



Universidade Federal
do Rio de Janeiro
Escola Politécnica

SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO EM MEIO CONTENDO H₂S DA JUNTA SOLDADA DISSIMILAR – AÇO ASTM A333 GR. 8 COM INCONEL 625 COMO METAL DE ADIÇÃO

Camilla dos Santos Motta Bragança

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de Engenheira de Materiais.

Orientador: Oscar Rosa Mattos
Kioshy Santos de Assis

Rio de Janeiro
Agosto de 2015

SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO EM MEIO CONTENDO H₂S DA
JUNTA SOLDADA DISSIMILAR – AÇO ASTM A333 GR. 8 COM INCONEL 625
COMO METAL DE ADIÇÃO

Camilla dos Santos Motta Bragança

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRA DE MATERIAIS

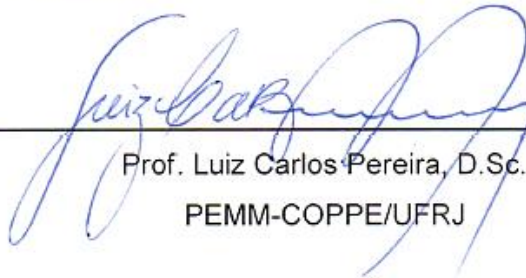
Examinada por:



Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc
PEMM-COPPE/UFRJ – (Orientador)



Eng. Kioshy Santos de Assis, M.Sc.
LNDC/PEMM-COPPE/UFRJ – (Co-orientador)



Prof. Luiz Carlos Pereira, D.Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ



Prof.ª Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos, D.Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL.

AGOSTO DE 2015

Bragança, Camilla dos Santos Motta

Susceptibilidade à corrosão sob tensão em meio contendo H₂S da junta soldada dissimilar – aço ASTM A333 Gr. 8 com Inconel 625 como metal de adição / Camilla dos Santos Motta Bragança. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2015.

xiii, 82 p.: il; 29,7 cm.

Orientador: Oscar Rosa Mattos e Kioshy Santos de Assis

Projeto de graduação – UFRJ/Escola Politécnica/ Engenharia de Materiais, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 80-82.

1. Aço ASTM A333 Gr.8 2. Trincas induzidas por sulfetos 3. Corrosão sob tensão por sulfeto

I. Mattos, Oscar Rosa e Assis, Kioshy Santos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III. Susceptibilidade à corrosão sob tensão em meio contendo H₂S da junta soldada dissimilar – aço ASTM A333 gr. 8 com Inconel 625 como metal de adição.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Michelle e Jefferson, pelo amor, motivação e apoio em minhas decisões. À minha família pelo carinho e incentivo em todos os momentos.

À Ian Costa, meu melhor amigo e motivo de felicidade, mesmo nos momentos mais difíceis. Aos amigos METALMAT por todos os momentos de diversão e estudo ao longo desses cinco anos. Aos amigos de longa data pelo carinho e motivação.

Ao meu orientador Kioshy Santos de Assis por toda a ajuda e disponibilidade. Ao meu orientador Oscar Rosa Mattos pela oportunidade de aprendizado.

À equipe do LNDC, por todo o auxílio durante toda a realização desse trabalho.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia de Materiais

Susceptibilidade à corrosão sob tensão em meio contendo H₂S da junta soldada dissimilar – aço ASTM A333 Gr. 8 com Inconel 625 como metal de adição

Camilla dos Santos Motta Bragança

Agosto/2015

Orientador: Oscar Rosa Mattos e Kioshy Santos de Assis

Curso: Engenharia de Materiais

Os aços de especificação ASTM A333 Gr 8, são aços com 9% de níquel como elemento de liga. Eles são amplamente usados no setor de óleo e gás para armazenamento de gás natural liquefeito (GNL) devido às excelentes propriedades mecânicas em temperaturas criogênicas. Este material vem sendo estudado para a fabricação de estruturas soldadas *offshore* a serem utilizadas no transporte de CO₂, que podem conter pequenos percentuais em peso de H₂S. No presente trabalho foi avaliada a susceptibilidade à corrosão sob tensão em meio contendo H₂S do aço 9% níquel quando soldado com Inconel 625. Quatro condições diferentes foram utilizadas para os corpos de provas: como soldado, tratamento térmico pós-soldagem de 500°C por 6h, 550°C por 6h e 550°C por 15h. Foram realizados ensaios de dureza Vickers segundo a norma API 5L, para verificar se a dureza se encontrava abaixo de 250HV, valor máximo para operação em meio que contenha H₂S segundo as normas ISO 15156-2 e 15156-3. A análise microestrutural revelou que o aço é formado de microestrutura complexa onde coexistem martensita, ferrita e austenita revertida. Ensaios de corrosão sob tensão em meio contendo sulfeto foram realizados para avaliar a real susceptibilidade de trincamento por sulfeto da junta soldada. O ensaio Charpy foi realizado visando um melhor entendimento de como a tenacidade do aço é afetada pelo meio corrosivo. Os resultados apontam para susceptibilidade de trincamento por corrosão sob tensão por sulfeto do aço ASTM A333 Gr. 8 em função da combinação de tensões e meio corrosivo com presença de H₂S.

Palavras-chaves: aço ASTM A333 Gr. 8, trincas induzidas por sulfetos, corrosão sob tensão por sulfeto, junta soldada.

Abstract of Undergraduate Project presented to DEMM/POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Material Engineer.

Sulfide stress cracking susceptibility of dissimilar welded joint – ASTM A333 Gr. 8 steel with Inconel 625 as weld metal

Camilla dos Santos Motta Bragança

August/2015

Advisors: Oscar Rosa Mattos and Kioshy Santos de Assis

Course: Material Engineering

ASTM A333 Gr. 8 steels have 9% nickel as alloying element. These steels are widely used in the oil and gas industry for liquefied natural gas (LGN) storage due to its excellent mechanical properties at cryogenic temperatures. This material has been studied for manufacturing offshore welded structures to be used in CO₂ transportation, which may contain small percentages by weight of H₂S. In this work, the susceptibility to sulfide stress cracking was evaluated using ASTM A333 Gr. 8 welded with Inconel 625 in four different conditions: as welded, post weld heat treatment at 500°C for 6 hours, at 550°C for 6 hours and at 550° for 15 hours. Vickers hardness tests were conducted according to API 5L specification, in order to verify if the material hardness was bellow 250HV, which is the maximum value for operations in environments containing H₂S, specified by ISO 15156-2 and 15156-3 standards. Microstructural analysis revealed that the steel has a complex microstructure, in which coexist martensite, ferrite and retained austenite. To evaluate the real sulfide stress cracking susceptibility of the welded joint, sulfide stress cracking tests were realized. Charpy impact test were carried out to a better understanding of how the steel toughness is affected by the corrosive environment. The results indicate that ASTM A333 Gr. 8 steel cracking is caused by the combination of stress and corrosive environment containing H₂S.

Keywords: ASTM A333 Gr. 8 steel, wet H₂S cracking, sulfide stress cracking, welded joint

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
ÍNDICE DE TABELAS.....	XII
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	XIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO POR INJEÇÃO DE CO₂	2
2.2 AÇO ASTM A333 GR. 8.....	4
2.2.1 Influência dos Elementos de Liga	5
2.2.2 Propriedades Mecânicas	7
2.3 INCONEL 625	9
2.3.1 Influência dos Elementos de Liga	10
2.3.2 Propriedades Mecânicas	11
2.4 JUNTA SOLDADA.....	11
2.4.1 Metal de Base.....	13
2.4.2 Zona Termicamente Afetada	13
2.4.3 Zona Fundida	14
2.5 ASPECTOS MICROESTRUTURAIS	14
2.5.1 Aço ASTM A333 Gr. 8	14
2.5.2 Inconel 625.....	16
2.5.3 Metal de Base.....	21
2.5.4 Zona Termicamente Afetada	21
2.5.5 Zona Fundida	22
2.5.5.1 Crescimento de grãos	24
2.5.5.2 Interface.....	26
2.6 CORROSÃO.....	28
2.6.1 Corrosão Galvânica	30
2.6.2 Corrosão Sob Tensão em Meio Contendo H ₂ S.....	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1 MATERIAL.....	34
3.2 SOLDAGEM	34
3.3 TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-SOLDAGEM	34
3.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	35
3.5 ENSAIO DE DUREZA VICKERS.....	36
3.6 ENSAIO DE CORROSÃO SOB TENSÃO EM MEIO CONTENDO H₂S	37

