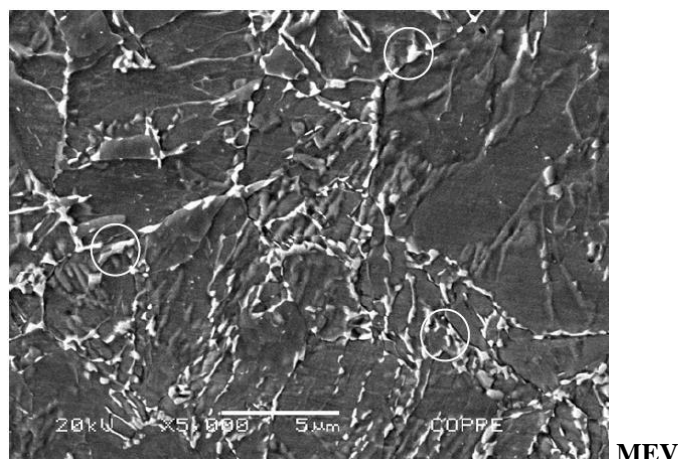


Figura 3: Chapa de aço 9% Ni (ASTM A353) tratada termicamente por dupla laminação e revenimento (ZEEMANN, 2013; EMYGDIO, 2016; QUEIROZ, 2016).

Ao longo da experiência de utilização do aço 9% Ni em projetos, foi sendo alcançada a quantidade típica de carbono bem abaixo de 0,050% em peso, enquanto, graças ao método de controle à vácuo, obtém-se teores de nitrogênio muito abaixo de 50 ppm. A fragilidade à temperatura criogênica é também frequentemente associada a elementos residuais. Desta forma, a melhor prática baseia-se na redução do teor de fósforo e enxofre na ordem de 50 e 10 ppm, respectivamente. Como um efeito secundário interessante, vácuos profundos também ajudam na remoção de gases indesejados, tal como o hidrogênio, e o tempo de sedimentação também ajuda na remoção de possíveis inclusões da matriz, conduzindo a uma estrutura limpa e compacta (TOUSSAINT, 2011).

Outros fatores contribuem diretamente para a melhoria da tenacidade dos aços 9% Ni. Tradicionalmente, a dureza aumenta com o material temperado e revenido sobre o produzido na condição normalizada. A Figura 4 mostra a influência do percentual de elementos de liga nas propriedades mecânicas do aço 9% Ni.

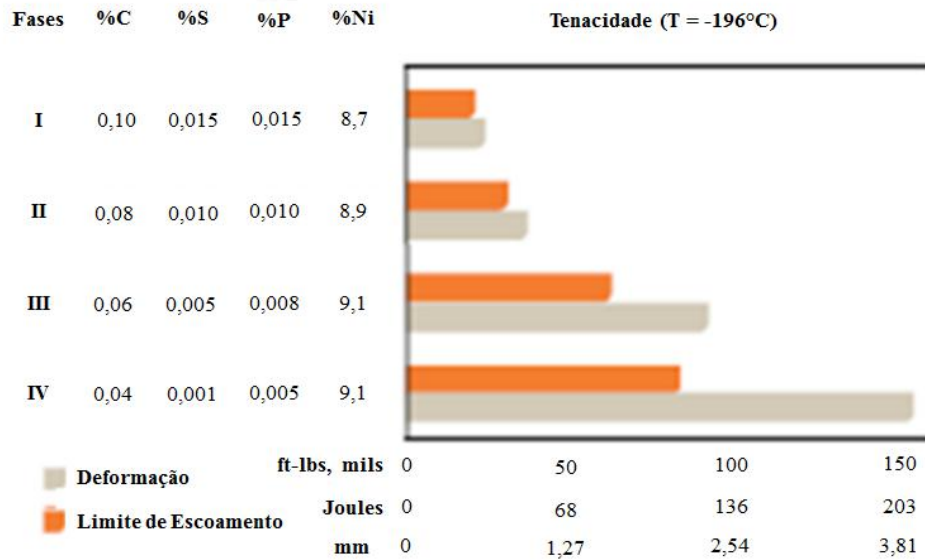


Figura 4: Influência de elementos de liga nas propriedades mecânicas do aço 9% Ni (Adaptado - SHICK, 2010).

Os resultados de TOUSSAINT *et al.* (2011) corroboram com FURUKIMI *et al.* (1990) no que tange o efeito do fósforo como principal elemento causador da redução na tenacidade do aço 9% Ni. FURUKIMI *et al.* (1990) estudaram o mecanismo de melhoria da tenacidade em função da redução do percentual de fósforo por meio de ensaios mecânicos, análise microestrutural e simulação computacional da segregação nos contornos de grão. Os resultados de tenacidade em função do percentual de fósforo no aço 9% Ni podem ser observados nos gráficos das Figuras 5 e 6.

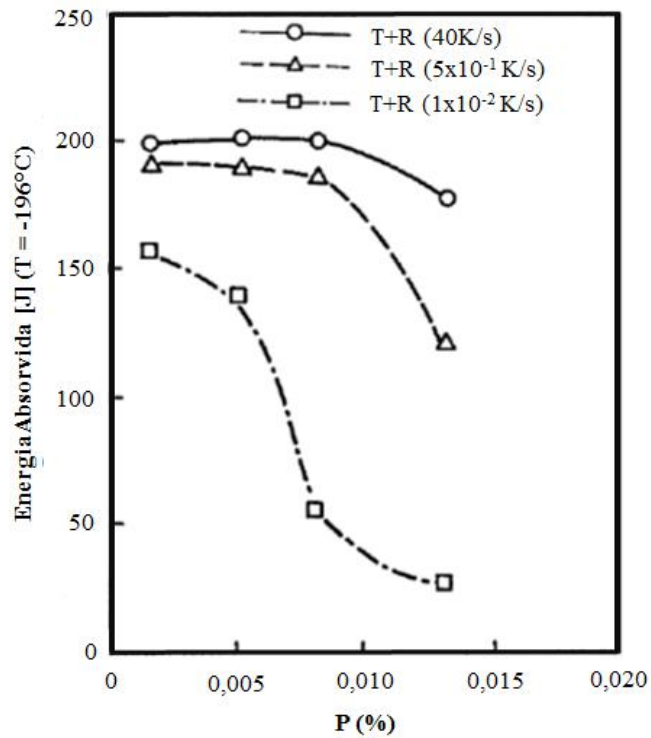


Figura 5: Efeito do %P no valor da energia absorvida (E_{cv}) a -196°C para o aço 9% Ni temperado e revenido em função da taxa de resfriamento (Adaptado - FURUKIMI, 1990).

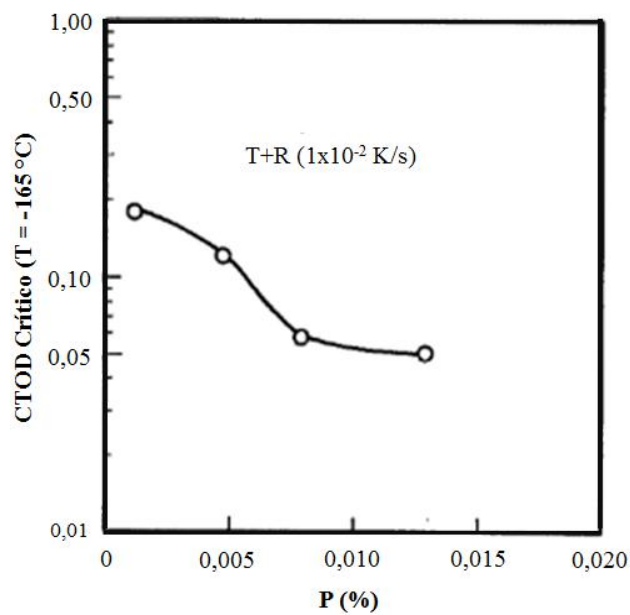


Figura 6: Efeito do %P na tenacidade a fratura do aço 9% Ni a -165°C (Adaptado - FURUKIMI, 1990).

Além da influência direta dos elementos de liga nas propriedades do aço 9% Ni, a taxa de resfriamento também se mostra como um importante parâmetro na medida em

que microestruturas mais dúcteis podem se formar. SHICK (2010) estudou o efeito da taxa de resfriamento na razão LE/LR e na tenacidade do aço 9% Ni. Os gráficos das Figuras 7 e 8 evidenciam o efeito positivo nas propriedades mecânicas em função da variação da taxa de resfriamento.

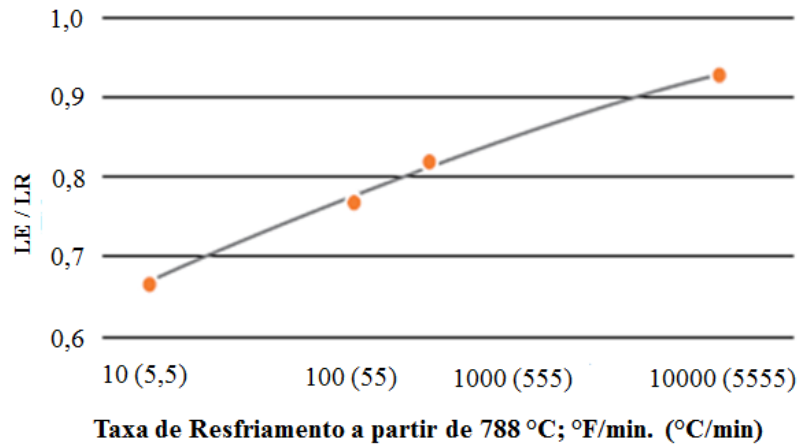


Figura 7: Efeito da taxa de resfriamento na razão LE/LR (Adaptado – SHICK, 2010).

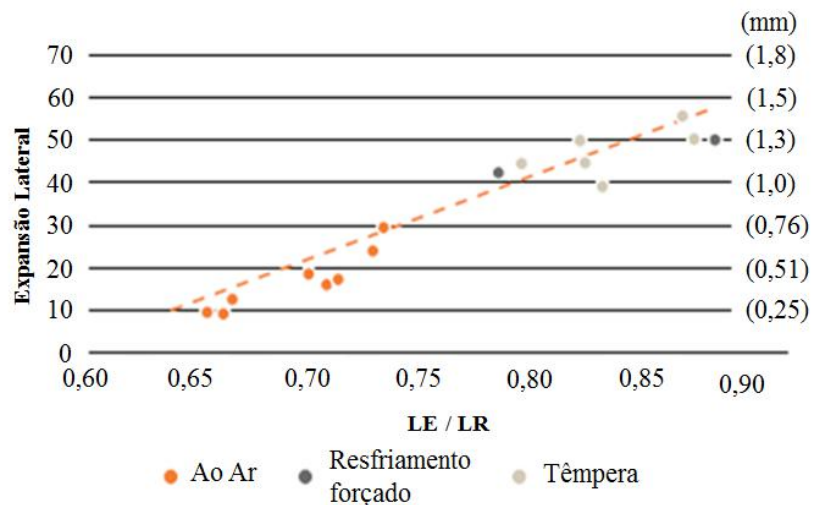


Figura 8: Efeito do tipo de resfriamento na razão LE/LR e na tenacidade - expansão lateral (Adaptado – SHICK, 2010).

SUZUKI *et al.* (1982) mostrou que o aumento dos teores de carbono, enxofre e fósforo reduzem a tenacidade, por isso devem ser mantidas em teores bem baixos. As Figuras 9 e 10 mostram a influência dos teores de carbono, enxofre e fósforo respectivamente na tenacidade do aço ASTM A553.

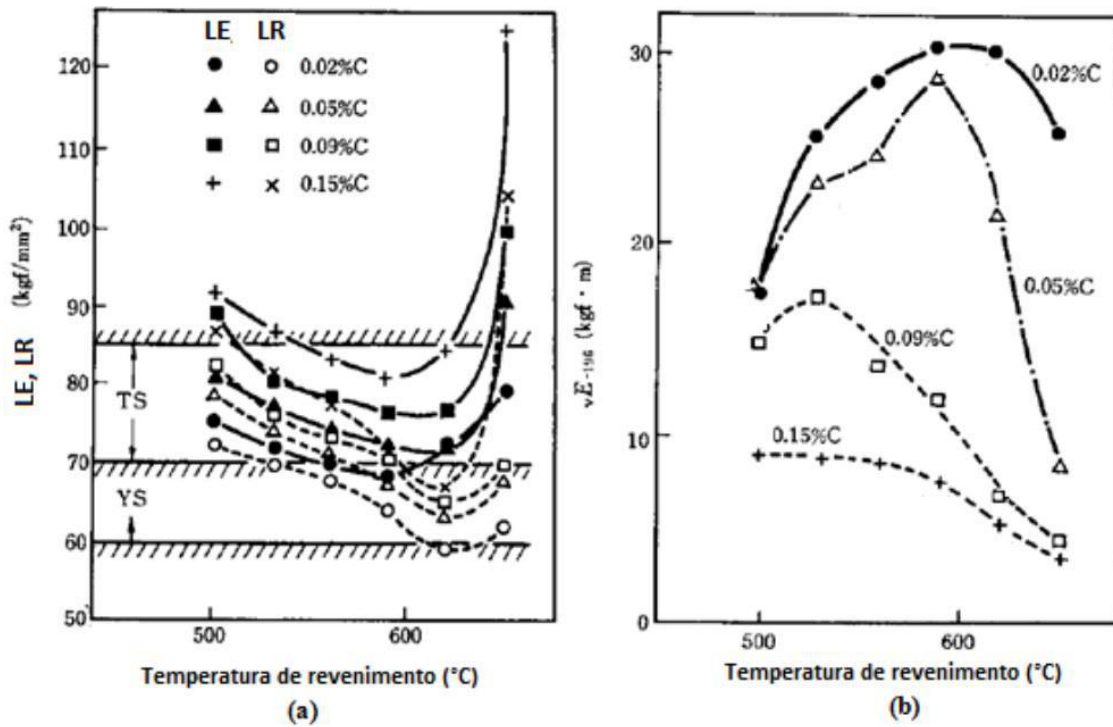


Figura 9: Influência do teor de carbono nos (a) limites de escoamento e de resistência de aços 9% Ni e na (b) tenacidade ao impacto dos aços 9% Ni (Adaptado – SUZUKI, 1982).

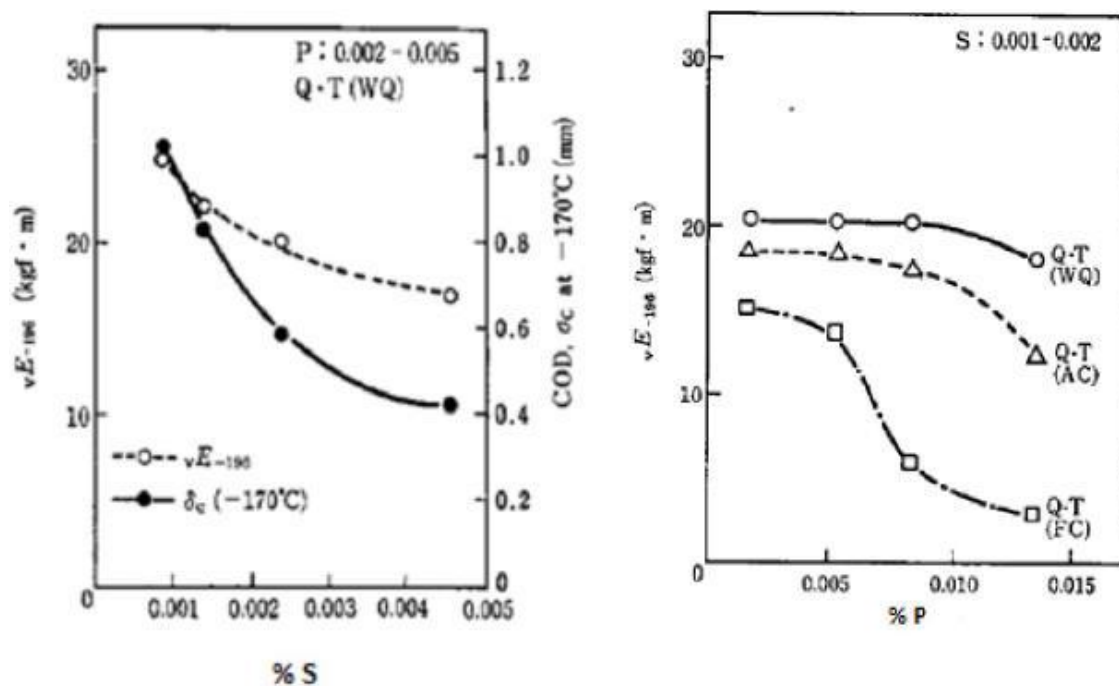


Figura 10: Influência do teor de (a) enxofre e (b) fósforo na tenacidade ao impacto de aços 9% Ni (Adaptado – SUZUKI, 1982).

O efeito benéfico da adição de níquel aos aços ligas envolve o refino do tamanho de grão ferrítico (α), a distribuição de carbonetos e, em teores mais elevados deste

elemento, a retenção da austenita (γ). Como um elemento de liga estabilizante da austenita, o efeito do níquel pode ser verificado pela interpretação do diagrama binário Fe-Ni apresentado na Figura 11 onde é possível perceber que a adição de níquel no ferro reduz a temperatura de transformação da austenita para ferrita e, em teores mais elevados a suprime completamente (CAVALLI, 2013).

Para uma composição de 9% de níquel em peso (linha tracejada em vermelho no diagrama da figura 11), ao se resfriar a liga a partir do líquido pode-se observar a seguinte sequência de transformações: a cerca de 1500°C há a solidificação, formando-se a fase austenita (γ), que permanece estável até 700°C, onde inicia a transformação de fase para ferrita (α), que não se completa devido a cinética reduzida a baixas temperaturas. Sendo a microestrutura final na temperatura ambiente composta por $\alpha + \gamma$.

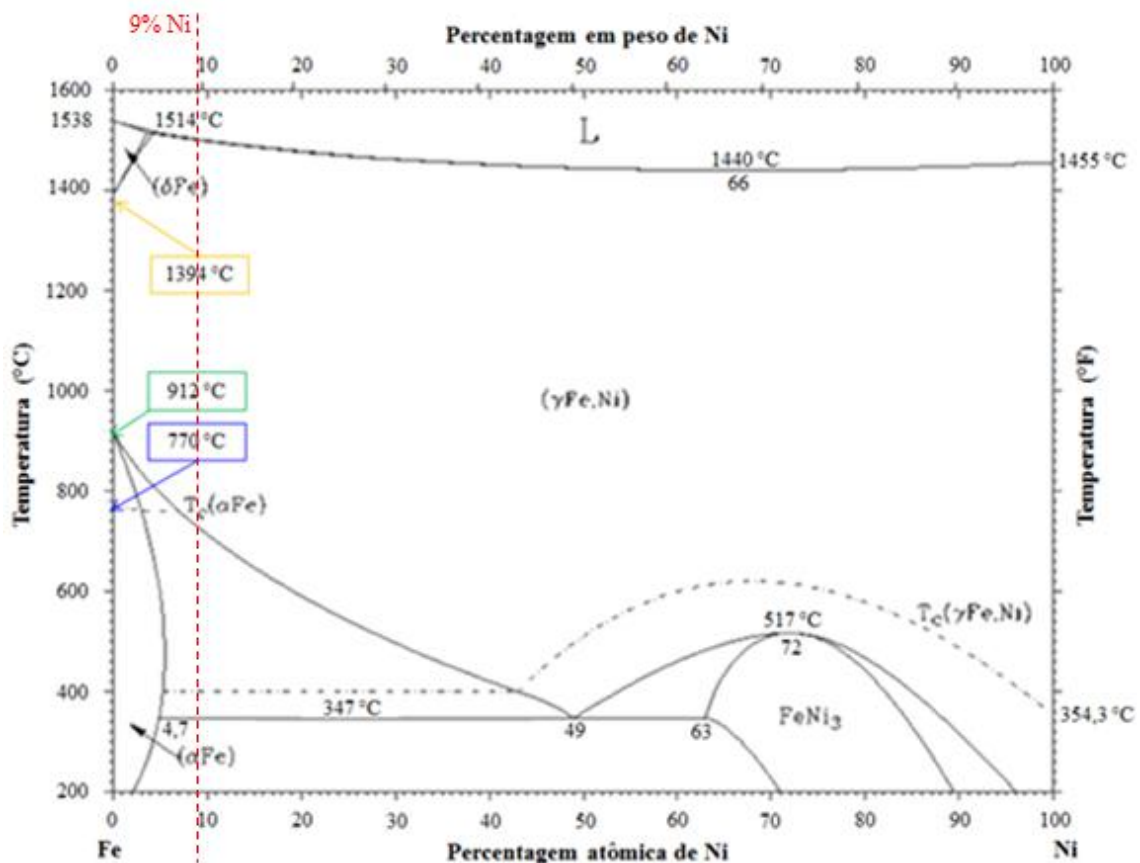


Figura 11: Diagrama de fases Fe-Ni (Adaptado – CAVALLI, 2013).

A Figura 12 apresenta a regra da alavanca aplicada em diferentes temperaturas do diagrama de fases Fe-Ni, onde é possível observar que na região bifásica o teor de níquel na austenita depende da temperatura, sendo que quanto menor a temperatura,

maior o teor de níquel na austenita, e conseqüentemente, mais estável ela se torna. Nos exemplos destacados no diagrama, na temperatura de 650°C a austenita possui cerca de 14% Ni enquanto que na temperatura de 550°C a austenita possui cerca de 25% Ni.

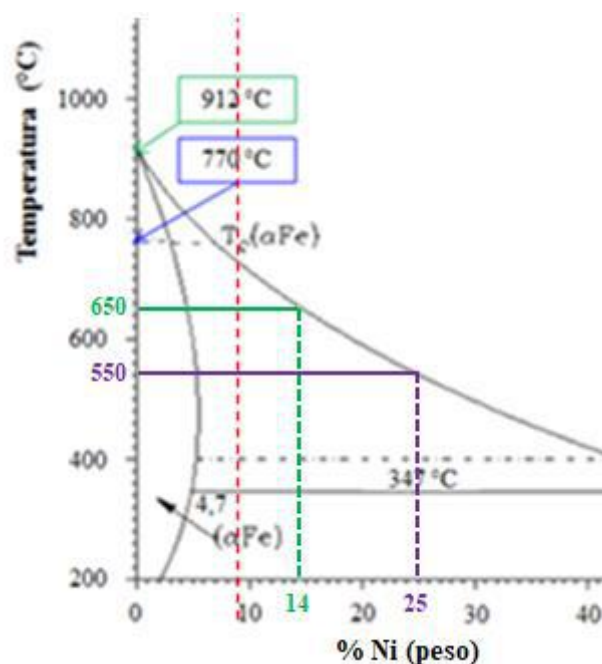
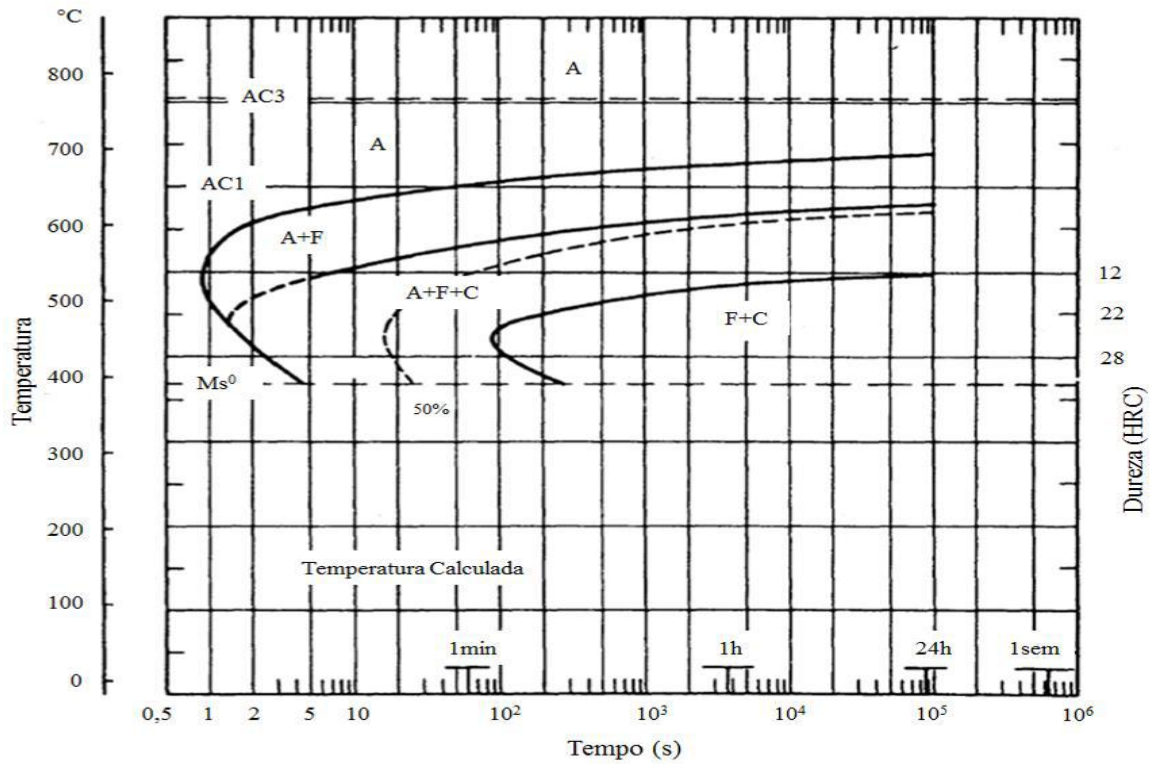


Figura 12: Regra da alavanca aplicada no diagrama Fe-Ni para verificação do %Ni em função da temperatura (Adaptado – CAVALLI, 2013).

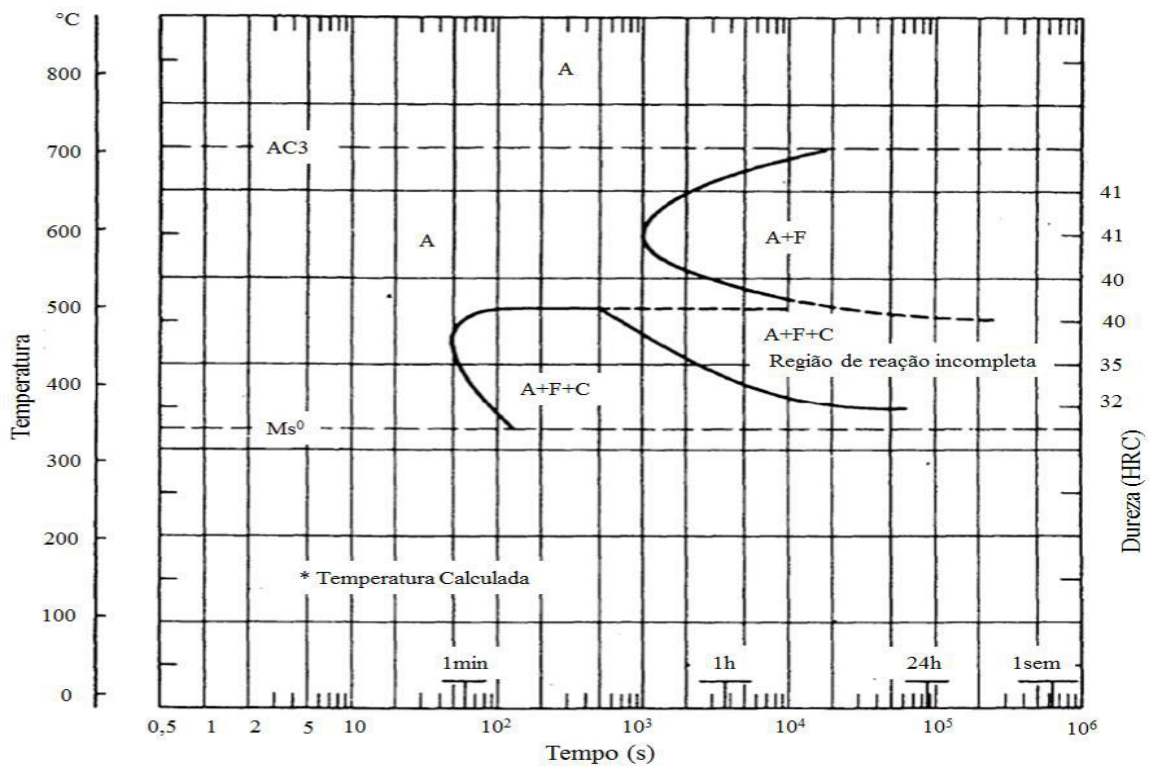
PENSE *et al.* (2013) associam a presença do níquel ao refinamento de grão da ferrita. Quando em solução sólida, o níquel é relatado por facilitar a movimentação de discordâncias em baixas temperaturas gerando menor nível de tensões relacionada a força coesiva e, conseqüentemente, resultando em ganho de tenacidade. A adição de níquel, além de causar o refinamento de grão no aço, também afeta a transformação da austenita pelo deslocamento das curvas TTT (*Tempo-Temperatura-Transformação*) para a direita e diminuição da temperatura de início da transformação martensítica (M_s – do inglês *Martensite Start*), aumentando a temperabilidade do aço. Isso acontece, pois em baixas temperaturas as transformações de fase se tornam extremamente lentas e, portanto, as condições de equilíbrio não são normalmente atingidas (NIPPE, 1986).

As fases predominantes em função do tempo e temperatura de tratamento podem ser verificadas nos diagramas isotérmicos (do inglês IT – *Isothermal Transformation*) ou de resfriamento contínuo (do inglês CCT – *Continuous Cooling Transformation*). As Figuras 11 e 12 apresentam os diagramas IT para os aços 3,5 % Ni e 9% Ni.



A= Austenita, F = Ferrita, C = Cementita

Figura 13: Diagrama IT para o aço 3,5 % Ni (Adaptado - NIPPES, 1986).



A= Austenita, F = Ferrita, C = Cementita

Figura 14: Diagrama IT para o aço 9% Ni (Adaptado - NIPPES, 1986).

O aumento da temperabilidade pela adição de níquel suprime a formação de ferrita pró-eutetóide em favor da formação de estruturas martensíticas e bainíticas de maior tenacidade ao entalhe com remanescentes de austenita retida após o resfriamento a partir da temperatura de austenitização (DOSSET & BOYER, 2006; CHIAVERINI, 2012; EMYGDIO, 2016; QUEIROZ, 2016; SÁ, 2017).

NIPPES *et al.* (1986) mostram que se o revenimento for realizado a partir do campo bifásico, cujas fases presentes são $\alpha + \gamma$, o maior teor de níquel estabiliza a austenita e o produto final apresenta de 5 a 10% em volume de austenita retida. A presença de austenita retida aumenta a resistência em baixa temperatura promovendo a prevenção da formação de precipitados fragilizantes como carbonetos e nitretos. Como resultado tem-se a redução do limite de escoamento e aumento da habilidade de endurecimento em serviço que traz como consequência o aumento da tenacidade à fratura do material.

STRIFE *et al.* (1980) identificaram que a formação de austenita retida impede a precipitação de cementita, e que isso resulta em uma redução correspondente na temperatura de transição dúctil frágil.

A reversão da estrutura ferrítica em austenita (CFC) ocorre durante a etapa de revenimento do tratamento térmico, devido ao aquecimento acima da temperatura crítica de transformação do aço (Ac1). Pequenas regiões ao longo da matriz ricas em elementos austenitizantes são transformadas em austenita durante o revenimento. Uma vez que a composição química enriquecida gera austenita termodinamicamente estável, esta será retida durante o resfriamento. A austenita é revertida no aquecimento e retida durante o resfriamento (EMYGDIO, 2016).

A austenita revertida, formada durante o aquecimento acima de Ac1, atua absorvendo carbono e promovendo a sua retenção durante o resfriamento. Entretanto, se as ilhas de austenita se tornarem instáveis, pode haver a transformação em martensita durante o resfriamento após o revenimento permanecendo como martensita não revenida ou, nos casos mais extremos, durante o serviço devido às condições de tensão / deformação atuantes (EMYGDIO, 2016; QUEIROZ, 2016).

A análise metalográfica quantitativa é um método clássico para a determinação do volume das fases. Todavia, na maioria dos casos do aço 9Ni, o contraste ótico da austenita retida ou reversa, com a martensita/bainita e com os carbeto não é suficiente para obter um resultado desejável. Principalmente, pela sua pequena quantidade ou dimensões, a austenita retida ou reversa se forma como um filme entre as ripas de

martensita, como no aço 9Ni. Neste caso, é praticamente impossível determinar esta quantidade de austenita por análise metalográfica quantitativa (RODRIGUES, 2016).

MARSHALL *et al.* (1962) e posteriormente MORRIS *et al.* (2010) sugeriram que a austenita retida aumenta a tenacidade em baixa temperatura nos aços 9% Ni pela eliminação do carbono e outros elementos deletérios da matriz martensítica. A precipitação da cementita é retraída como resultado da formação da austenita retida e que esta produz uma diminuição correspondente na temperatura de transição dúctil-frágil (DBTT - *Ductile-Brittle Transition Temperature*).

O gráfico da Figura 15 exibe os valores de tenacidade em função do percentual de austenita retida para os aços 9% Ni especificados pelas normas ASTM A353 (2009) e ASTM A553 (2014).

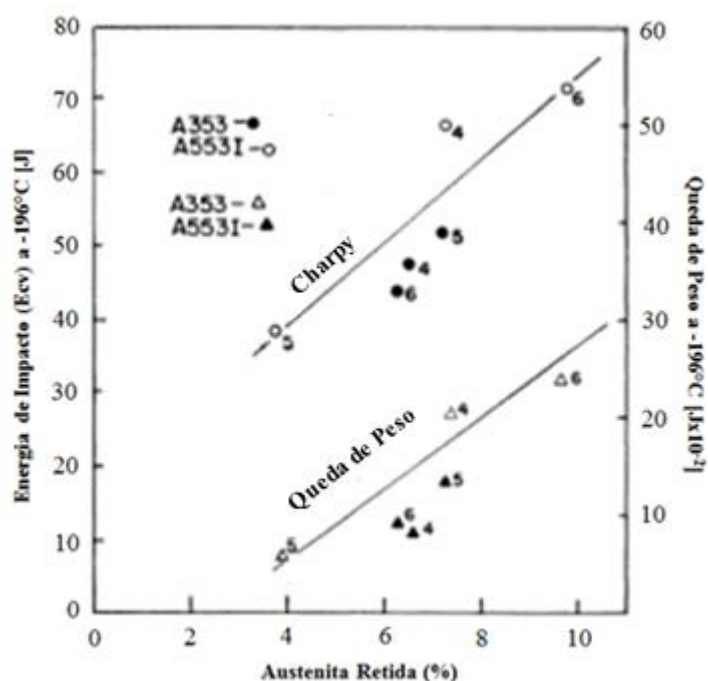


Figura 15: Tenacidade do aço 9% Ni em função do % austenita retida (Adaptado - PENSE, 2013).

Os resultados publicados por PENSE *et al.* (2013) evidenciam tanto pelo ensaio de impacto (Ecv) quanto por queda de peso que o percentual de austenita retida contribui de maneira diretamente proporcional para o ganho de tenacidade dos aços 9% Ni.

O chamado efeito *TRIP* ou *Plasticidade Induzida por Deformação* foi descoberto na década de 60, onde se verificou que a austenita retida pode se transformar total ou parcialmente em martensita através da energia mecânica fornecida por um

esforço externo na temperatura ambiente (DEL SANT, 2010), conforme relatado nos trabalhos de EMYGDIO (2016) e QUEIROZ (2016). A Figura 16 apresenta as regiões de predominância em função do alongamento e limite de escoamento para os aços **HSS** (aços convencionais de alta resistência) e **AHSS** (aços avançados de alta resistência).

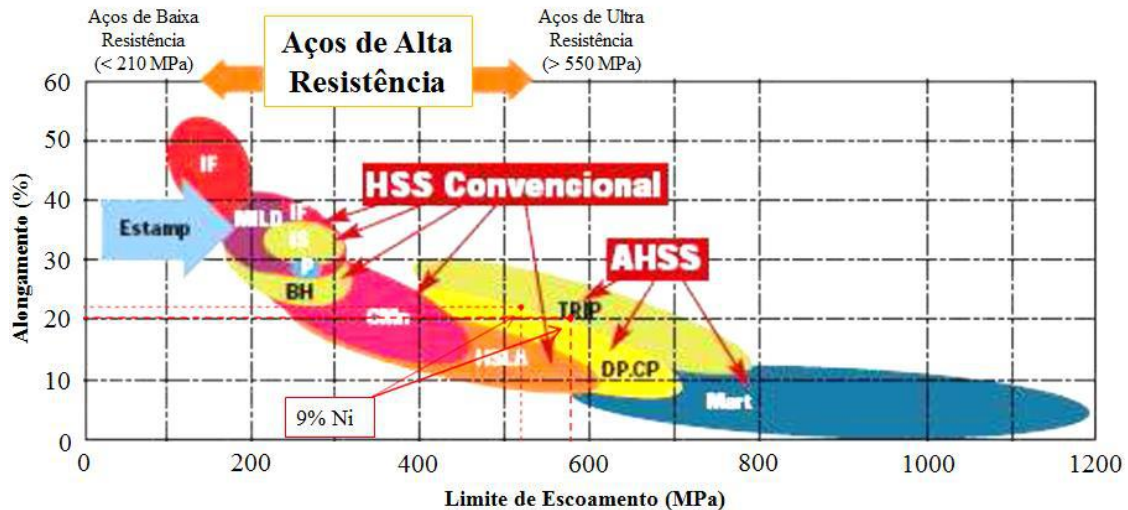


Figura 16: Gráfico esquemático comparando os aços AHSS, HSS e de baixa resistência (Adaptado - DEL SANT, 2010).

Pode-se observar que os aços 9% Ni ($520 \text{ MPa} \leq \sigma_{LE} \leq 586 \text{ MPa}$ / $22 \leq \epsilon \leq 20\%$) estão contidos na família dos aços avançados de alta resistência e, por isso, sofrem o efeito TRIP com consequente ganho de tenacidade devido a presença de austenita retida na microestrutura.

A maior parte das referências bibliográficas tomadas como base neste trabalho correlaciona o aumento das propriedades mecânicas e da tenacidade com o aumento do teor de austenita retida e sua estabilidade termodinâmica nos aços, entretanto, alguns trabalhos apresentam resultados contraditórios, mas não diretamente associados aos aços 9% Ni.

2.4. TRATAMENTOS TÉRMICOS E PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os tratamentos térmicos realizados nos aços-liga são de fundamental importância para conferir propriedades requeridas em uma determinada aplicação específica. Com o intuito de elevar os valores de tenacidade em temperaturas

criogênicas, os tratamentos térmicos de têmpera; têmpera e revenido (*QT – Quenching – Tempering*); têmpera a partir de uma temperatura intercrítica e revenido (*QLT – Quenching – Larmellarizing – Tempering*); dupla normalização e revenido (*NNT – Normalizing – Normalizing – Tempering*) e resfriamento brusco após a cementação e posterior revenido (*DQT – Direct Quenching – Tempering*) podem ser utilizados em aços com adição de níquel (ARCELOR MITTAL, 2014; JANG, 2003).

Para a norma ASTM A353 (2009), os aços 9% Ni são fornecidos com dupla normalização e revenimento. A primeira normalização ocorre a 900°C produzindo como microestruturas resultantes a martensita e a bainita. A segunda normalização ocorre a 790°C produzindo uma microestrutura de grãos finos de austenita que se transformam em martensita e bainita. O revenimento é processado na faixa de temperatura entre 565 °C e 610°C causando reversão em cerca de 10 a 15% da austenita no aquecimento, que é retida durante o resfriamento.