3.7	ENSAIO CHARPY	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	ENSAIO DE DUREZA VICKERS.....	47
4.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	53
4.2.1	Metal de Base.....	53
4.2.2	Metal de Solda.....	58
4.3	ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS).....	60
4.4	ENSAIO DE CORROSÃO SOB TENSÃO EM MEIO CONTENDO H ₂ S	64
4.5	ENSAIO CHARPY	73
5	CONCLUSÃO	78
6	PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS	79
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO POR INJEÇÃO DE CO ₂	3
FIGURA 2: TANQUE DE GNL DE 9% Ni PARA GAZ DE FRANCE EM NANTES, FRANÇA – 1960 [1]	4
FIGURA 3: EFEITO DA TEMPERATURA NA RESISTÊNCIA AO IMPACTO DE ALGUNS MATERIAIS.[6]	9
FIGURA 4: MICROESTRUTURA DA JUNTA SOLDADA CONFORME TEMPERATURA DE PICO DOS CICLOS TÉRMICOS DE SOLDAGEM EM AÇO CARBONO COM 0,15% C.....	12
FIGURA 5: DIAGRAMAS DE FASE DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO FE-Ni EM DIFERENTES SEÇÕES [16].	15
FIGURA 6: DIAGRAMA DE FASES TERNÁRIO Ni-CR-MO A 1200°C.....	17
FIGURA 7: DIAGRAMA TTT DA LIGA 625 PARA ALTAS TEMPERATURAS [8].....	17
FIGURA 8: LIGA 625 TRATADA TERMICAMENTE À (A) 650°C POR 90H, PRESENÇA DE M ₂₃ C ₆ NOS CONTORNOS DE GRÃO; (B) 750°C POR 24H, PRESENÇA DE M ₂₃ C ₆ NOS CONTORNOS DE GRÃO; (C) 1000°C POR 1H, PRESENÇA DE M ₆ C (D) 1100°C POR 1H, PRESENÇA DE MC [18].	19
FIGURA 9: PRECIPITAÇÃO DE CARBONETOS E FORMAÇÃO DE FASE DELTA NA LIGA 625 TRATADA A 800°C POR 240H [18].....	20
FIGURA 10: PRESENÇA DE FASE LAVES NA LIGA 625 COM TRATAMENTO TÉRMICO A 870°C POR 48H [8]	21
FIGURA 11: PROJEÇÃO LIQUIDUS DO DIAGRAMA DE FASES Ni-CR-MO [20].....	23
FIGURA 12: CAMINHOS DE SOLIDIFICAÇÃO DO INCONEL 625 EM RELAÇÃO A RAZÃO C/Nb [8].	23
FIGURA 13: CRESCIMENTO DE GRÃO EPITAXIAL E CRESCIMENTO COMPETITIVO [15].	24
FIGURA 14: RELAÇÃO ENTRE VELOCIDADE DE RESFRIAMENTO E GRADIENTE DE TEMPERATURA [15].....	25
FIGURA 15: MODOS DE CRESCIMENTO DE GRÃO [15].	26
FIGURA 16: CONTORNOS TÍPICOS DA SOLIDIFICAÇÃO DE UMA LIGA AUSTENÍTICA [20].....	26
FIGURA 17: (A) CORROSÃO LOCALIZADA EM METAL. (B) CORROSÃO EM CONCRETO.....	28
FIGURA 18: ILUSTRAÇÃO DAS FORMAS DE CORROSÃO CLASSIFICADAS PELA MORFOLOGIA	29
FIGURA 19: MACROGRAFIA DA AMOSTRA APÓS OS ATAQUES PARA REVELAR A MICROESTRUTURA DO METAL DE BASE E DO METAL DE SOLDA	36
FIGURA 20: PONTOS DE MEDIÇÃO DA DUREZA VICKERS AO LONGO DA JUNTA SOLDADA	37
FIGURA 21: EXTENSÔMETRO MONTADO NO CORPO DE PROVA PARA O (A) PRIMEIRO ENSAIO E (B) SEGUNDO ENSAIO.....	38
FIGURA 22: DESENHO ESQUEMÁTICO DO ENSAIO DE FLEXÃO EM QUATRO PONTOS.	39
FIGURA 23: DIAGRAMA DE MOMENTO FLETOR PARA UMA VIGA COM REGIÃO CENTRAL EM FLEXÃO PURA E EXTREMIDADES EM FLEXÃO NÃO-UNIFORME [30].....	40
FIGURA 24: RELAÇÃO ENTRE SINAL DO MOMENTO FLETOR E DIREÇÃO DAS TENSÕES NORMAIS [30].....	40
FIGURA 25: AMOSTRA RECEBENDO CARGA PARA PRIMEIRO ENSAIO DE CORROSÃO SOB TENSÃO.....	41
FIGURA 26: CORPOS DE PROVA NAS GARRAS POSICIONADOS NAS CUBAS: (A) PRIMEIRO ENSAIO E (B) SEGUNDO ENSAIO.....	42
FIGURA 27: TRANSFERÊNCIA DE SOLUÇÃO PARA A CUBA COM AS AMOSTRAS.(A) PRIMEIRO ENSAIO.(B) SEGUNDO ENSAIO.....	43
FIGURA 28: (A) CUBA APÓS OS 30 DIAS DE ENSAIO. (B) CORPOS DE PROVAS FORA DAS GARRAS E LIMPOS. ...	44

FIGURA 29 : CORPO DE PROVA UTILIZADO PARA O ENSAIO CHARPY E DESENHO ESQUEMÁTICO DO ENSAIO [32]	45
FIGURA 30: ORIENTAÇÃO DO ENTALHE EM RELAÇÃO A JUNTA SOLDADA	45
FIGURA 31: (A) VISÃO FRONTAL DO CORPO DE PROVA APÓS ENSAIO CHARPY. (B) VISÃO SUPERIOR DAS AMOSTRAS UTILIZADAS.	46
FIGURA 32: PONTOS DE MEDIÇÃO DA DUREZA VICKERS SEGUNDO A NORMAL API 5L.	47
FIGURA 33: PERFIS DE DUREZA OBTIDOS PARA CADA AMOSTRA. (A) SEM TRATAMENTO TÉRMICO PÓS-SOLDAGEM; TRATADA TERMICAMENTE A (B) 500°C, 6H; (C) 550° C, 6H; (D) 550°C, 15H.	52
FIGURA 34: REGIÃO ANALISADA NA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.	53
FIGURA 35: MICROGRAFIAS DA AMOSTRA STT. (A), (C) E (E) DIFERENTES REGIÕES COM AUMENTO DE 200X E (B), (D) E (F) AS MESMAS REGIÕES COM AUMENTOS DE 500X.	54
FIGURA 36: MICROGRAFIAS DA AMOSTRA 500-6H (A), (C) E (E) DIFERENTES REGIÕES COM AUMENTO DE 200X E (B), (D) E (F) AS MESMAS REGIÕES COM AUMENTOS DE 500X.	55
FIGURA 37: MICROGRAFIAS DA AMOSTRA 550-6H (A), (C) E (E) DIFERENTES REGIÕES COM AUMENTO DE 200X E (B), (D) E (F) AS MESMAS REGIÕES COM AUMENTOS DE 500X.	56
FIGURA 38: MICROGRAFIAS DA AMOSTRA 550-15H (A), (C) E (E) DIFERENTES REGIÕES COM AUMENTO DE 200X E (B), (D) E (F) AS MESMAS REGIÕES COM AUMENTOS DE 500X.	57
FIGURA 39: DIFERENTES MOFORLOGIAS DE CRESCIMENTO DE GRÃOS PRESENTES NO METAL DE SOLDA DE DIFERENTES AMOSTRAS (A) 550-6H; (B) 550-15H; (C) E (D) STT; (E) E (F) 500-6H.	59
FIGURA 40: ÁREA DO CORPO DE PROVA ANALISADA PELA VARREDURA EM LINHA POR EDS.	61
FIGURA 41: RESULTADOS DAS VARREDURAS EM LINHA POR EDS DAS DIFERENTES AMOSTRAS. (A) E (B) %Fe E %Ni NA RAIZ DA AMOSTRA STT, (C) E (D) %Fe E %Ni NA RAIZ DA AMOSTRA 500-6H, (E) E (F) %Fe E %Ni NA RAIZ DA AMOSTRA 550-6H E (G) E (H) %Fe E %Ni NA RAIZ DA AMOSTRA 550-15.	64
FIGURA 42: ILUSTRAÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DAS TRINCAS NO CORPO DE PROVA NO PRIMEIRO ENSAIO	65
FIGURA 43: PRESENÇA DE TRINCAS NA AMOSTRA STT. (A) METAL DE BASE NÃO ATACADO QUÍMICAMENTE. (B) METAL DE BASE ATACADO QUIMICAMENTE.	65
FIGURA 44: PRESENÇA DE TRINCAS NA AMOSTRA 500-6H. (A) E (B) METAL DE BASE NÃO ATACADO QUÍMICAMENTE.	66
FIGURA 45: PRESENÇA DE TRINCAS NA AMOSTRA 550-6H. (A) E (B) METAL DE BASE NÃO ATACADO QUÍMICAMENTE.	67
FIGURA 46: PRESENÇA DE TRINCAS NA AMOSTRA 550-15H. (A) METAL DE BASE NÃO ATACADO QUÍMICAMENTE. (B) METAL DE BASE ATACADO QUIMICAMENTE.	68
FIGURA 47: ILUSTRAÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DAS TRINCAS NO CORPO DE PROVA NO SEGUNDO ENSAIO	69
FIGURA 48: (A) - (F) PRESENÇA DE TRINCAS EM AMOSTRAS SEM TRATAMENTO TÉRMICO UTILIZADAS NO SEGUNDO ENSAIO DE CORROSÃO SOB TENSÃO POR SULFETO EM DIFERENTES ÁREAS DO METAL DE BASE.	72
FIGURA 49: CORPO DE PROVA APÓS 96H DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO 1% H ₂ S (A) MACROGRAFIA, (B), (C) E (D) MICROGRAFIAS COM AUMENTO DE 2000X (E) MICROGRAFIA COM AUMENTO DE 2500X.	75
FIGURA 50: CORPO DE PROVA APÓS 720H DE SSC EM SOLUÇÃO 1%H ₂ S (A) MACROGRAFIA, (B), (C), (D) E (E) MICROGRAFIAS COM AUMENTO DE 1000X.	76

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA NOMINAL DO AÇO 9% NÍQUEL.....	5
TABELA 2: PROPRIEDADES MECÂNICAS MÍNIMAS DO AÇO.....	7
TABELA 3: ELONGAÇÃO DO AÇO EM RELAÇÃO A ESPESSURA	8
TABELA 4: COMPOSIÇÃO QUÍMICA NOMINAL DO INCONEL 625 [8]	9
TABELA 5: PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA 625.....	11
TABELA 6: FASE, ESTRUTURA E PARÂMETRO DE REDE PRESENTE NA LIGA 625, ADAPTADA DE [1].....	18
TABELA 7: EFEITO DA TEMPERATURA DE PICO DA ZTA NAS PROPRIEDADES DO AÇO 9% DE NÍQUEL [20].....	21
TABELA 8: CLASSIFICAÇÃO DA FORMA DE CORROSÃO DE UM MATERIAL [23].....	28
TABELA 9: EXEMPLOS DE INDÚSTRIAS, PROBLEMAS E SOLUÇÕES PARA CORROSÃO, ADAPTADA DE [25].....	29
TABELA 10 : TENDÊNCIAS CATÓDICAS E ANÓDICAS DOS MATERIAIS EM ÁGUA MARINHA A 25°C, ADAPTADA DE [26].....	31
TABELA 11: COMPARAÇÃO ENTRE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO (HIC) E CORROSÃO SOB TENSÃO POR SULFETO (SSC) [25].....	33
TABELA 12: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO 9% Ni (%).....	34
TABELA 13: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO INCONEL 625 (%)	34
TABELA 14: NOMENCLATURAS E TRATAMENTOS TÉRMICOS PÓS-SOLDAGEM UTILIZADOS.....	35
TABELA 15: COMPOSIÇÃO QUÍMICA, MÉTODO E FINALIDADE DO ATAQUE.....	35
TABELA 16: CARACTERÍSTICAS DOS ENSAIOS DE CORROSÃO SOB TENSÃO POR SULFETO.....	37
TABELA 17: TENSÃO APLICADA, LIMITE DE ESCOAMENTO E MÓDULO DE ELASTICIDADE DO AÇO.....	41
TABELA 18: VALORES DE DUREZA VICKERS (HV10) OBTIDOS NA AMOSTRA STT	47
TABELA 19: VALORES DE DUREZA VICKERS (HV10) OBTIDOS NA AMOSTRA 500-6H	48
TABELA 20: VALORES DE DUREZA VICKERS (HV10) OBTIDOS NA AMOSTRA 550-6H	49
TABELA 21: VALORES DE DUREZA VICKERS (HV10) OBTIDOS NA AMOSTRA 550-15H	50
TABELA 22: ENERGIA ABSORVIDA PELO CORPO DE PROVA COMO RECEBIDO.....	73
TABELA 23: ENERGIA ABSORVIDA PELO CORPO DE PROVA APÓS 96H DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO CORROSIVA	74
TABELA 24: ENERGIA ABSORVIDA PELO CORPO DE PROVA APÓS 720H DE ENSAIO DE CORROSÃO SOB TENSÃO POR SULFETO	74
TABELA 25: COMPARATIVO DA REDUÇÃO APÓS HIC E SSC.....	74

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

API	American Petroleum Institute
ASME	American Society of Mechanical Engineers
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbico de Face Centrada
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Energia Dispersiva de Raios X)
EOR	Enhanced Oil Recovery (Recuperação Avançada De Petróleo)
GNL	Gás Natural Liquefeito
HIC	Hydrogen Induced Cracking (Fratuza Induzida Pelo Hidrogênio)
LE	Limite de escoamento
MB	Metal Base
MS	Metal de Solda
MGB	Migrated Grain Boundaries (Contornos de Grãos Migratórios)
O&G	Óleo e Gás
SCC	Stress Corrosion Cracking (Corrosão Sob Tensão)
SOHIC	Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking (Fratuza Orientado Pelo Tensionamento e Induzida Pelo Hidrogênio)
SGB	Solidification Grain Boundaries (Solidificação de Contorno de Grão)
SSC	Sulfide Stress Corrosion (Corrosão sob tensão em Meio de Sulfeto)
SSGB	Solidification Subgrain Boundaries (Solidificação de Contorno de Subgrãos)
TTT	Tempo-Temperatura-Transformação
ZTA	Zona Termicamente Afetada

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento da demanda por petróleo e gás como fonte de energia, torna-se necessário o desenvolvimento de novos materiais, com melhores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão para garantir operações de exploração e exploração de forma segura e eficiente.

Em geral as áreas de extração de petróleo e gás tendem a ser distantes do centro de consumo, sendo imprescindível a existência de tanques, dutos e embarcações para a estocagem e transporte de óleo cru.

O gás natural quando liquefeito diminui seu volume em cerca de 600 vezes, tornando mais fácil e barata sua estocagem e deslocamento. É necessário reduzir a temperatura do gás até -163°C , para que o mesmo atinja seu estado líquido. A construção de tanques para armazenamento e transporte deste gás requer materiais que tenham boas propriedades mecânicas à baixa temperatura.

Aços com 9% de níquel são usados devido às suas excelentes propriedades a temperaturas criogênicas. Mesmo à baixa temperatura, esses aços se mantêm dúcteis e resistentes à fratura. Possuem também alto valor de dureza o que permite a redução da espessura das paredes dos tanques, tornando sua construção economicamente viável.

No que tange à soldagem, o metal de adição a ser utilizado deve conter uma combinação de alta resistência mecânica e excelente ductilidade. Visando atender essas necessidades, resistir às baixas temperaturas e ao mesmo tempo reduzir a possibilidade de trincas induzidas por hidrogênio são utilizados metais de solda austeníticos ou altas ligas de níquel.

Este material vem sendo considerado como uma alternativa viável para operações em meios com CO_2 e pequenos percentuais de H_2S , devido as suas propriedades em temperaturas criogênicas. Entretanto, há uma lacuna no que tange à resistência à corrosão sob tensão por sulfeto.

Este trabalho estuda a possibilidade da utilização do aço ASTM A333 Gr. 8, para fabricação de tubos de transporte de CO_2 , que podem conter pequenos percentuais em peso de H_2S .

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Recuperação Avançada de Petróleo por Injeção de CO₂

A extração de petróleo é uma operação extremamente dispendiosa. Existem gastos com a perfuração do poço, análise laboratorial de fluidos e rochas, custos com implementação e operação de equipamentos, entre diversos outros. Por motivos econômicos é interessante a extração da maior quantidade possível de hidrocarbonetos do campo de produção [1].

Da descoberta ao abandono, o poço de petróleo sofre com variações em relação à vazão de óleo que pode ser produzido. As fases da vida de um poço de petróleo podem ser divididas em três estágios: recuperação primária, recuperação secundária e recuperação terciária [1].

Na recuperação primária apenas a energia de formação proveniente do próprio poço é utilizada para extração do óleo, porém com o passar do tempo o óleo começa a se movimentar mais lentamente pelas rochas porosas. Neste estágio apenas 10% a 20% do volume total do reservatório consegue ser extraído [1].

Já no segundo estágio, recuperação secundária, fluidos oriundos do reservatório, geralmente água, são injetados facilitando assim a saída de óleo até a superfície. Apesar da eficiência desta fase, ainda 50-70% do volume total continua presa nos poros da formação rochosa [1].

A recuperação terciária ou recuperação avançada de petróleo (EOR) visa aproveitar ao máximo a capacidade dos campos, mesmo os que já se encontram em declínio de produção. Essa prática começou a ser utilizada na década de 70, nos Estados Unidos, hoje em dia é altamente disseminada tanto no setor *onshore* quanto no *offshore*. A recuperação avançada consiste na injeção de componentes que não são naturalmente encontrados na formação rochosa com a finalidade de aumentar a pressão interna do reservatório, facilitando a saída de petróleo. Existem alguns métodos distintos para a recuperação avançada de petróleo, eles podem ser divididos em térmicos, miscíveis, químicos e biológicos [2].

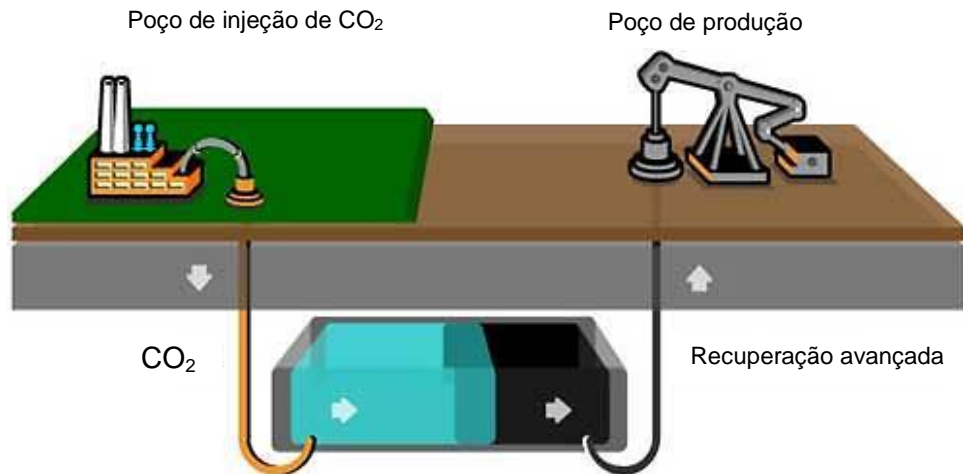


Figura 1: Ilustração do processo de recuperação avançada de petróleo por injeção de CO₂.

A recuperação avançada de petróleo por injeção de CO₂ é um dos métodos mais utilizados para obter maior produtividade dos poços. Na figura 1 se apresenta um esquema ilustrativo desse método de EOR. O CO₂ é injetado à alta pressão, na temperatura do reservatório, assim sendo capaz de se misturar ao óleo, formando um fluido menos viscoso e de menor tensão superficial e que se desloca mais facilmente. O gás consegue atingir áreas que o segundo estágio de recuperação não foi capaz de atingir, assim reduzindo a quantidade de óleo preso na rocha reservatório. No Brasil, a injeção de CO₂ torna-se interessante pela necessidade de obtenção de um maior fator de recuperação dos reservatórios do pré-sal [2].

O CO₂ injetado pode ser proveniente de emissões de indústrias químicas, plantas industriais, usinas de geração de energia e reservas naturais. Assim, um dos benefícios do EOR é resgatar quantidades significativas de gás que seria emitido na atmosfera e utilizá-lo para injeção em poços. Para transporte desse gás de suas fontes são necessários gasodutos, tanques ou navios. Para grandes volumes transportados por longas distâncias, gasodutos são utilizados [3].

Os materiais utilizados para fabricação desses gasodutos devem ter boa resistência à corrosão devido à possível presença de água, pequenos percentuais de sulfeto de hidrogênio, entre outros contaminantes, e também devem ser capazes de resistir a vazamentos [3].

2.2 Aço ASTM A333 Gr. 8

Devido ao aumento da demanda energética em proporção ao crescimento populacional, a indústria petroquímica se deparou com a necessidade de otimizar suas operações. Para tal, foi vital o desenvolvimento de novos materiais.