De acordo com a especificação da norma ASTM A553 (2014), o aço 9% Ni é temperado em água a partir de 800 °C e revenido entre 565°C e 610 °C. Tomando como base essa rota de tratamento térmico, é possível obter melhores resultados tanto de limite de escoamento quanto de tenacidade a -196°C.

A norma ASTM A333 (2013) estabelece duas condições de tratamento térmico para o fornecimento do aço 9% Ni: Temperado (800°C) + revenido ($565^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{rev.}} \leq 605^{\circ}\text{C}$) ou Duplo normalizado ($N_1 = 900^{\circ}\text{C}$ e $N_2 = 790^{\circ}\text{C}$) + revenido (565 – 605°C). A taxa de resfriamento adotada depende do grau requerido (1, 3, 4, 6-11).

Tempos de patamar excessivos durante o revenimento do aço 9% Ni são indesejáveis devido à instabilidade da austenita que induz a decomposição da martensita formada com o resfriamento e traz como consequência a redução da ductilidade (PENSE, 2013).

STRIFE *et al.* (1980) estabeleceram parâmetros de tratamento térmico tomando como base temperaturas críticas obtidas pelo método de dilatométrica em amostras dos aços 5% Ni e 9% Ni que haviam sido austenitizadas e temperadas em água. As temperaturas Ac1 e Ac3 foram definidas tomando como base os primeiros desvios do comportamento de expansão linear das ligas. Desta forma, estabeleceu-se 650°C e 800°C para o aço 5% Ni enquanto que para o aço 9% Ni, 590°C e 740°C. A partir da têmpera a 840° C, foram realizados uma série de tratamentos térmicos de revenimento a fim de se obter diferentes percentuais de austenita retida em função de diferentes tempos e temperaturas, conforme apresentado no gráfico da Figura 17 para o aço 9% Ni.

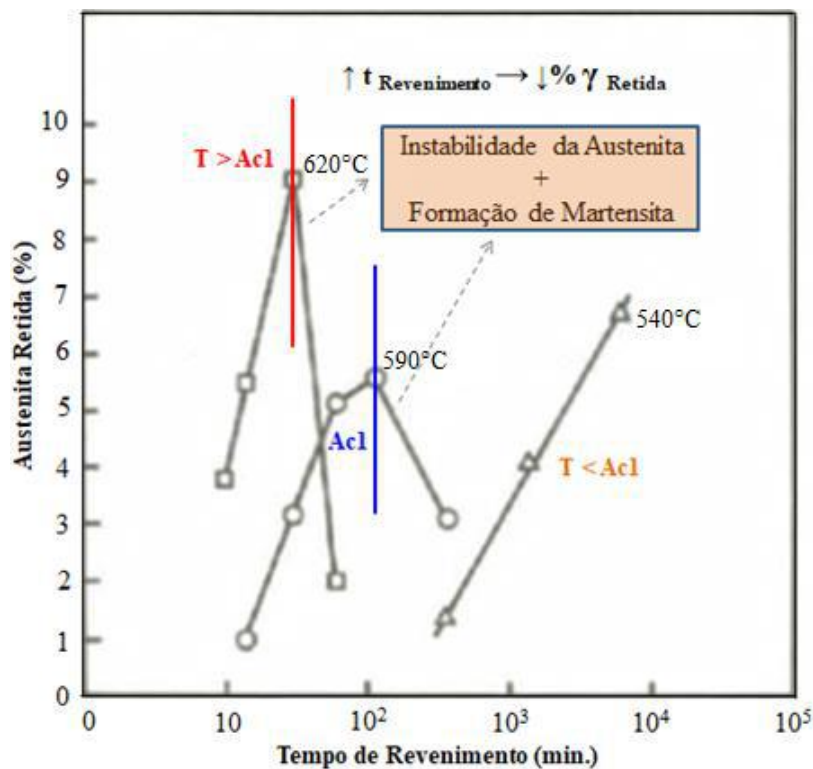


Figura 17: Percentual de austenita retida vs. tempo de revenimento (Adaptado – STRIFE, 1980).

STRIFE *et al.* (1980) mostram que o percentual de austenita retida observado após a realização dos revenimentos é função do tempo e possui um valor máximo em cada condição tratada. Esse comportamento pode ser explicado uma vez que a austenita formada no início do processo de transformação é rica em elementos de liga, mas na medida em que o tempo de revenimento aumenta, os grãos de austenita continuam a crescer de maneira que os solutos se rearranjam ao longo do maior volume da austenita. Com isso, o teor de elementos de liga na austenita por volume diminui fazendo com que a sua estabilidade seja reduzida na proporção que o tempo de revenimento aumenta.

A queda na estabilidade da austenita pode chegar a tal ponto que quando a liga é resfriada para baixos valores de temperatura a transformação dessa fase em martensita é potencialmente elevada, fazendo com que ocorra uma queda no volume de austenita retida. Ao passo que a temperatura de revenimento é elevada observa-se o aumento volumétrico da austenita e a queda na estabilidade da mesma em menores tempos de tratamento.

Complementando os resultados de STRIFE *et al.* (1982), PENSE *et al.* (2013) reportaram que os tratamentos de revenido são susceptíveis a fragilização por revenido caso sejam expostas a temperaturas de 370 a 540°C por longos períodos de tempo. Tempos de patamar excessivos durante o revenido também são indesejáveis, devido ao efeito da instabilidade da austenita, que se decompõe para martensita durante o resfriamento e traz como consequência a redução da ductilidade.

Para investigar o efeito da austenita retida nos carbonetos precipitados do aço 9% Ni, STRIFE *et al.* (1980) selecionaram dois tratamentos térmicos de revenimento com o intuito de se obter diferentes percentuais da fase de interesse.

(a) 1h a 540 °C (**0,5%V** de γ retida)

(b) 1h a 590 °C (**5,2 %V** de γ retida).

A Figura 18 mostra as micrografias de cada amostra obtidas por microscopia ótica (MO) e eletrônica de transmissão (MET) bem como as fases presentes em cada temperatura de revenimento adotada.

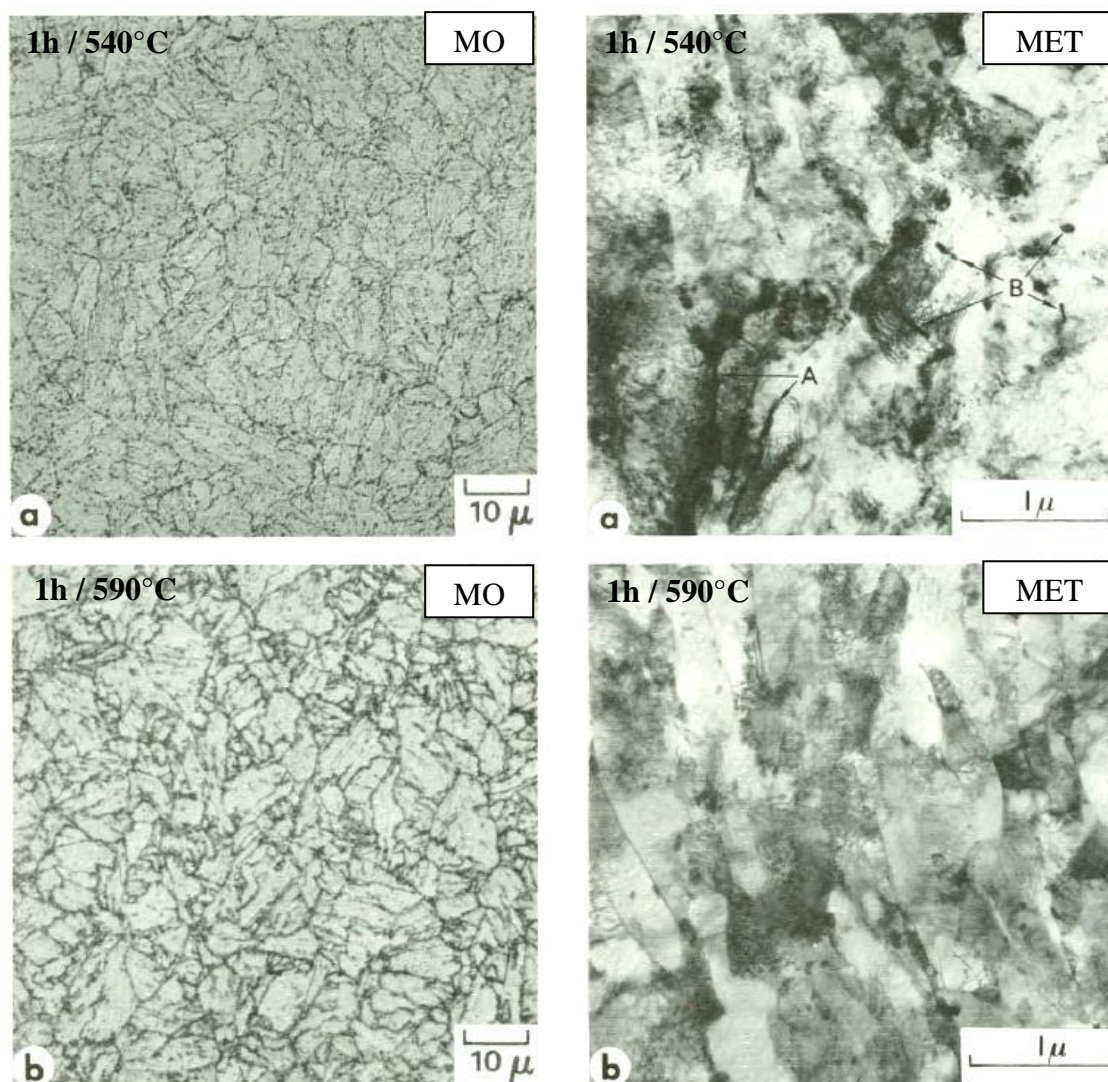


Figura 18: Micrografias do aço 9% Ni com diferentes percentuais de austenita retida (STRIFE, 1980).

As micrografias evidenciam em (a) que a precipitação generalizada de carbonetos é dada ao longo de toda a matriz enquanto que em (b), além de carbonetos precipitados, nota-se a presença de austenita retida na forma de glóbulos localizados, preferencialmente, na fronteira com a fase martensítica presente. Além disso, é possível verificar a presença de filmes de carbonetos nas ripas de martensita em (a) e grãos livres de deformação em uma microestrutura com baixa densidade de discordâncias em (b).

A partir das temperaturas de revenimento adotadas e microscopias obtidas conclui-se que o tempo de revenimento é fundamental para a obtenção de diferentes propriedades dos aços 9% Ni uma vez que influencia diretamente na cinética de

formação de fases. A Tabela 3 expõe os valores de propriedades mecânicas e tenacidade à fratura para diferentes tempos e temperaturas de revenimento.

Tabela 3: Propriedades mecânicas para o aço 9% Ni em função do tempo e temperatura de revenimento (Adaptado - STRIFE, 1980).

Revenimento*	LE (MPa)	LR (MPa)	ΔL (%)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	E_{cv} (J)	γ retida (%)
1h; 550°C	1.137	1.161	22,2	177	136	< 0,5
24h; 550°C	1.058	1.125	25,6	179	141	4,1
1h; 590°C	998	1.157	24,3	189	144	5,2

(*) Têmpera em água após cada etapa.

Com base nos valores apresentados na Tabela 3 pode-se verificar que o limite de escoamento sofre redução de acordo com o aumento do tempo de revenimento e/ou da temperatura, enquanto que o limite de resistência se apresenta relativamente constante. Além disso, observar-se novamente a importância do percentual de austenita retida na tenacidade dos aços 9% Ni.

O trabalho desenvolvido por SAITOH *et al.* (1993) mostra resultados que reforçam os dados obtidos por STRIFE *et al.* (1980) apresentando a variação da tenacidade (E_{cv}) em função da temperatura de revenimento de aços 9% Ni para o tempo de patamar de 20 (vinte) minutos, conforme apresentado no gráfico da Figura 19.

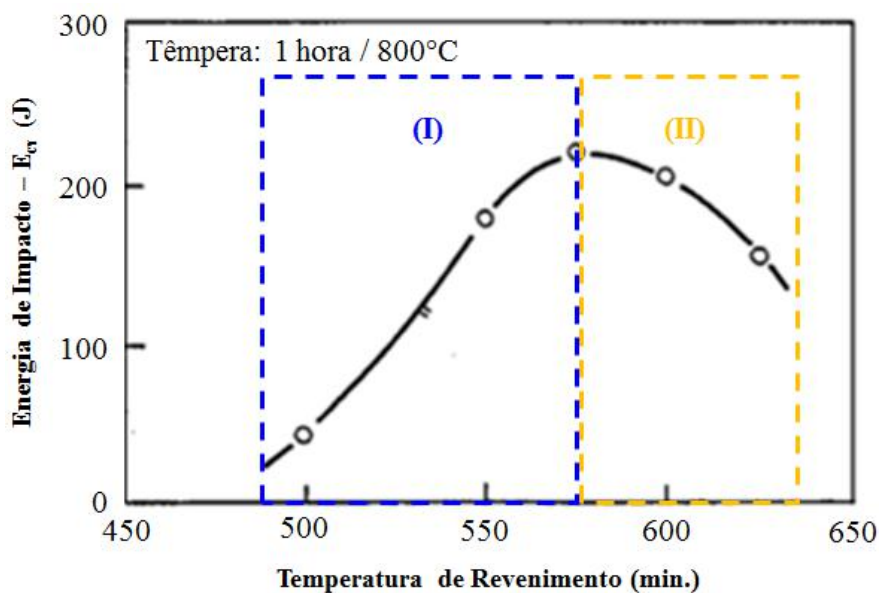


Figura 19: Tenacidade do aço 9% Ni em função da temperatura de revenimento.

O gráfico mostra a variação dos valores de energia de impacto (E_{cv}) em função da temperatura de revenimento e destaca regiões de estabilidade (I) e instabilidade (II) da austenita retida. A Figura 20 apresenta micrografias referentes aos tratamentos térmicos de revenimento em diferentes temperaturas onde é possível notar que com o aumento da temperatura de revenido, de 575°C para 625°C, para um mesmo tempo de tratamento, os carbonetos (região escura) evoluem para austenita retida.

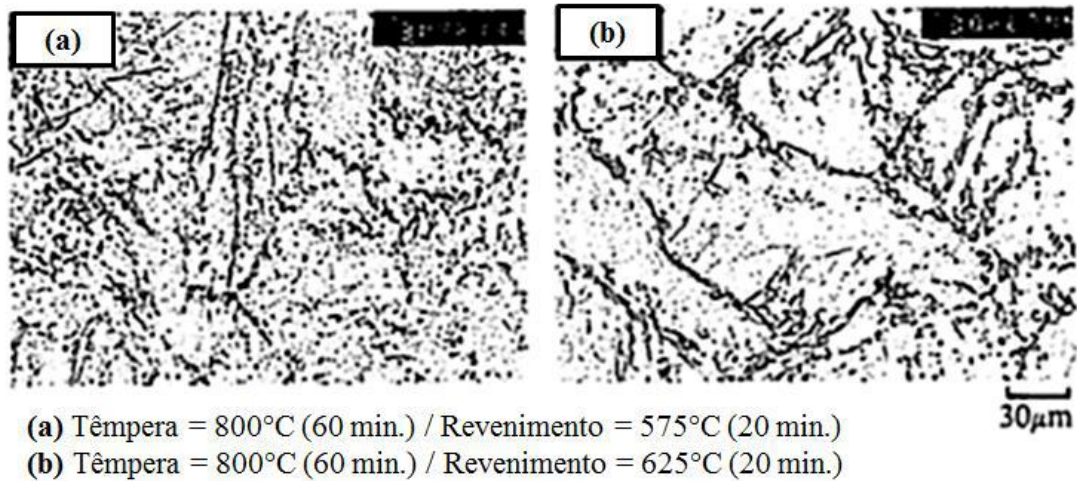


Figura 20: Micrografias em função da temperatura de revenimento (Adaptado - SAITOH, 1993).

ZHAO *et al.* (2011) estudaram o efeito da fração volumétrica de austenita reversa na tenacidade ao impacto do aço 9% Ni a -196°C utilizando o tratamento QLT (do inglês *Quenching, Larmellarizing and Tempering*) variando a temperatura de revenimento. As rotas de tratamento térmico utilizadas na pesquisa são apresentadas no diagrama da Figura 21.

QLT – Quenching – Larmellarizing – Tempering

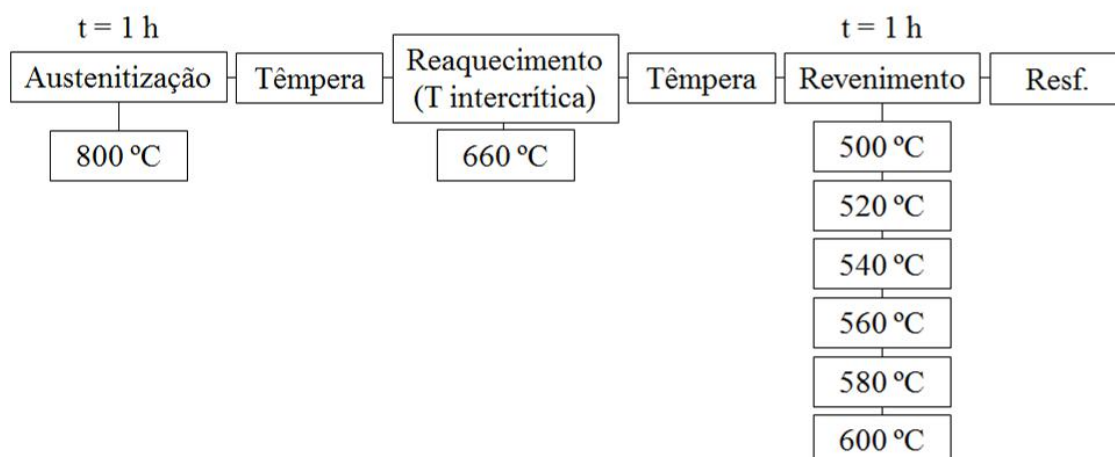


Figura 21: Rotas de tratamento térmico QLT adotada.

Após realização das rotas de tratamento térmico propostas a austenita reversa foi quantificada pela utilização da técnica de difração de raios X, com o material na temperatura ambiente e a -196°C . A Tabela 4 exhibe os percentuais de austenita revertida em função das temperaturas de revenimento empregadas.

Tabela 4: Fração volumétrica de austenita revertida em função da temperatura de revenimento.

T Revenido	500°C	520°C	540°C	560°C	580°C	600°C
25°C	~ 5%	~ 5%	~ 5%	~ 13%	~ 20%	~ 15%
-196°C	0%	0%	~ 2%	~ 2%	~ 2%	~ 2%

Os valores de tenacidade ao impacto apresentados foram maiores para o revenimento realizado nas temperaturas de 540°C e 580°C . Em contra partida, o valor de tenacidade ao impacto foi reduzido drasticamente a 600°C . O aumento da tenacidade ao impacto pode ser atribuído ao decréscimo da precipitação da cementita no contorno de grão quando revenido a 540°C , sendo que quando há a presença de níquel, formam-se estruturas lamelares que proporcionam a precipitação da cementita junto a estas estruturas evitando a precipitação em contorno de grão e se tornando um ponto preferencial para nucleação de trincas.

Quando as amostras são revenidas a 560°C e 580°C, a austenita reversa gerada possui grande concentração de elementos ligantes mantendo-se estável mesmo na temperatura de -196°C. A austenita reversa é macia e absorve a energia por deformação e por transformação de fase mesmo nos casos da transformação da austenita reversa em martensita em função da largura das ripas de martensita apresentadas (70 - 120 nm). ZHAO *et al.* (2011) afirmam que todos os mecanismos supracitados são capazes de aumentar a energia ao impacto em temperaturas criogênicas para o aço 9% Ni.

2.5. EFEITO DO HIDROGÊNIO NO AÇO 9% Ni

KIM & MORRIS (1983) mencionam que a solubilidade do hidrogênio em microestruturas cúbicas de face centrada (CFC) é bem maior que em cúbicas de corpo centrado (CCC), e, portanto com a transformação da austenita, se tem uma martensita supersaturada em hidrogênio. Assim, o site mais provável para a difusão do hidrogênio seria os contornos das ripas de martensita, o que aumentaria a deformação localizada, permitindo a nucleação de microtrincas nesta interface.

A Figura 22 apresenta uma micrografia óptica que confirma o mecanismo proposto para a fratura seguindo os limites das ripas de martensita nas amostras fragilizadas por hidrogênio. É importante destacar a característica transgranular da fratura, observando a deflexão da trinca nos contornos de grão, para seguir as interfaces dos pacotes de martensita (KIM & MORRIS, 1983).

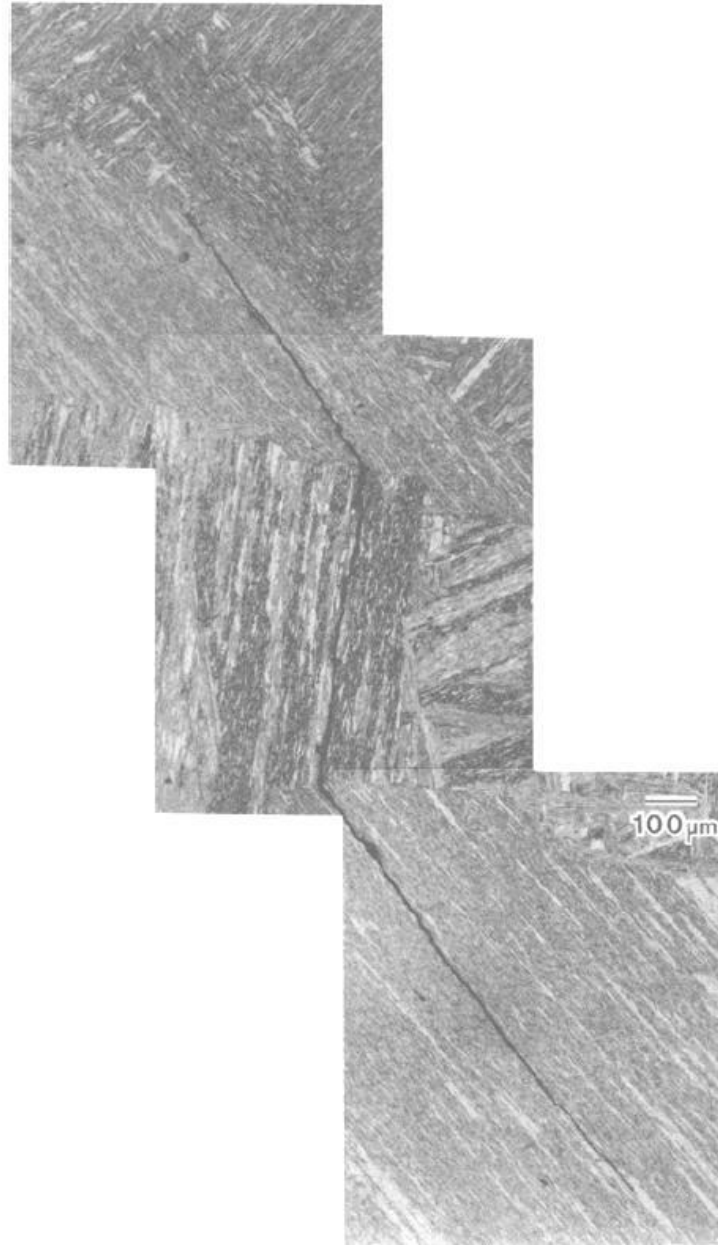
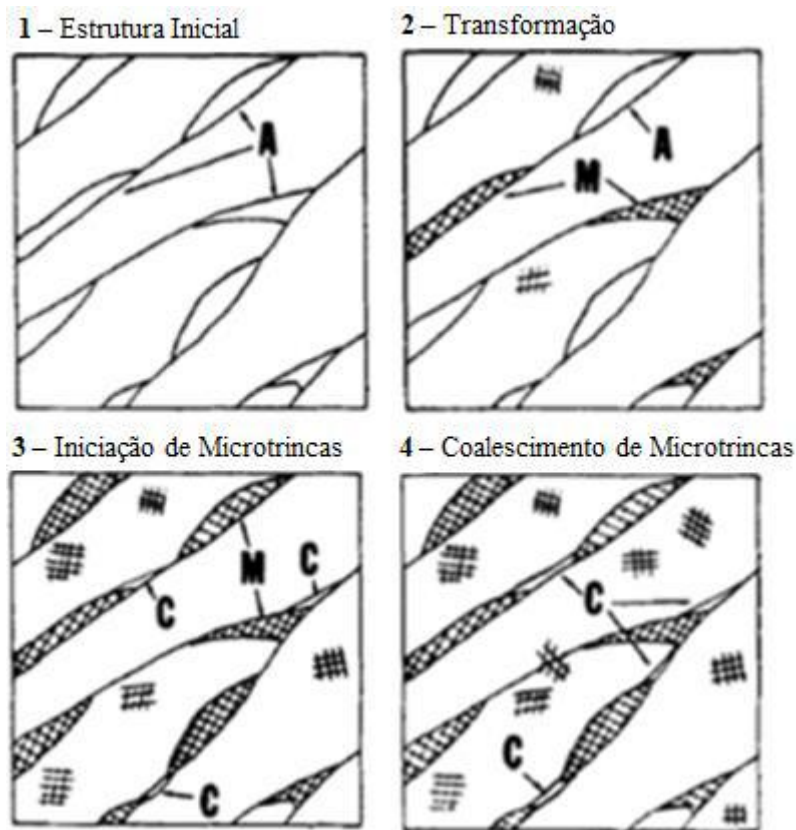


Figura 22: Micrografia óptica apresentando propagação de trinca ao longo dos contornos de ripas e deflexão nos contornos de austenita prévia (KIM & MORRIS, 1983).

KIM & MORRIS (1983) e, posteriormente, KIM *et al.* (1986) propuseram o mecanismo de fragilização por hidrogênio que ocorre entre as ripas de austenita e martensita, como ilustrado na Figura 23.



A = Austenita, M = Martensita, C = Carboneto

Figura 23: Mecanismo provável de fragilização por hidrogênio na presença de austenita entre as ripas de martensita (Adaptado – KIM, 1986).

Na primeira etapa a austenita age como um reservatório de hidrogênio, após atingir certo nível de deformação essa austenita sofre transformação de fase para martensita, produzindo uma martensita supersaturada em hidrogênio. A variação de volume associada a transformação de fase em conjunto com o hidrogênio difundindo para fora da martensita elevam o nível de tensões na interface, o que contribui para a fragilização.

QUEIROZ (2016) estudou a existência de aprisionadores de hidrogênio em amostras do aço 9% Ni forjado (ASTM A522 Tipo I) na condição CR - “como recebido” (T – 810°C / 08:45 h + R – 600°C / 08:00 h) e simulando o tratamento térmico de alívio de tensões - TTAT (600°C / 2:00 h) pelo método de dessorção a temperatura programada (TDS). O gráfico da Figura 24 e a Tabela 5 apresentam o comportamento e valores obtidos de temperatura e área de cada pico apresentado no ensaio de dessorção, onde a área sob a curva é proporcional à quantidade de hidrogênio aprisionado na microestrutura, tanto nos sítios intersticiais quanto nas interfaces entre a matriz e precipitados, além de discordâncias.

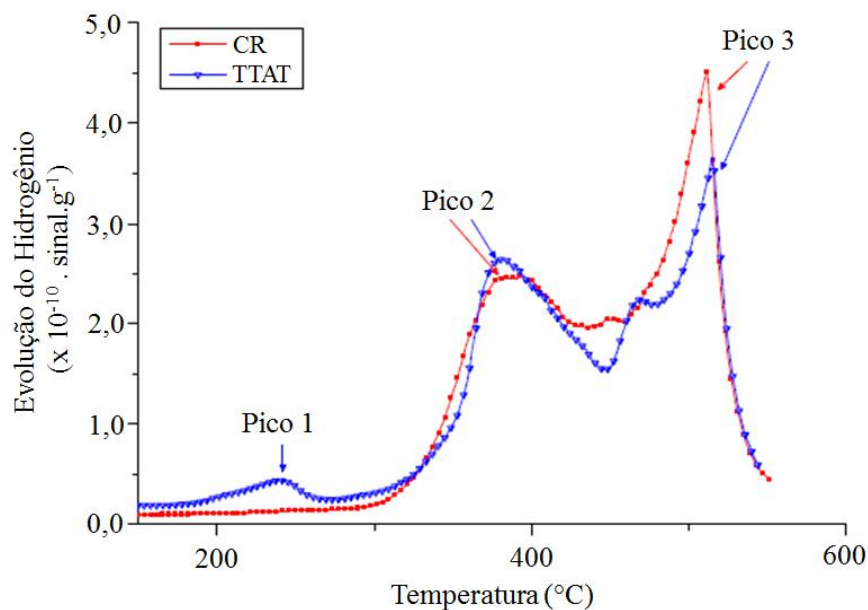


Figura 24: Espectro de dessorção de hidrogênio em amostras hidrogenadas do material CR e TTAT (Adaptado – QUEIROZ, 2016).

Tabela 5: Temperatura e área das curvas de TDS (Adaptado - QUEIROZ, 2016).

Amostra	Pico	T (°C)	ΔT (°C)	Área (Sinal.g ⁻¹ .°C) (x10 ⁻⁹)
CR	1	-	-	-
TTAT		240,0	180,10 - 263,50	2,8
CR	2	392,0	295,90 - 426,50	19,7
TTAT		379,5	282,20 - 442,60	22,6
CR	3	511,6	443,03 - 546,30	108,8
TTAT		515,3	447,16 - 546,30	99,1

Os resultados apresentados comprovam a presença da austenita e de outros aprisionadores de hidrogênio presentes na microestrutura do aço 9% Ni, onde se identificaram três picos: em torno de 240 °C, apenas para o material tratado termicamente, provavelmente associado a precipitados que atuam como sítios aprisionadores fracos; em torno de 380 °C, para ambos os materiais, referente à dessorção do hidrogênio em aprisionadores mais fortes; e em torno de 512 °C, para ambos os materiais, relacionado à dessorção de aprisionadores como a austenita, que apresenta grande solubilidade e, portanto, necessita maiores temperaturas para dessorção (QUEIROZ, 2016).

O efeito da concentração de hidrogênio para fragilização do aço 9% Ni pelo ensaio de tração de amostras com e sem hidrogenação também foi apresentado por QUEIROZ (2016), onde as análises da fratura evidenciaram a fragilização da matriz bainítica, mudando o micromecanismo de fratura por microcavidades, na condição sem hidrogênio, para micromecanismos tipo quasiclivagem e clivagem devido a observância de sítios aprisionadores de hidrogênio.

Vale ressaltar que foram constatados apenas efeitos microscópicos visíveis capazes de comprovar a susceptibilidade a fragilização do material quando submetido ao processo de hidrogenação, mas não se observaram diferenças significativas nos resultados de tração apresentados em termos de LE, LR e alongamento quando comparado com as amostras que não foram hidrogenadas. Tal fato remete que a quantidade de hidrogênio difundida para as amostras pode não ter sido suficiente para desencadear um processo de fragilização mais tênue que também pudesse ser verificado pela redução de tenacidade do aço 9% Ni no ensaio de tração.

2.6. EFEITO DO H₂S NOS AÇOS AO NÍQUEL

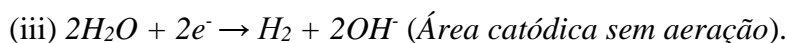
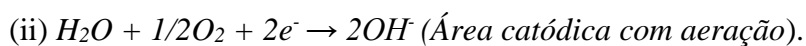
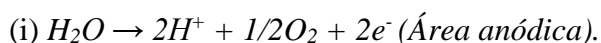
Ao longo dos anos, poucos foram os registros literários referentes ao comportamento do aço 9% Ni quando exposto a ambientes agressivos, principalmente em meios contendo H₂S. As novas demandas para aplicação do aço 9% Ni trouxeram a necessidade de submetê-lo a testes para qualificação visando o desempenho, aplicabilidade e viabilidade de utilização deste material frente aos cenários atuais de produção e exploração de óleo e gás.

Os aços 9% Ni não apresentam o cromo (Cr) como elemento de liga em sua composição química. Tal fato traz como consequência a não formação de filmes passivos quando submetido a ambientes “sour” possuindo comportamento semelhante ao do processo corrosivo observado em um aço ao carbono.

Quando o aço 9% Ni é submetido a condições de corrosão similares à de um aço ao carbono, a formação de filme de carbonato ou de sulfeto também pode ser observada. Entretanto, a alta resistência mecânica do material é capaz de elevar a susceptibilidade tanto à corrosão sob tensão, devido à ação de dissolução localizada, quanto pela entrada de hidrogênio (EMYGDIO, 2016).

A presença de H₂S no fluido transportado exerce influência significativa na dissolução do ferro e na entrada de hidrogênio no metal, seja pela redução do pH (H₂S ↔ H⁺ + HS⁻) ou pela inibição da reação de recombinação do hidrogênio na superfície do metal (H⁰ + H⁰ → H₂) pela presença do íon HS⁻, considerado o inibidor efetivo do processo, o ânion HS⁻ se dissocia a S⁻² e H⁺. O íon S⁻² reage com o ferro formando um produto de corrosão escuro (FeS – sulfeto de ferro), comumente encontrado em serviço (GENTIL, 2007).

Além da geração de hidrogênio proveniente do ácido sulfídrico (H₂S), o aço 9% Ni pode ser exposto a ambientes ricos em H₂ quando submetido a sistemas sob proteção catódica por corrente impressa, onde as reações podem ser descritas a seguir (CALISTER, 2002; GENTIL, 2007).



As equações (ii) e (iii) apresentam a formação de hidrogênio molecular (H₂) e hidroxilas (OH⁻) nas áreas catódicas durante a proteção catódica por corrente impressa. As interações do hidrogênio nos aços causam perdas significativas de propriedades mecânicas, tais como redução da ductilidade e tensão máxima, além da susceptibilidade de formação / crescimento de trincas e do empolamento advindo do hidrogênio molecular (H₂).

ZEEMANN (2011) apresenta o potencial de trincamento de aços ao carbono e baixa liga em ambientes contendo H₂S de acordo com a resistência mecânica, conforme exposto na Tabela 6.

Tabela 6: Susceptibilidade ao trincamento pelo hidrogênio de acordo com a classe de resistência mecânica dos aços ao carbono e baixa liga (Adaptado – ZEEMANN, 2011).

Tensão Limite de Resistência MPa (Ksi)	Potencial de Trincamento	Mecanismo de Trincamento
380 a 520 (55 a 75)	Baixo	HIC
410 a 550 (60 a 80)	Baixo	HIC
480 a 620 (70 a 90) *	Possível	SSC, HIC, HE
520 a 630 (75 a 92) *	Possível	SSC, HIC, HE
610 a 730 (88 a 106) *	Provável	SSC, HE
790 a 930 (115 a 135) *	Muito provável	SSC, HE
(*) O procedimento de soldagem deve ser cuidadoso para evitar trincas a frio durante a fabricação. HIC - Trinca induzida pelo hidrogênio. SSC - Corrosão sob tensão pelo sulfeto. HE - Fragilização pelo hidrogênio.		

A Tabela 6 mostra que os aços de baixa resistência mecânica possuem tendência para ter baixo potencial de trincamento e, quando presente, o mecanismo atuante é do tipo HIC (com empolamento). Já os aços de alta resistência possuem elevado potencial para trincamento com mecanismos atuantes do tipo SSC e HE, ou seja, associados à fragilização pelo hidrogênio. Desta forma, é de extrema importância avaliar previamente o possível mecanismo de falha atuante que os materiais podem sofrer de acordo com a resistência mecânica para aplicações em meios contendo H₂S.

O primeiro estudo reportado na literatura acerca do comportamento do aço 9% Ni em ambiente contendo H₂S foi publicado em abril de 1970 pelo americano *R. N. Tuttle*. Mediante os resultados inicialmente encontrados não houve frentes de pesquisa significativas ao longo de anos que gerassem registros para novas aplicações desse material em meios “sour”. TUTTLE (1970) estudou o efeito do níquel na susceptibilidade a corrosão sob tensão por sulfeto (SSC – do inglês *Sulfide Stress Corrosion*) em meio de solução contendo 0,5% V/V de ácido acético (C₂H₄O₂).

Os gráficos das Figuras 25 e 26 exibem os resultados obtidos para a tensão crítica em função da pressão parcial de H₂S e percentual de níquel, onde a tensão crítica foi estipulada como o valor de tensão na qual o material possui probabilidade de fratura igual a 50%.

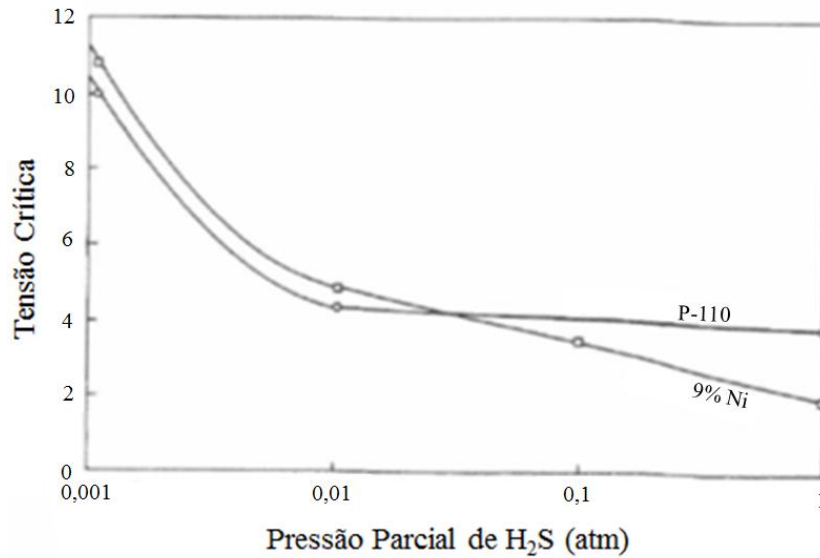


Figura 25: Efeito da pressão parcial de H₂S na tensão crítica (Adaptado - TUTTLE, 1970).

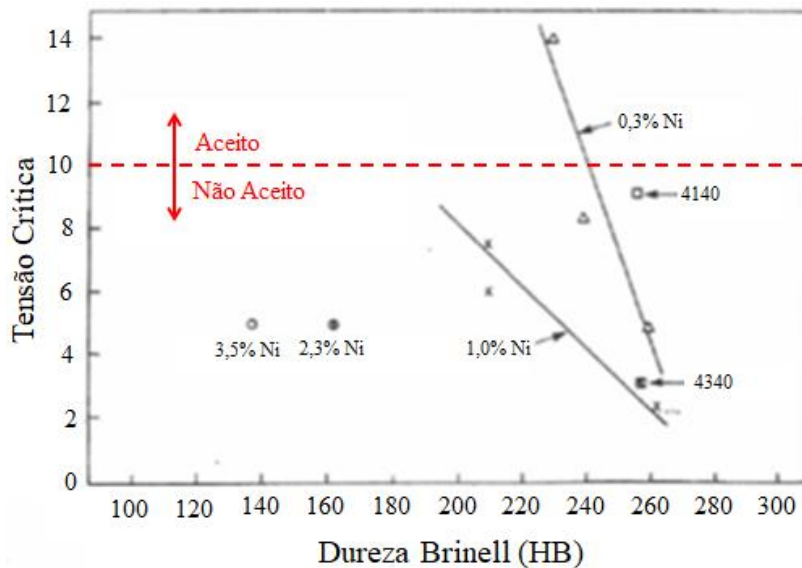


Figura 26: Tensão crítica admissível de acordo com o teor de níquel (Adaptado - TUTTLE, 1970).

O gráfico da Figura 23 mostra que os aços-liga que contêm teores maiores que 1% Ni em peso na sua composição são frequentemente susceptíveis a SSC em níveis de dureza bem abaixo dos requisitos de segurança para trabalho em meio de H₂S (22 HRC ou 250 HV). A causa do aumento da susceptibilidade pode ser atribuída a presença de martensita não revenida formada a partir de alguns elementos de liga, tal como o manganês.

Em adição, TUTTLE (1970) cita trabalhos de campo e laboratoriais com aços C-Mn onde a segregação do manganês pode causar efeito deletério para as propriedades

mecânicas do aço a menos que a liga seja submetida ao tratamento térmico de revenimento. Os aços C-Mn com dureza inferior a 22 HRC podem ser utilizados em ambientes contendo H₂S. As únicas falhas evidenciadas ocorreram com valores superiores a 22 HRC onde as mesmas ocorreram em regiões de segregação do manganês e por consequência, o nível de dureza encontrado foi bem superior nas proximidades da superfície de fratura. Os aços C-Mn possuem limitações quanto a dureza e tratamentos térmicos de maneira que ambos são parâmetros fundamentais a serem considerados no processo de seleção e inspeção de materiais cuja aplicação se destina a ambientes ácidos. Esses resultados serviram de base para os limites de 1% de níquel sugeridos pela norma ISO 15156 / NACE MR0175 (NACE, 2010).

EMYGDIO (2016) avaliou o comportamento do aço 9% Ni (ASTM A522 TIPO I – forjado) em condições de corrosão sob tensão para meios contendo H₂S e CO₂, onde a susceptibilidade do aço ao SSC foi avaliada por ensaios de deformação constante. As condições bem como os meios propostos e resultados obtidos na avaliação frente à metodologia de ensaio baseada na norma TM 0177 podem ser verificados na Tabela 7.

Tabela 7: Condições de ensaio para avaliação da susceptibilidade ao SSC do aço 9% Ni (Adaptado – EMYGDIO, 2016).

CP	Meio / Solução (*)	Tensão Desejada	L.E (MPa)	H ₂ S (ppm) Final	Tempo de Ensaio previsto	Tempo Real de Ensaio	Resultado
Mod-1	99,2% CO ₂ + 0,8% H ₂ S	80% do AYS 435 MPa (63,1 ksi)	543,8 (78,9 ksi)	221	30 dias	30 dias	Sem danos
Mod-2				170	30 dias	30 dias	Sem danos
Mod-3				204	30 dias	26 dias	Fratura, com corrosão
Mod-4				204	30 dias	23 dias	Fratura, com corrosão
Mod-5				204	30 dias	30 dias	Corrosão localizada e trincas
Mod-6				58	10 dias	5 dias	Fratura, com corrosão
Mod-7				62,02	20 dias	6 dias (**)	Corrosão generalizada
CO ₂ -1	100% CO ₂			-	30 dias	30 dias	Corrosão generalizada intensa
CO ₂ -2				-	30 dias	30 dias	Corrosão localizada
CO ₂ -3				-	30 dias	30 dias	Corrosão localizada
CO ₂ -4				-	30 dias	30 dias	Corrosão generalizada intensa
CO ₂ -5				-	30 dias	30 dias	Corrosão localizada
H ₂ S-1	100% H ₂ S			2205,55	30 dias	5 dias	Fratura sem corrosão
H ₂ S-2				2106,47	30 dias	2 dias	Sem danos

(*) TM 0177 - Solução de água destilada + 4000 ppm de HAc.

(**) Ensaio interrompido, sem ruptura.

A Figura 27 apresenta resumidamente o resultado dos corpos de prova ensaiados em forma de gráfico nos diferentes meios e para diferentes tempos de teste juntamente

como o aspecto macroscópico de cada região destacada, onde os ensaios nas condições Mod-6, Mod-7 e H₂S-2 foram interrompidos antes de 720 horas com o intuito de estudar os possíveis mecanismos de danos atuantes.

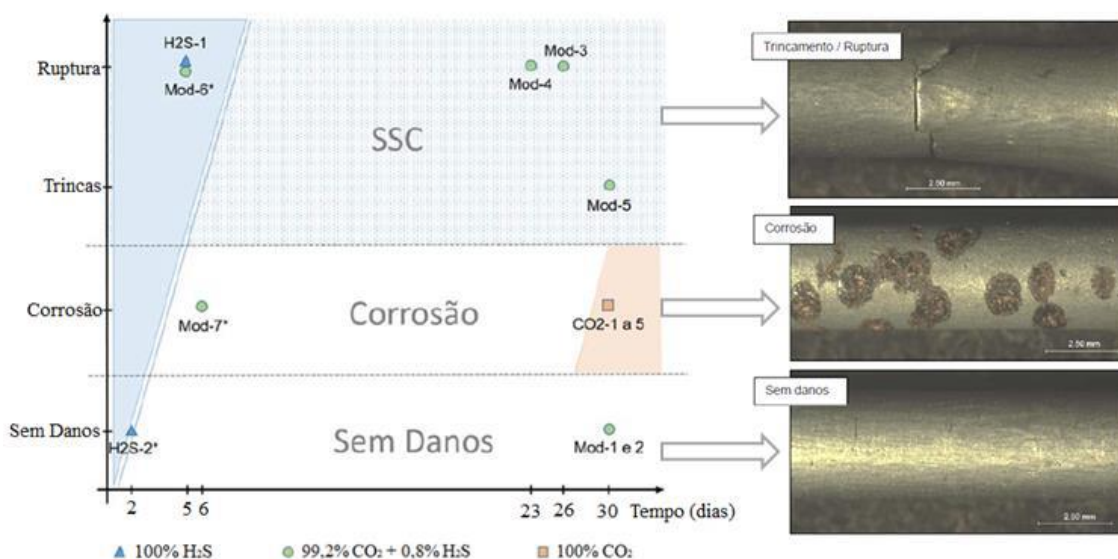


Figura 27: Resumo gráfico dos resultados dos CPs ensaiados nos diferentes meios para diferentes tempos de teste e morfologia característica de cada região destacada.

Os resultados relatam que caso o ambiente operacional não contenha H₂S (condição “CO₂”) não existe nenhum tipo de fragilização e que o processo corrosivo se inicia de forma localizada com tendência a se tornar generalizado com o decorrer do tempo de exposição. Entretanto, ressaltam o efeito negativo do pH ácido (~3) decorrente da presença do CO₂ na formação de filmes de maneira que facilita o aumento substancial da taxa de corrosão não sendo recomendada a utilização do aço 9% Ni nas condições simuladas a não ser que exista algum método de proteção contra a corrosão atuante, como por exemplo a proteção catódica do material frente ao meio que se encontra exposto.

Os CPs submetidos ao ambiente contendo mistura CO₂ e H₂S (“Mod”) apresentaram comportamentos distintos. Com isso, EMYGDIO (2016) chama a atenção quanto a metodologia utilizada (TM 0177) pode não ser efetiva para definir um comportamento deste material no meio modificado uma vez que não leva em consideração a cinética de reação de cada gás solubilizado e foi concebida para avaliação em ambientes contendo H₂S puro. Mesmo assim, EMYGDIO (2016) comprova que o aço 9% Ni sofre fragilização em meios contendo H₂S tendo como base

em resultados obtidos nas condições “Mod” e “H₂S”, independente da concentração evidenciando que o efeito microestrutural se sobrepõe ao nível de endurecimento neste material uma vez que possui dureza inferior a 250 HV (limite utilizado para materiais martensíticos).

MC INTYRE *et al.* (2013) estudaram o comportamento da corrosão sob tensão em juntas soldadas advindas de chapas do aço 9% Ni (ASTM A353) realizando ensaios de baixa taxa de deformação (BTD) com proteção catódica em eletrólito contendo 0,05 M de H₂SO₄ (ácido sulfúrico). O gráfico da Figura 28 revela a redução brusca nos valores de tenacidade e ductilidade das juntas soldadas quando expostas ao ambiente contendo hidrogênio gerado da reação catódica. Os resultados reforçam a teoria de TUTTLE (1970) e EMYGDIO (2016) quanto ao efeito deletério do hidrogênio no desempenho do aço 9% Ni quando submetido a esforços mecânicos trativos em ambientes “sour”.

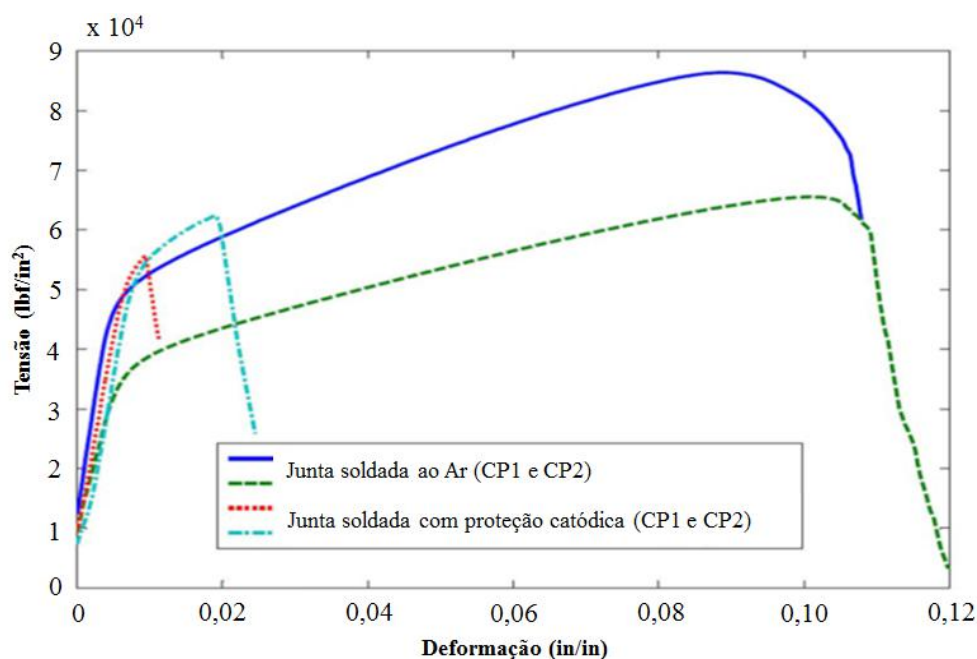


Figura 28: Curva tensão vs. deformação do aço 9% Ni soldado protegido catodicamente em solução contendo 0,05M H₂SO₄ (Adaptada - MC INTYRE, 2013).

Frente aos estudos relatados pode-se concluir que requisitos de composição química e tratamentos térmicos adequados devem ser cuidadosamente estudados a fim de obter maior controle sobre os parâmetros de fabricação e processamento do aço 9% Ni. Além disso, os resultados apresentados mostram o efeito nocivo do H₂S na

fragilização do material objeto de estudo do presente trabalho reforçando a necessidade de avaliações criteriosas para qualificação e aplicação do mesmo em ambientes “sour”.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

Foram recebidas 04 (quatro) seções do aço 9% Ni oriundas de tubos laminados sem costura com microestrutura típica denominada como “bruta de laminação”. A composição química nominal da liga recebida e as dimensões aproximadas podem ser verificadas na Tabela 8 e Figura 29, respectivamente.

Tabela 8: Composição química nominal do aço 9% Ni estudado.

Aço	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Ni	%Cr	%Mo	%Cu
ASTM A333 Gr.8	0,041	0,61	0,002	0,001	0,22	9,64	0,04	0,01	0,03

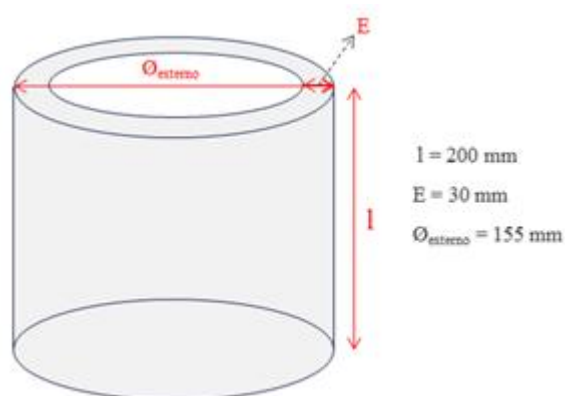


Figura 29: Croqui com as dimensões do material recebido.

Após inspeção de recebimento os tubos foram devidamente identificados e cortados a frio em serra circular conforme ilustrado nas Figuras 30 e 31.



Figura 30: Corte no sentido longitudinal de laminação das amostras.



Figura 31: Identificação das seções através de sinete alfanumérico.

A rastreabilidade das amostras foi rigorosamente mantida ao longo do processo de corte, usinagem, armazenamento e ensaios laboratoriais.

3.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS

Logo após as etapas de corte e identificação as amostras foram temperadas (T) ou temperadas & revenidas (TR) em temperaturas diferentes de acordo com as faixas apresentadas na norma de fabricação para tubos laminados do aço 9% Ni (ASTM A333 Gr.8). Além disso, variou-se também o tempo de patamar e o meio de resfriamento de maneira que fossem obtidas microestruturas diferentes visando a avaliação qualitativa do efeito da austenita retida e revertida decorrentes de cada processo. Os dados de literatura apresentados nesse trabalho reforçam a idéia de que as propriedades do aço

9% Ni são diretamente afetadas em função das microestruturas obtidas e da rota de tratamento térmico adotada. A Tabela 9 apresenta a disposição e descrição das etapas simuladas para cada condição proposta.

Tabela 9: Condições propostas para avaliação do aço 9% Ni.

Amostra	Austenitização		Têmpera	Revenimento		
	Temp.	Tempo	Resfriamento	Temp.	Tempo	Resfriamento
1A	800°C	1:30 h	Água	565°C	1:30 h	Ar
1B				565°C	1:30 h	Óleo
2B				605°C	1:30 h	Ar
3A				605°C	3:00 h	Ar
T				"como Temperado"		
L	-	-	-	"como Laminado"		

As amostras foram tratadas termicamente em fornos com termopares devidamente distribuídos e calibrados respeitando o tempo de tratamento mínimo estabelecido por norma de 1 hora / polegada.

3.3. USINAGEM DOS CORPOS DE PROVA

Após realização dos tratamentos térmicos propostos o material foi armazenado e enviado para usinagem em conformidade com as dimensões especificadas nas normas de ensaio, conforme descrito na Tabela 10.

Tabela 10: Normas utilizadas para dimensionamento e usinagem dos CPs.

Ensaio	Norma de Ensaio
Tração	ASTM A 370 (2012) - Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. ASTM E8/E8M (2011) - Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials.
Charpy	ASTM A 370 (2012) - Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. ASTM E23 (2010) - Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials.
BTD	ASTM G129 (2006) - Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking.

Além do dimensionamento, a posição para retirada das amostras também foi identificada fazendo com que todos os CPs fossem advindos aproximadamente da mesma região. Desta forma, um possível efeito da segregação ao longo da espessura do tubo recebido foi minimizado. O croqui apresentado na Figura 32 ilustra a posição dos CPs na “meia-cana”.

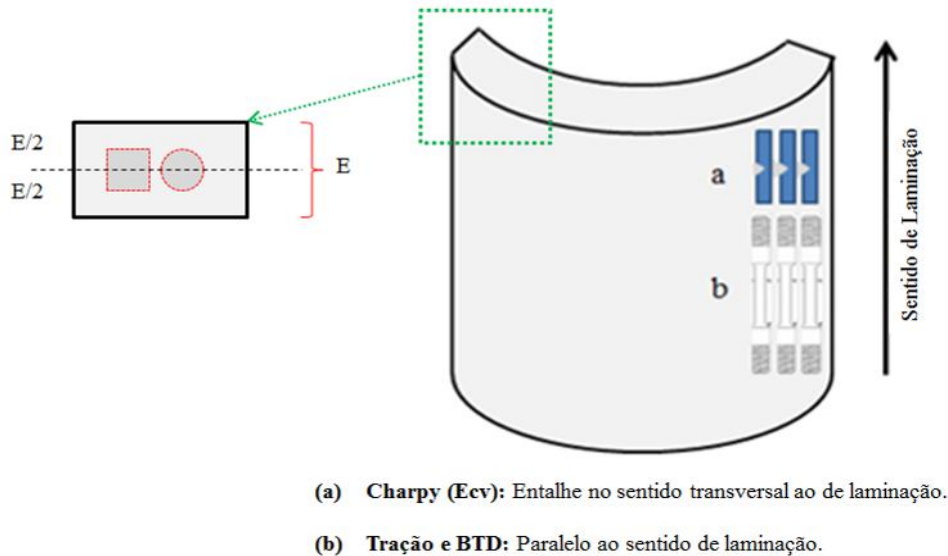


Figura 32: Esquemático para retirada dos CPs.

Após usinagem, todos os CPs foram verificados em projetor de perfil e inspecionados visualmente com ampliação de 10x para verificação do acabamento superficial.

3.4. ENSAIOS MECÂNICOS

3.4.1. Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com as normas ASTM A370 (2012) e ASTM E8/E8M (2011) com o intuito de verificar as propriedades mecânicas do material tanto no estado “*como laminado*” quanto para as demais condições de tratamento térmico. O aparato experimental consistiu numa máquina de tração universal Instron® com célula de carga de 10 toneladas e extensômetro devidamente calibrados. A taxa de deformação aplicada nos ensaios foi de $0,04 \text{ min}^{-1}$.

3.4.2. Ensaio Charpy (E_{cv})

Os ensaios de tenacidade ao impacto foram realizados de acordo com a norma ASTM E23 (2010) e apresentam efeito comparativo para as propriedades resultantes de cada amostra estudada em função dos valores de energia absorvida (E_{cv}). Os CPs foram usinados conforme desenho e medidas especificadas na Figura 33.

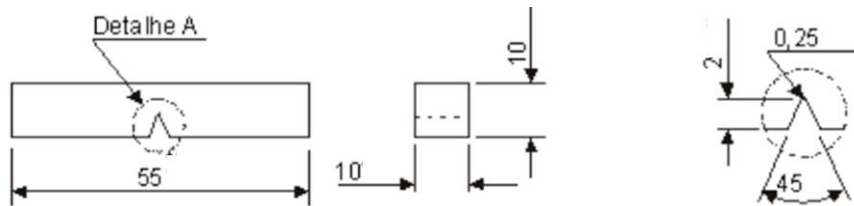


Figura 33: Geometria e dimensões, em milímetros, dos CPs de impacto Charpy tipo A (Adaptada – ASTM A370, 2012).

3.4.3. Microdureza Vickers

A microdureza Vickers (HV) foi realizada com penetrador tipo diamante (136°) e carga de 10 g no microdurômetro modelo *Time HVS-10 série 096*. Todos os CPs foram lixados até granulometria #600 e verificados em microscópio ótico a posteriori com o intuito de garantir a homogeneidade superficial. Realizaram-se medidas tanto na direção longitudinal quanto na transversal ao sentido de laminação para averiguação das propriedades obtidas em cada sentido. O procedimento adotado encontra-se apresentado na norma ASTM E384 (2011).

3.5. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

3.5.1. Polarização Anódica e Catódica

O comportamento eletroquímico do aço 9% Ni foi investigado a partir de medições do potencial de circuito aberto (E_{corr}) e obtenção das curvas de polarização anódica e catódica para cada eletrólito / condição de tratamento. O aparato utilizado para a realização dos ensaios eletroquímicos baseou-se em uma célula convencional com três eletrodos, como descrito a seguir:

- **Trabalho (W):** Aço 9% Ni;
- **Contra eletrodo (CE):** Fio de platina;
- **Referência (REF):** Eletrodo de calomelano saturado (ECS).

A célula eletroquímica montada para realização dos ensaios de polarização (anódica e catódica) pode ser observada no esquemático apresentado na Figura 34.

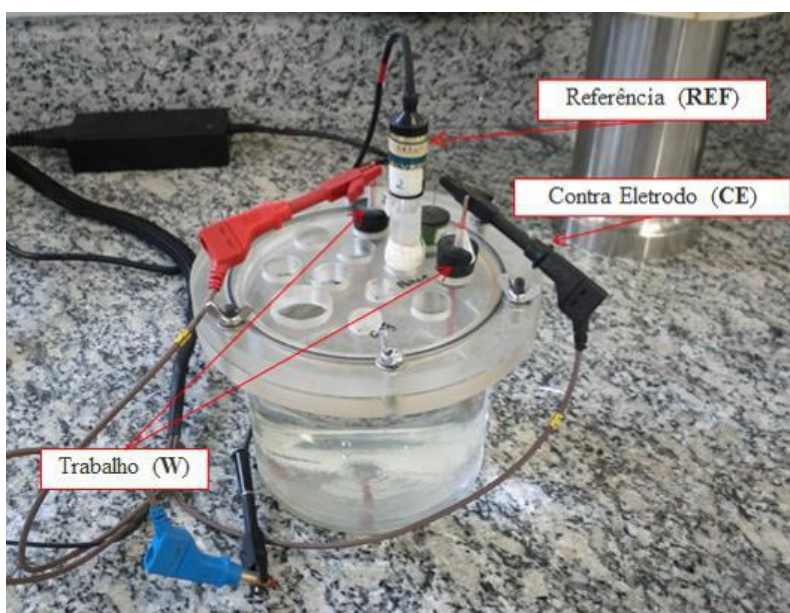


Figura 34: Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de polarização.

Os eletrodos de trabalho utilizados nos ensaios eletroquímicos foram embutidos em resina epóxi de maneira a expor ao eletrólito uma área de aproximadamente 1 cm². Após embutimento, o acabamento final dos CPs foi feito com lixa de granulometria #600 e, posteriormente, polidos até alumina 2µm, desengraxados, lavados com água destilada e álcool, secados com fluxo de ar frio e armazenados em dessecador. A última etapa antes da exposição das amostras ao eletrólito foi a aplicação de esmalte na interface metal/resina para reduzir o efeito de borda e a consequente formação de frestas. A Figura 35 exemplifica a configuração do corpo de prova momentos antes do ensaio.

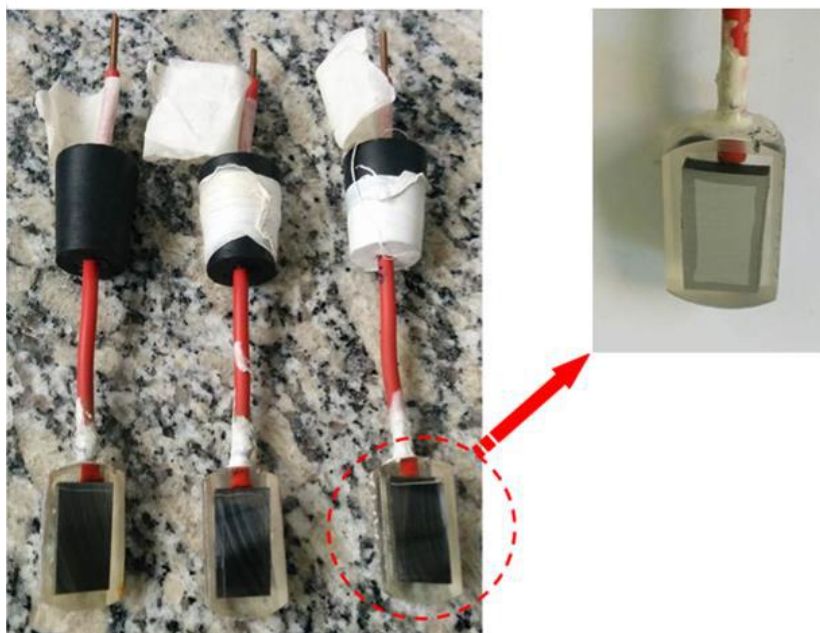


Figura 35: Eletrodos de trabalho preparados para ensaio.

O equipamento utilizado para polarização dos CPs foi do fabricante Autolab modelo PGSTAT 302[®] com suporte do sistema de monitoramento / tratamento de dados NOVA 1.9[®]. A partir dos valores registrados determinou-se o potencial de corrosão (E_{corr}) e as curvas de polarização anódica e catódica das amostras. O potencial de circuito aberto (E_{ECS} vs. t) em cada eletrólito foi monitorado até estabilização do mesmo e os ensaios de polarização iniciados em seguida.

Os ensaios de polarização foram realizados em duplicata com o objetivo de verificar a reprodutibilidade dos resultados. Os valores de polarização foram medidos com velocidade de varredura de $20 \text{ mV}_{\text{ECS}}/\text{min}$ a partir do potencial de circuito aberto (E_{corr}), aplicando-se um potencial de $800 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ acima (anódico) ou abaixo (catódico) do potencial de circuito aberto encontrado para cada amostra ensaiada.

3.5.2. Ensaio de Permeação

Os ensaios de permeação do hidrogênio foram realizados em uma célula de dois compartimentos, onde no lado catódico, átomos de hidrogênio são absorvidos na superfície de entrada, absorvidos pelo metal e, em seguida, difundem-se pela membrana e depois no outro lado são oxidados, de modo a manter a concentração de hidrogênio na superfície da amostra igual a zero (lado potenciostático). Cada elétron proveniente da

geração da corrente anódica corresponde a um átomo de hidrogênio que deixa o metal, ou seja, o fluxo de hidrogênio é proporcional à corrente de oxidação lida pelo potenciostato.

O procedimento experimental utilizado nos ensaios de permeação baseou-se na montagem de uma célula dupla do tipo *Devanathan-Stachurski* onde se colocou o CP (placa retangular de ~ 0,3 cm de espessura e área exposta à solução de 2,3 cm²) de aço 9% Ni entre os dois compartimentos da célula. Após a montagem, foi inserida solução de NaOH 1M até cobrir a região exposta do CP no lado 2 e o potencial foi monitorado durante 24 horas. Em seguida ao tempo de monitoramento do potencial, aplicou-se uma sobre-tensão anódica de +100 mV_{ECS} para garantir a oxidação do hidrogênio na superfície do material e inseriu-se a solução hydrogenante de Na₂S₂O₃ 10⁻³ M no lado 1 da célula com aplicação de sobre-tensão catódica de -950 mV_{ECS}. A Figura 36 ilustra o aparato experimental utilizado para a realização dos ensaios de permeação.

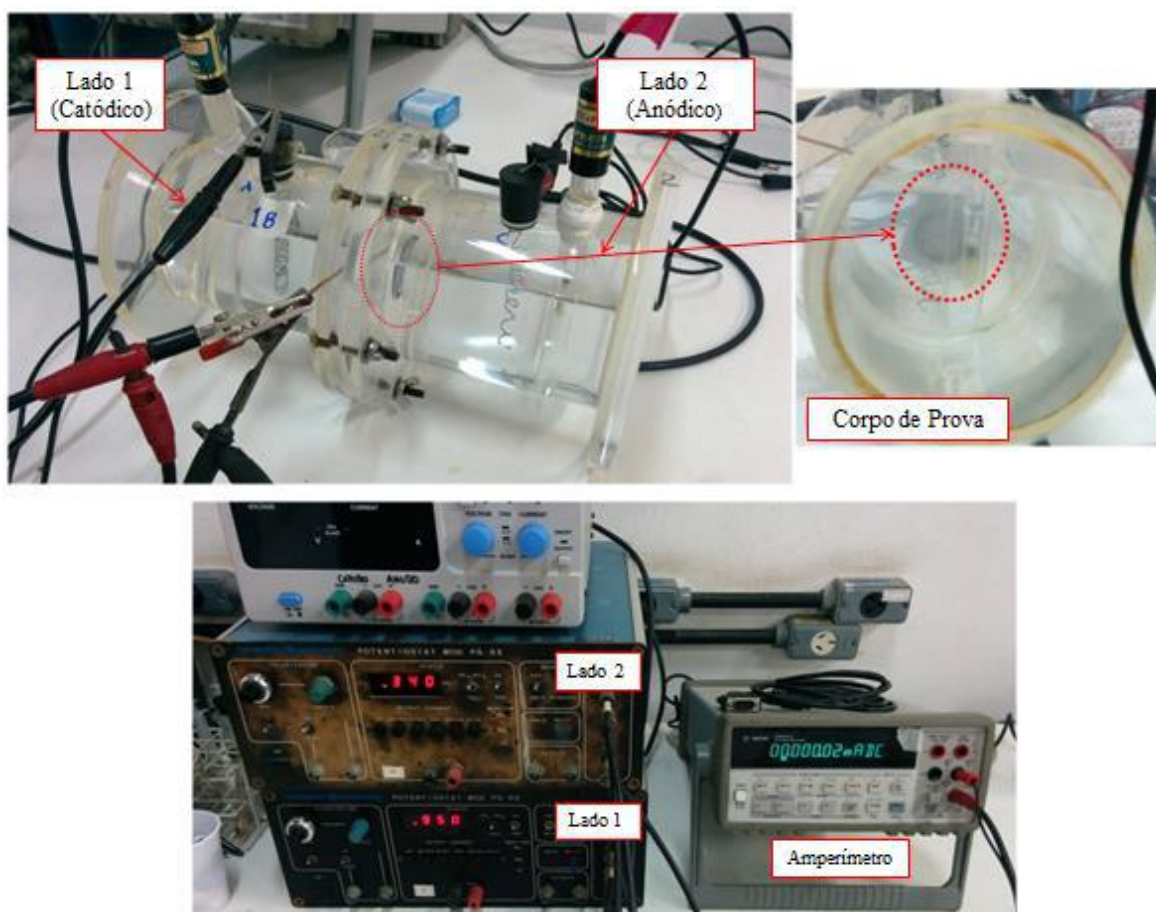


Figura 36: Aparato experimental do ensaio de permeação.

O acabamento final dos CPs de permeação foi realizado conforme procedimento apresentado em 3.5.1. Realizou-se ensaios de permeação em 50% das condições estudadas com o objetivo de averiguar a interação do hidrogênio com o aço 9% Ni em função do tempo quando exposto a ambientes contendo hidrogênio e dar suporte aos resultados de BTB.

3.5.3. Soluções de Teste

As avaliações basearam-se na verificação do desempenho do aço 9% Ni em eletrólito contendo água do mar sintética preparada de acordo com a norma ASTM D1141 (1998) e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M (MORAES, 1994).

Segundo a norma ASTM D1141 (1998), o preparo de 2L da solução de água do mar sintética demanda a disposição separadamente de suas soluções estoques, denominadas “Solução Estoque 1” e “Solução Estoque 2”. Após a obtenção das mesmas, 49,068 g de cloreto de sódio e 8,188 g de sulfato de sódio anidro foram dissolvidos em 1L de água destilada. Em seguida, adicionou-se 40 mL da “Solução Estoque 1” lentamente na solução dissolvida com elevado grau de agitação e então 20 mL da “Solução Estoque 2”. A quantidade requerida de solução foi diluída e poucos mililitros de uma solução 0,1 N de hidróxido de sódio foram adicionados para ajustar o pH da solução final para 8,2. A composição química e pH requerido pela ASTM podem ser verificados nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11: Composição química da “Solução Estoque 1” e “Solução Estoque 2” para 1L de solução (ASTM D1141, 1998).

“Solução Estoque 1”	Concentração (g/L)
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	555,6
CaCl_2 (anidro)	57,9
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,1
“Solução Estoque 2”	Concentração (g/L)
KCl	69,5
NaHCO_3	20,1
KBr	10,0
H_3BO_3	2,7

NaF	0,3
-----	-----

Tabela 12: Composição química e pH da solução de água do mar sintética (ASTM D1141, 1998).

Componentes	Massa/Volume	pH
Cloreto de sódio (NaCl)	49,068 g	8,2
Sulfato de sódio anidro (Na ₂ SO ₄)	8,188 g	
“Solução Estoque 1”	40 mL	
“Solução Estoque 2”	20 mL	
Hidróxido de sódio (NaOH)	Traços	

A composição química e o pH da solução de Na₂S₂O₃ 10⁻³ M são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Composição química e pH da solução de Na₂S₂O₃ 10⁻³M (MORAES, 1994).

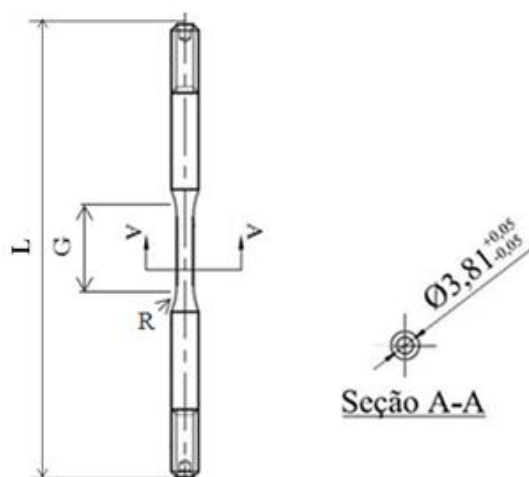
Componentes	Concentração (% / mol.L ⁻¹)	pH
Cloreto de sódio (NaCl)	5%	3,7
Tiosulfato de sódio (Na ₂ S ₂ O ₃)	10 ⁻³ M	
Ácido acético (CH ₃ COOH)	0,5%	

Tanto a solução de água do mar sintética quanto a de Na₂S₂O₃10⁻³M foram utilizadas em ambientes com o eletrodo de trabalho polarizado catodicamente. A primeira solução objetivou a verificação do papel do hidrogênio decorrente apenas do potencial catódico de proteção aplicado e a segunda teve o intuito de proporcionar condições termodinâmicas capazes de produzir o gás sulfídrico (H₂S) a partir de íons tiosulfato. O H₂S formado proporciona a redução do hidrogênio (H₂S ↔ H⁺ + HS⁻) que quando absorvido pela superfície do material pode vir a provocar a perda de resistência mecânica através da fragilização do metal.

3.7. ENSAIOS DE TRAÇÃO EM BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO (BTD) COM POLARIZAÇÃO CATÓDICA

Com o objetivo de verificar o efeito do hidrogênio nos aços 9% Ni, realizou-se ensaios de tração em baixa taxa de deformação (BTD) ao ar e em soluções contendo água do mar sintética e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M com polarização catódica. O ensaio ao ar foi realizado para cada amostra com o intuito de verificar o efeito puramente mecânico do material quando submetido a tensão axial e assim ser o padrão de comparação inicial para verificação do ganho ou perda de propriedades dos materiais ao serem submetidos aos ambientes supracitados.

Os CPs utilizados nos ensaios de tração BTD foram do tipo “*subsize*” usinados de acordo com a norma ASTM A370 (2012). A geometria e dimensões se encontram ilustrado na Figura 37, bem como suas medidas e tolerâncias dimensionais.



	CP Subsize
G - Comprimento Útil	24,5 ± 0,10 mm
D - Diâmetro	3,8 ± 0,05 mm
R - Raio do Filete	15,0 ± 0,10 mm
L - Comprimento Total	60,0 ± 0,10 mm

Figura 37: Geometria e dimensões dos CPs de BTD tipo “subsize” ensaiados.

A taxa de deformação constante utilizada para o aço 9% Ni foi de $4,9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ até a ruptura de cada corpo de prova e aplicou-se 50 kgf (~ 490 N) a temperatura ambiente de pré-carga. Em seguida, foram realizados ensaios de tração BTD em solução de água do mar sintética e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M com aplicação de polarização catódica. Os CPs de tração BTD utilizados em solução foram preparados por meio de lixamento

rotativo até 1500# e o acabamento superficial verificado em estereoscópio com ampliação de 10x.

Os ensaios de tração BTB em solução de água do mar sintética foram submetidos ao potencial de $-1100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e em solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 10^{-3}\text{M}$ foi aplicado o potencial de $-950 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Ambos os valores foram extraídos das curvas de polarização catódica. O aparato experimental e a célula eletroquímica utilizada podem ser verificados nas Figuras 38 e 39.

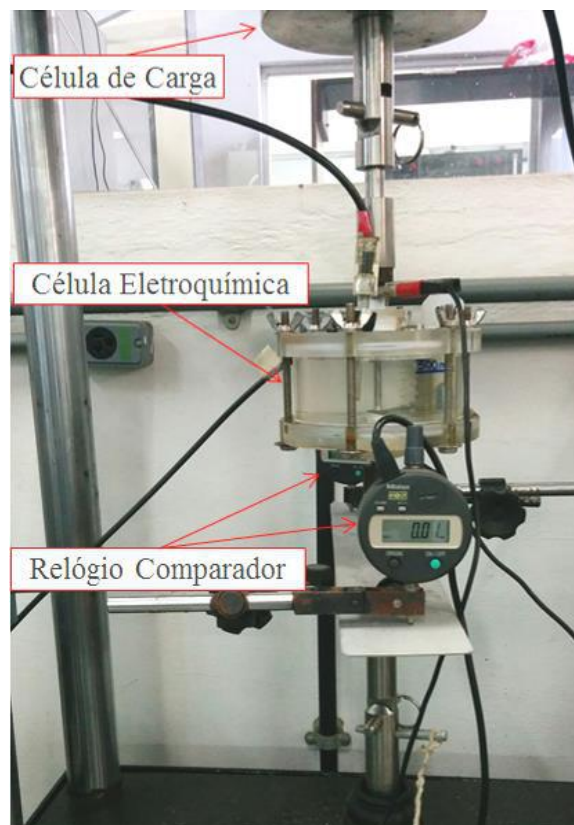


Figura 38: Máquina CORTEST® utilizada nos ensaios de BTB.

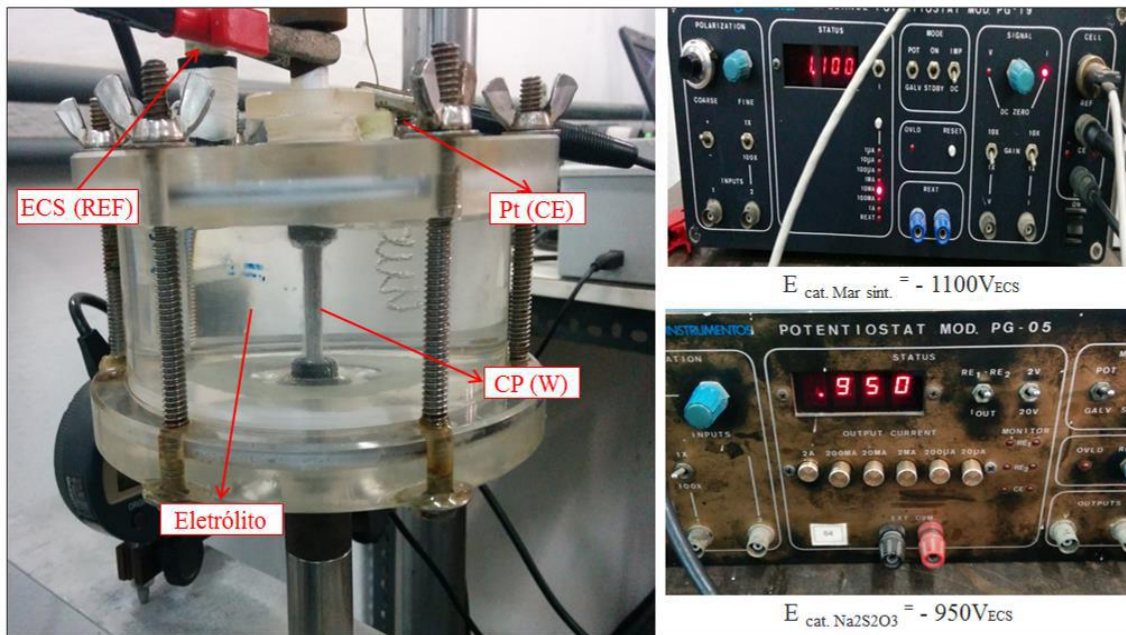


Figura 39: Célula eletroquímica para ensaio BTDC.

Ao término dos ensaios, os CPs foram lavados utilizando sabão neutro, secos com ar frio e armazenados em dessecador até o momento das análises.

3.8. ANÁLISE MICROSCÓPICA – MO e MEV

As microestruturas características de cada corpo de prova foram evidenciadas por análises em microscópio ótico (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV). O MEV também foi utilizado para observação das superfícies laterais e de fratura dos CPs de tração BTDC ao ar e em solução com o intuito de avaliar a redução de área na superfície transversal, micromecanismos de fratura e presença de trincas ao longo da superfície longitudinal das amostras.