Na década de 40, a Companhia Internacional do Níquel iniciou a pesquisa que levou ao desenvolvimento de aços com níquel em sua composição química. Em 1947, o aço ASTM A333 Gr. 8, um aço com 9% de níquel como elemento de liga, foi apresentado. A fim de avaliar a real empregabilidade do material, testes destrutivos foram realizados nos anos seguintes [4].

No ano de 1952, o aço 9% níquel recebeu sua especificação pela ASTM e a autorização da ASME para uso na fabricação de partes para construção de vasos de pressão utilizados em temperaturas criogênicas. Somente na década de 60, foi considerado adequado para estocagem de gás natural liquefeito [4]. A figura 2 apresenta um tanque de armazenamento de GNL feito com aço 9% níquel em 1960.



Figura 2: Tanque de GNL de 9% Ni para Gaz de France em Nantes, França – 1960 [1]

Segundo a norma ASTM A333 Gr. 8, estes aços podem ser produzidos utilizando dois tratamentos térmicos distintos, são eles: dupla normalização seguido de revenimento e têmpera seguido de revenimento.

Para produzir amostras duplamente normalizadas e revenidas, primeiramente o aço deve ser aquecido até 900°C, permanecendo a essa temperatura a razão de 2 minutos para

cada milímetro de espessura, seguido de resfriamento ao ar. Posteriormente, a segunda normalização é feita, reaquentando o aço a 790°C, mantendo a temperatura na razão 2min/mm de espessura e resfriando a amostra novamente ao ar. O revenimento é realizado através do aquecimento da amostra entre 565°C e 605°C, e deve se manter a essa temperatura pelo mesmo tempo dos processos anteriores. O aço deve ser resfriado ao ar ou por têmpera em água, mantendo taxa mínima de 165°C/h.

Já para a produção de amostras temperadas e revenidas o processo é diferente, inicialmente o aço deve ser aquecido até 800°C, permanecendo a essa temperatura pela razão de 2 minutos por milímetro de espessura. O resfriamento deve ser feito por têmpera em água. O revenimento é atingido aquecendo a amostra entre 565°C e 605°C, durante o mesmo tempo do processo anterior. O resfriamento deve ser feito ao ar ou por têmpera em água a uma taxa mínima de 165°C/h.

2.2.1 Influência dos Elementos de Liga

A adição de elementos de liga visa à melhoria das propriedades do material para a aplicação requerida. Esta melhoria ocorre através de efeitos diretos na microestrutura do material.

Para elaboração do aço de 9% de níquel certos elementos de liga são utilizados, conferindo assim suas propriedades mecânicas. Na tabela 1 consta a composição química nominal destes aços segundo a norma ASTM A333 Gr. 8.

Tabela 1: Composição química nominal do aço 9% níquel

Níquel	8,4% - 9,6%
Carbono, máx.	0,13 %
Manganês, máx.	0,90 %
Fósforo, máx.	0,025 %
Enxofre, máx.	0,025 %
Silício	0,13% – 0,32 %

A seguir apresentamos a influência metalúrgica dos principais elementos de liga presentes na composição química do aço em questão.

Níquel

O níquel é um estabilizador de austenita e endurecedor por solução sólida da fase ferrita. Este elemento é capaz de aumentar a dureza do aço e sua resistência mecânica. Quando adicionado como elemento de liga o níquel também aumenta a temperabilidade do aço [5].

Carbono

É um elemento básico para a formação de um aço e também é responsável pela dureza do material. A porcentagem de carbono no aço é diretamente proporcional à resistência mecânica e a temperabilidade do aço, porém sua adição é limitada já que com o aumento do percentual de carbono a tenacidade e a soldabilidade diminuem [5].

Manganês

O manganês é um estabilizador de austenita, assim expande esta fase e aumenta a estabilidade da mesma em baixas temperaturas para aços de baixo carbono. É responsável pelo aumento da dureza da fase ferrita, aumentando assim a resistência mecânica do material, já que é endurecedor por solução sólida desta fase. É favorável para a usinabilidade e soldabilidade [5].

Fósforo

O fósforo aumenta a usinabilidade em aços de baixo carbono e é capaz de elevar a resistência mecânica e a resistência à corrosão. Porém, o aumento do percentual em peso desse elemento reduz a tenacidade e, em consequência, reduz a resistência ao impacto do aço. Também ocorre o aumento da tendência de fragilização em baixas temperaturas [5].

Enxofre

O enxofre é utilizado para aumentar a usinabilidade do aço, porém pode provocar fragilização quando sulfeto de ferro é formado. A adição de manganês consegue contrabalançar o efeito nocivo do enxofre no aço. Este elemento aumenta usinabilidade do material, a custo da soldabilidade, resistência ao impacto e ductilidade [5].

Silício

Quando a porcentagem de silício no material é menor que 1%, sua resistência mecânica aumenta sem grandes perdas em sua ductilidade e tenacidade. Em aços que sofrem tratamento térmico o silício possui grande importância, já que esse elemento aumenta a temperabilidade do aço [5].

2.2.2 Propriedades Mecânicas

O aço com 9% de níquel é amplamente empregado na indústria de O&G para tanques de armazenamento e transporte de gás natural liquefeito. Este fato é devido a suas excelentes propriedades mecânicas mesmo a temperaturas criogênicas.

Segunda a especificação da ASTM A333 Gr. 8, este aço tem as seguintes propriedades mecânicas:

Tabela 2: Propriedades mecânicas mínimas do aço

Limite de escoamento, min.	515 MPa
Limite de resistência à tração, min.	690 MPa

O limite de escoamento é a relação entre a carga aplicada ao material que provoca uma deformação plástica de 0,2% e a área original da seção transversal da peça. O limite de escoamento e o limite de resistência à tração são responsáveis pela determinação da resistência do material, além de facilitar a determinação do módulo de elasticidade do aço [6].

Já o limite de resistência à tração é a relação entre carga máxima que um material pode suportar e a área original da seção transversal. Representa a carga máxima que um material dúctil pode suportar antes da sua ruptura. Através desta propriedade é possível determinar dureza e resistência à fadiga do material [6].

O aço 9% de níquel possui tanto limite de escoamento quanto limite de resistência à tração elevados, isto o torna um material adequado para aplicações na área de O&G. Por ser um material de boa resistência mecânica a espessura pode ser reduzida mantendo os níveis de segurança. Essa redução de espessura da parede torna a aplicação do aço economicamente favorável.

A ductilidade deste aço é uma propriedade de extrema importância para suas aplicações, por se tratar de transporte de gases que podem poluir o meio ambiente e causar danos em caso de rompimento, é preferível o emprego de um material que apresente grande deformação antes de sua ruptura.

A alongação é capaz de medir a ductilidade do material em um ensaio de tração. Nos tubos determinados pela norma ASTM A333 Gr. 8, a alongação varia de acordo com a espessura do material.

Tabela 3: Alongação do aço em relação a espessura

Alongação em 2 polegadas (50 mm), min,	
Espessura (mm)	Porcentagem (%)
8	22
7.2	21
6.4	20
5.6	18
4.8	17
4	16
3.2	15
2.4	13
1.6	12

A alongação do aço 9% níquel varia segundo a norma ASTM A333 Gr. 8, seguindo a equação 1:

$$E = 1.56t + 9.50 \text{ (Eq. 1)}$$

E = alongação em 2 polegadas em porcentagem

t = espessura do material em milímetros

Ligas de microestrutura austenítica suportam maiores variações de temperatura, sem que ocorra grande perda em sua tenacidade. Já ligas ferríticas são mais sensíveis à redução da temperatura, essas ligas apresentam temperatura de transição dúctil-frágil. A temperatura de transição é utilizada para avaliar se o material suporta grande deformação plástica antes da falha, caracterizando fratura dúctil ou se a fratura será frágil, suportando pouquíssima deformação plástica antes do rompimento. Na figura 3 pode ser vista a resistência ao impacto de diferentes materiais [7].

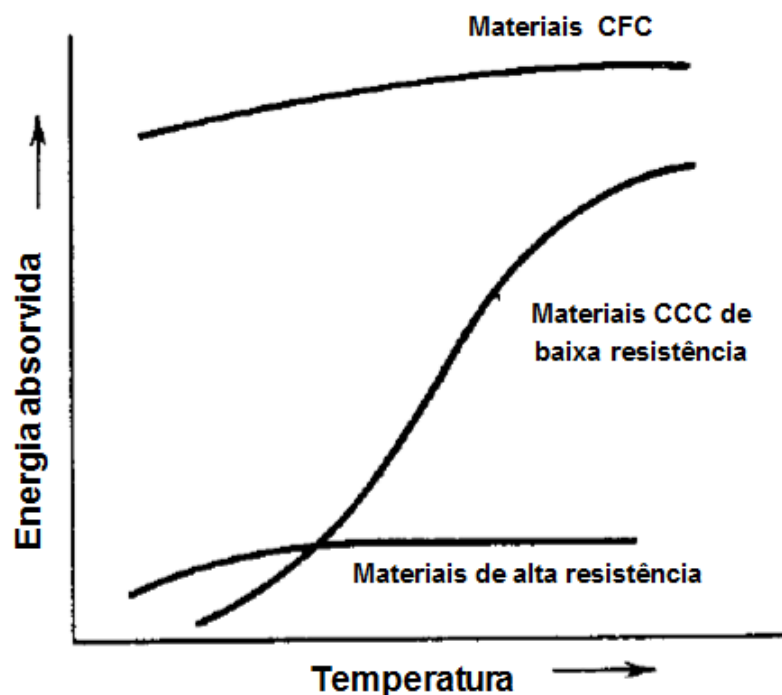


Figura 3: Efeito da temperatura na resistência ao impacto de alguns materiais.[6]

O aço com 9% de níquel pode ser empregado segundo testes de resistência ao impacto até -195°C , essa temperatura é a temperatura de transição dúctil-frágil, ou seja, até esse limite o aço apresenta comportamento dúctil. Para temperaturas abaixo da transição dúctil-frágil, o aço 9% níquel apresentará baixa deformação plástica antes de sua falha e em consequência fratura frágil [4, 6].