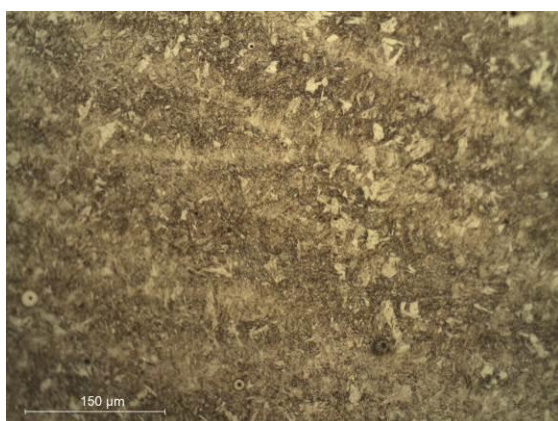
4. RESULTADOS

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO AÇO 9% Ni

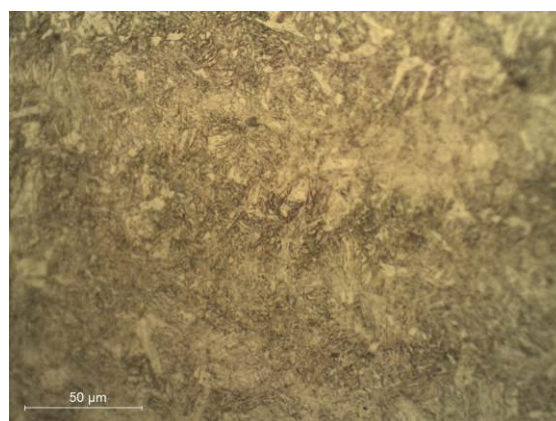
As etapas de caracterização compreenderam a realização de microscopia, dureza, tração e charpy em todas as condições apresentadas na Tabela 7 (1A, 1B, 2B, 3A, T e L).

4.1.1. Microscopia

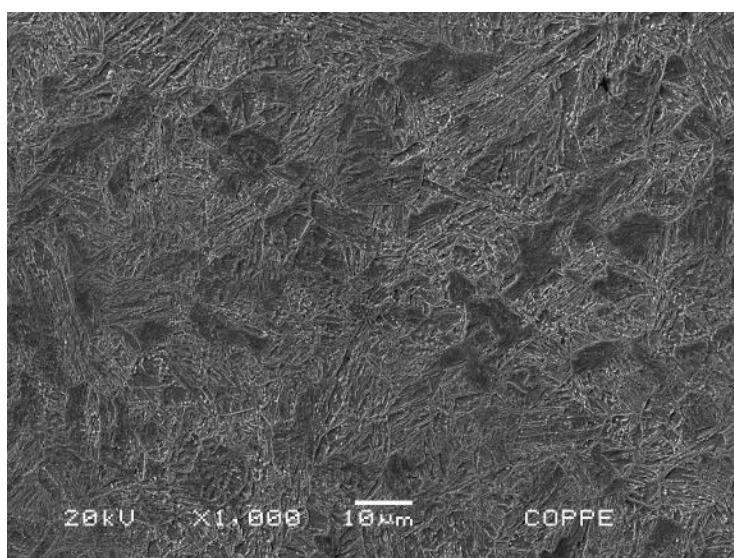
A microestrutura dos CPs laminado (L), temperado (T) e temperados & revenidos (1A, 1B, 2B e 3A), foi verificada em MO e MEV, conforme apresentado nas micrografias das figuras 40 - 45.



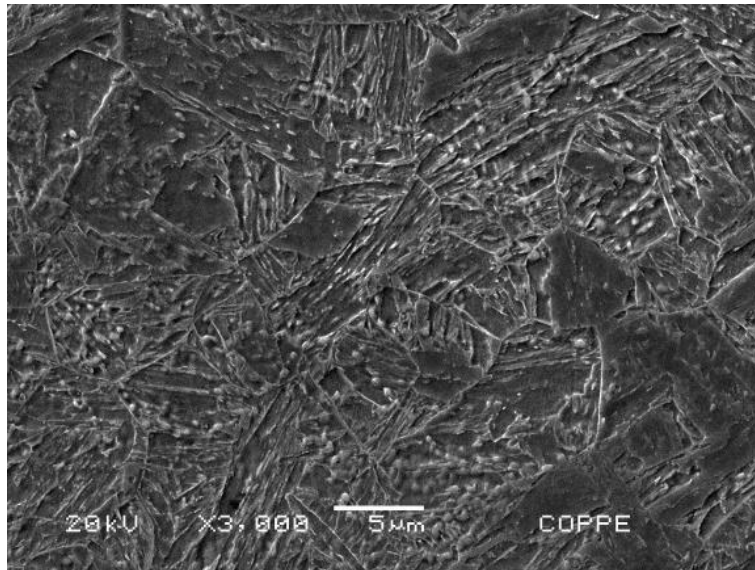
40.a – MO (200X)



40.b – MO (500X)

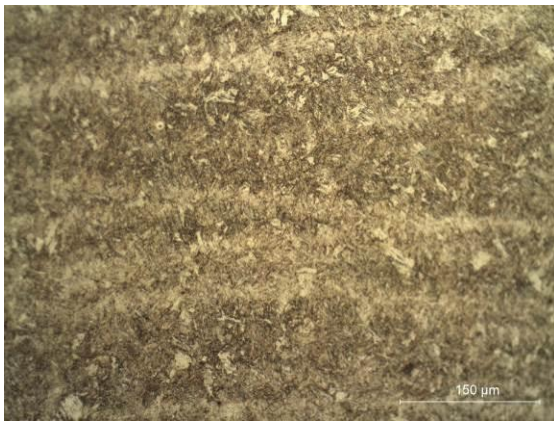


40.c – MEV (1000X)

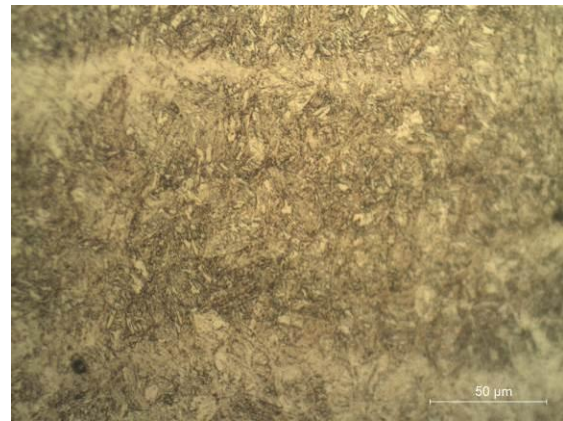


40.d – MEV (3000X)

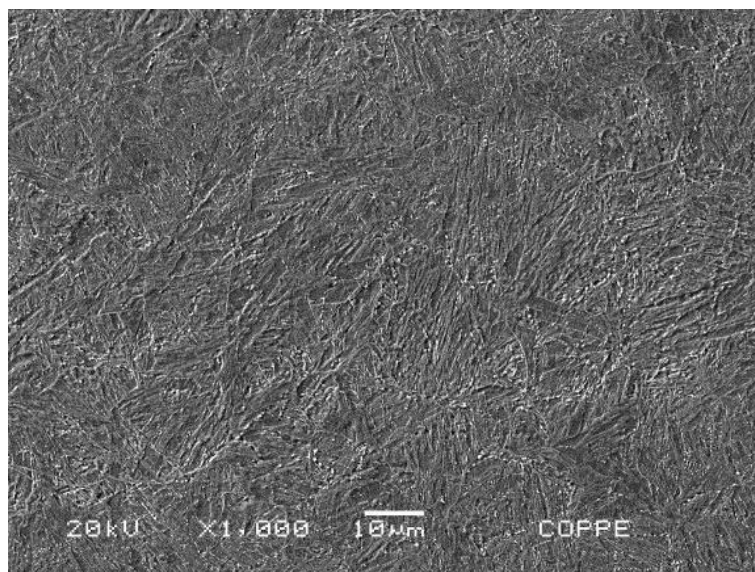
Figura 40: Micrografias em MO e MEV do CP L (laminado).



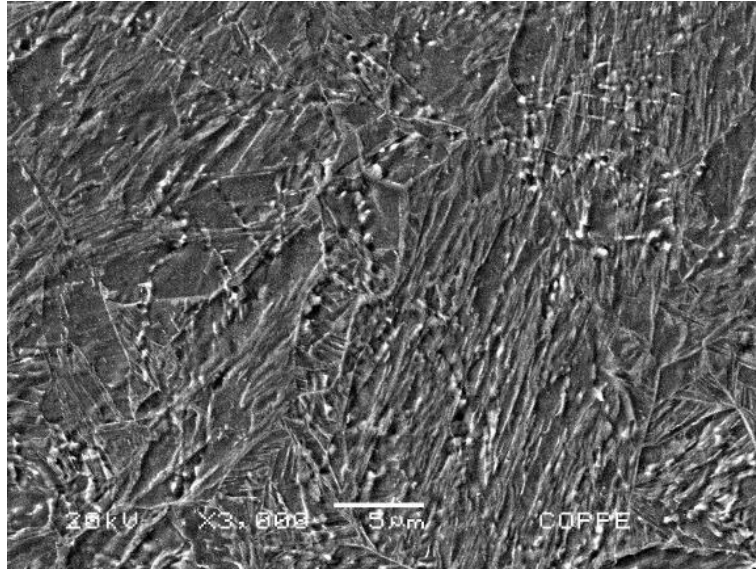
41.a – MO (200X)



41.b – MO (500X)

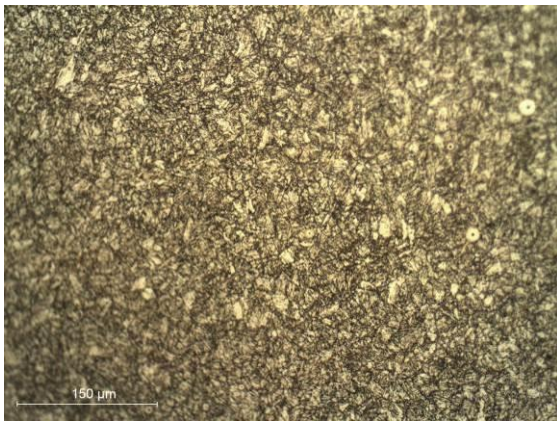


41.c – MEV (1000X)

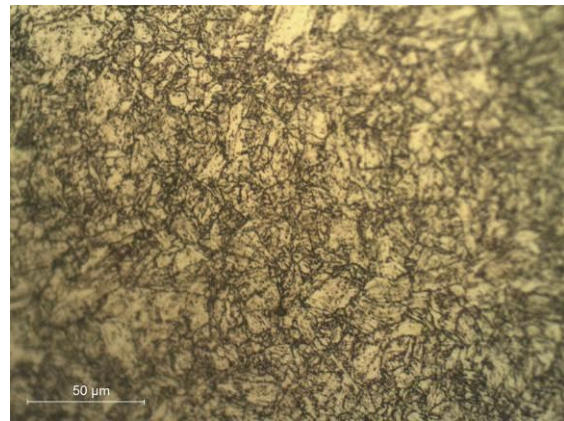


41.d – MEV (3000X)

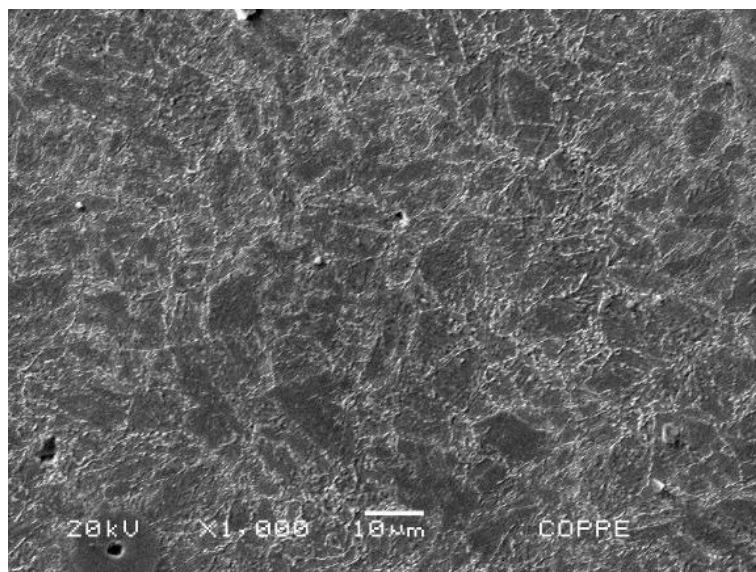
Figura 41: Micrografias em MO e MEV do CP T (800°C; 1:30h; água).



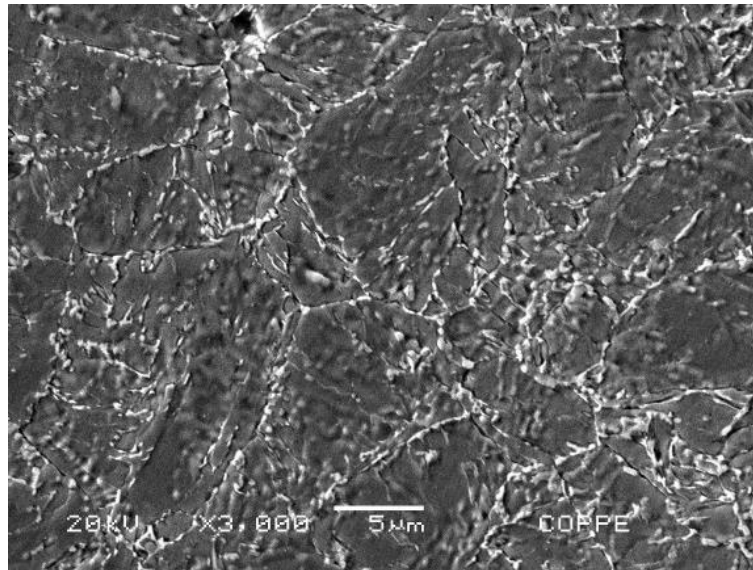
42.a – MO (200X)



42.b – MO (500X)

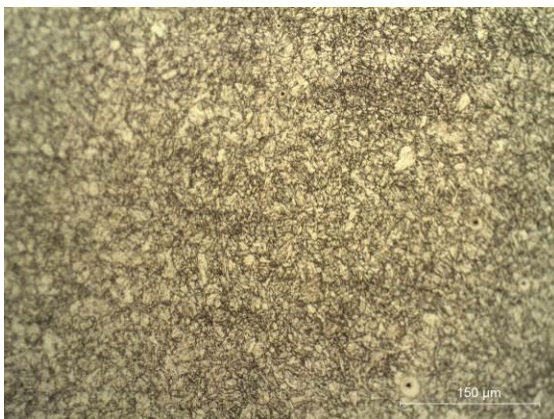


42.c – MEV (1000X)

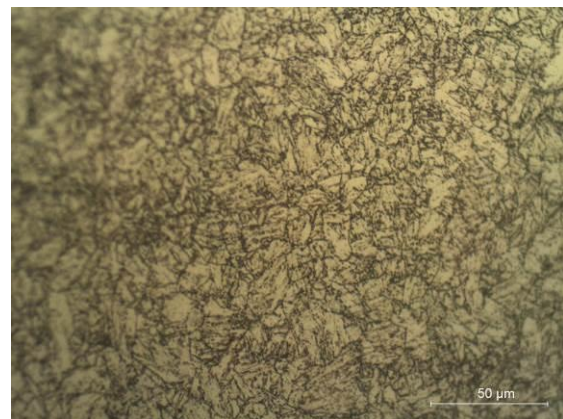


42.d – MEV (3000X)

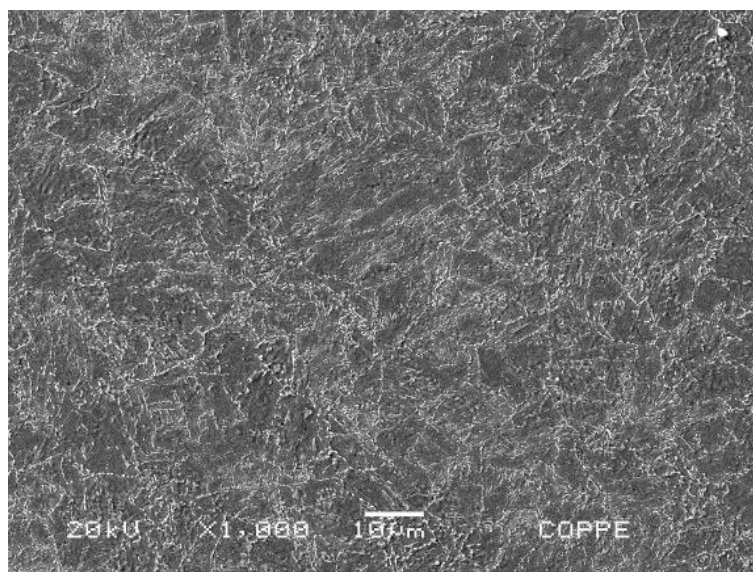
Figura 42: Micrografias em MO e MEV do CP 1A (565°C; 1:30h; ar).



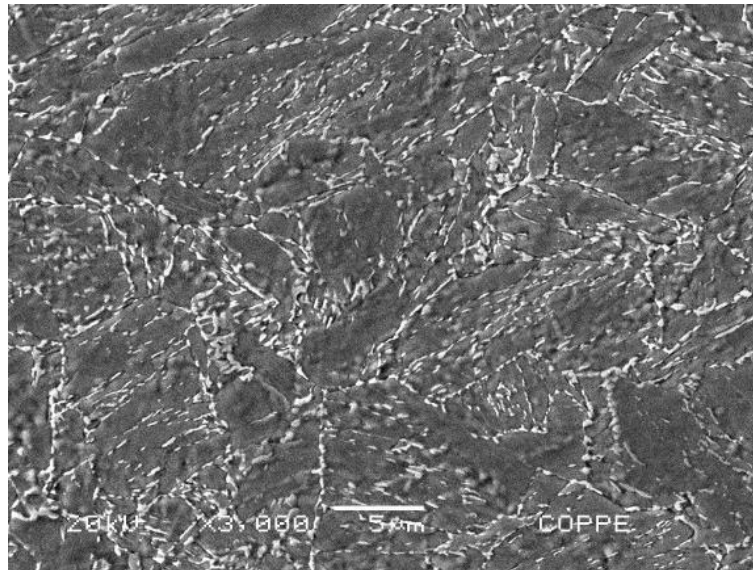
43.a – MO (200X)



43.b – MO (500X)

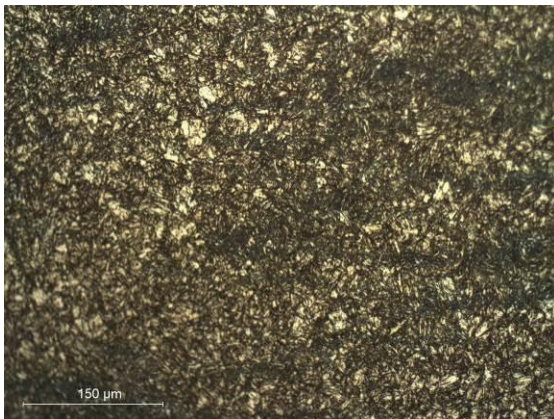


43.c – MEV (1000X)

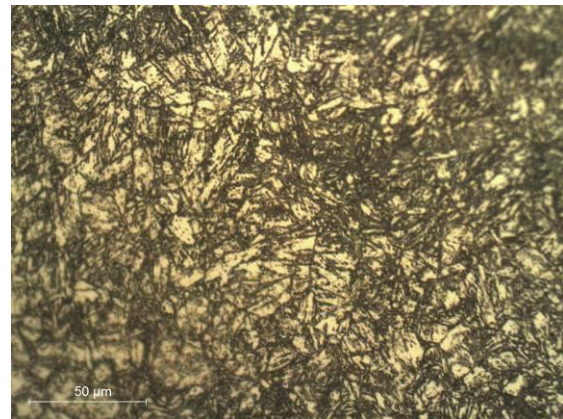


43.d – MEV (3000X)

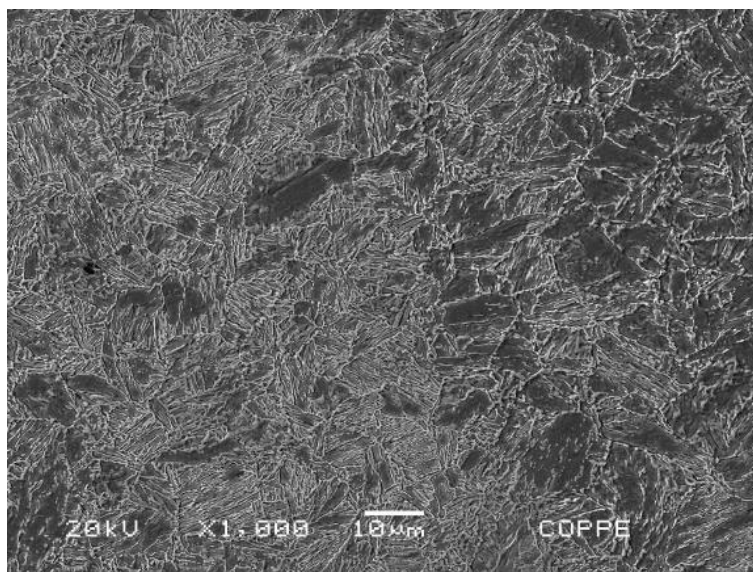
Figura 43: Micrografias em MO e MEV do CP **1B** (565°C; 1:30h; óleo).



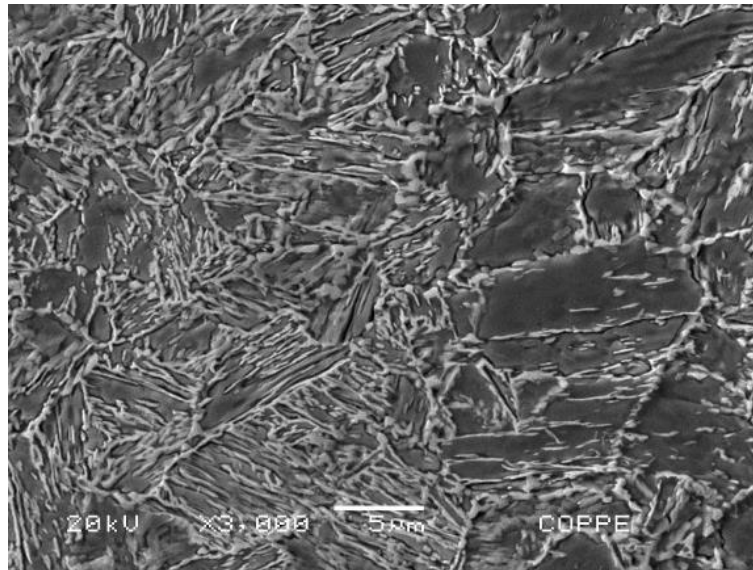
44.a – MO (200X)



44.b – MO (500X)

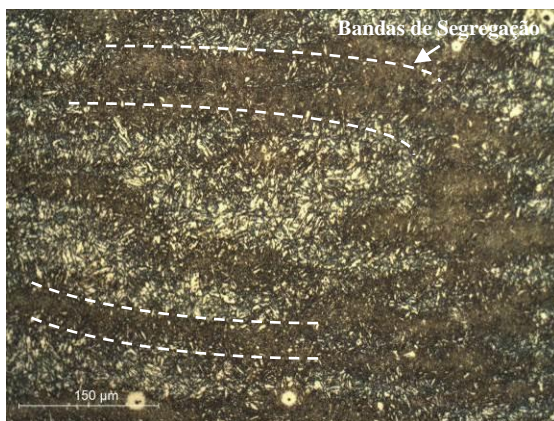


44.c – MEV (1000X)

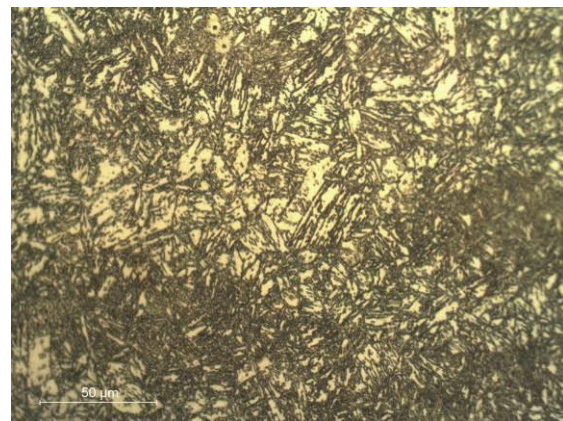


44.d – MEV (3000X)

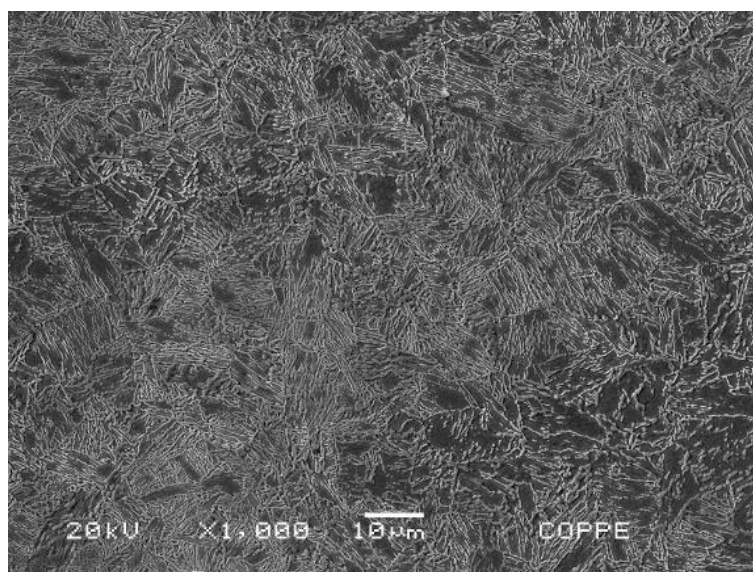
Figura 44: Micrografias em MO e MEV do CP 2B (605°C; 1:30h; ar).



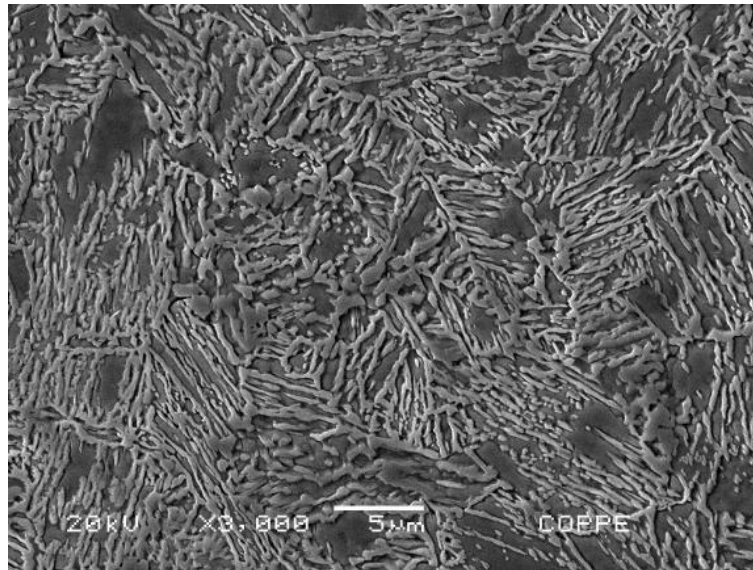
45.a - MO (200X)



45.b - MO (500X)



45.c – MEV (1000X)



45.d – MEV (3000X)

Figura 45: Micrografias em MO e MEV do CP 3A (605°C; 3:00h; ar).

O material no estado laminado (L) apresenta microestrutura totalmente martensítica com uma rede de precipitados em contornos da austenita prévia, da mesma forma que o material quando foi temperado (T) a partir da temperatura de 800°C, mas com uma estrutura distribuída mais homogênea ao longo da matriz. A estrutura essencialmente martensítica observada em ambos os casos resultou em um material com elevada resistência mecânica e tensões limite de escoamento superiores a 1000 MPa.

Os revenimentos realizados nas temperaturas propostas (565°C e 605°C) seguidos de resfriamento ao ar ou em óleo resultaram basicamente em variações microestruturais relacionadas com a matriz martensítica ou bainítica e com a quantidade de austenita revertida e retida.

Para a condição de revenimento a 565°C por 1:30h (1A) constatou-se a formação de precipitados intergranulares e transgranulares, com pequenas variações visíveis por MEV entre as condições de resfriamentos ao ar e em óleo, embora nos ensaios mecânicos a resistência tenha se mostrado mais alta (com maior ductilidade) para a condição de resfriamento mais rápida, sugerindo maior retenção de austenita que teria sido revertida na temperatura de patamar do revenimento.

A maior temperatura de revenimento (605°C) não propiciou, comparativamente ao revenimento a 565°C, maior reversão e retenção de austenita devido a instabilidade da fase na temperatura evidenciada pela matriz martensítica. A análise visual das amostras que sofreram resfriamento ao ar (2B e 3A) mostra a existência de maior

quantidade de austenita retida em comparação com a que resfriou em óleo e ficou apenas 1:30h (**1B**). Neste caso os valores da resistência e ductilidade tendem a ser mais elevados de acordo com a literatura.

4.1.2. Microdureza Vickers

Os valores de dureza das amostras revenidas (**1A**, **1B**, **2B** e **3A**), independentemente do tempo, temperatura e modo de resfriamento, não variaram de forma significativa. Os resultados encontrados para as amostras **T** e **L** comprovam a presença da martensita como fase dominante na estrutura do aço 9% Ni. A Tabela 14 apresenta os valores de microdureza Vickers (HV) para todas as condições nas direções longitudinal e transversal ao sentido de laminação.

Tabela 14: Microdureza Vickers dos CPs.

Microdureza Vickers (HV)										
Amostra	Longitudinal					Transversal				
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	Média	DP	1 ^a	2 ^a	3 ^a	Média	DP
1A	247	248	247	247	0,6	232	233	239	235	3,8
1B	236	254	254	248	10,4	237	238	235	237	1,5
2B	225	246	225	232	12,1	242	229	230	234	7,2
3A	254	245	254	251	5,2	238	246	232	239	7,0
T	382	382	382	382	0,0	343	340	340	341	1,7
L	382	373	382	379	5,2	342	345	342	343	1,7

A Figura 46 mostra o gráfico de dispersão da dureza em cada amostra e obtém a comparação entre as condições.

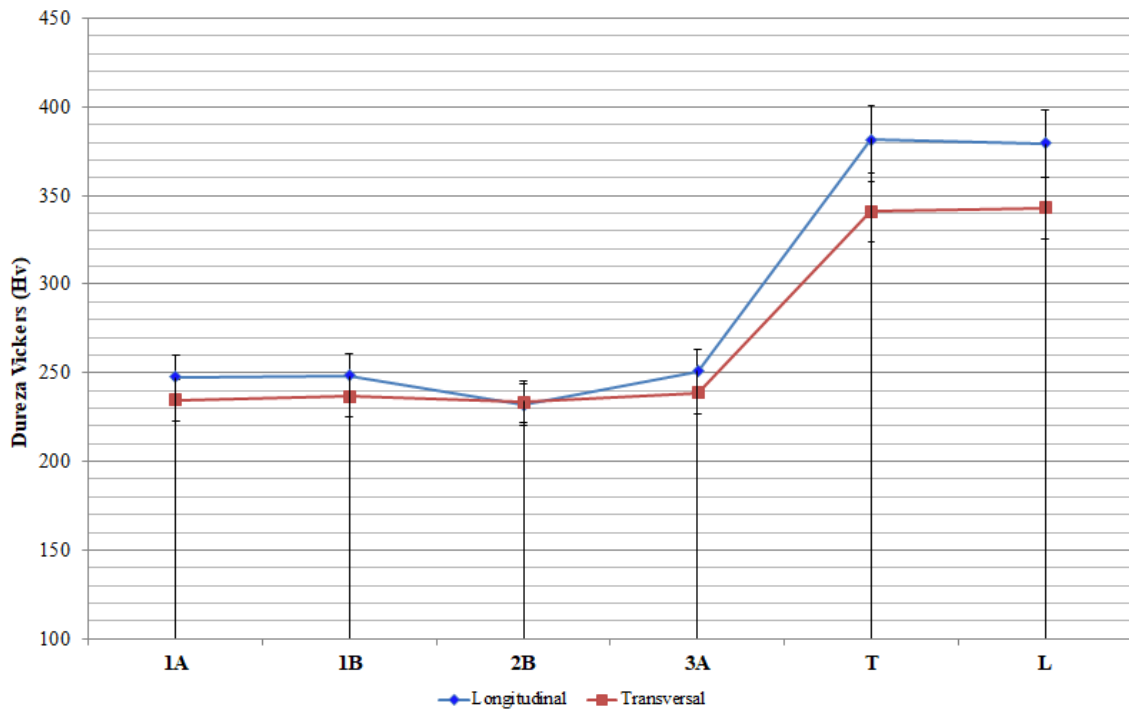


Figura 46: Valores de dureza na direção longitudinal e transversal ao sentido de laminação.

Como esperado, foi possível observar que os valores de dureza das amostras tratadas foram reduzidos devido ao grau de revenimento aplicado no tratamento térmico tanto em função do aumento do tempo, quanto pelas variações de temperatura e meio de resfriamento. Entretanto, os parâmetros de revenimento utilizados não implicaram em diferenças significativas nos valores de dureza entre as amostras.

Tomando como base somente o critério de dureza estabelecido pela norma ISO 15156:2 (2009) os tratamentos térmicos realizados nos CPs **1A**, **1B** e **2B** estariam aprovados em uma seleção prévia do aço 9% Ni uma vez que todos os valores obtidos estiveram abaixo de 250 HV. No entanto, vale ressaltar que análises direcionadas ao comportamento mecânico em meios corrosivos, efeitos microestruturais e mecanismos de fragilização devem complementar o processo de seleção deste material para aplicações específicas de trabalho e projeto.

4.1.2. Tração

As propriedades mecânicas foram determinadas pelo ensaio de tração axial conforme especificações e procedimentos estabelecidos na norma ASTM A370 (2012).

O gráfico da Figura 47 apresenta a curva tensão vs. deformação obtida para cada condição estudada.

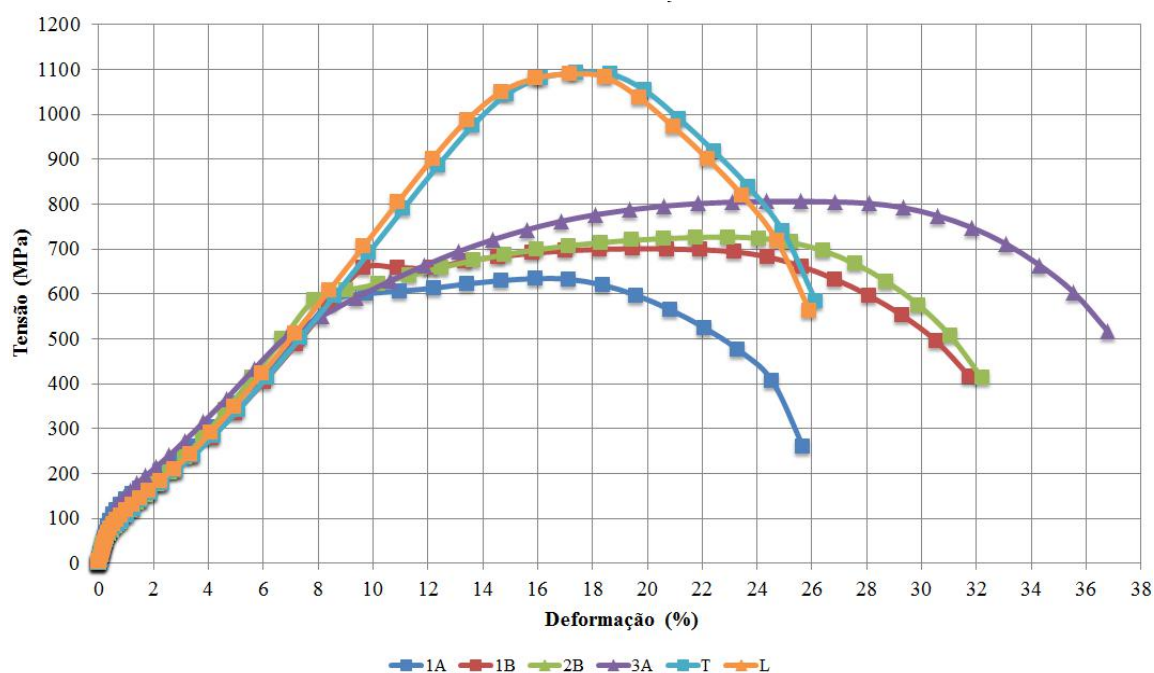


Figura 47: Curva tensão vs. deformação das amostras.

A Tabela 15 resume as propriedades mecânicas dos CPs ensaiados em tração, cuja tensão limite de escoamento foi obtida pelo método “*offset*” (0,2% ϵ_{total}).

Tabela 15: Resultado do ensaio de tração das amostras do aço 9% Ni.

CP	σ_{LE} (MPa)	ϵ (%)	Tempo Ruptura (s)	$\sigma_{Máx.}$ (MPa)	ΔS (%)	ΔL (mm)	$\sigma_{LE} / \sigma_{Máx.}$
1A	601,20	23,75%	239,64	669,67	73,13	7,99	0,90
1B	655,00	31,91%	324,49	701,75	84,94	10,82	0,93
2B	598,00	30,24%	323,10	725,93	75,48	10,77	0,82
3A	600,00	34,67%	347,78	813,11	73,91	11,59	0,74
T	1042,00	26,47%	263,08	1093,25	75,65	8,77	0,95
L	1050,00	28,90%	261,86	1092,11	76,49	8,73	0,96

Onde:

σ_{LE} = Tensão limite de escoamento;

ϵ = Deformação final ($\Delta l/l_0$);

$t_{rup.}$ = Tempo para ruptura do corpo de prova;

$\sigma_{\text{máx.}}$ = Tensão máxima;

ΔS = Redução de área;

ΔL = Variação do comprimento útil do corpo de prova até a ruptura.

O comportamento mecânico interpretado com base na análise dos valores de limite de escoamento (σ_{LE}) pode ser mais bem apresentado no gráfico da Figura 48.

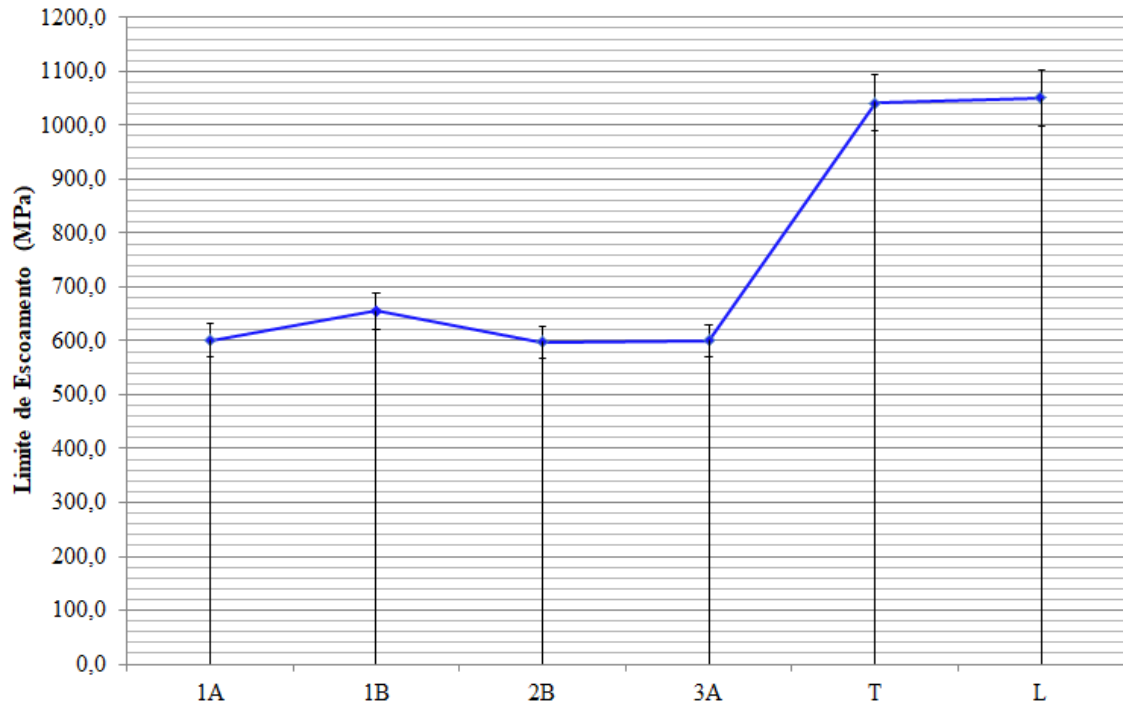


Figura 48: Limite de escoamento característico para cada condição de tratamento.