2.3 Inconel 625

O Inconel 625 é o nome comercial de uma superliga de níquel, cromo e molibdênio de boa resistência mecânica, elevada resistência à corrosão em diversos meios e boa soldabilidade. Essa liga tem aplicações no setor aeronáutico, aeroespacial e petroquímico [8]. Sua composição química nominal consta na tabela 4.

Tabela 4: Composição química nominal do Inconel 625 [8]

Ni	Cr	Fe	Mo	Nb (+Ta)	C	Mn	Si	Al	Ti
58% min	20 – 23%	5% máx	8 – 10%	3,15- 4,15%	0,10 máx	0,50 máx	0,50 máx	0,40 máx	0,40 máx

As ligas de níquel podem ser divididas de acordo com seu mecanismo de endurecimento, sendo eles endurecimento por solução sólida e endurecimento por precipitação. O Inconel 625 é endurecido por solução sólida, o que quer dizer que sua resistência mecânica se dá pela dispersão de elementos de liga na matriz [9].

2.3.1 Influência dos Elementos de Liga

A seguir apresentamos a influência metalúrgica dos principais elementos de liga presentes na composição química do Inconel 625:

Cromo

O cromo é um elemento presente em praticamente todas as superligas de níquel em quantidades entre 5% a 30% em percentual em peso. Este elemento de liga tem a capacidade de aprimorar a resistência do níquel à oxidação e a resistência aos meios com sulfeto, através da formação de Cr_2O_3 , uma camada de passivação [9].

Nióbio

É usado para aumentar a resistência mecânica da liga de níquel, tanto no endurecimento por solução sólida, já que seu raio atômico promove “mismatch” na rede cristalina, como também é utilizado como endurecedor por precipitação, formando a fase metaestável γ' – Ni_3Nb [10].

Molibdênio

Este elemento tem como função ser um endurecedor por solução sólida da liga e ao mesmo tempo garantir aumento da resistência à corrosão e resistência à fluência [10,11].

Alumínio e Titânio

Ligas de níquel em geral contêm menos que 10% em peso da combinação desses dois elementos, porém mesmo em pequenos percentuais estes elementos são capazes de precipitar fases γ' e manter a alta resistência em altas temperaturas [10].

Ferro e Silício

Ambos elementos de liga quando reduzidos no metal de adição minimizam a formação de fase Laves, ou seja, minimizam os efeitos nocivos à ductilidade e à resistência ao impacto da liga [8].

2.3.2 Propriedades Mecânicas

O Inconel 625 é muito utilizado devido a resistência à corrosão em meio aquoso em temperatura ambiente e por apresentar propriedades que permitem sua aplicação à temperaturas elevadas como a alta resistência mecânica, resistência à fluência, resistência à ruptura e corrosão, nesta condição [12].

O Inconel 625 é amplamente utilizado como metal de adição para soldagem de aços de 9% de níquel para fabricação de tanques de armazenamento e transporte de gás natural liquefeito, devido a sua capacidade de manter uma boa resistência à tração, ductilidade, tenacidade e resistência ao impacto, mesmo a temperaturas criogênicas. Além de possuir excelente soldabilidade e resistência à fratura à quente [12]. Na tabela 5 pode-se observar as propriedades mecânicas do Inconel 625.

Tabela 5: Propriedades mecânicas da liga 625

Limite de resistência à tração (min)	1283 MPa
Limite de escoamento (min)	941 MPa
Elongação(min)	14%

Além das excelentes propriedades mecânicas as ligas de níquel apresentam coeficiente de expansão térmica bem perto do coeficiente do aço 9% de níquel, evitando risco de fadiga térmica em operações onde ocorrem ciclos térmicos [13].

2.4 Junta Soldada

Uma junta soldada apresenta três regiões com características metalúrgicas diferentes, essas regiões são: metal de base (MB), zona termicamente afetada (ZTA) e metal de solda (MS).

Essas regiões se formam devido ao processo de fusão e também aos múltiplos aquecimentos que ocorrem durante a soldagem. A peça atinge diferentes temperaturas desde o ponto onde ocorre a fusão propriamente dita até regiões não afetadas termicamente. A variação térmica pode causar alteração nas propriedades metalúrgicas em cada uma dessas regiões. Na figura 4, pode ser visto como a soldagem pode afetar de maneiras diferentes a microestrutura do material em cada região da junta soldada. O esquema apresentado nessa figura ilustra o que pode ocorrer após a soldagem com um aço carbono contendo 0,15% C.

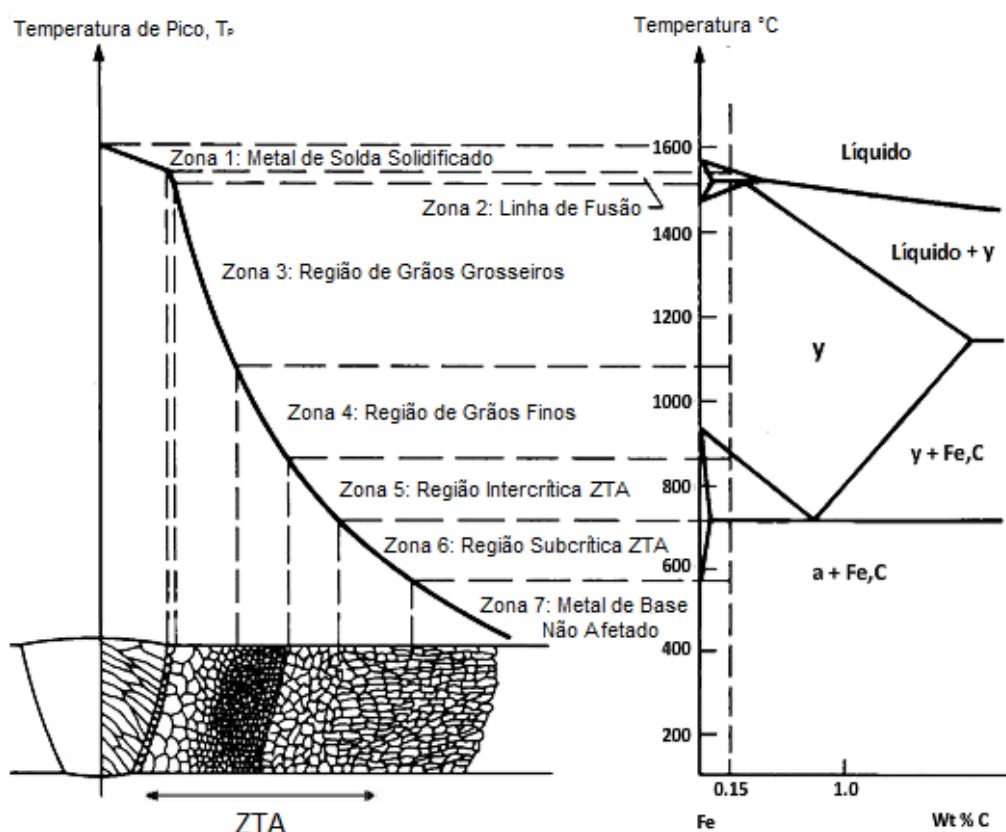


Figura 4: Microestrutura da junta soldada conforme temperatura de pico dos ciclos térmicos de soldagem em aço carbono com 0,15% C.

Uma abordagem mais específica será vista ao longo do texto para as alterações microestruturais vistas na figura 4 ao longo do metal de base termicamente afetado e do metal de solda.

A soldagem em alguns materiais pode ocasionar tensões residuais na junta soldada ou afetar negativamente as propriedades mecânicas da mesma, sendo necessário tratamento térmico pós-soldagem para obter as melhorias desejadas. Na maioria dos casos, juntas soldadas com aço 9% de níquel como metal de base, até espessuras de 50 mm, não requerem a aplicação de tratamento térmico pós-soldagem [14].

2.4.1 Metal de Base

É a região mais afastada da zona fundida, a temperatura de pico que atinge o metal de base não é suficiente para provocar alterações microestruturais, assim essa região consegue manter suas propriedades metalúrgicas.

2.4.2 Zona Termicamente Afetada

A zona termicamente afetada consiste na região onde a temperatura máxima atingida pelo processo de soldagem é inferior à temperatura de fusão, porém ela é suficientemente elevada para ocasionar alterações na microestrutura existente [15].

As propriedades da ZTA dependem não apenas do metal de base, mas também da temperatura máxima atingida durante o processo de soldagem e da velocidade de resfriamento, podendo ter diferentes microestruturas e em consequência, variações nas propriedades mecânicas ao longo da zona termicamente afetada. As zonas 3 até 6, da Figura 4, pertencem a zona termicamente afetada de um aço carbono, com 0,15% de C.

A equação de Adams (equação 2) permite calcular a extensão da zona termicamente afetada ou a temperatura máxima em uma distância Y da linha de fusão [15].

$$\frac{1}{T_p - T_0} = \frac{4,13 \rho C_p t Y}{H} + \frac{1}{T_f - T_0} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

T_p - Temperatura máxima (°C);

ρ - Densidade (g/mm³);

C_p - Calor específico do material (J/g.°C);

t - Espessura do metal de base (mm);

H - Calor aportado (J/s.mm);

T_0 - Temperatura inicial do metal de base (°C);

T_f - Temperatura de fusão (°C);

Y – Distância da temperatura de pico em relação a linha de fusão (mm).

2.4.3 Zona Fundida

Durante o processo de soldagem o metal de adição atinge temperaturas superiores a temperatura de fusão do material e logo após se solidifica, formando a zona fundida.

Na soldagem de metais dissimilares tanto o metal de base quanto o metal de adição contribuem para a formação da zona fundida. É possível calcular diluição, ou seja, o percentual de metal de base que constitui a zona fundida pela equação 3:

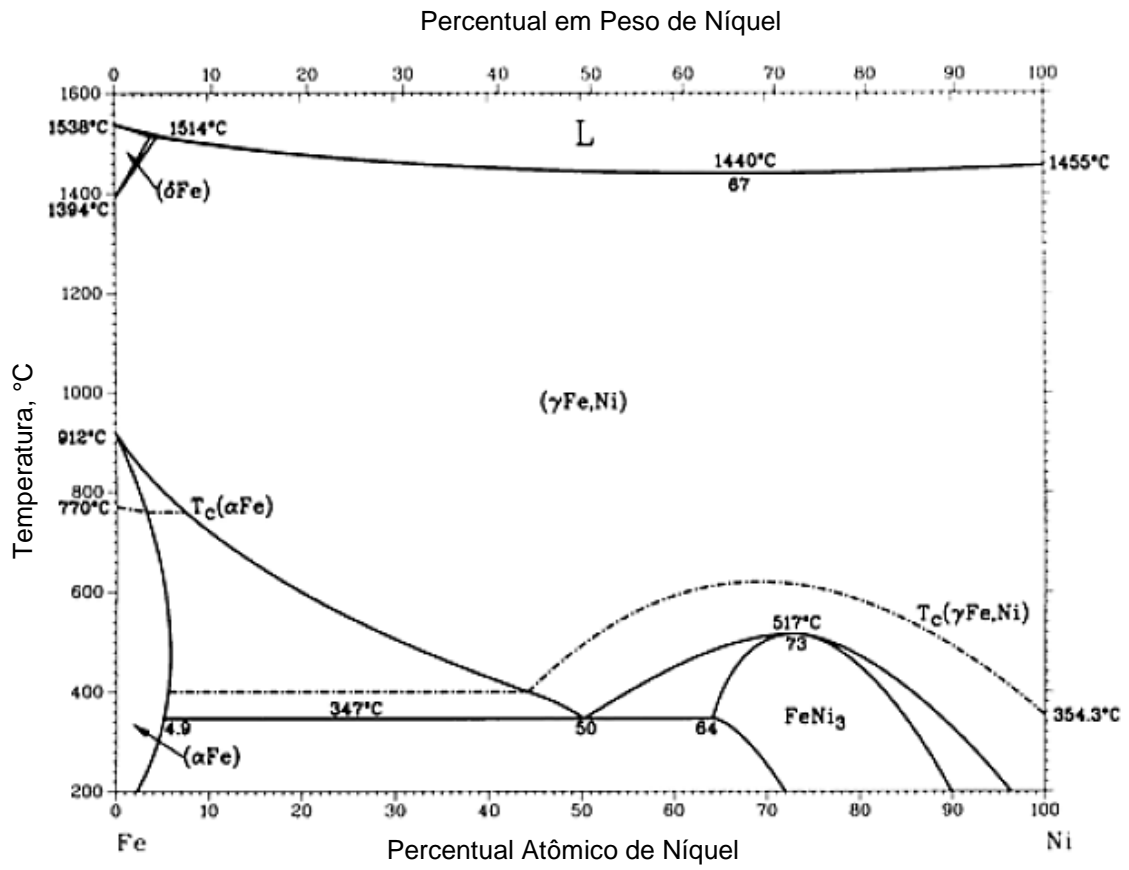
$$D = \frac{s}{S} \times 100\% \quad (\text{Eq. 3})$$

Na fórmula, s corresponde a massa de metal de base que foi fundido junto com o metal de adição, tornando-se parte da zona fundida. E S é caracterizada pela massa total presente na zona fundida.

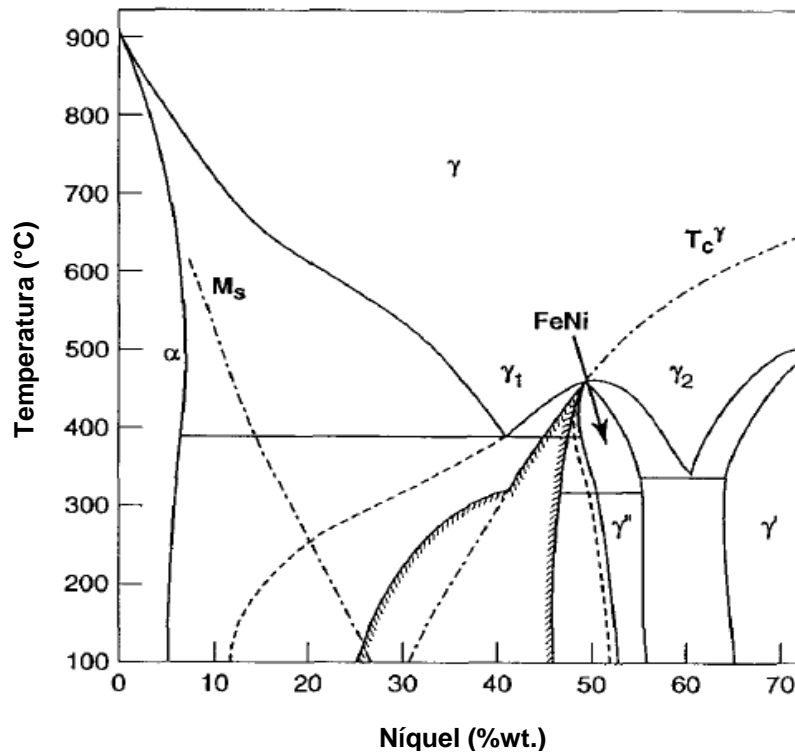
2.5 Aspectos Microestruturais

2.5.1 Aço ASTM A333 Gr. 8

Ligas de ferro e níquel possuem diversas fases variando de acordo com a temperatura e com percentual em peso de níquel e ferro de que é composta a liga em questão. Na figura 5 podemos ver o diagrama de fase em equilíbrio termodinâmico da liga.



(a)



(b)

Figura 5: Diagramas de fase de equilíbrio termodinâmico Fe-Ni em diferentes seções [16].

O aço com 9% de níquel dependendo de sua temperatura, como pode ser visto na figura 5 (a), poderá apresentar fase α (rica em Fe) + γ (Fe,Ni) ou apenas fase austenítica. Na figura 5 (b) a linha pontilhada M_s representa começo da fase metaestável de martensita, traçada através de dados experimentais avaliados por C.W. Yang e colaboradores, onde amostras utilizadas com diferentes percentuais de Fe e Ni apresentaram a existência de microestrutura martensítica, com início em aproximadamente 8% de percentual em peso de níquel [16].

O aço ASTM A333 Gr. 8 quando temperado se torna primariamente um aço martensítico, formando ripas de martensita com menos de $1\mu\text{m}$ de largura em sua microestrutura, estas ripas se organizam em aglomerados. O tamanho destes aglomerados de martensita varia entre $10\mu\text{m}$ e $20\mu\text{m}$ e eles possuem maior influência sobre as propriedades mecânicas do aço do que as ripas por si só [17].

Um dos estágios finais de tratamento térmico no aço é revenimento entre 565°C e 605°C , ou seja, no campo $\alpha + \gamma$ do diagrama de fases. Esse tratamento térmico é responsável pela formação de ferrita e precipitação de carbonetos na microestrutura do aço. O revenimento também acaba por induzir a presença de 5% a 10% de austenita revertida nos contornos da estrutura martensítica existente, isolando as ripas de martensita umas das outras. Esta austenita revertida é responsável pela baixa temperatura de transição dúctil-frágil do aço, tornando-o adequado para o uso em temperaturas até -195°C . Após todos os tratamentos térmicos a microestrutura final do aço 9% de níquel passa a ser composta das fases martensita, ferrita e austenita revertida [17].

2.5.2 Inconel 625

O Inconel 625 é uma liga comercial complexa com diversos elementos de liga que são responsáveis pelas suas propriedades distintas. Esse material possui matriz de estrutura cristalina cúbica de face centrada formada por austenita em fase única. Como apresentado no diagrama de fase ternário Ni-Cr-Mo (figura 6), para o percentual em peso de 20% a 23% de cromo e 8% a 10% de molibdênio característico da liga 625, mesmo para temperaturas elevadas como 1200°C , a fase austenítica é mantida.

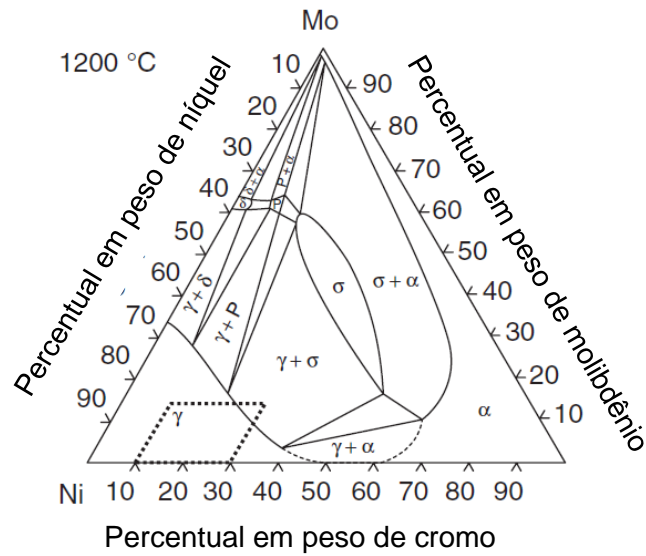


Figura 6: Diagrama de fases ternário Ni-Cr-Mo a 1200°C.

A característica essencial para uma superliga é sua alta resistência mecânica a temperaturas elevadas. Quando submetidas a temperaturas elevadas, as ligas de níquel tendem à precipitação de segunda fase finamente dispersa na matriz, sendo este o mecanismo responsável pela significativa melhora em sua resistência mecânica. A figura 7 é um diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) para ligas de Inconel 625, nele constam as fases e carbonetos que podem precipitar de acordo com a temperatura e tempo de exposição térmica [9].