Os resultados da Figura 47 ratificam a influência direta do tratamento térmico de revenimento na redução significativa do limite de escoamento (σ_{LE}) do aço 9% Ni e ganho em ductilidade. Ao contrário dos resultados apresentados por STRIFE *et al.* (1980), não foi possível observar diferenças significativas nos valores de limite de escoamento para os tempos e temperaturas de revenimento simuladas. Tal fato pode estar associado a uma pequena variação no percentual de austenita retida entre as amostras revenidas. Já os valores de limite de escoamento obtidos para as condições **T** e **L** não foram discrepantes e estão associados a microestrutura martensítica.

4.1.3. Ensaio de Impacto Charpy

A elevada tenacidade ao impacto dos aços 9% Ni em ambientes com temperatura criogênica (-196°C) é sabidamente conhecida devido a sua microestrutura. Neste sentido, as amostras foram submetidas ao ensaio charpy (E_{cv}) com o objetivo de verificar aspectos positivos dos tratamentos térmicos de revenimento.

As temperaturas adotadas foram baseadas na aplicação do aço 9% Ni nas linhas de injeção de CO₂ integradas ao sistema WAG, pois além da preocupação com relação a aplicabilidade desse aço em meios “sour”, a tenacidade também é um fator extremamente importante em termos de projeto. Desta forma, as temperaturas utilizadas neste trabalho são apresentadas e justificadas a seguir.

- **25°C** - Temperatura na qual o aço se encontra no transiente de compressão/descompressão de CO₂;
- **- 86°C** - Temperatura mínima que o material pode chegar durante as operações de compressão / descompressão de CO₂ de acordo com os dados de projeto informados pelas empresas que utilizam o aço 9% Ni em unidades offshore.

Os valores apresentados na Tabela 16 confirmam o efeito benéfico do tratamento térmico de revenimento de maneira a contribuir para o aumento da tenacidade do aço 9% Ni tanto para a temperatura ambiente (25°C) quanto para -86°C quando comparado com os valores das amostras temperada (**T**) e laminada (**L**).

Tabela 16: Valores de energia absorvida em função da temperatura.

CP	Temperatura	E _{cv} [J]				
		CP1	CP2	CP3	Média	DP
1A	25°C	270	279	261	270	7,35
	- 86°C	225	294	236	252	30,26
1B	25°C	246	277	273	265	13,77
	- 86°C	247	246	237	243	4,50
2B	25°C	283	259	301	281	7,15
	- 86°C	263	282	249	265	13,52
3A	25°C	270	264	248	261	9,28
	- 86°C	234	239	236	236	2,05
T	25°C	177	172	169	173	3,30
	- 86°C	179	173	147	166	13,88

L	25°C	164	175	175	171	5,18
	- 86°C	165	161	149	158	6,80

A Figura 49 apresenta o gráfico de energia absorvida comparando os valores de tenacidade em cada condição de revenimento.

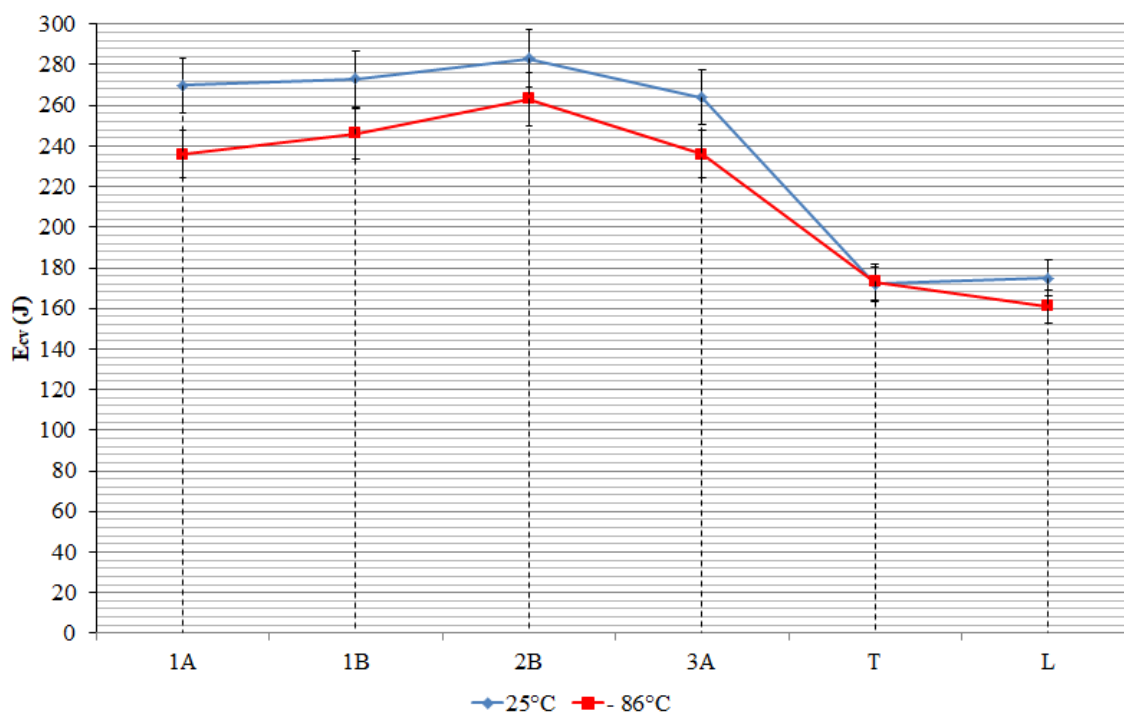


Figura 49: Gráfico da energia absorvida para as amostras em função da temperatura.

Os resultados comprovam a excelente tenacidade ao impacto das amostras ensaiadas onde os valores de energia absorvida pelos CPs estão muito acima dos especificados nas normas de fabricação dos aços 9% Ni (Tabela 1). Em adição, foi possível observar o efeito benéfico do revenimento em todas as amostras tratadas de maneira que comprovam a teoria elucidada neste trabalho a respeito da influência do revenimento da martensita e da consequente variação da quantidade de austenita retida e revertida para o aumento das propriedades mecânicas dos aços 9% Ni.

4.2. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

O comportamento eletroquímico do aço 9% Ni nas condições de tratamento térmico simuladas foi estudado baseando-se na determinação das curvas de polarização anódica e catódica conforme procedimento apresentado no item 3.6.1 deste trabalho. As Figuras 50 e 51 mostram as curvas de polarização para as amostras **1A**, **1B**, **2B**, **3A**, **T** e **L** em soluções de água do mar sintética e tiosulfato de sódio 10^{-3}M , respectivamente.

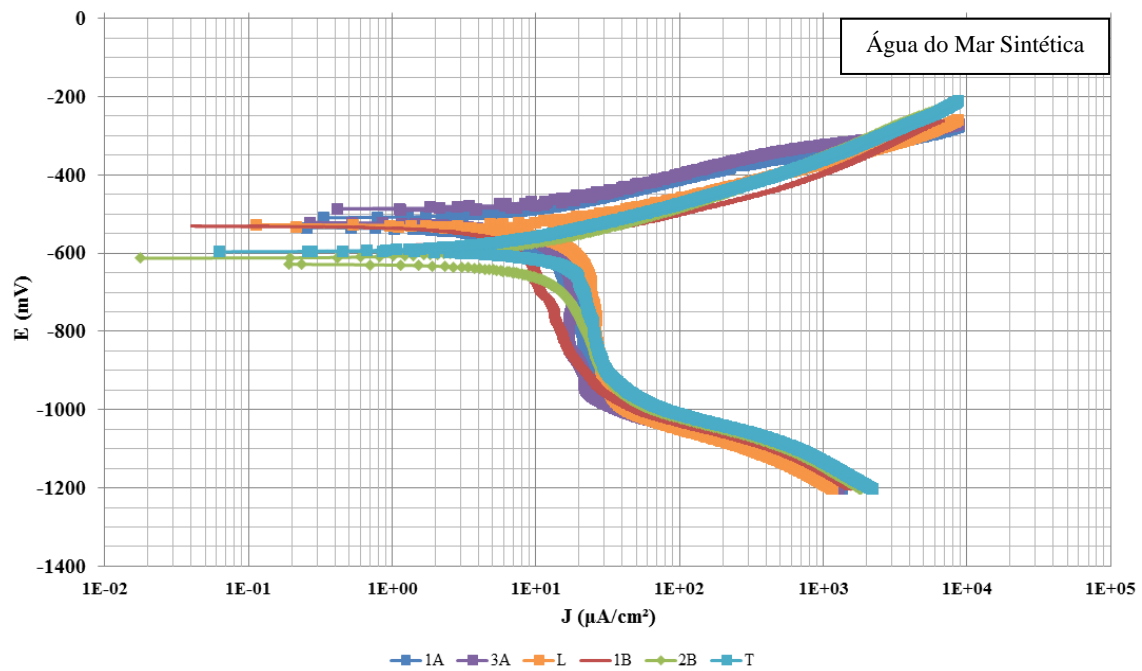


Figura 50: Curvas de polarização para as amostras do aço 9% Ni em meio contendo água do mar sintética.

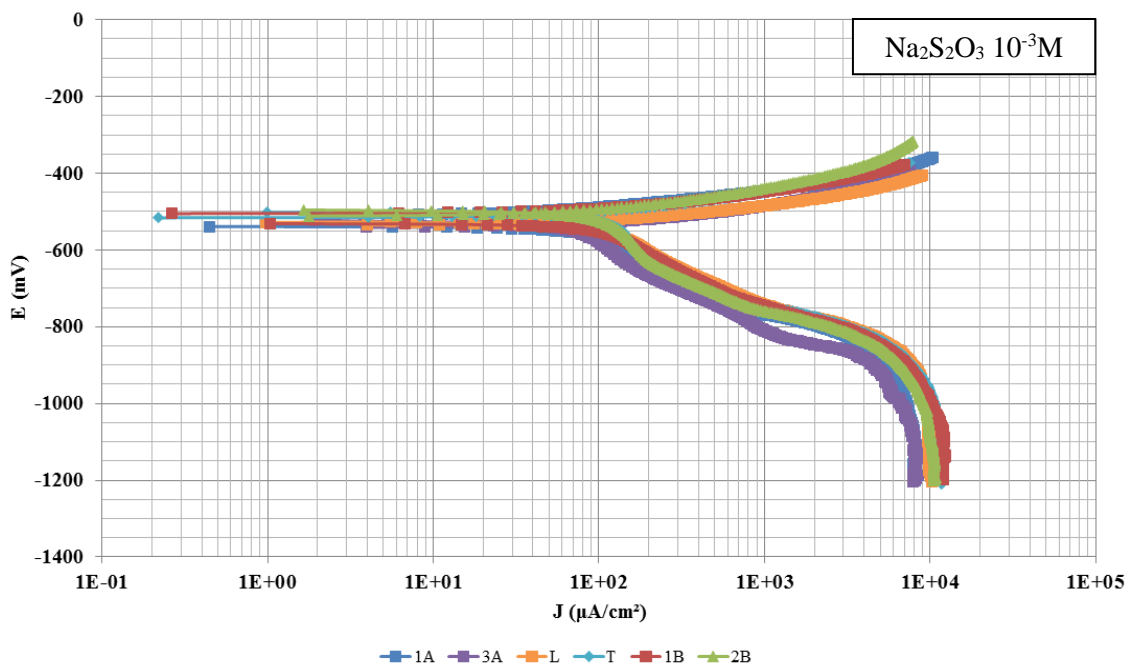


Figura 51: Curvas de polarização para as amostras do aço 9% Ni em meio contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 10^{-3}\text{M}$.

Os valores de densidade de corrente observados nas curvas de polarização anódica mostram que o aço 9% Ni sofre o processo de corrosão ativa ao longo de todo o tempo de ensaio e que, como esperado, o efeito microestrutural resultante dos tratamentos térmicos de revenimento não foi suficiente para alterar o potencial de corrosão (E_{corr}) em comparação com as amostras **T** e **L**.

Vale ressaltar que a inflexão observada nas curvas de polarização catódica é decorrente da formação do íon CO_3^{2-} (íon carbonato) na superfície metálica e que tal fato leva a inibição do processo de redução do oxigênio na região catódica uma vez que o a solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 10^{-3}\text{M}$ possui pH alcalino (pH = 8,3).

4.3. ENSAIOS DE PERMEAÇÃO

Os ensaios de permeação foram realizados em 50% das amostras para verificar o efeito da interação do hidrogênio no aço 9% Ni. O gráfico da Figura 52 apresenta o comportamento $I (A)$ vs. $t(s)$ até 50.000 s para os CPs **1B**, **2B** e **T** em $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 10^{-3}\text{M}$ nas mesmas condições eletroquímicas de geração de hidrogênio no compartimento catódico da célula.

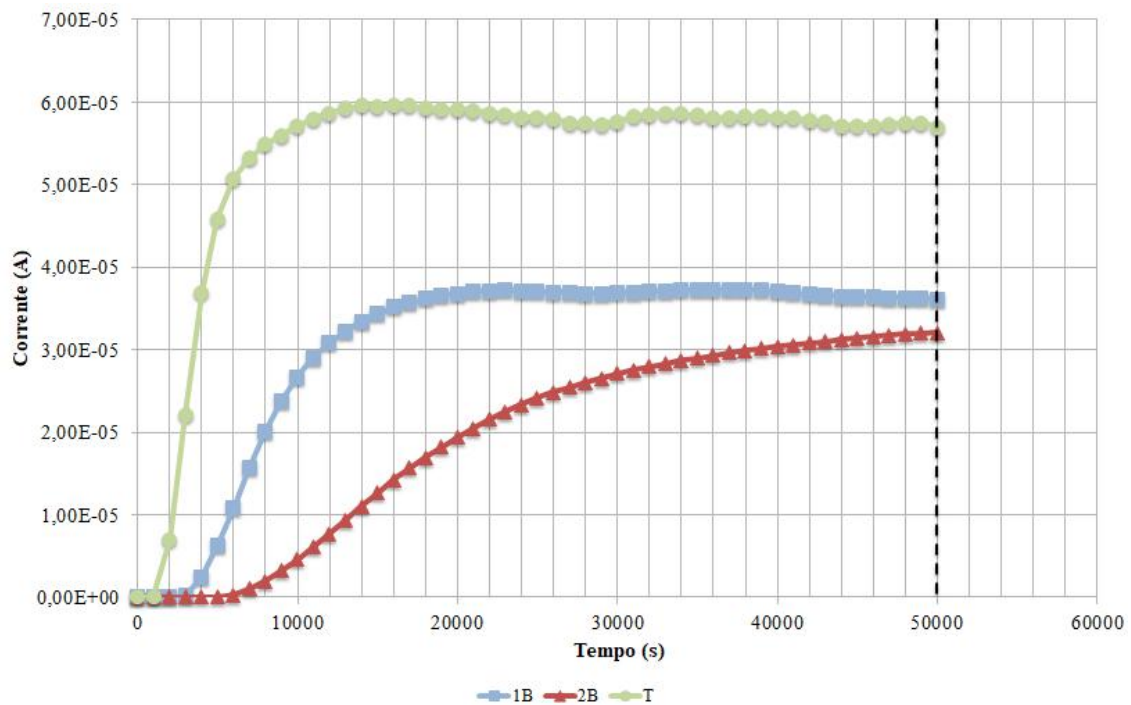


Figura 52: Curva de permeação do aço 9% Ni em meio de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M .

A derivada de cada curva (*coeficiente de difusão de hidrogênio*) mostrou-se positiva ao longo do período avaliado e aponta para o aumento da difusividade do hidrogênio em meio de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M . O método de ajuste padronizado para obtenção da difusividade do hidrogênio no meio foi do tipo “time-lag” ou T-Lag, onde:

- **Time-Lag (t_L)** = Tempo decorrido para se atingir 63% do fluxo de estado estacionário.
- **J_∞** = Fluxo estado estacionário de hidrogênio.
- **L** = Espessura da amostra.
- **D_{app}** = Difusividade aparente = $L^2 / 6.t_L$
- **P** = Permeabilidade = $J_\infty.L$
- **S** = Solubilidade = $P / D_{app} = P.6t_L / L^2$.

Após o tratamento de dados das curvas de permeação foi possível obter os valores de difusividade aparente, fluxo, permeabilidade e solubilidade do hidrogênio em cada amostra ensaiada, conforme exposto na Tabela 17.

Tabela 17: Parâmetros obtidos da permeação eletroquímica.

Amostra	t_L (s)	D_{app} (x10 ⁻⁶ cm ² /s)	P (x10 ⁶ mol _H /cm.s)	S (mol _H /cm ³)
1B	8.714,28	1,51	1,70	1,12
2B	22.691,13	0,53	1,49	2,60
T	3.928,02	8,25	1,71	0,21

Os resultados elucidam que as amostras revenidas apresentam maior solubilidade do hidrogênio na microestrutura resultante. O hidrogênio pode estar presente na microestrutura tanto solubilizado na austenita retida quanto em sítios aprisionadores que podem ser verificados através das análises fractográficas em MEV. Conforme apresentado no item 2.5 deste trabalho, o efeito de sítios aprisionadores de hidrogênio na microestrutura do aço 9% Ni foi estudado por QUEIROZ (2016). Os resultados comprovaram por ensaios de permeação de hidrogênio que a presença dos mesmos é capaz de potencializar a fragilização do material.

4.4. ENSAIOS DE TRAÇÃO BTD COM POLARIZAÇÃO CATÓDICA

Os ensaios de tração BTD com polarização catódica foram realizados em água do mar sintética e Na₂S₂O₃ 10⁻³M. As Tabelas 18, 19 e 20 apresentam os dados obtidos nos ensaios tensão vs. deformação ao ar e em cada condição avaliada.

Tabela 18: Resultados do ensaio de BTD ao ar.

Ao Ar	ΔL (mm)	ε (%)	t ruptura	σ máx. (MPa)	ΔS (%)
1A-AR1	4,16	12,06	07h47min	689,18	82,70
1A-AR2	3,78	14,35	10h27min	706,48	84,39
1B-AR1	4,91	17,91	10h51min	693,33	81,35
1B-AR2	4,79	17,97	10h38min	727,36	82,83
2B-AR1	6,11	19,18	13h20min	717,77	82,88
2B-AR2	5,58	19,50	12h14min	721,66	84,68
3A-AR1	6,30	21,80	13h47min	822,19	78,14
3A-AR2	6,36	23,70	13h00min	801,66	78,50
T-AR1	2,94	10,59	06h45min	1119,69	73,53
T-AR2	3,05	10,67	07h08min	1120,43	72,12
L-AR1	3,09	10,71	06h54min	1106,06	78,64
L-AR2	3,12	10,86	06h56min	1081,12	62,04

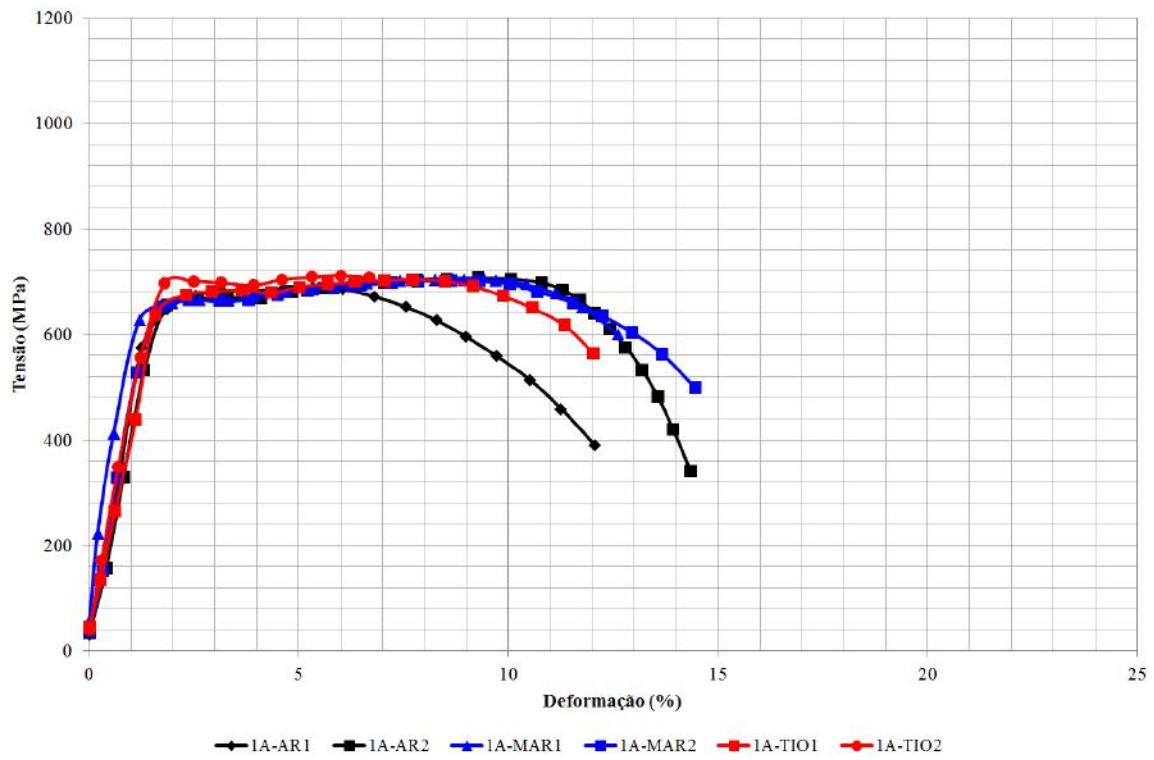
Tabela 19: Resultados do ensaio de BTB em água do mar sintética.

Água do Mar Sintética	ΔL (mm)	ϵ (%)	$t_{ruptura}$	$\sigma_{m\acute{a}x.}$ (MPa)	ΔS (%)
1A-MAR1	3,56	12,89	08h04min	704,39	44,84
1A-MAR2	4,13	14,81	09h18min	701,96	61,35
1B-MAR1	4,05	14,65	09h10min	726,05	51,31
1B-MAR2	4,49	16,26	10h07min	722,99	60,76
2B-MAR1	4,33	14,70	09h37min	720,24	40,10
2B-MAR2	4,12	14,69	08h56min	729,04	24,13
3A-MAR1	3,69	22,75	08h34min	803,69	47,89
3A-MAR2	4,44	21,56	09h24min	809,80	19,62
T-MAR1	2,05	10,37	05h17min	1107,91	38,32
T-MAR2	2,20	10,52	05h17min	1102,22	38,02
L-MAR1	2,27	10,21	05h39min	1096,44	52,01
L-MAR2	2,43	10,12	05h54min	1078,61	41,56

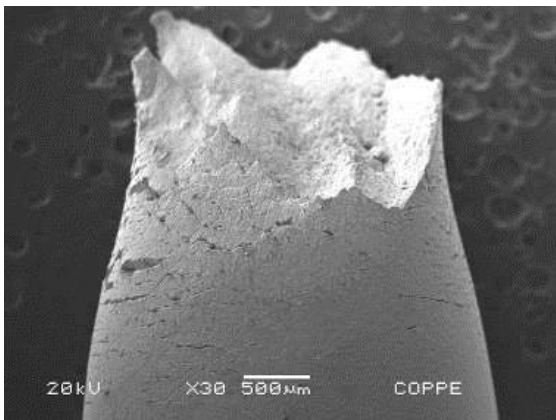
Tabela 20: Resultados do ensaio de BTB em $Na_2S_2O_3 10^{-3}M$.

TIOSSULFATO	ΔL (mm)	ϵ (%)	$t_{rup.}$	$\sigma_{m\acute{a}x.}$ (MPa)	ΔS (%)
1A-TIO1	3,62	12,76%	08h18min	704,01	57,93%
1A-TIO2	2,17	7,91%	04h57min	712,30	16,57%
1B-TIO1	0,67	2,43%	02h14min	699,72	10,17%
1B-TIO2	0,56	2,03%	01h50min	614,03	15,55%
2B-TIO1	2,00	7,11%	04h46min	697,84	29,48%
2B-TIO2	3,67	12,75%	10h34min	717,26	35,36%
3A-TIO1	0,90	3,30%	02h39min	671,64	13,57%
3A-TIO2	0,80	2,91%	02h13min	606,47	16,92%
T-TIO1	1,81	6,38%	04h36min	1126,67	21,71%
T-TIO2	1,30	4,65%	03h30min	1103,37	23,17%
L-TIO1	0,81	2,73%	02h37min	1039,05	25,87%
L-TIO2	0,66	2,36%	02h11min	911,38	18,24%

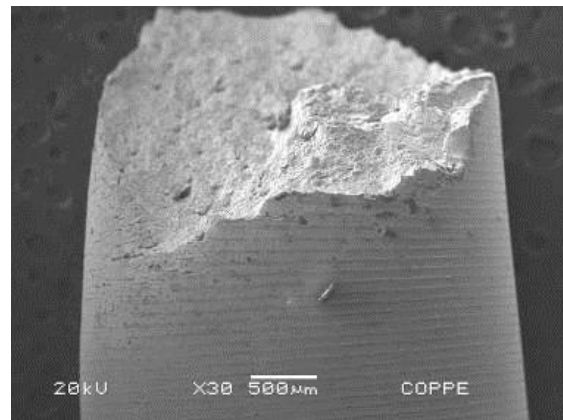
Os gráficos tensão vs. deformação bem como as micrografias dos CPs ensaiados em ambos os meios propostos são apresentados nas Figuras 53 - 58.



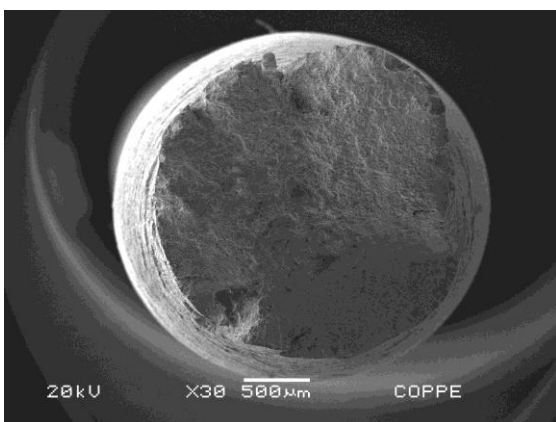
53.a – BTD



53.b - Mar (Lateral)



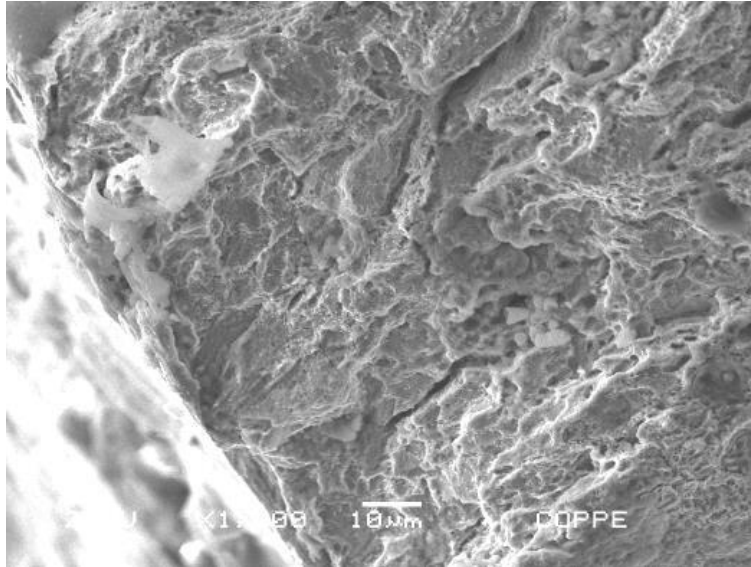
53.c - Na₂S₂O₃ (Lateral)



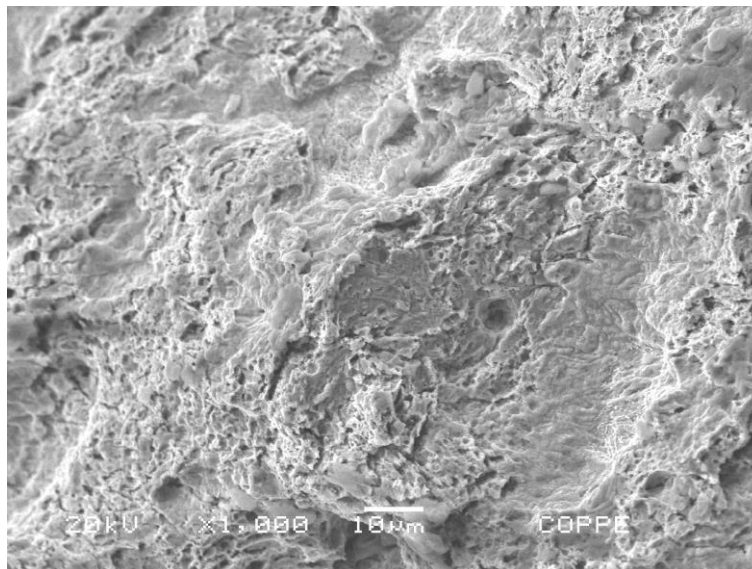
53.d - Mar (Superior)



53.e - Na₂S₂O₃ (Superior)

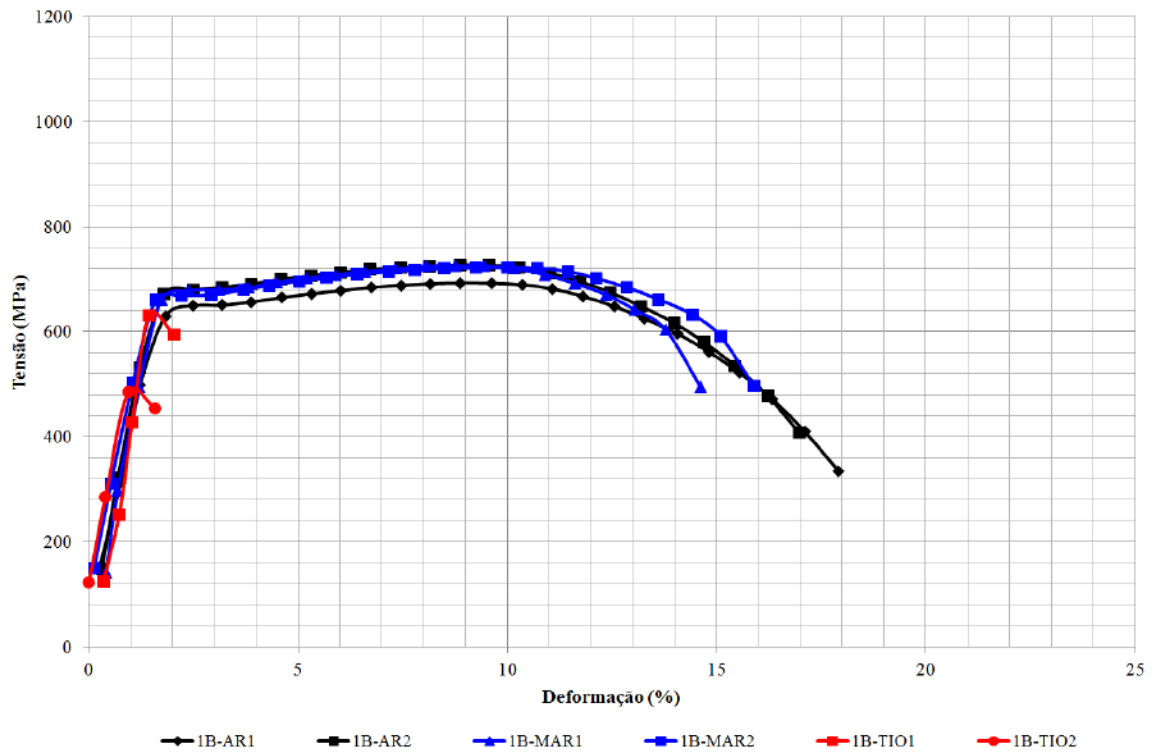


52.f - Mar (MEV)

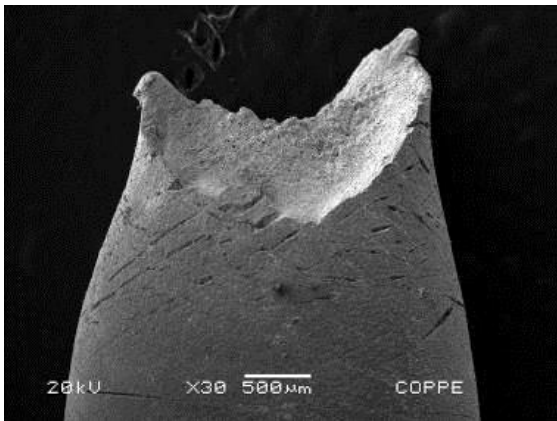


53.g - Na₂S₂O₃ (MEV)

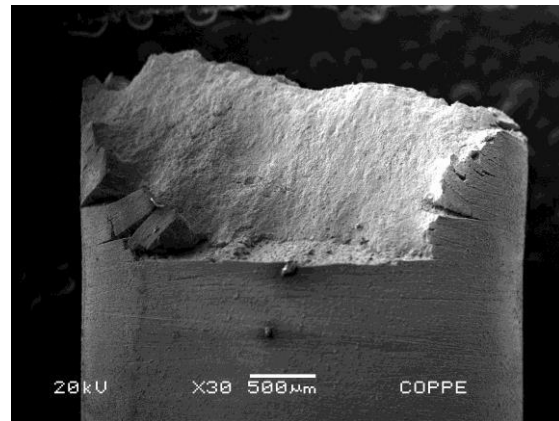
Figura 53: Curva tensão vs. deformação, aspecto microscópico e fractográfico do CP 1A (565°C; 1:30h; Ar).



54.a - BTD



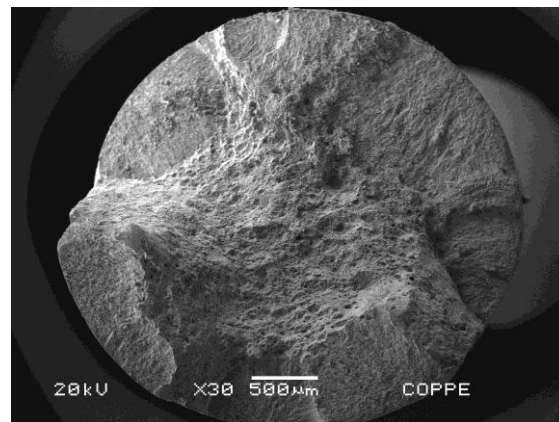
54.b - Mar (Lateral)



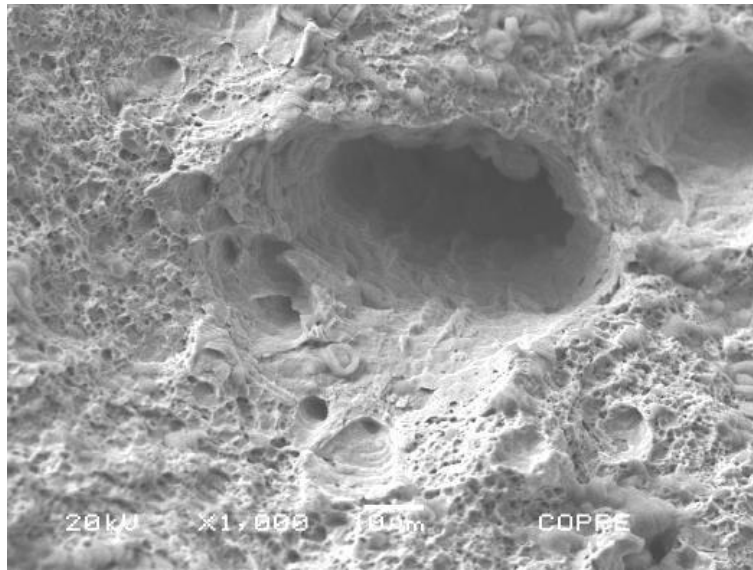
54.c - Na₂S₂O₃ (Lateral)



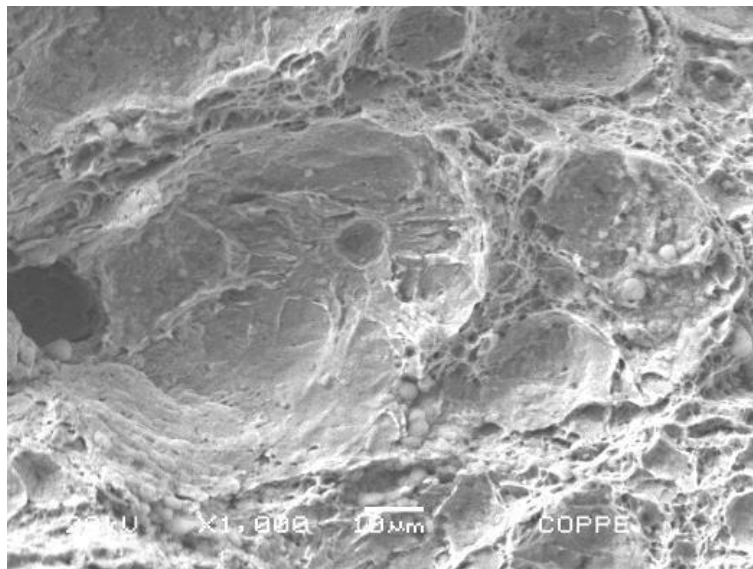
54.d - Mar (Superior)



54.e - Na₂S₂O₃ (Superior)

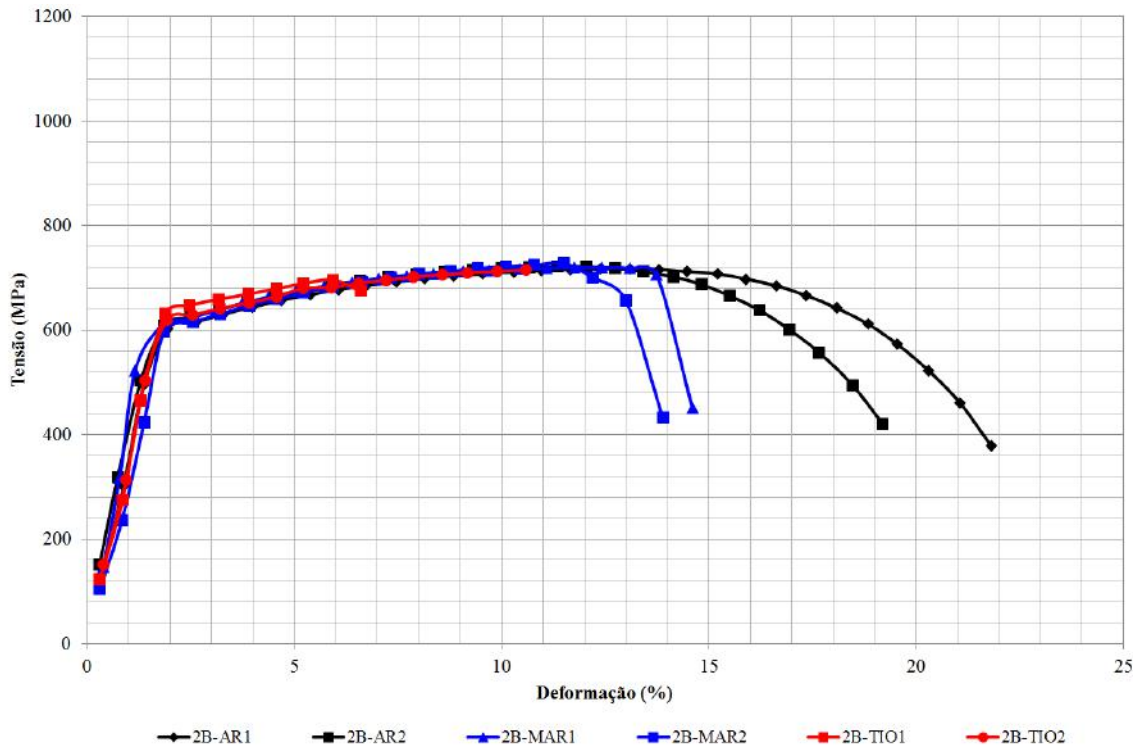


54.f – Mar (MEV)

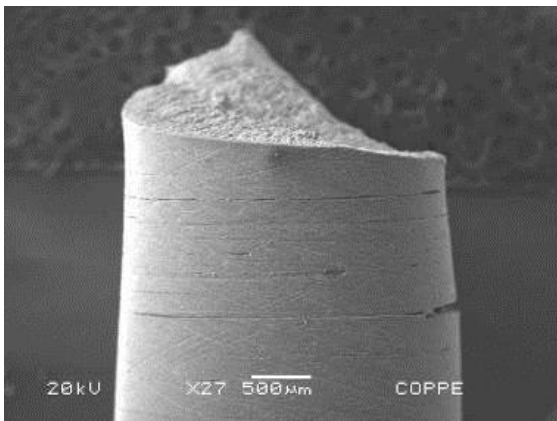


54.g – Na₂S₂O₃ (MEV)

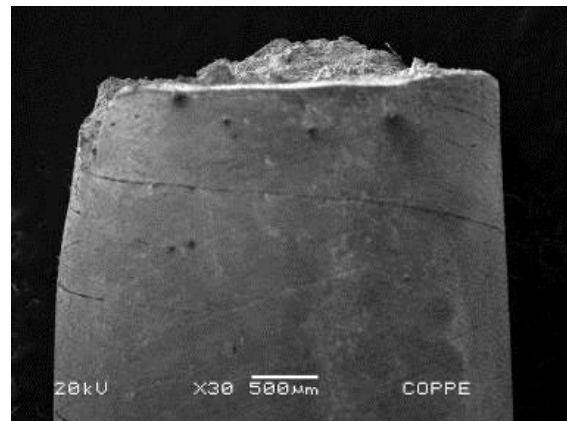
Figura 54: Curva tensão vs. deformação, aspecto microscópico e fractográfico do CP 1B (565°C; 1:30h; Óleo).