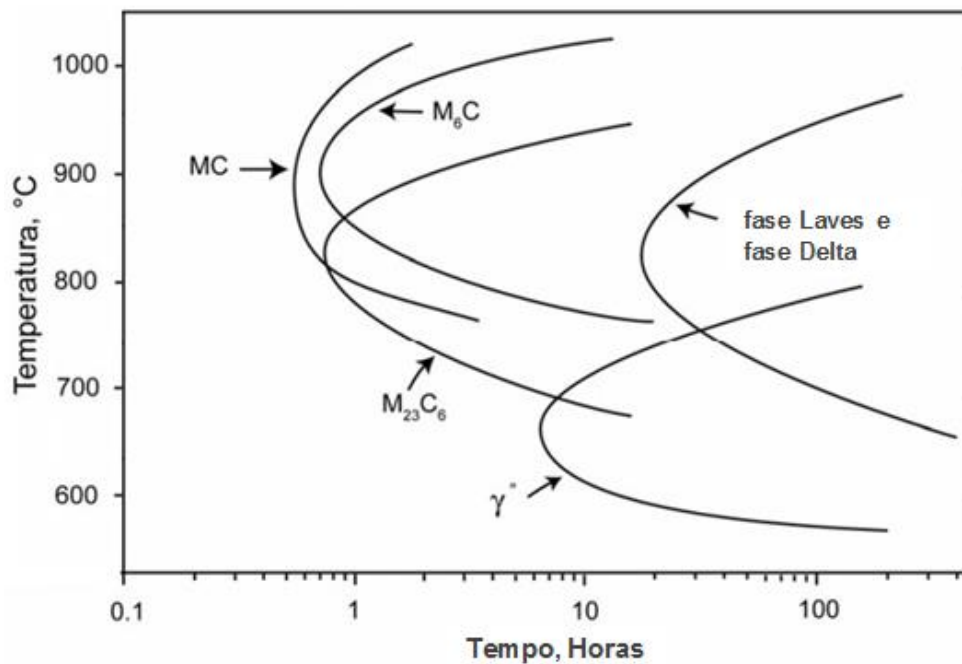


Figura 7: Diagrama TTT da liga 625 para altas temperaturas [8]

Na figura 7 pode-se observar que carbonetos e compostos intermetálicos, podem se formar no Inconel 625 ao longo do período da exposição térmica de duração entre 0,1h e 1000h. Cada fase apresenta características cristalográficas que fornecem propriedades mecânicas distintas à liga. Uma abordagem mais específica sobre essas fases será apresentada ao longo do texto. A tabela 6 apresenta um resumo das diferentes características de cada fase, contendo estrutura cristalina e o parâmetro de rede.

Tabela 6: Fase, estrutura e parâmetro de rede presente na liga 625, adaptada de [1]

Fase	Estrutura	Parâmetro de rede (nm)
MC	Cúbica	$a_0 = 0,43$
M_6C	Cúbica	$a_0 = 1,13$
$M_{23}C_6$	Cúbica	$a_0 = 1,08$
γ''	Tetragonal	$a = 0,36, c = 0,74$
δ	Ortorrômbica	$a = 0,51, b = 0,42, c = 0,45$
Laves	Hexagonal	$a = 0,47, c = 0,77$

Além da exposição a altas temperaturas durante certo número de horas, essas fases também podem ser formadas durante a solidificação do Inconel 625. A estrutura cristalina das ligas de níquel possui uma taxa difusional muito baixa para elementos de liga substitucionais, levando à segregação durante a solidificação. Na soldagem, devido às altas taxas de resfriamento e curto período de solidificação, os elementos de liga não conseguem se deslocar, provocando microsegregação e, em consequência, aumentando os riscos de ocorrência de fases secundárias [10].

Carbonetos

Três diferentes carbonetos podem precipitar nos contornos de grão da liga, são eles: MC, M_6C e $M_{23}C_6$. Carbonetos começam a ser encontrados a partir de 650°C, aumentando sua concentração com aumento na temperatura. O tamanho de suas partículas aumenta com o tempo de exposição térmica. A constituição do carboneto apresentado é dependente da temperatura e do tempo de exposição do Inconel 625 [18]. A figura 8 apresenta a precipitação de carbonetos na liga 625 para diferentes temperaturas e tempos de exposição.

Os carbonetos precipitam nos contornos de grãos austeníticos e em consequência reduzem a ductilidade e a resistência ao impacto da liga 625. Essa redução é significativa, porém não é suficiente para alterar o modo de fratura que se mantém dúctil [8,18].

Carbonetos MC são carbonetos de nióbio e de molibdênio. Estes carbonetos se apresentam como partículas grossas de formato irregular, encontrados de maneira não uniforme pelos contornos de grão austeníticos. Para que haja a precipitação de carbonetos MC, a liga deve sofrer exposição térmica entre 870°C e 980°C [8].

Carboneto $M_{23}C_6$ é o tipo de carboneto mais encontrado na liga 625. São quase inteiramente formados por carbonetos de cromo e precipitam entre aproximadamente 700°C e 870°C [8,18].

Carbonetos M_6C então presentes na liga quando a exposição térmica se encontra na mesma faixa de temperatura de precipitação dos carbonetos MC, ou seja, entre 870°C e 980°C. Para estes carbonetos o M representa os elementos níquel, cromo e molibdênio [8].

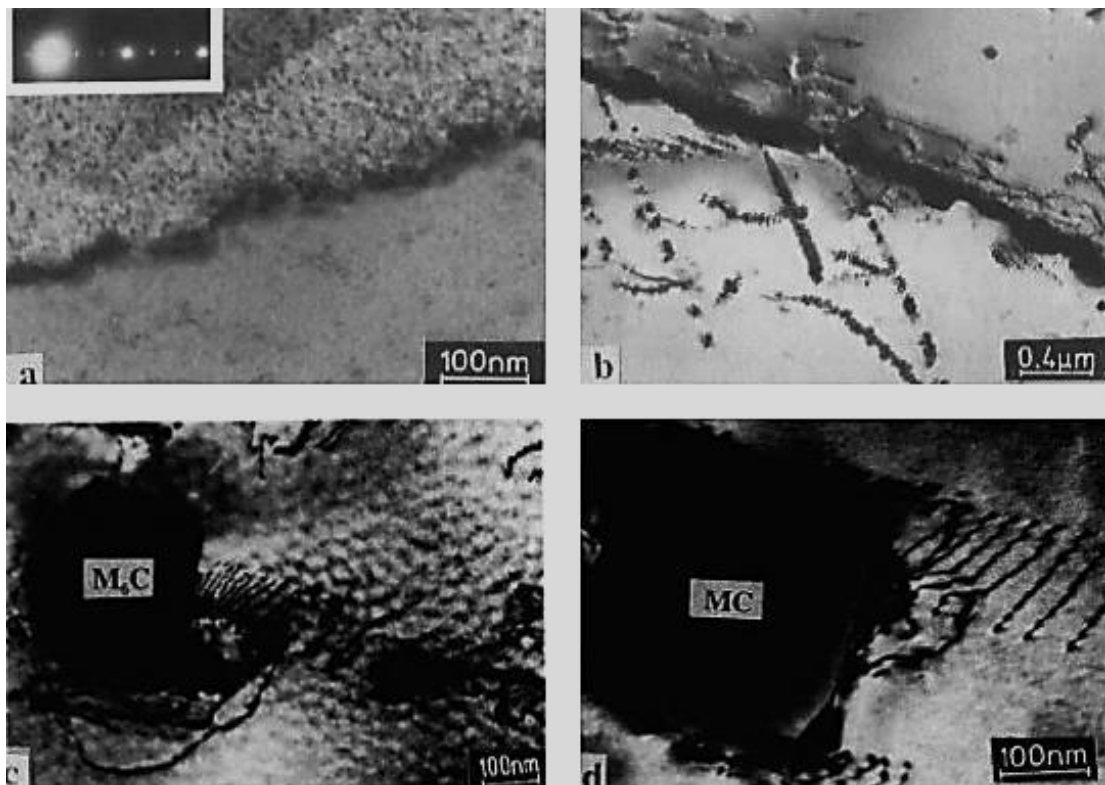


Figura 8: Liga 625 tratada termicamente à (a) 650°C por 90h, presença de $M_{23}C_6$ nos contornos de grão; (b) 750°C por 24h, presença de $M_{23}C_6$ nos contornos de grão; (c) 1000°C por 1h, presença de M_6C (d) 1100°C por 1h, presença de MC [18].

Fase gama duas linhas (γ'')

A fase γ'' é uma fase metaestável obtida por precipitação de finas partículas de Ni_3Nb na matriz austenítica, se a liga for mantida entre 650°C e 870°C . A morfologia se assemelha a discos alongados [8].

A combinação de fase γ'' e carbonetos na matriz austenítica é capaz de aumentar significativamente o limite de resistência à tração e limite de escoamento da liga [12].

Fase Delta

A fase Delta tem como característica sua morfologia acicular, formando grãos em formato de agulha, mostrando onde carbonetos de nióbio se dissolveram. Quando um soluto de alta concentração de nióbio e molibdênio solidifica, se for tratado termicamente a 870°C ocorre a precipitação de fase Delta. Para longos tempos de exposição ocorre a precipitação de fase Delta para temperaturas entre 700°C e 980°C [8]. A figura 9 apresenta a formação de fase Delta no Inconel 625.

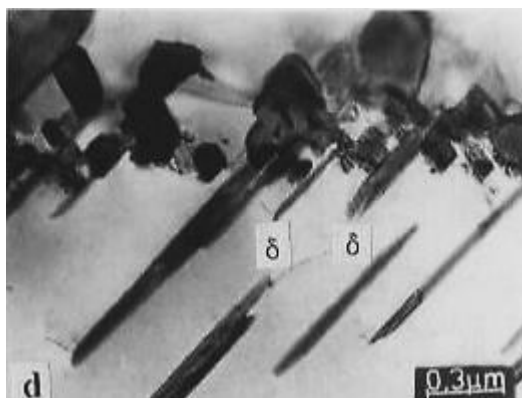


Figura 9: Precipitação de carbonetos e formação de fase Delta na liga 625 tratada a 800°C por 240h [18].

Fase Laves

A fase Laves é uma fase hexagonal compacta que ocorre em diversas ligas. É uma fase formada por compostos intermetálicos A_2B , onde Fe, Cr e Ni ocupam a posição A e Ti, Mo, Nb ocupam a posição B. Ela apresenta efeitos nocivos para a liga como perda de ductilidade e resistência ao impacto [8,19]. A figura 10 mostra a presença de fase Laves no Inconel 625.