55.a - BTD



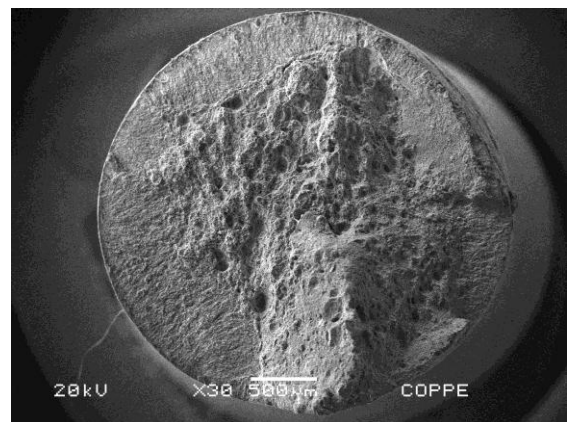
55.b - Mar (Lateral)



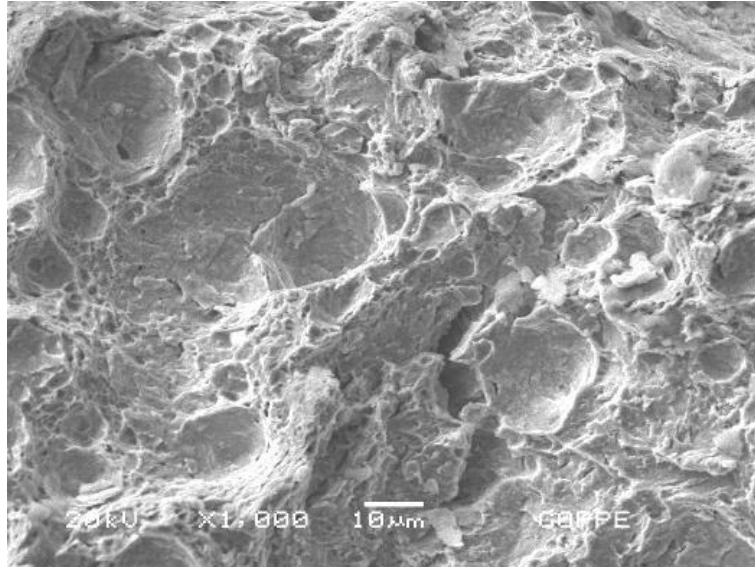
55.c - Na₂S₂O₃ (Lateral)



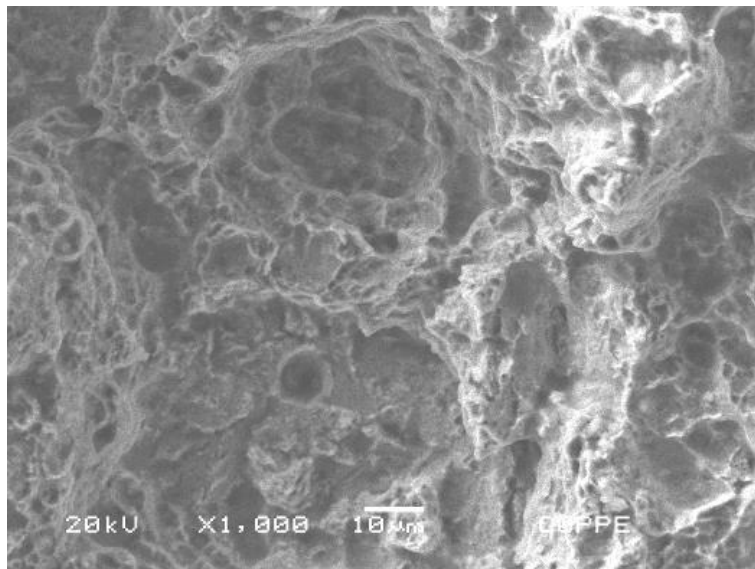
55.d - Mar (Superior)



55.e - Na₂S₂O₃ (Superior)

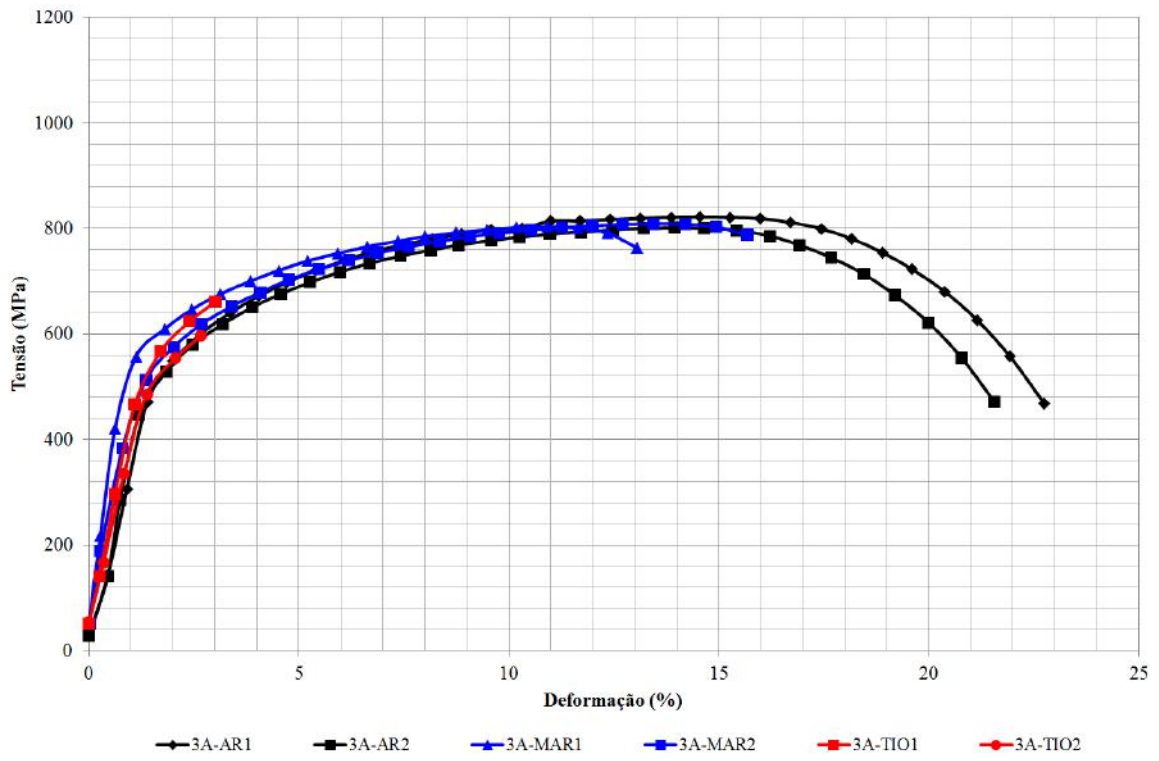


55f – Mar (MEV)

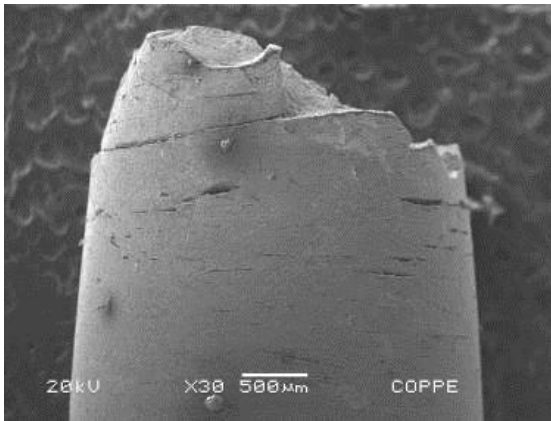


55.g – Na₂S₂O₃ (MEV)

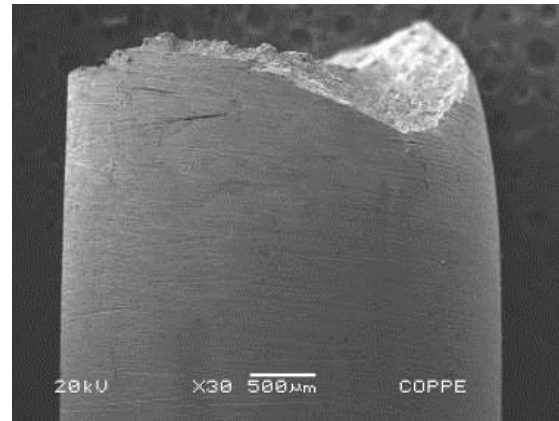
Figura 55: Curva tensão vs. deformação, aspecto microscópico e fractográfico do CP 2B (605°C; 1:30h; Ar).



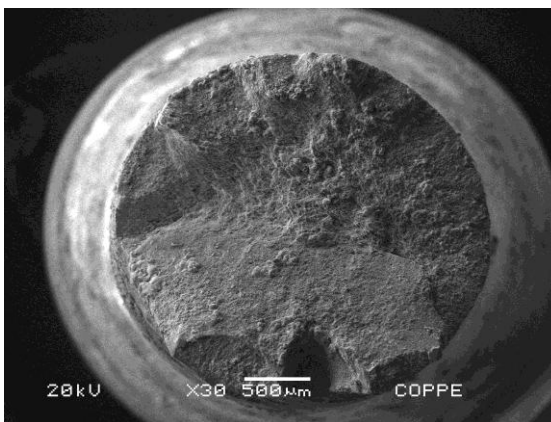
56.a - BTD



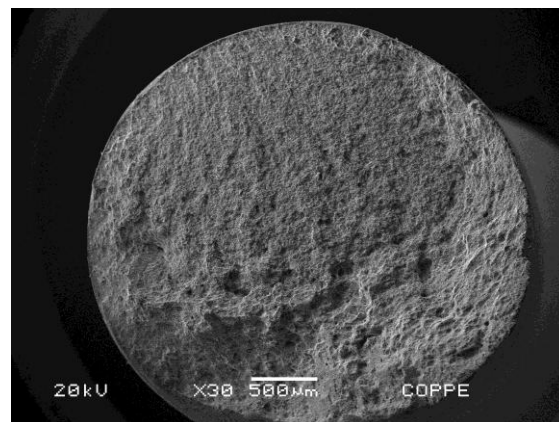
56.b - Mar (Lateral)



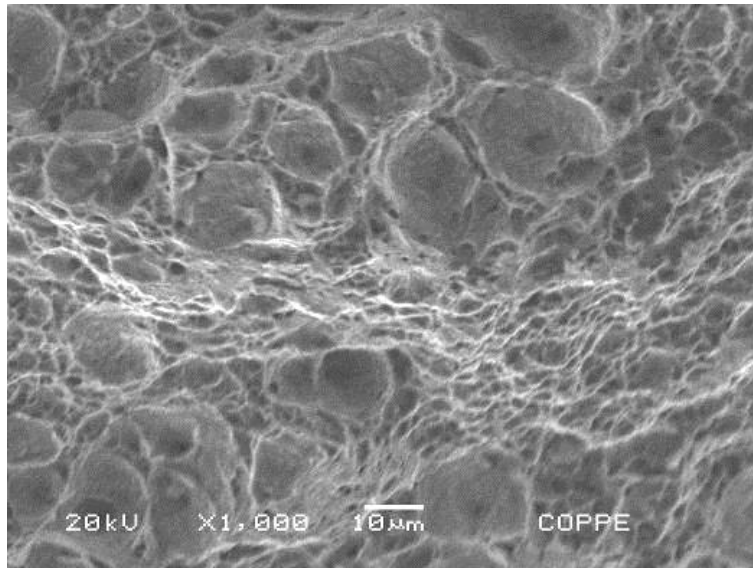
56.c - Na₂S₂O₃ (Lateral)



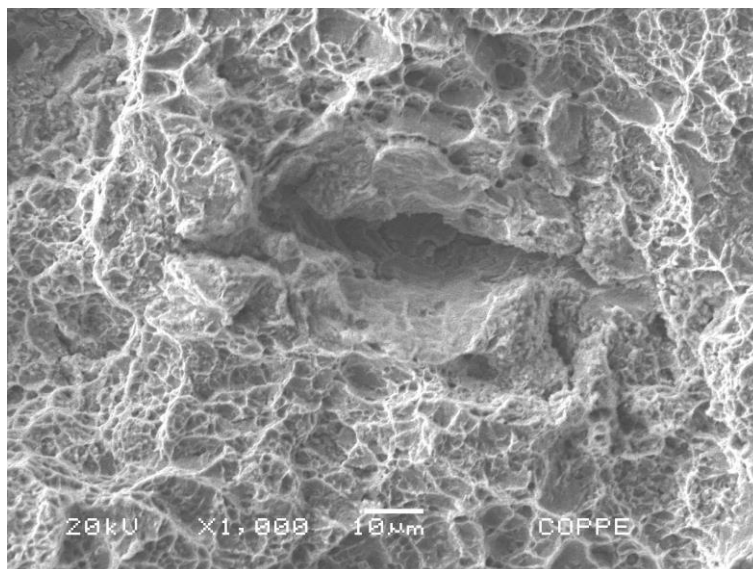
56.d - Mar (Superior)



56.e - Na₂S₂O₃ (Superior)

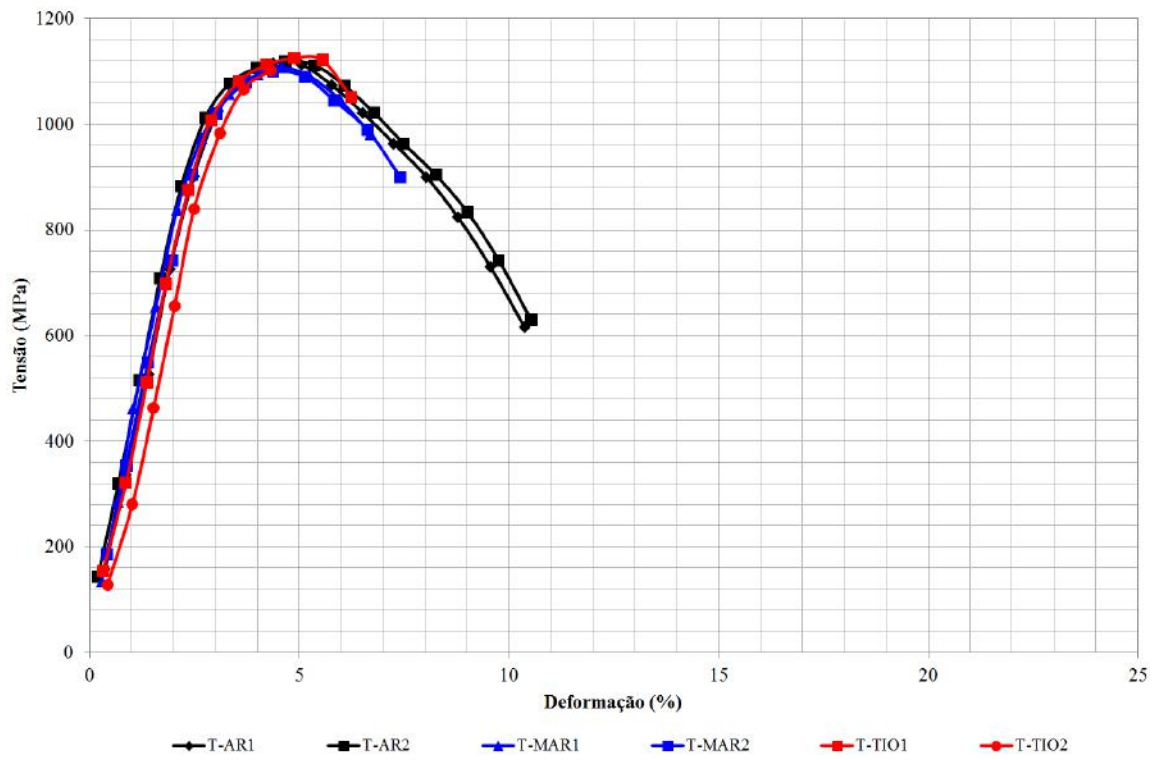


56.f – Mar (MEV)

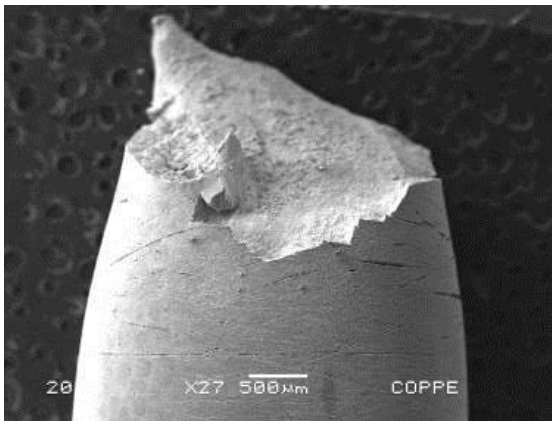


56.g – Na₂S₂O₃ (MEV)

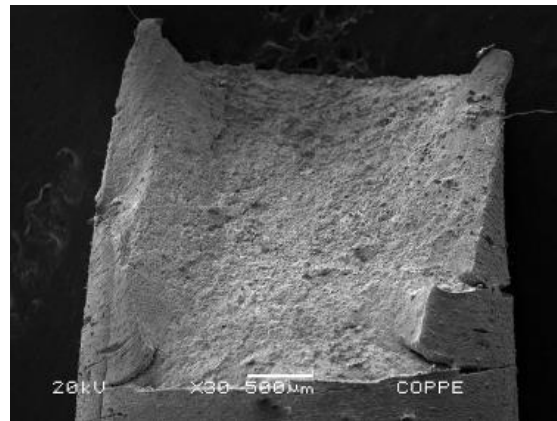
Figura 56: Curva tensão vs. deformação, aspecto microscópico e fractográfico do CP 3^a (605°C; 3:00h; Ar).



57.a - BTD



57.b - Mar (Lateral)



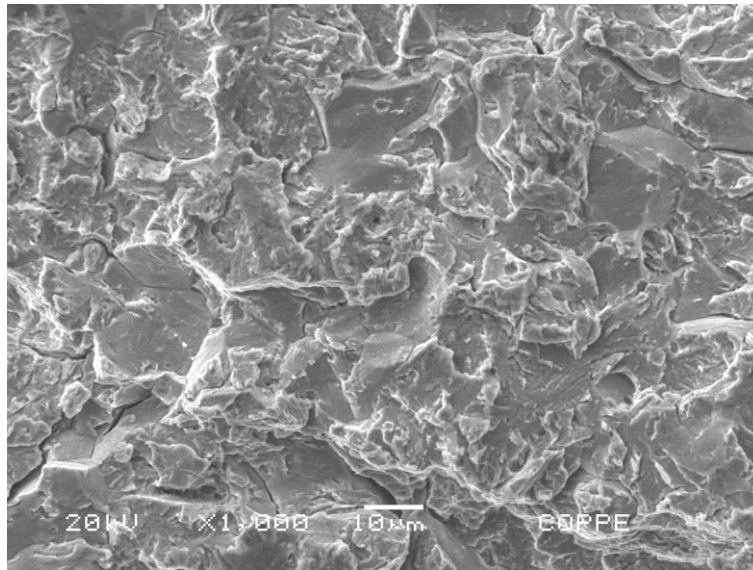
57.c - Na₂S₂O₃ (Lateral)



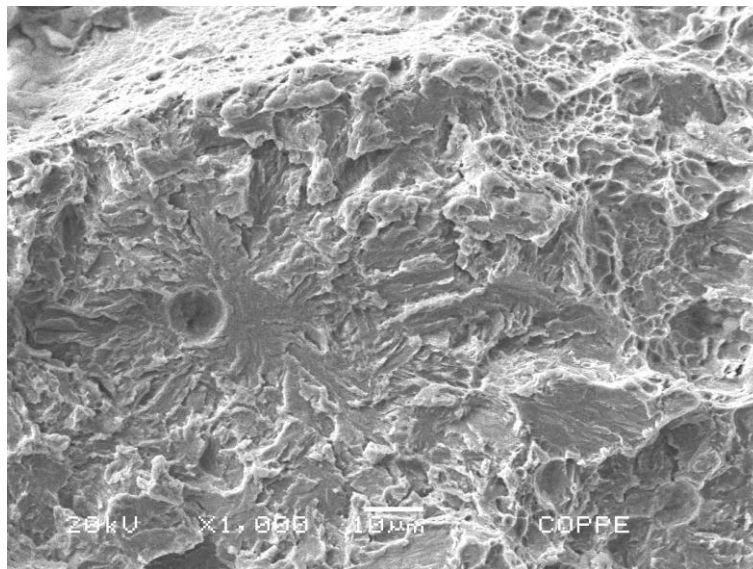
57.d - Mar (Superior)



57.e - Na₂S₂O₃ (Superior)

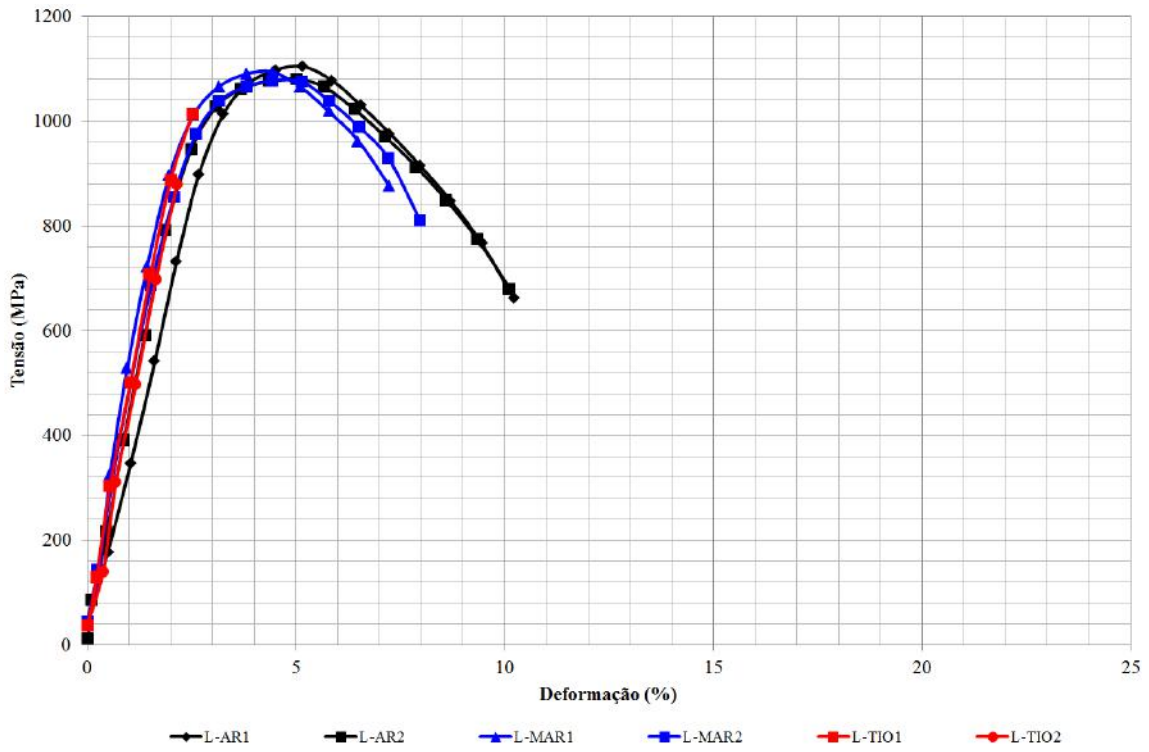


57.f – Mar (MEV)

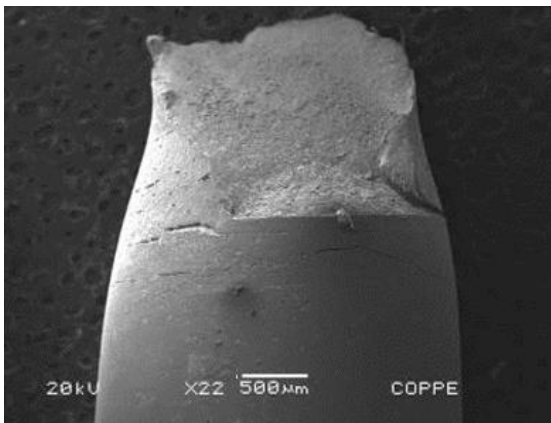


57.g – Na₂S₂O₃ (MEV)

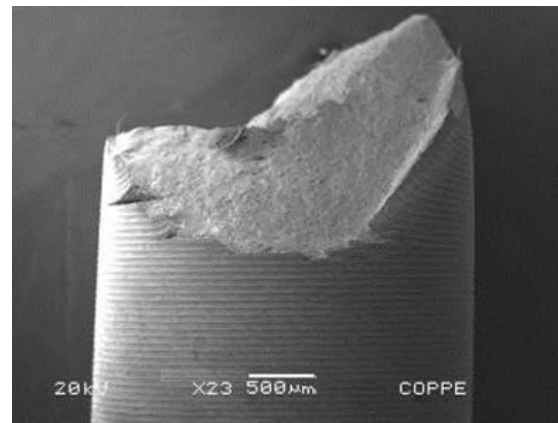
Figura 57: Curva tensão vs. deformação, aspecto microscópico e fractográfico do CP T (temperado).



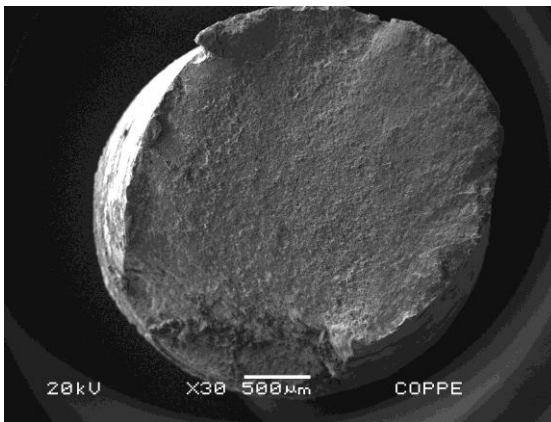
58.a - BTD



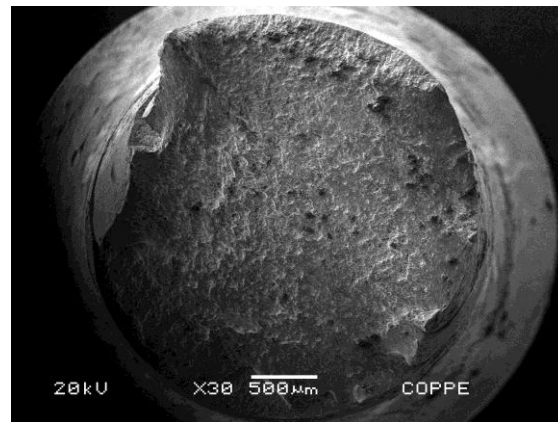
58.b - Mar (Lateral)



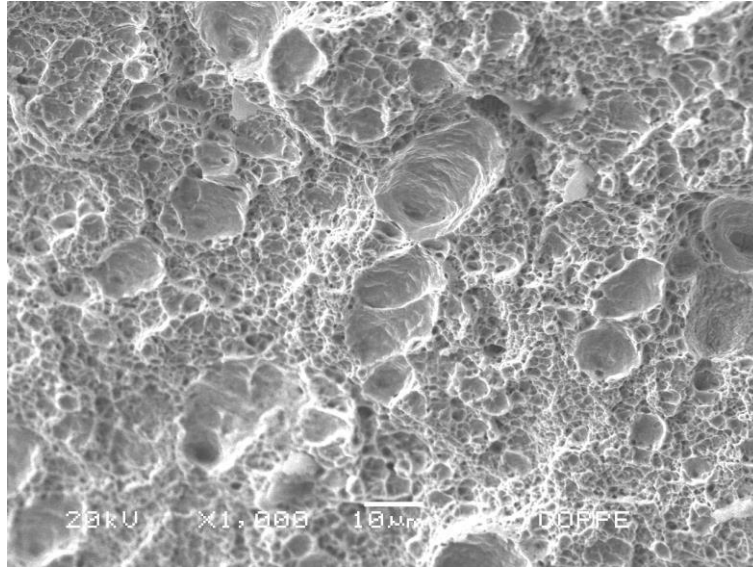
58.c - Na₂S₂O₃ (Lateral)



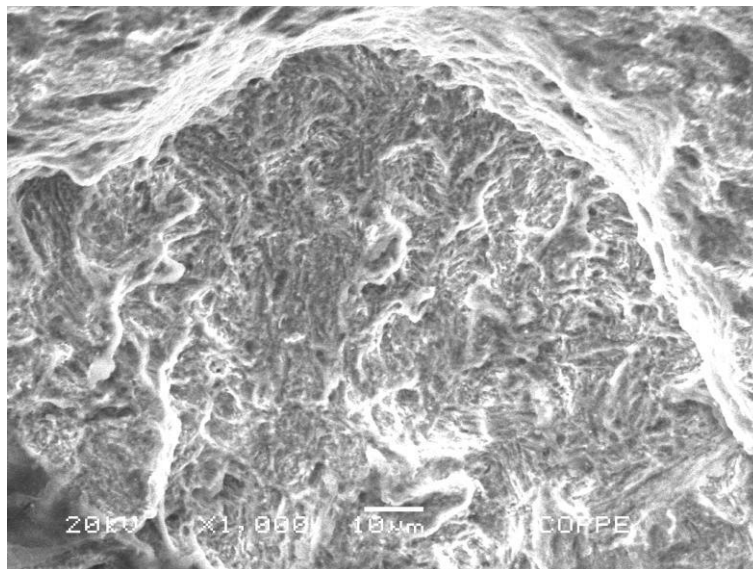
58.d - Mar (Superior)



58.e - Na₂S₂O₃ (Superior)



58.f – Mar (MEV)



58.g – Na₂S₂O₃ (MEV)

Figura 58: Curva tensão vs. deformação e aspecto microscópico do CP L.

A verificação do comportamento tensão vs. deformação obtida para os CPs ensaiados também pode ser observado utilizando os meios como base comparativa, conforme apresentado nas Figuras 59 e 60.

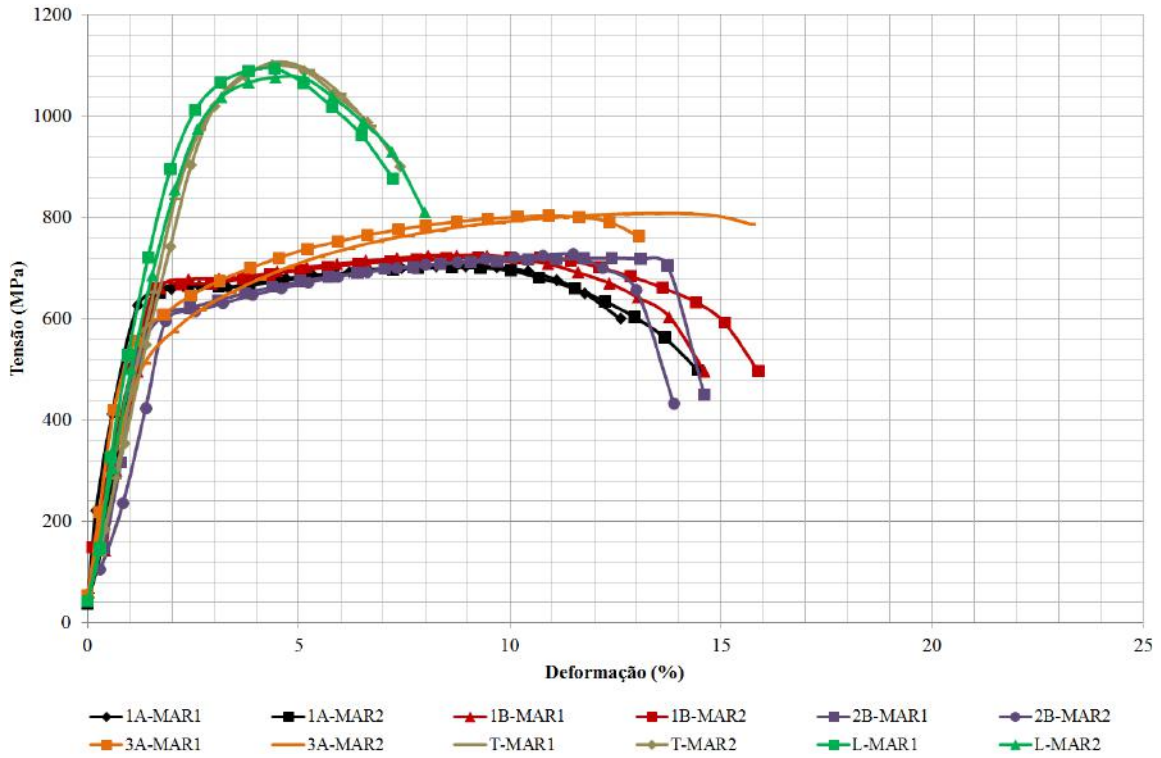


Figura 59: Gráfico tensão vs. deformação do aço 9% Ni em água do mar sintética.

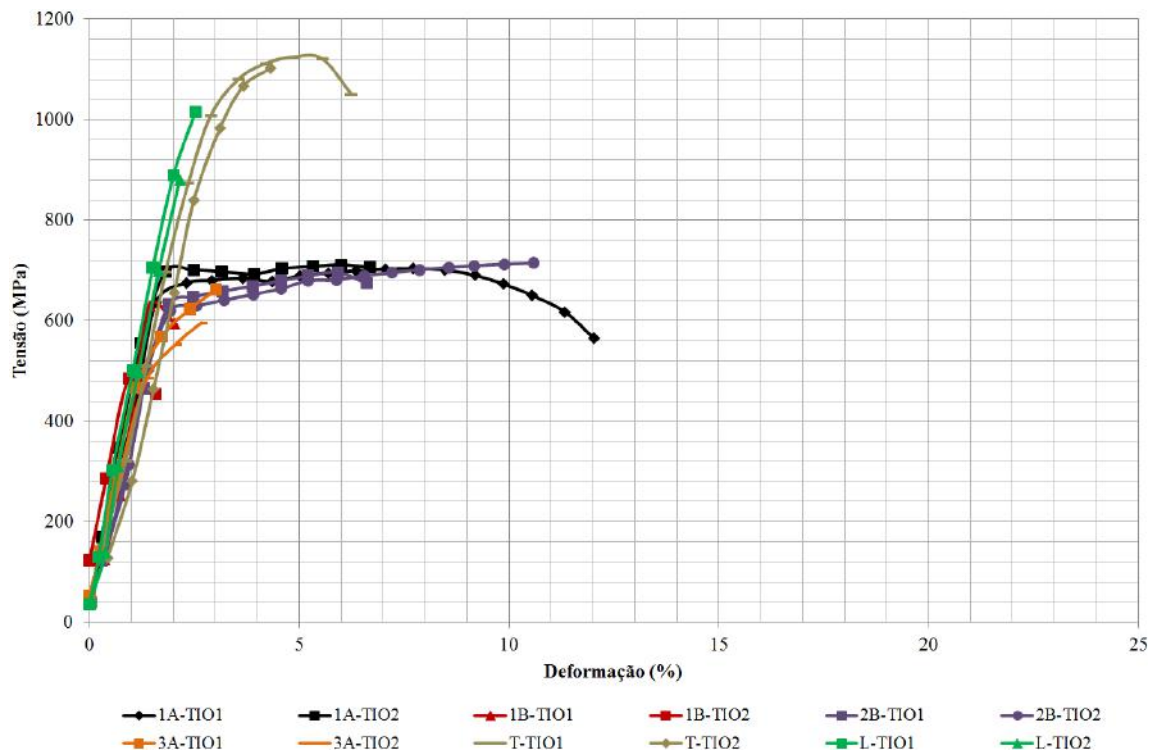


Figura 60: Gráfico tensão vs. deformação do aço 9% Ni em $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 10^{-3}\text{M}$.

As informações apresentadas nas curvas tensão vs. deformação e micrografias apontam para a perda de resistência mecânica do aço 9% Ni quando exposto aos meios analisados sob polarização catódica. Entretanto, a fragilização do material foi mais intensa em meio contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M . Por outro lado, é possível observar que não houve diferenças significativas em termos do grau de fragilização das amostras expostas ao meio contendo água do mar sintética.

As fractografias evidenciam a presença de regiões de fragilidade características dos processos de corrosão sob tensão pelo sulfeto (SSC) e fragilização por hidrogênio (HE) em decorrência da presença de planos de clivagem, quasiclivagem e microtrincas.

5. DISCUSSÃO

Conforme comentado na literatura, a aplicação dos aços 9% Ni sempre foi associada à exposição do material em ambientes com temperaturas criogênicas. Sendo assim, a maior parte dos trabalhos estuda apenas o comportamento no que tange a melhoria de resistência mecânica e tenacidade desse material.

Os resultados apresentados neste trabalho apontam para perda de plasticidade do aço 9% Ni sob polarização catódica quando exposto a ambientes agressivos tanto em eletrólito contendo água do mar sintética quanto $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M . A contextualização e apresentação de evidências baseadas nos resultados obtidos podem ser realizadas levando-se em consideração a **Taxa de Corrosão** e o **Potencial de Fragilização**.

5.1. TAXA DE CORROSÃO

A taxa de corrosão é um dos principais parâmetros na seleção de materiais em ambientes corrosivos para a adequação ou viabilidade em projetos de engenharia. Desta forma, a composição química e o potencial de corrosão do aço 9% Ni devem ser considerados e avaliados.

A Tabela 8 apresentada no item 3.1 mostra que o aço 9% Ni não apresenta elementos de liga capazes de promover o fenômeno de passivação e, conseqüentemente, a resistência a corrosão não é favorecida. Com isso, o comportamento desse aço pode ser comparado ao de um aço ao carbono quando avaliado em termos de taxa de corrosão.

A avaliação da corrosividade do aço 9% Ni pode ser tomada como base comparativa em relação a aços da classe API (American Petroleum Institute) amplamente utilizados na indústria do petróleo. O aço API 5L X60 foi escolhido para a realização desta comparação por ser de elevada resistência mecânica (acima de 600 MPa de tensão limite de resistência) e possuir microestrutura de corpo centrado desde cúbicas (ferríticas) até tetragonais (martensíticas). Os gráficos das Figuras 61 e 61 apresentam as curvas E (mV) x J ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) obtidas para o aço 9% Ni e API 5L X60.

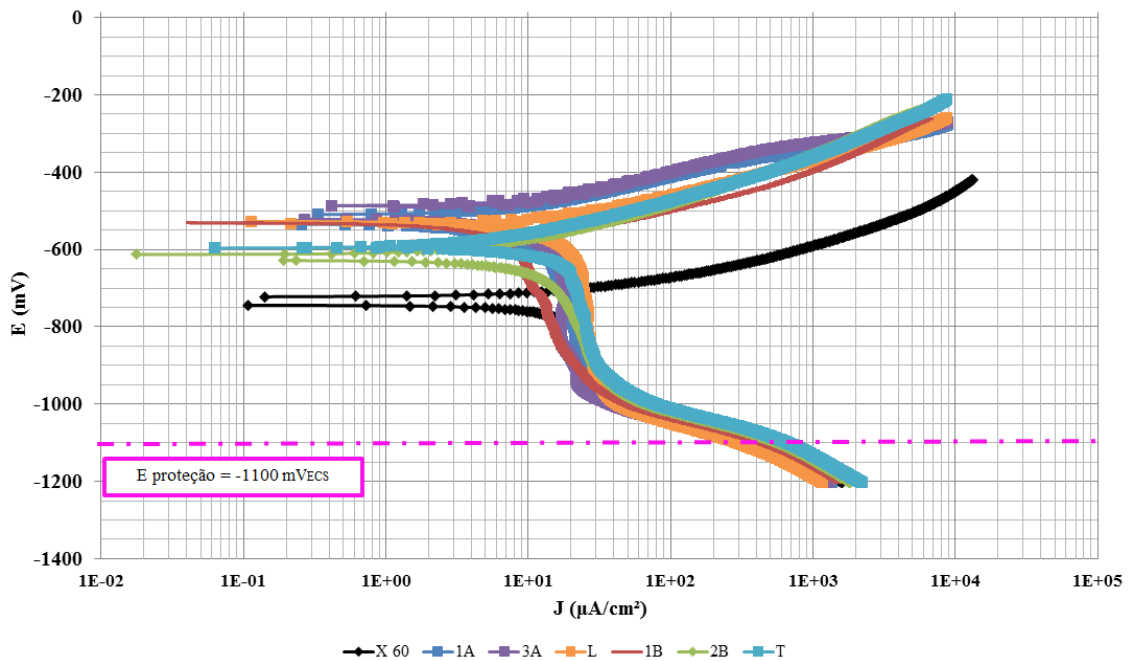


Figura 61: Curvas de polarização do aço 9% Ni e API 5L X60 em água do mar sintética.

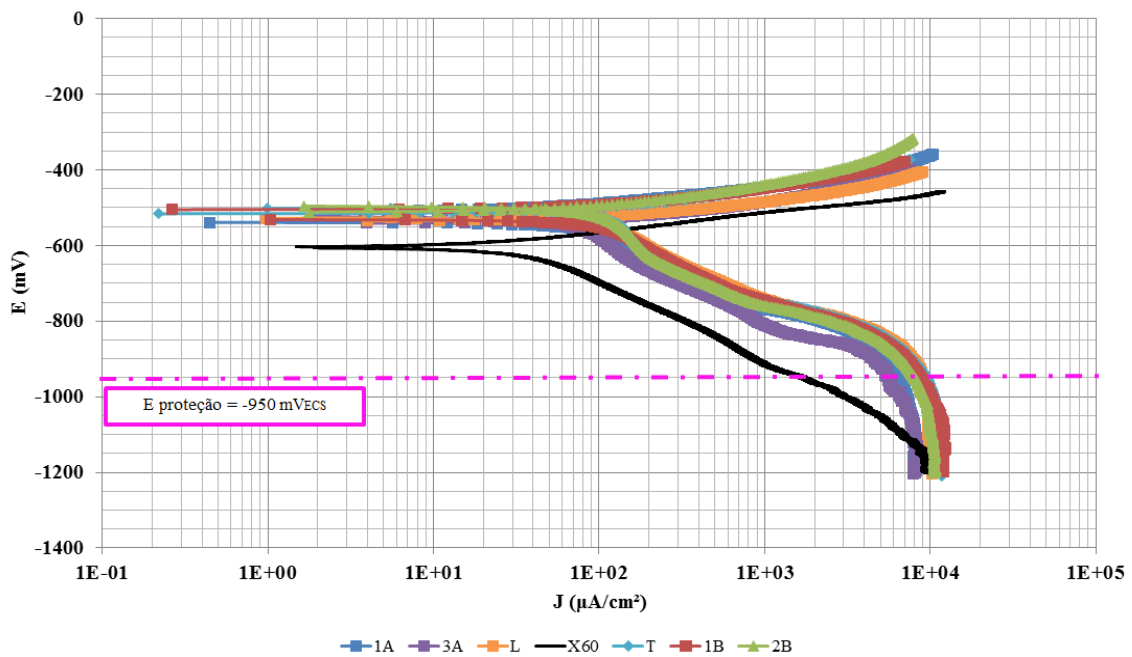


Figura 62: Curvas de polarização do aço 9% Ni e API 5L X60 em $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M .

As curvas de polarização anódica apresentam comportamento característico do processo de corrosão ativa com dissolução crescente na medida em que o potencial aumenta comprovando a corrosividade do aço 9% Ni e API 5L X60 tanto em água do mar sintética quanto em $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M .

A partir dos resultados apresentados nas curvas de polarização anódica pode-se concluir que a presença do níquel na composição química dos aços, mesmo em elevado teor (9% em peso), não é capaz de reduzir a taxa de corrosão do material em relação ao aço carbono. O processo de corrosão ativa observado mostra que os aços 9% Ni não formam camadas de filme passivo, logo, não sofrem mecanismos de trincamento por corrosão sob tensão aos quais os aços inoxidáveis estão sujeitos. Tal fato também foi observado por EMYGDIO (2016) a partir da interpretação dos resultados de impedância eletroquímica e polarização do aço 9% Ni em solução contendo de NaCl 3,5% com adição de HCl para atingir o pH e o nível de cloretos desejados no estudo.

5.2. POTENCIAL DE FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO

Os resultados de tração BTM apresentados evidenciaram a perda de ductilidade do aço 9% Ni em água do mar sintética e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M . O índice de fragilização de um determinado material num dado meio pode ser medido de diversas maneiras e possui grande valia para a seleção de materiais.

Neste sentido, o fator adimensional “F” pode ser obtido com o intuito de verificar a perda de resistência mecânica do aço 9% Ni nos meios avaliados. O fator “F” foi calculado a partir da razão entre a deformação total ao ar ($\epsilon_{T\text{ ar}}$) e a deformação total no meio corrosivo ($\epsilon_{T\text{ mar}}$ ou $\epsilon_{T\text{ Tio}}$) obtidos pelos dos ensaios de BTM de maneira que quanto maior o valor de “F” menor o efeito da fragilização do meio para o material. Os fatores de fragilização (“F”) para cada meio estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21: Índice de fragilização em função do meio corrosivo.

Condição	“F”	“F”
	Água do Mar Sintética	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M
Ar	1	1
1A	0,94	0,70
1B	0,87	0,12
2B	0,71	0,48
3A	0,65	0,13
T	0,73	0,52
L	0,74	0,24

O fator de fragilização é mais acentuado para a exposição do aço 9% Ni em ambiente contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M . A redução das propriedades frente ao fenômeno de fragilização operante pode ser observada no gráfico de barras da Figura 63.

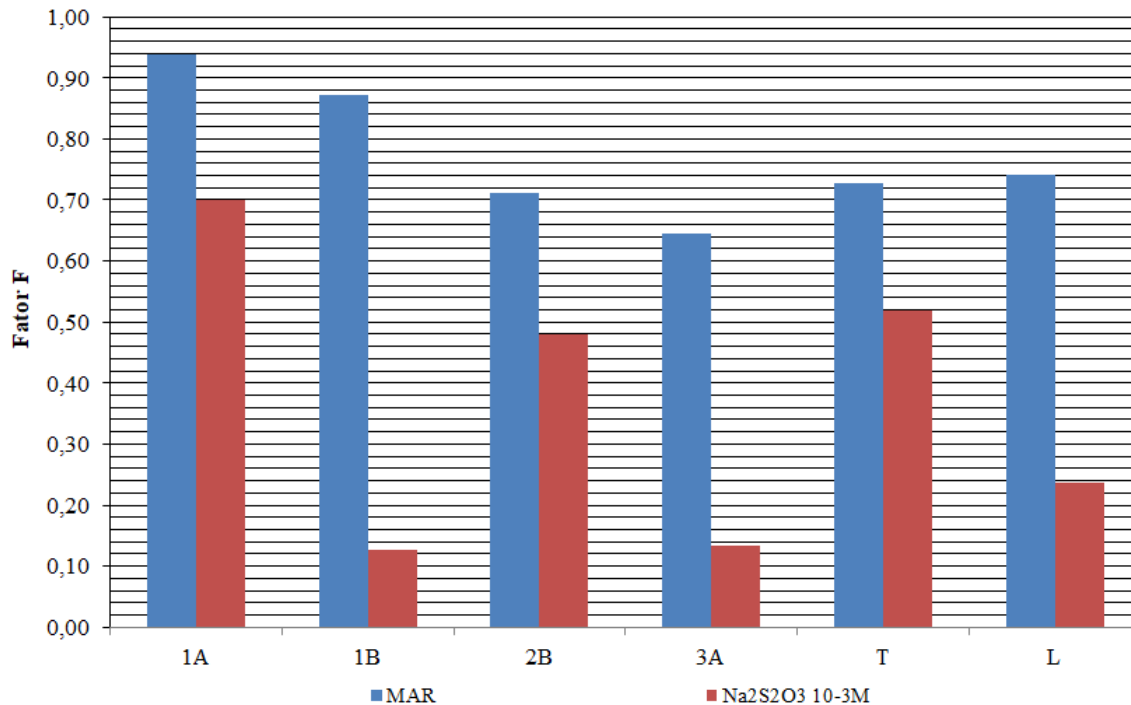


Figura 63: Gráfico do índice de fragilização em função do meio.

Além desse ponto de análise, é importante observar que não existe relação entre o fator de fragilização (F) e o limite de escoamento (σ_{LE}) de cada condição para efeito de comparação do comportamento mecânico frente aos valores de fragilização encontrados, conforme apresentado no gráfico da Figura 64.

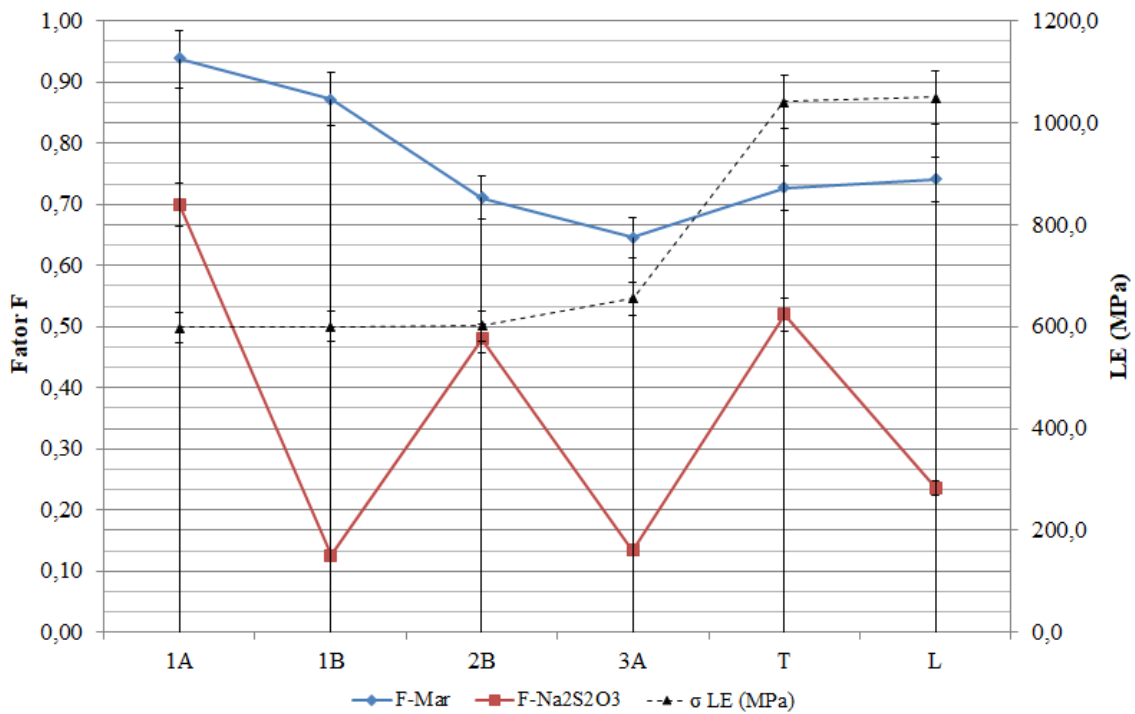


Figura 64: Correlação entre o fator de fragilização e o limite de escoamento dos CPs analisados.

Mediante aos índices de fragilização apresentados é possível estabelecer relações entre os meios e tratamentos térmicos realizados em cada corpo de prova pela análise fractográfica e identificação dos micromecanismos de fratura, conforme abordado a seguir.

5.2.1. Efeito da Fragilização no Aço 9% Ni Temperado & Laminado em Água do Mar Sintética

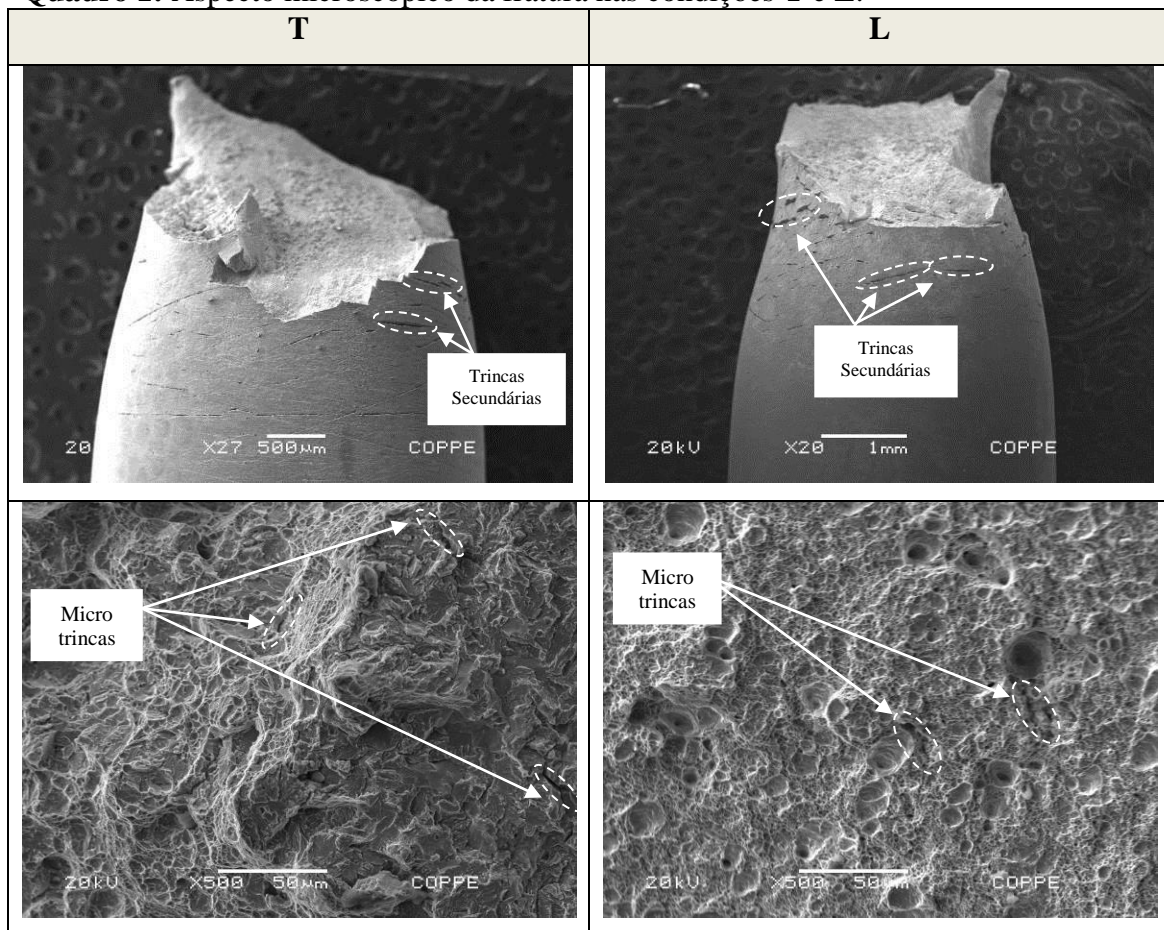
O índice de fragilização dos CPs temperado (T) e laminado (L) foi praticamente o mesmo mediante a exposição do aço 9% Ni em água do mar sintética. Além disso, cabe ressaltar que, apesar de possuírem o maior valor de limite de escoamento, não foram os que mais se fragilizaram nas condições e meios simulados. Esse comportamento pode ser considerado atípico e resultante não apenas do efeito mecânico, mas também da predominância do efeito microestrutural como resultado do processo de fragilização.

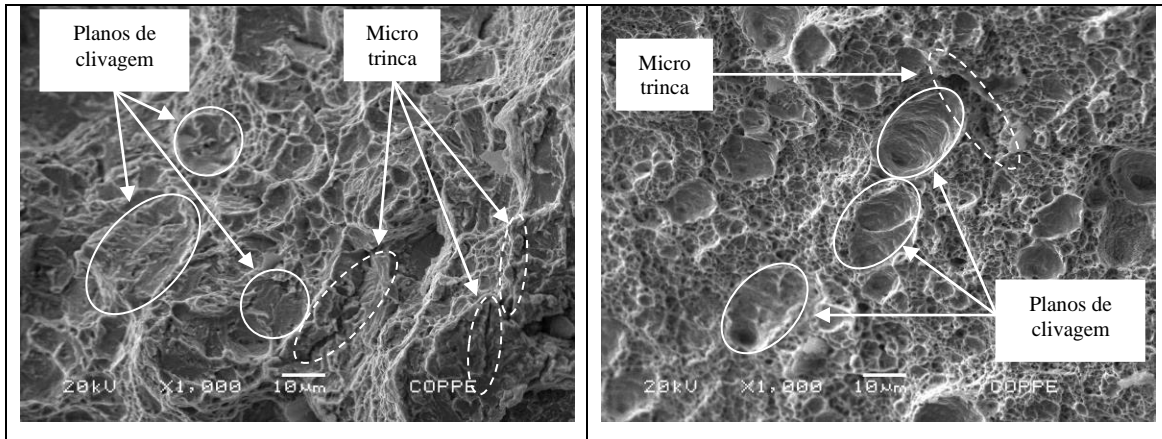
A aplicação do aço 9% Ni restringe o fornecimento nas condições T ou L em função das propriedades e microestruturas requeridas. No entanto, para efeito

comparativo, é possível verificar que o item 5.5.4 da regra **DNV-RP-B401 - 1993** (*Cathodic Protection Design*) apresenta limitações quanto ao valor máximo para o limite de escoamento e dureza de materiais protegidos catodicamente a fim de evitar a intensificação de efeitos deletérios inerente ao método de proteção e meio ambiente.

Neste sentido, chama-se a atenção com relação aos valores de limite de escoamento das condições **T** e **L** (maiores que 850 Mpa) frente aos índices de fragilização observados quando comparados com os CPs temperados & revenidos (**1A**, **1B**, **2B** e **3A**). Essa situação pode trazer discussões com relação aos limites de utilização de materiais em meios protegidos catodicamente em função da tensão limite de escoamento, contudo uma série de resultados complementares devem ser obtidos, analisados e discutidos. O Quadro 1 apresenta as fractografias dos CPs **T** e **L** em água do mar sintética.

Quadro 1: Aspecto microscópico da fratura nas condições **T** e **L**.



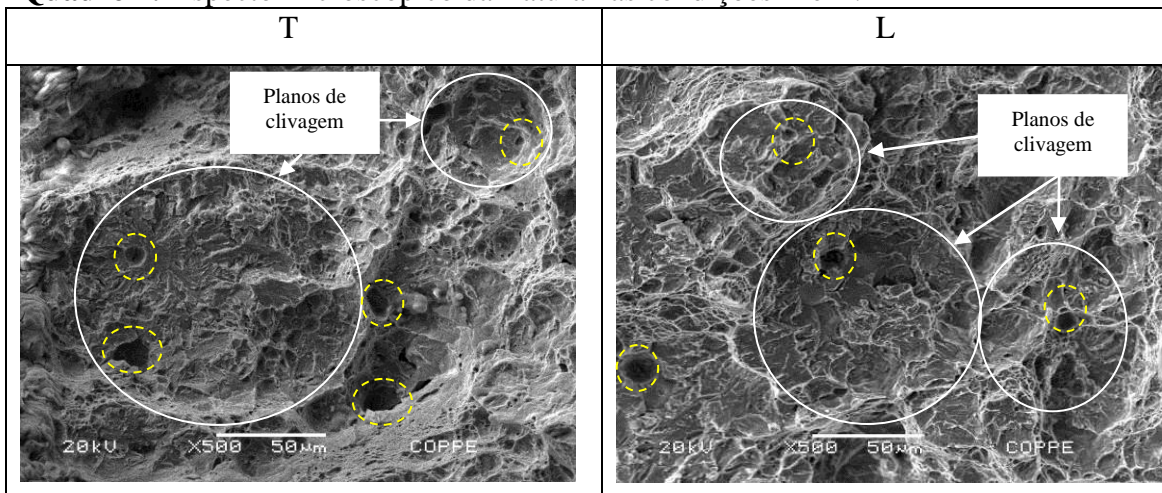


Os mecanismos e micromecanismos de fragilização dos CPs **T** e **L** são similares de maneira que a presença de trincas secundárias transversais ao sentido de aplicação da carga observadas em baixa ampliação caracteriza o processo de fragilização por hidrogênio do aço 9% Ni.

5.2.2. Efeito da Fragilização no Aço 9% Ni Temperado e Laminado em $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M

No que tange a questão do limite de escoamento e o índice de fragilização dos CPs **T** e **L** em meio de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M , observam-se discrepâncias significativas entre os valores apresentados. Essa diferença pode ser explicada a partir das fractografias apresentadas do Quadro 2.

Quadro 2: Aspecto microscópico da fratura nas condições **T** e **L**.



As fractografias evidenciam que o material **L** apresenta maior densidade de planos de clivagem e microtrincas quando comparado com a condição **T**. Em adição, podem ser observadas regiões fragilizadas a partir de possíveis inclusões não metálicas nas regiões grifadas em amarelo nas fractografias. A geometria dessas regiões favorece o aprisionamento de hidrogênio atômico e potencializa o processo de perda de resistência localizada pela formação do hidrogênio molecular em regiões de maior concentração de tensão trazendo como consequência a fratura por clivagem do material. A morfologia das regiões frágeis a partir de potenciais inclusões não metálicas pôde ser observada em todas as amostras quando submetidas ao ambiente contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M .

5.2.3. Efeito da Fragilização no Aço 9% Ni em Função dos Tratamentos Térmicos – Padrão ASTM

Os tratamentos térmicos convencionais baseados nas normas ASTM para aços 9% Ni foram apresentados na Tabela 2 do item 2.2 e são dependentes da forma de fabricação e propriedades de projeto requeridas. O revenimento desses aços é adotado com o intuito de alívio de tensões microestruturais e aumento da tenacidade através da formação da martensita revenida ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$).

As normas ASTM apresentam as faixas de temperatura para realização dos tratamentos térmicos de revenimento, mas não abordam de forma sistemática a importância de parâmetros que são capazes de variar a microestrutura do aço 9% Ni e que podem ser importantes para a análise do desempenho desse material em ambientes corrosivos, tais como o tempo de patamar do tratamento térmico de revenimento e o meio de resfriamento. Os resultados de BTD revelaram a influência direta e significativa do procedimento de tratamento térmico adotado para a fragilização do material em água do mar sintética e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M frente aos parâmetros avaliados.

5.2.3.1. Efeito da Temperatura de Revenimento

A faixa de temperatura apresentada nas normas ASTM para o revenimento do aço 9% Ni é compreendida entre 565°C e 605°C . As condições **1A** e **2B** abordam os limites inferior e superior de temperatura sugeridos nas normas com o intuito de variar a quantidade de austenita retida em cada situação e avaliar a perda de propriedades do

material quando submetido aos meios com água do mar sintética e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M . A Tabela 22 mostra as condições de revenimento adotadas para verificação do efeito da temperatura de revenimento na fragilização do aço 9% Ni.

Tabela 22: Condição de revenimento das amostras 1A e 2B.

Condição	Revenimento		
	Temp.	Tempo	Resfriamento
1A	565°C	1:30 h	Ar
2B	605°C	1:30 h	Ar

Os resultados de simulação termodinâmica usando o programa Thermo-Calc permitem identificar as fases formadas desde a solidificação do aço estudado até temperaturas ambientes. O diagrama de equilíbrio e o de % fases x temperatura foram construídos para condições de resfriamento lento e pressões próximas da pressão atmosférica, ou seja, em condições de equilíbrio termodinâmico. Por isso, pequenas discrepâncias no percentual de fases podem ser verificadas entre a simulação e resultante da taxa de resfriamento durante a fabricação. A Figura 65 apresenta a curva termodinâmica (Fração Molar vs. Temperatura) simulada através do software Thermo-Calc baseada na composição química da liga utilizada.

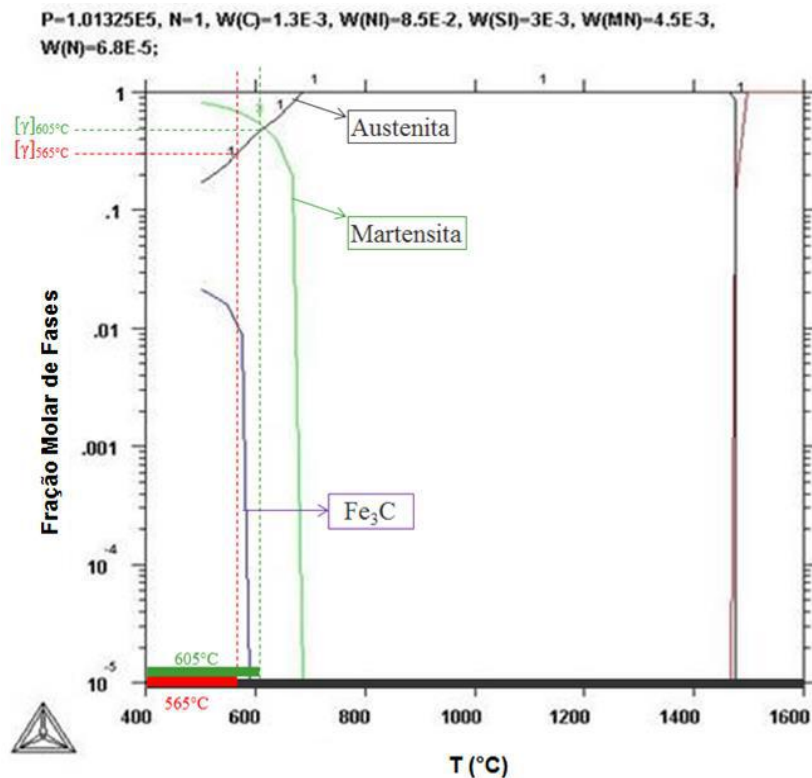


Figura 65: Curva termodinâmica para com os percentuais de fase estáveis do aço 9% Ni em função da temperatura.

O gráfico ilustra a variação do percentual de cada fase em função da temperatura. Desta forma, é possível observar qualitativamente que a fração molar de austenita tenderia a ser maior para a temperatura de revenimento de 605°C.

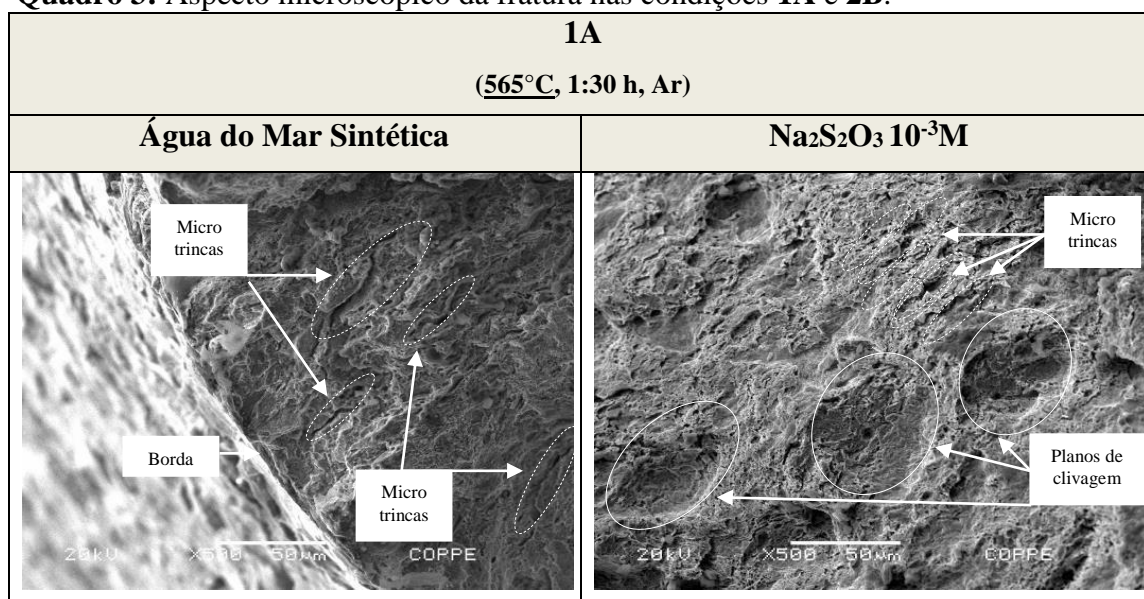
O índice de fragilização observado nos ensaios de BTDC com polarização catódica para as condições **1A** e **2B** pode ser verificado na Tabela 23.

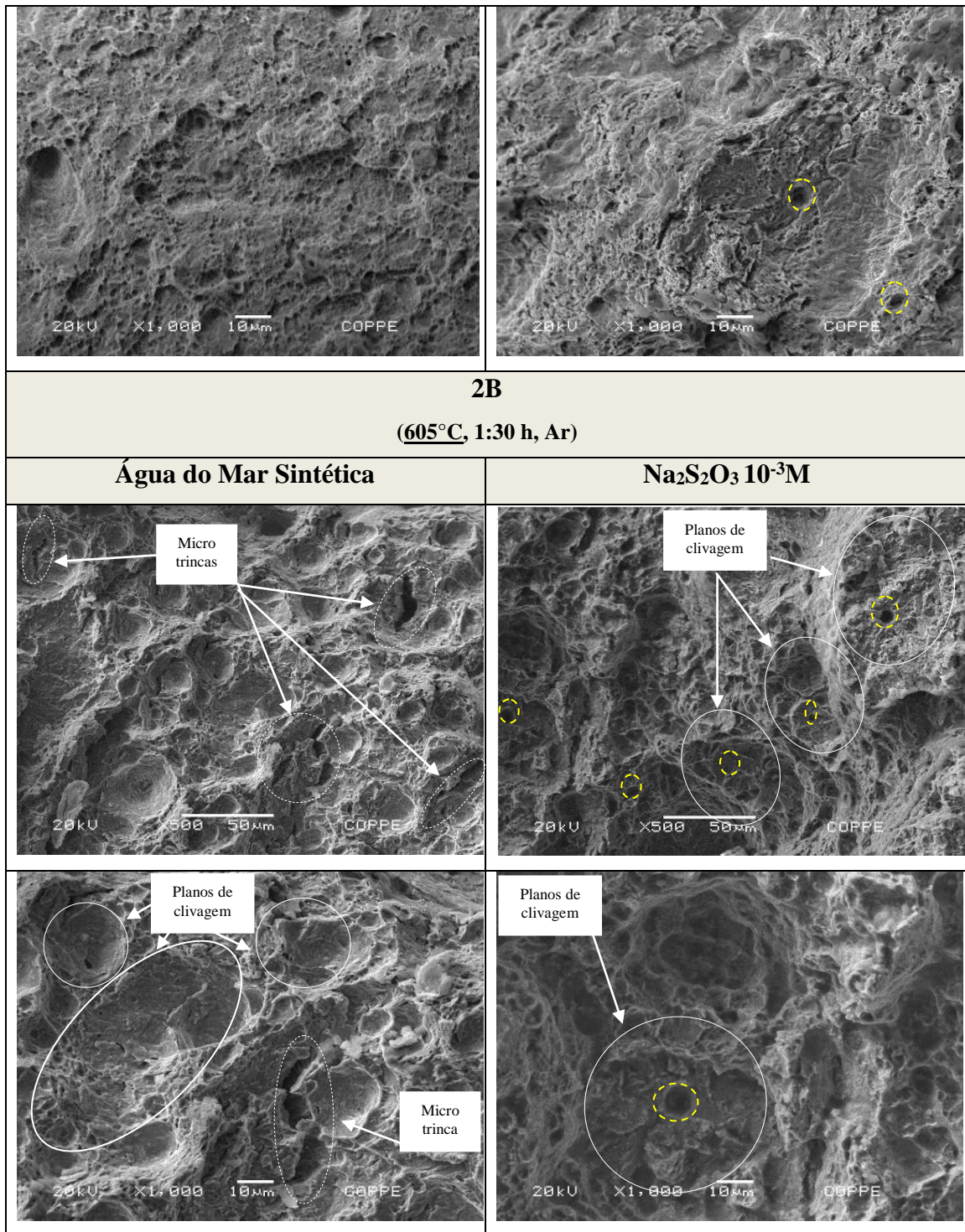
Tabela 23: Fator de fragilização para as condições **1A** e **2B**.

Condição	“F”	“F”
	Água do Mar Sintética	Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M
Ar	1	1
1A	0,94	0,70
2B	0,71	0,48

O efeito da temperatura de revenimento possuiu maior significância na fragilização do aço 9% Ni em meio de Na₂S₂O₃ 10⁻³M. O aspecto microscópico da fratura pode ser utilizado para as análises de maneira complementar e comparativa. O Quadro 3 apresenta as fractografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e indica os pontos mais relevantes para comprovação dos índices de fragilização encontrados em função da temperatura de revenimento.

Quadro 3: Aspecto microscópico da fratura nas condições **1A** e **2B**.





As fractografias apresentam aspectos particulares, conforme comparações dispostas na Tabela 24.

Tabela 24: Aspecto morfológico – 1A e 2B.

Condição	Ambiente	F	Aspecto Morfológico
1A	Água do Mar Sintética	0,94	- Predominância de microcavidades com pequenas microtrincas próximas da borda dos CPs. - Micromecanismo: Microcavidades rasas.
2B		0,71	- Presença de microtrincas internas maiores e mais profundas. - Verificação de pequenos planos de clivagem. - Micromecanismo: Microcavidades.
1A	Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M	0,70	- Presença de microtrincas. - Presença de planos de clivagem. - Micromecanismo: Quasiclivagem.
2B		0,48	- Presença de microtrincas. - Verificação de maiores planos de clivagem em posições paralelas mostrando a intensificação da fragilização. - Micromecanismo: Quasiclivagem.
1A	Água do Mar Sintética	0,94	- Predominância de microcavidades com pequenas microtrincas próximas da borda dos CPs. - Micromecanismo: Microcavidades rasas.
	Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M	0,70	- Presença de microtrincas. - Presença de planos de clivagem. - Micromecanismo: Quasiclivagem.
2B	Água do Mar Sintética	0,71	- Presença de microtrincas internas maiores e mais profundas. - Verificação de pequenos planos de clivagem. - Micromecanismo: Microcavidades.
	Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M	0,48	- Presença de microtrincas. - Verificação de maiores planos de clivagem em degraus ao longo da superfície de fratura mostrando a intensificação da fragilização. - Micromecanismo: Quasiclivagem.

Mediante descrição e análise dos aspectos fractográficos é possível verificar o efeito deletério para as propriedades do aço 9% Ni em função da temperatura de revenimento uma vez que o índice de fragilização sofreu maior intensificação para temperaturas superiores em ambos os meios analisados.

A perda de propriedades foi mais acentuada em meio de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M e pode ser explicada pela constatação de planos de clivagem e microtrincas provenientes do processo de corrosão sob tensão decorrente do H_2S presente no meio somado com a fragilização por hidrogênio advinda da polarização catódica.

As informações apresentadas na literatura com relação ao efeito benéfico da austenita retida para as propriedades mecânicas do aço 9% Ni não pôde ser verificado quando submetido a ambientes com polarização catódica tanto em água do mar sintética quanto para $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M , principalmente quando submetido a rotas de tratamento térmico com temperaturas mais elevadas (acima de $\text{Ac}1$), onde a retenção da austenita é termodinamicamente desfavorável.

5.2.3.2. Efeito do Meio de Resfriamento Pós Revenimento

A taxa de resfriamento é um dos fatores primordiais para a obtenção de variações microestruturais e propriedades desejadas de um determinado aço. A variação da taxa de resfriamento promoveu diferenças nos percentuais de fases resultantes que não se mostraram significativas em termos de propriedades mecânicas do aço 9% Ni. As normas ASTM não ressaltam a significância com relação ao controle de resfriamento pós revenimento uma vez que são voltadas apenas para o alcance das propriedades mecânicas especificadas.

Com o intuito de avaliar o efeito da taxa de resfriamento dos aços 9% Ni frente a exposição aos ambientes corrosivos analisados simulou-se a variação no resfriamento das amostras temperadas & revenidas (TR) para mesma temperatura e tempo de revenimento, conforme disposto na Tabela 25.

Tabela 25: Condição de revenimento das amostras **1A** e **1B**.

Condição	Revenimento		
	Temp.	Tempo	Resfriamento
1A	565°C	1:30 h	Ar
1B	565°C	1:30 h	Óleo

Os resultados obtidos nos ensaios de BTD apontam para o efeito deletério dos meios na fragilização do aço 9% Ni. A Tabela 26 apresenta os valores de “F” e evidencia a perda de propriedades em função do índice de fragilização sofrido em cada condição.

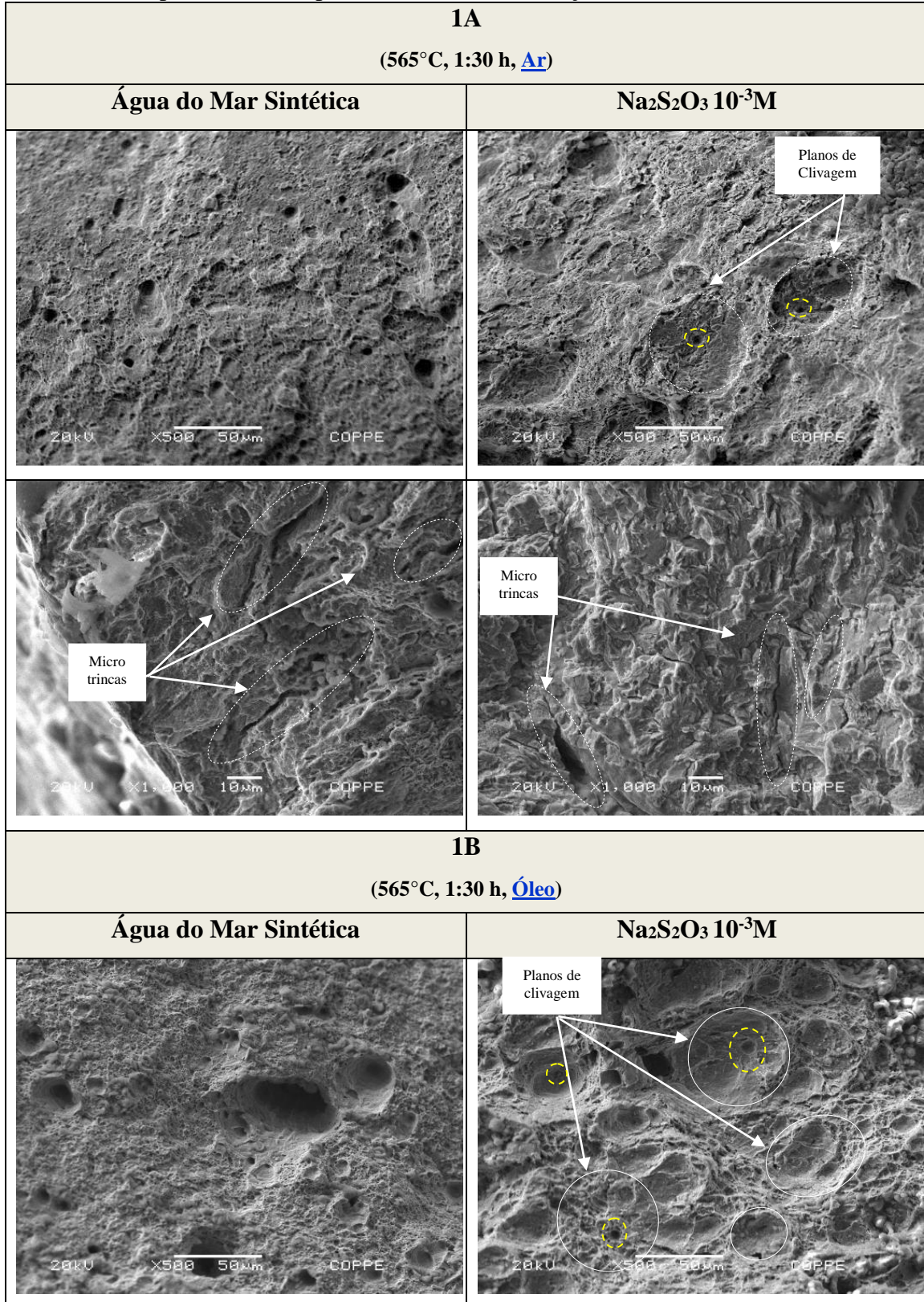
Tabela 26: Fator de fragilização para as condições **1A** e **1B**.

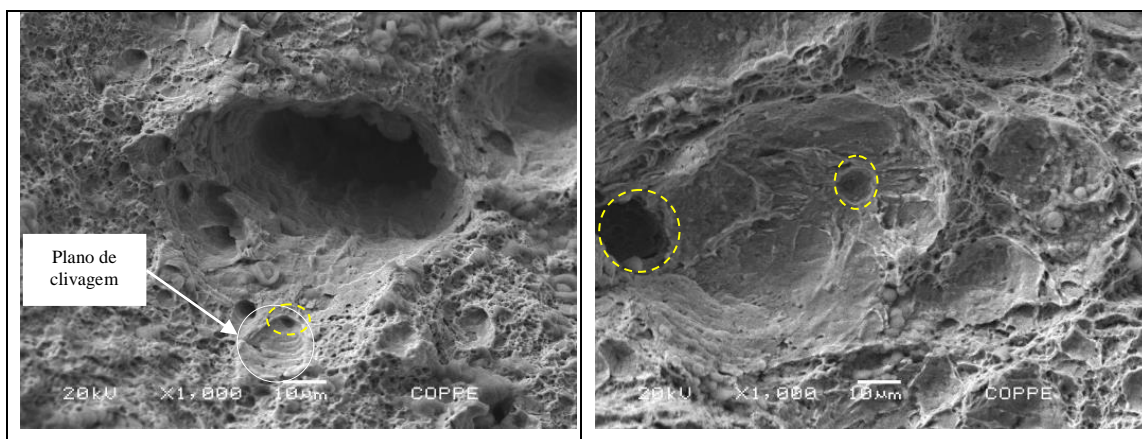
Condição	“F”	“F”
	Água do Mar Sintética	Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M
Ar	1	1
1A	0,94	0,70
1B	0,87	0,12

Os valores de “F” apontam para o aumento da fragilidade do aço 9% Ni tanto em água do mar sintética quanto em Na₂S₂O₃ 10⁻³M. As fractografias corroboram com as informações expostas de maneira que apontam regiões e micromecanismos de fragilidade para ambas as condições simuladas. O Quadro 4 apresenta as imagens das superfícies de fratura obtidas no MEV e indicam as regiões das amostras provenientes do processo de fragilização observado.

Apesar do procedimento de limpeza e conservação das amostras descritos nesse trabalho, algumas fractografias apresentaram pequenas regiões com produtos de corrosão, mas decidiu-se pela não utilização de métodos mais agressivos de remoção devido a preocupação em manter as superfícies de fratura preservadas para análise.

Quadro 4: Aspecto microscópico da fratura nas condições **1A** e **1B**.





O índice de fragilização das amostras em função do meio de resfriamento pode ser explicado pela densidade de planos de clivagem e microtrincas advindas da fragilização do hidrogênio. A Tabela 27 mostra o comparativo para cada condição e meio simulado.

Tabela 27: Aspecto morfológico – 1A e 1B.

Condição	Ambiente	F	Aspecto Morfológico
1A	Água do Mar Sintética	0,94	- Presença de microcavidades ao longo da superfície de fratura. - Presença de microtrincas próximas da borda. - Micromecanismo: Microcavidades rasas.
1B		0,87	- Microcavidades mais profundas, porém em menor quantidade. - Presença de pequenos planos de clivagem. - Micromecanismo: Microcavidades.
1A	Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M	0,70	- Presença de microtrincas. - Presença de planos de clivagem. - Micromecanismo: Microcavidades.
1B		0,12	- Presença de planos de clivagem em diferentes pontos da região de fratura. - Micromecanismo: Clivagem.
1A	Água do Mar Sintética	0,94	- Presença de microcavidades ao longo da superfície de fratura. - Presença de microtrincas próximas da borda. - Micromecanismo: Microcavidades rasas.
	Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M	0,70	- Presença de microtrincas.

			- Presença de planos de clivagem. - Micromecanismo: Quasiclivagem.
1B	Água do Mar Sintética	0,70	- Presença de microcavidades. - Presença de pequenos planos de clivagem. - Micromecanismo: Microcavidades.
	Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M	0,12	- Predominância de planos de clivagem. - Micromecanismo: Clivagem.

Os valores de “F” e os micromecanismos apresentados para as amostras **1A** e **1B** quando submetidas ao ambiente contendo água do mar sintética apontam a perda de tenacidade do aço 9% Ni. Entretanto, as variações no índice de fragilização foram menos acentuadas frente a exposição ao ambiente contendo Na₂S₂O₃ 10⁻³M quando comparadas com as propriedades do aço 9% Ni resfriado ao ar.

O índice de fragilização em meio de Na₂S₂O₃ 10⁻³M foi mais intenso evidenciando a influência direta da presença do H₂S na perda de tenacidade do aço 9% Ni. As micrografias da amostra **1A** revelaram a maior quantidade de austenita retida e revertida em função da temperatura de tratamento utilizada.

5.2.3.3. Efeito do Tempo de Revenimento

As normas de fabricação dos aços 9% Ni abordam somente o tempo mínimo para exposição do material numa determinada temperatura. Este valor é função da espessura (1h/polegada) e possui o objetivo de garantir a eficiência do tratamento pela homogeneidade térmica e microestrutural em todos os pontos da amostra a fim de obter as propriedades mecânicas especificadas em cada grau.

O comportamento do aço 9% Ni em ambientes corrosivos frente ao efeito do tempo de patamar ao longo do tratamento térmico de revenimento não é abordado na literatura uma vez que as aplicações e demandas de projeto eram voltadas apenas para requisitos de tenacidade em baixa temperatura.

Nesse contexto, simulou-se o efeito do tempo de patamar durante o tratamento térmico de revenimento de maneira a avaliar o comportamento do aço 9% Ni sob polarização catódica quando exposto aos eletrólitos analisados. A Tabela 28 mostra as condições de tratamento utilizadas para estudo e comparação.

Tabela 28: Condição revenimento das amostras **2B** e **3A**.

Condição	Revenimento		
	Temp.	Tempo	Resfriamento
2B	605°C	1:30 h	Ar
3A	605°C	3:00 h	Ar

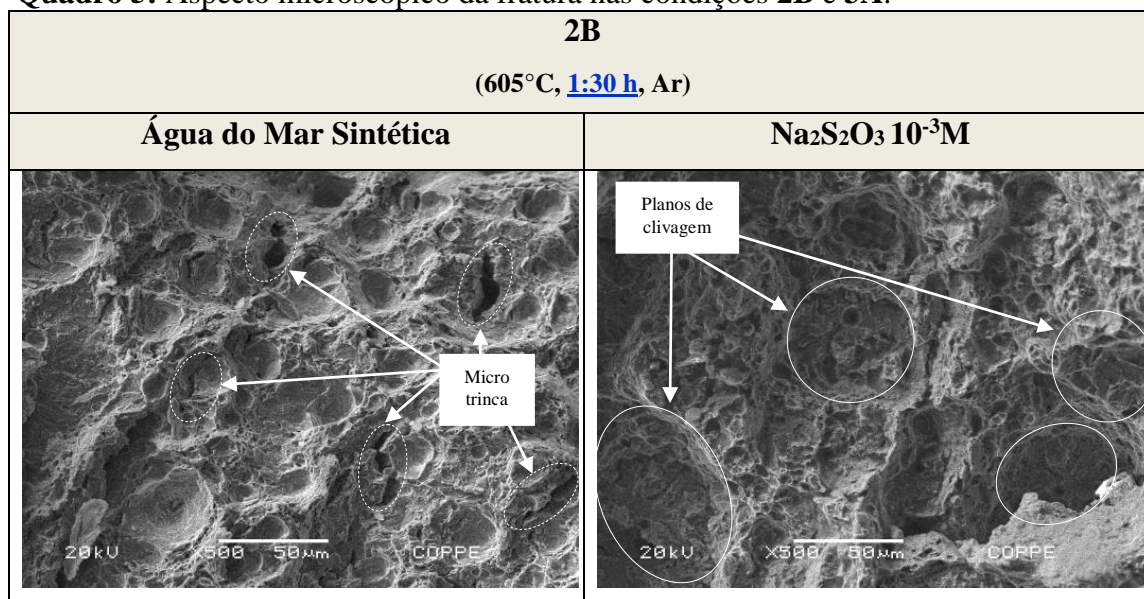
Os índices de fragilização (“F”) apresentados na Tabela 29 foram obtidos através dos ensaios de tração BTB realizados em ambas as condições **2B** e **3A** e apontam a perda de resistência do aço 9% Ni para as rotas de tratamento térmico simuladas.

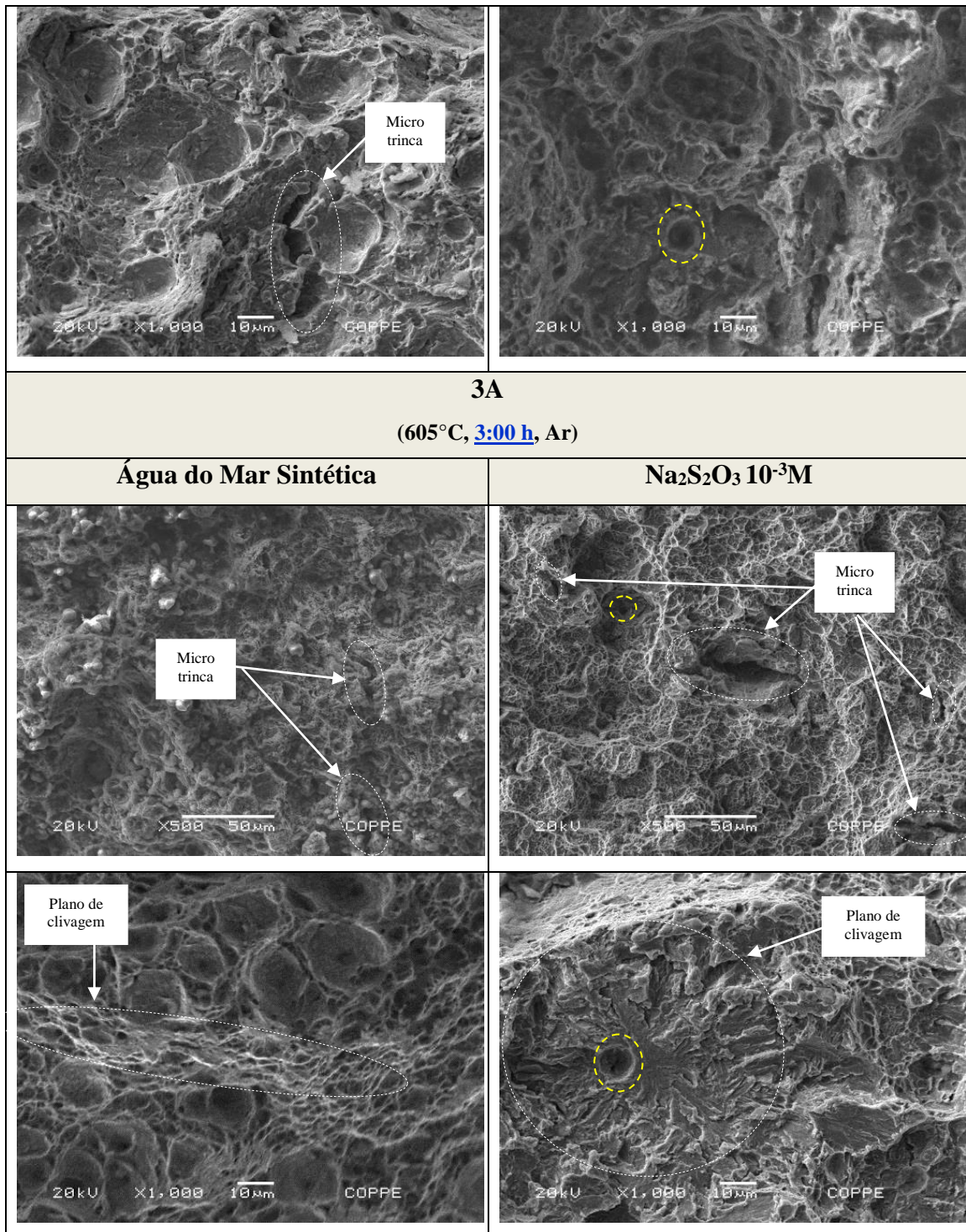
Tabela 29: Fator de fragilização para as condições **2B** e **3A**.

Condição	“F”	“F”
	Água do Mar Sintética	Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M
Ar	1	1
2B	0,71	0,48
3A	0,65	0,13

Os índices de fragilização obtidos podem ser mais bem explicados mediante a apresentação das fractografias e apontamento de regiões características para a perda de resistência do aço 9% Ni. O Quadro 5 apresenta o aspecto microscópico bem como a identificação das regiões de fragilidade do material para cada ambiente avaliado.

Quadro 5: Aspecto microscópico da fratura nas condições **2B** e **3A**.





Todas as amostras possuem regiões com diferentes índices de fragilidade para os meios avaliados. A Tabela 30 oferece o comparativo entre as condições e ambientes de ensaio em função do aspecto microscópico das superfícies de fratura.

Tabela 30: Aspecto Morfológico – **2B** e **3A**.

Condição	Ambiente	F	Aspecto Morfológico
2B	Água do Mar Sintética	0,71	- Presença de microtrincas. - Presença de microcavidades. - Micromecanismo: Microcavidades.
3A		0,65	- Presença de microtrincas rasas. - Presença de planos de clivagem. - Micromecanismo: Microcavidades.
2B	Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M	0,48	- Presença de planos de clivagem. - Presença de microcavidades rasas. - Micromecanismo: Quasiclivagem.
3A		0,13	- Presença de microtrincas. - Presença de planos de clivagem. - Micromecanismo: Clivagem.
2B	Água do Mar Sintética	0,71	- Presença de microtrincas. - Presença de microcavidades. - Micromecanismo: Microcavidades.
	Na ₂ S ₂ O ₃ 10 ⁻³ M	0,48	- Presença de planos de clivagem. - Presença de microcavidades rasas. - Micromecanismo: Quasiclivagem.
3A	Água do Mar Sintética	0,65	- Presença de microcavidades rasas. - Presença de planos de clivagem. - Micromecanismo: Microcavidades.
	Tiosulfato de Sódio 10 ⁻³ M	0,13	- Presença de microtrincas. - Presença de planos de clivagem. - Micromecanismo: Clivagem.

Assim como nos casos anteriores, a perda de tenacidade decorrente do processo de fragilização também foi observada nas condições de tratamento **2B** e **3A** nos meios avaliados. Os índices de fragilização das amostras em água do mar sintética foram similares e as fractografias evidenciam semelhança entre as superfícies de fratura e os micromecanismos predominantes. A exposição do aço 9% Ni ao eletrólito de Na₂S₂O₃ 10⁻³M resultou no efeito catastrófico para a resistência do material com maior tempo revenimento (**3A**) por sofrer maior efeito da instabilidade da austenita na temperatura de 605°C.

Os resultados comprovam a fragilização do aço 9% Ni com polarização catódica em todas as condições propostas. Entretanto, os maiores índices de fragilização foram evidenciados mediante exposição do material a ambientes contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M . Tal fato pode estar relacionado com a presença de sítios aprisionadores de hidrogênio observados em regiões com rupturas por quasiclivagem e clivagem a partir de inclusões esféricas, além da instabilidade da austenita na temperatura de revenimento proposta. Os gráficos das Figuras 66 e 67 apresentam os resultados de análises por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) das amostras **1B** e **3A** onde é possível verificar a presença de cálcio (Ca) e enxofre (S) nas regiões fragilizadas das amostras sugerindo que o aço 9% Ni tenha sofrido um tratamento para as inclusões.

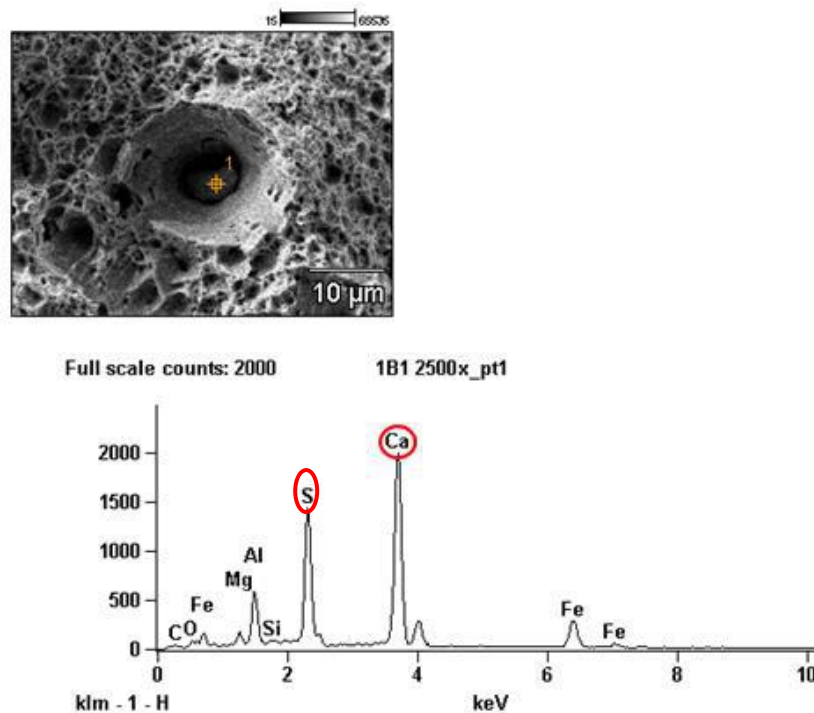


Figura 66: Gráfico obtido por análise EDS de uma inclusão da amostra **1B**.

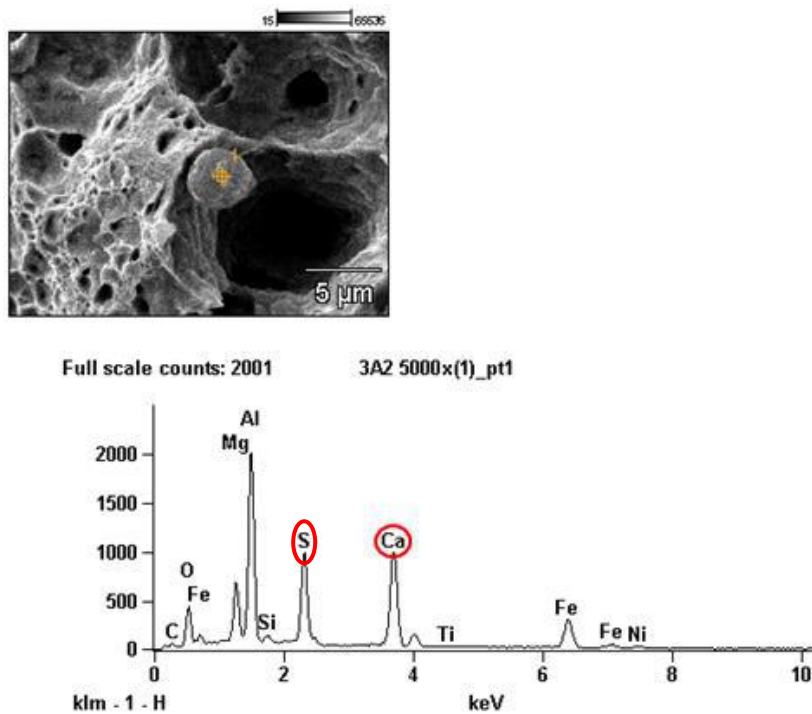


Figura 67: Gráfico obtido por análise EDS de uma inclusão da amostra **3A**.

A partir das micrografias apresentadas acima de cada gráfico nas Figuras 61 e 62 é possível observar que ocorreu uma fragilização da matriz adjacente a uma inclusão. É importante ressaltar que os sítios de aprisionamento de hidrogênio podem variar de acordo com a posição de retirada dos CPs ao longo da espessura do tubo, pois em regiões mais externas pode-se esperar a presença de maior densidade e tamanho de inclusões devido a pequenas diferenças taxa de resfriamento.

5.3. ENSAIOS DE PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Conforme relatado nos tópicos anteriores do presente trabalho, foram realizados ensaios de permeação de hidrogênio em algumas amostras com o intuito de verificar a sua interação na microestrutura do aço 9% Ni e estabelecer correlação com os efeitos deletérios observados nos ensaios de BTB, principalmente no que tange o efeito do revenimento e consequente quantidade de austenita retida / revertida após tratamento térmico. A Tabela 31 apresenta os valores de solubilidade do hidrogênio na microestrutura resultante das amostras **1B**, **2B** e **T**.

Tabela 31: Solubilidade de hidrogênio em função do índice de fragilização.

Amostra	Condição	“F” (Na₂S₂O₃ 10⁻³M)	Solubilidade (mol_H/cm³)
1B	565°C; 1:30h; óleo	0,12	1,12
2B	605°C; 1:30h; ar	0,48	2,60
T	Têmpera	0,52	0,21

Os ensaios de permeação de hidrogênio dão suporte para a argumentação frente aos valores de solubilidade do H⁺ nas microestruturas resultantes de cada rota de tratamento térmico proposta de maneira que quanto maior a quantidade de austenita presente maior a solubilidade do hidrogênio e menor o índice de fragilização observado. Tal fato estaria de acordo com os resultados de literatura no que tange a interação do hidrogênio na microestrutura austenítica com relação a solubilidade.

No entanto, deve-se analisar de forma mais abrangente o efeito da permeação de hidrogênio e da quantidade de austenita retida / revertida nas propriedades do aço 9% Ni em ambientes contendo H₂S de maneira que possam ser gerados resultados complementares para caracterização da interação do H⁺ e/ou H₂S com as microestruturas resultantes. A necessidade se dá em função de inconsistências de resultados entre as amostras que sofreram maior índice de revenimento, ou seja, com maior tendência para retenção / reversão da austenita, pois o efeito benéfico da austenita não foi percebido na condição **3A** (605°C; 3:00 h, ar).

6. CONCLUSÕES

i) Os resultados apresentados apontam para limitações quanto a aplicação dos aços 9% Ni em ambientes contendo água do mar sintética e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M uma vez que o material demonstrou perda de plasticidade e fragilização em função da absorção de hidrogênio.

ii) As condições de tratamento térmico mostraram o efeito benéfico do revenimento para o aumento da tenacidade do aço 9% Ni. Os resultados obtidos corroboraram com as informações apresentadas na literatura considerando os resultados de tração, charpy e dureza do material como base comparativa.

iii) A maior temperatura e tempo de revenimento ativa a microestrutura de maneira a favorecer o aumento percentual de austenita retida nas amostras. A variação microestrutural foi realizada de maneira qualitativa em função dos parâmetros utilizados e da curva termodinâmica baseada na composição química do aço 9% Ni pela simulação no software *Thermo-Calc*.

iv) O aço 9% Ni apresentou redução de hidrogênio na superfície nas condições impostas e mostrou que em ambos os meios foi possível obter um ambiente rico em hidrogênio. Esse comportamento foi mais pronunciado mediante exposição do aço ao eletrólito de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M .

v) Frente aos resultados e discussões conduzidas neste trabalho foi possível comprovar a fragilização pelo hidrogênio do aço 9% Ni em ambientes contendo água do mar sintética e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M .

vi) A perda de plasticidade do aço 9% Ni em ambientes contendo hidrogênio corrobora com as informações de literatura apresentadas na revisão bibliográfica.

vii) Os ensaios de polarização anódica comprovaram que a presença do níquel na composição química dos aços, mesmo em elevado teor (9% em peso), não é capaz de reduzir a taxa de corrosão do material em relação ao aço ao carbono. O processo de corrosão ativa observado mostra que os aços 9% Ni não formam camadas de filme

passivo na superfície do metal e, por conseguinte, não sofrem mecanismos de fragilização por corrosão sob tensão.

viii) As superfícies de fratura das amostras submetidas ao ambiente contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M revelou a presença de aprisionadores de hidrogênio que são capazes de potencializar o processo de fragilização do metal.

ix) A existência de regiões frágeis na vizinhança de inclusões não metálicas foi comprovada na análise por EDS de algumas amostras e evidenciada pelos planos de quasiclivagem e clivagem bem definidos nas fractografias obtidas por MEV.

x) Os índices de fragilização, “**F**”, advindos dos ensaios de BTD, mostraram o papel deletério do hidrogênio na resistência mecânica do aço 9% Ni. A maior sensibilidade foi apresentada mediante exposição ao ambiente contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M ;

xi) Os ensaios de permeação em meio de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10^{-3}M evidenciaram que a amostra com condições termodinamicamente mais favoráveis para retenção e reversão da austenita (**2B**) possuiu o maior valor de solubilidade do H^+ e menor valor de “**F**” em comparação com a amostra **1B**. No entanto, resultados complementares devem ser gerados em trabalhos futuros para melhor entendimento acerca da interação dos eletrólitos com as microestruturas resultantes após tratamentos térmicos de revenimento propostos para o aço 9% Ni;

xii) Estudos mais focados para a estabilidade nas condições de revenimento propostas e quantificação da austenita retida / revertida por difração de R-X devem ser desenvolvidos a fim de entender melhor o comportamento desta fase no processo de fragilização dos aços 9% Ni.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANSI/NACE, I. ISO 15156:2-2009. “*Cracking Resistant Carbon and Low Alloy Steels and the use of Cast Irons*”. [S.l.]: [s.n.], 2010.
- ARCELOR MITTAL. Arcelor Mittal North America. Disponível em: <http://www.aceormittalna.com/plateinformation/documents/en/Inlandflats/ProductBrochure/ARCELOMITTAL%209%20PERCENT%20NICKEL.pdf>. Acesso em 09/09/2014.
- ASME VIII. “*Boilers and Pressure Vessel Code*”, 2013.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM A333/A333M: “*Standard Specification for Seamless and Welded Steel Pipe for Low-Temperature Service and Other Applications with Required Notch Toughness*”, 2013.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM A353/A353M: “*Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Double-Normalized and Tempered 9% Nickel*”, 2009.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM A 370: “*Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products*”, 2012.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM A420/A420M: “*Standard Specification for Piping Fittings of Wrought Carbon Steel and Alloy Steel for Low-Temperature Service*”, 2013.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM A522/A522M: “*Standard Specification for Forged or Rolled 8 and 9% Nickel Alloy Steel Flanges, Fittings, Valves, and Parts for Low-Temperature Service*”, 2013.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM A553/A553M: “*Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Quenched and Tempered 7, 8 and 9% Nickel*”, 2014.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM D1141: “*Standard Practice for Preparation of Substitute Ocean Water*”, 1998.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM E8/E8M: “*Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*”, 2011.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM E23: “*Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials*”, 2010.
- AVERY, R.E.; PARSONS, D. “*Welding Stainless and 9% Nickel Steel Cryogenic Vessels*”, Nickel Development Institute, 1995.

- AYER, R.; KOO, J. Y.; BANGARU, N. V. “*Metallurgical Design of Steel Plates with Advanced Cryogenic Properties for Fabrication of Pressurized-LNG Containers*”, International Journal of Offshore and Polar Engineering, Vol. 16, No. 2, pág. 118-122, 2006.
- BHADESHIA, H.; HONEYCOMBE, S. “*Steels: Microstructure and Properties*”, 3rd ed., Elsevier, 2006.
- BRITISH STEEL COMPANY. “*Atlas of Continuous Cooling Transformation Diagrams for Engineering Steels*”. England: [s.n.], 1978.
- CALLISTER, W. D., 2002, *Ciência e engenharia de materiais*. 8 ed. Rio de Janeiro, LTC.
- CAVALLI, A. Apostila “*Aços-Liga*”, Centro Universitário Padre Anchieta, São Paulo, 2013.
- CHIAVERINI, V. “*Aços e Ferros Fundidos*”. 7^a ed. ABM, 2012.
- DEL SANT, R. “*Estudo da Transformação da Austenita Retida em Martensita Induzida por Deformação Plástica em Aços Multifásicos*”, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, São Paulo, 2010.
- DEVANATHAN, H. A. V.; STACHURSKI, Z. A. “*Technique for the Evaluation of Hydrogen Embrittlement Characteristics of Electroplating Bath*”. J. Electrochem. Soc., 10, n.8, 1963. 886-90.
- DIETER, G. E. “*Metallurgia Mecânica*”, 2^a edição, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro - 1981.
- DOSSETT, J., BOYER, H. “*Practical Heat Treating*”. 2nd ed. ASM International, 2006.
- EMYGDIO, G. Z. P. “*Estudo do Comportamento de Aços 9% de Níquel Forjados em Condições de Corrosão Sob Tensão com H₂S e CO₂*”. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE/DEMM, 155p., 2016.
- FURUKIMI, O.; SAITO, Y. “*The Effects of Grain Boundary Phosphorus Segregation and Heat Treatment on Toughness of 9% Ni Steel and Its Welded Joint*”, ISIJ, Volume 30, pp. 390 – 396, 1990.
- GENTIL, V. “*Corrosão*”. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 353p., 2007.
- GLEDMAN, T. “*The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels*”, 1st ed. Maney Pub, 1997.

- GODEC, M. “*Global Technology Roadmap for CCS in Industry Sectorial Assessment CO2 Enhanced Oil Recovery*”. Arlinton: Advanced Resources International, Inc., 44p, 2011.
- HENRIQUES, C.C.D. “*Desafios na Seleção de Materiais na Indústria do Petróleo*”, Palestra apresentada no IX Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável. http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/apresent_petrobras_desafios_sele%C3%A7%C3%A3o_materiais_v2.pdf>. Acesso em: 05/09/2013.
- JANG, J.; JU, J.; LEE, B.; KWON, D.; KIM, W.. “*Effects of Microstructural Change on Fracture Characteristics in Coarsegrained Heat-Affected Zones of QLT-Processed 9% Ni Steel*”. Material Science and Engineering, Vol. 340, nº 1-2, p. 68-79, 2003.
- JESUS, E.R.B. “*Materiais para Fabricação de Equipamentos de Processo*”, Revista Iluminart, Ano IV, 2012.
- LORENZONI, R. A.; FAVRE-NICOLIN, V. A.; VIEIRA, A.P. “*Estudo da Curva de Polarização de uma Aço API 5L X70 Variando Temperatura e Concentração de Eletrólito*”. Instituto Federal, ES - Brasil, 2011.
- KIM, Y. H., MORRIS, J. W. “*The Nature of Quasicleavage Fracture in Tempered 5.5 Ni Steel after Hydrogen Charging*”, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 14, n. 9, pp. 1883–1888, 1983.
- KIM, Y. H., KIM, H. J., MORRIS, J. W. “*The Influence of Precipitated Austenite on Hydrogen Embrittlement in 5.5 Ni Steel*”, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 17, n. 7, pp. 1157–1164, 1986.
- MARSCHALL, C. W.; HEHEMANN, R. F.; TROIANO, A. R. “*The Characteristics of 9% Nickel Low Carbon Steel*”. Trans. ASM 55: 135- 148, 1962.
- MC INTYRE, D.R.; CASE, R.P.; BALLANTYNE, T.. “*Environmentally Assisted Cracking of Nickel Steels In Liquid Mercury, Hydrogen and Methanol*”, NACE, 2013.
- MORAES, F.D. “*Estudo dos efeitos de fragilização pelo hidrogênio nos aços UNS G41300 e UNS S31803 através de ensaios de tração com baixa taxa de deformação em soluções de tiosulfato de sódio*”. Dissertação de Mestrado, DEMM/COPPE-UFRJ, 1994.

- MORRIS, J. W.; SYN, C. K.; KIM, J. I.; FULTZ, B. “*Consequences of the Re-Transformation of Precipitated Austenite in Ferritic Cryogenic Steels*”, Lawrence Berkeley National Laboratory, 2010.
- NASCIMENTO, J. “*Avaliação Técnico-Econômica de Ultracentrífugas a Gás para Remoção de CO₂ em Poços do Pré-Sal*”, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2012.
- NIPPES, E.F.; BALAGUER, J.P. “*A Study of the Weld Heat-Affected Zone Toughness of 9% Ni Steel*”, Welding Research Supplement, 237-s, USA, 1986.
- PENSE, A.W.; STOUT, R.D. “*Fracture Toughness and Related Characteristics of the Cryogenic Nickel Steels*”; The International Nickel Company – INCO, P.O. Box 200, Suffern, N.Y 10901, 2013.
- PEREIRA, L.A. “*Avaliação da Fragilização pelo Hidrogênio do Aço 9Ni em Função da Microestrutura Resultantes após Simulação de Ciclos Térmicos*”, Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE/DEMM, 101p., 2016.
- QUEIROZ, V. F. M. “*Estudo dos Efeitos da Permeação de Hidrogênio em Aços 9Ni*”. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE/DEMM, 81p., 2016.
- RODRIGUES, C.R. “*Avaliação das Transformações de Fase do Aço com 9% de Níquel e das Zonas Termicamente Afetadas Simuladas in situ com Difração de Raios-X Síncrotron*”. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro: UFF/PGMEC, 292 p., 2016.
- SÁ, J.S. “*Estudo de Fragilização pelo Hidrogênio em Aço 9% Ni Temperado e Revenido*”. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE/DEMM, 81p., 2017.
- SAITOH, N.; YAMABA, R.; MURAOKA, H.; SAEKI, O. ”*Development of Heavy 9% Nickel Steel Plates with Superior Low-Temperature Toughness for LNG Storage Tanks*”, Nippon Steel Technical Report No. 58, Japan, 1993.
- SBARAI, C. “*Tratamento de Superfície – Uma Visão Atual e Dinâmica do Setor*”, Corrosão & Proteção, pp. 9-24, 2010.
- SHICK, J. “*9% Nickel Steel: For use at cryogenic temperatures*”, Catálogo Arcelor Mittal, USA, 2010.
- STRIFE, J.R.; PASSOJA, D.E., “*The Effect of Heat Treatment on Microstructure and Cryogenic Fracture Properties in 5 Ni and 9 Ni Steel*”, American Society

- for Metals and the Metallurgical Society of AIME, Volume 11A, pp 1341-1350, 1980.
- SUZUKI, S., NAKANO, Y., HIROSE, K. “*Production of 9% Ni Steel Plates for Liquefied Natural Gas Tanks*”. Relatório Técnico 6, Kawasaki Steel, 1982.
 - TOUSSAINT, P.; PILLOT, S.; CHAUVY, C. “*Challenges, Properties, and Features of 9% Nickel Steel Plates for LNG Storage and Transport: Towards Ultra-Large Design*”, Industeel, France, 2011.
 - TRIGGIA, A.A.; CORREIA, C.A.; FILHO, C.V.; XAVIER, J.A.D.; MACHADO, J.C.V.; THOMAS, J.E.; de SOUZA FILHO, J.E.; de PAULA, J.L.; De ROSSI, N.C.M.; PITOMBO, N.E.S.; GOUVÊA, P.C.V.; CARVALHO, R.S.; BARRAGAN, R.V.. “*Fundamentos de Engenharia de Petróleo*”, Interciencia, 2001.
 - TUTTLE, R.N. “*Selection of Materials Designed for Use in a Sour Gas Environment*”, Materials Protection, Volume 9, Number 4, Texas, USA, 1970.
 - ZEEMANN, A. E. A. “*Materiais de tubulação para trabalho em meio com H₂S*”. COTEQ, n. 11a, 2011. 17.
 - ZEEMANN, A. “*Compartilhar 2013 – Aços 9% Ni*”, Apresentação realizada durante o primeiro encontro do fórum sobre aços 9% Ni, TECMETAL, Vargem Grande-RJ, Brasil, 2013.
 - ZEEMANN, A., EMYGDIO, G. “*9% Ni Alloy Steel for H₂S Service*”, CORROSION 2014 - NACE International, 2014.
 - ZHAO, X.; PAN, T.; WANG, Q.; SU, H.; YANG, C.; YANG, Q.. “*Effect of Tempering Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Steel Containing Ni of 9%*”. Journal of Iron and Steel Research, International, Vol. 18, nº 5, p. 47-51, 2011.