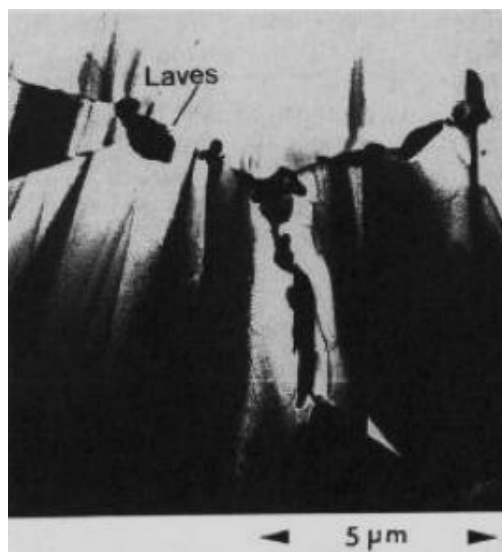


Figura 10: Presença de fase Laves na liga 625 com tratamento térmico a 870°C por 48h [8]

2.5.3 Metal de Base

Como discutido anteriormente, essa região se encontra afastada da linha de fusão, a temperatura de pico atingida durante o processo de soldagem não é o suficiente para causar mudanças microestruturais, ou seja, o metal de base mantém suas propriedades metalúrgicas mesmo após a soldagem.

2.5.4 Zona Termicamente Afetada

Como consequência dos múltiplos ciclos térmicos aplicados, a microestrutura da ZTA sofre modificação, o que acarreta na alteração das propriedades do material. Dureza e resistência ao impacto se tornam disparees no metal de base e na ZTA. A tabela 7 apresenta dados das alterações das propriedades mecânicas e microestruturais do aço 9% de níquel em relação à temperatura de pico alcançada durante o processo de soldagem.

Tabela 7: Efeito da temperatura de pico da ZTA nas propriedades do aço 9% de níquel [20]

Condição	Tamanho de grão ASTM	Dureza Vickers (HV)	Austenita revertida, %	Energia de impacto (-196°C), J
Metal de base	9	246	9,4 ± 0,3	112
ZTA – 500°C	9	255	3,9 ± 0,6	104
ZTA – 1000°C	11-12	367	< 1,0	59
ZTA – 1300°C	4-5	353	2,9 ± 0,1	38

A tabela 7 mostra que quando a temperatura de pico é de 500°C na zona termicamente afetada, não há alterações significativas em relação ao metal de base. O tamanho de grão ASTM permanece o mesmo, enquanto a dureza e a energia de impacto apresentam leves alterações. A maior alteração é a redução no percentual de austenita revertida [21].

Quando a temperatura de pico é de 1000°C na zona termicamente afetada, o tamanho de grão diminui enquanto a dureza aumenta. A redução no tamanho de grão se deve ao refino microestrutural ocorrido pela transformação de ferrita em austenita durante os ciclos térmicos. Enquanto a dureza na região é elevada devido à formação de martensita proveniente da alta taxa de resfriamento. A formação de microestrutura martensítica não revenida também é responsável pelo decaimento da resistência ao impacto na ZTA [21].

Mais próximo à linha de fusão, com temperatura de pico de 1300°C, há presença de grãos grosseiros e dureza reduzida em relação à ZTA que atinge 1000°C. Estes fatos são consequência do aquecimento da região à temperatura elevada no campo austenítico. Sua energia de impacto decai ainda mais, porém se mantém acima do mínimo requerido para aplicação [21].

A tenacidade da ZTA pode ser restaurada a partir de revenimento proveniente de tratamento térmico ou mesmo utilizando diversos passes de solda com aporte controlado [20].

2.5.5 Zona Fundida

Ligas de níquel endurecidas por solução sólida, como as ligas de Ni-Cr-Mo, solidificam essencialmente como austenita na zona fundida, como previsto pela projeção liquidus mostrada pela figura 11. Esta austenita é estável durante toda a solidificação.

A microestrutura formada na zona fundida depende da solidificação do metal. O formato e tamanho dos grãos, segregação de elementos e distribuição de inclusões são efetivamente controlados pela solidificação da zona fundida.

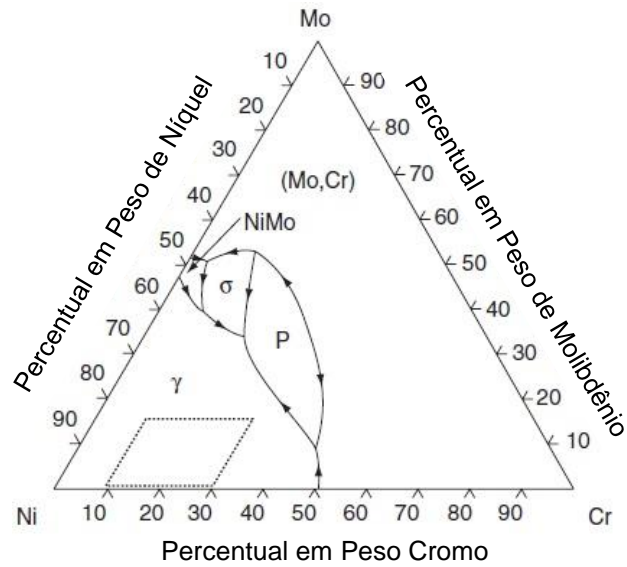


Figura 11: Projeção liquidus do diagrama de fases Ni-Cr-Mo [20].

Uma das reações de maior importância que acontece durante a solidificação do Inconel 625 é o enriquecimento de nióbio no líquido interdendrítico, sendo o responsável pela formação de fase Laves e precipitação de carbonetos de nióbio na matriz austenítica ao final da solidificação [8].

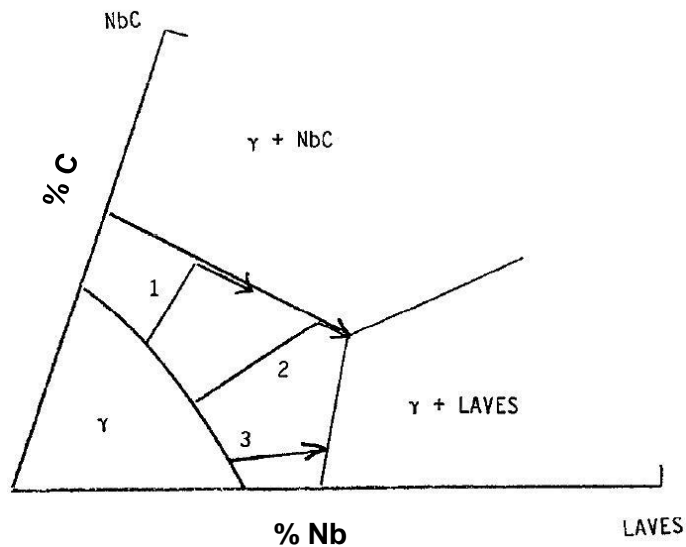


Figura 12: Caminhos de solidificação do Inconel 625 em relação a razão C/Nb [8].

Como pode ser visto na figura 12 a microestrutura obtida na solidificação sofre influência dos percentuais de carbono e nióbio contidos na liga. Para razões de carbono nióbio altas, há a formação de carbonetos de nióbio na matriz austenítica, representado pelo

caminho 1. Para C/Nb intermediárias, a solidificação percorre o caminho 2, onde ocorre a precipitação de carbonetos de nióbio e fase Laves na matriz. Já para o caminho 3 ocorrer, a razão C/Nb deve ser baixa, assim então formando γ + Laves [8].

2.5.5.1 Crescimento de grãos

Na soldagem de metais dissimilares, quando o metal de base e metal de adição apresentam a mesma estrutura cristalina na temperatura de solidificação, o metal de base é utilizado como substrato para nucleação de grãos. Para metais de estrutura cúbica de face centrada, como o Inconel 625, as dendritas crescem na direção $\langle 100 \rangle$ dos grãos do metal de base cruzando a linha de fusão, como pode ser visto na figura 13 [15].

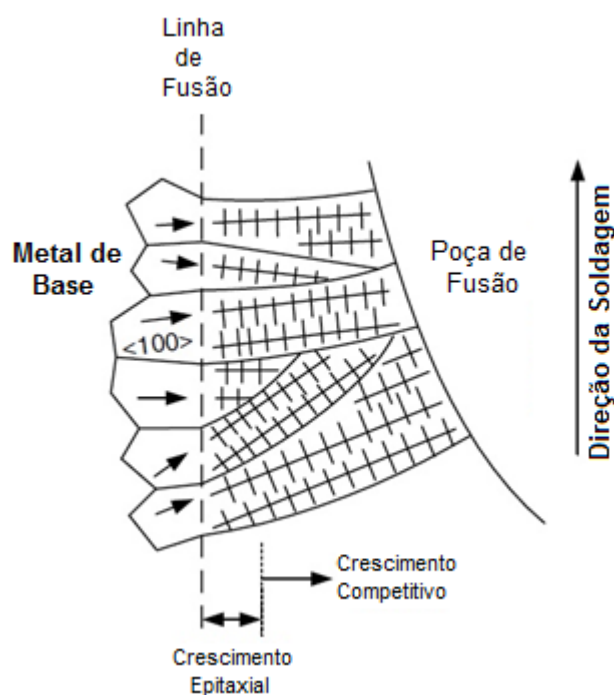


Figura 13: Crescimento de grão epitaxial e crescimento competitivo [15].

Conforme o afastamento da linha de fusão o mecanismo de crescimento de grãos se altera. Os grãos tendem a crescer perpendicularmente à poça de fusão, devido ao gradiente de temperatura. Porém dendritas colunares tendem a crescer para sua direção preferencial; nos metais austeníticos essa direção é $\langle 100 \rangle$. Podemos concluir que grãos que possuem a direção de crescimento preferencial sendo perpendicular a poça de fusão, acabam crescendo mais facilmente que outros grãos sem as mesmas características [15].

O modo de solidificação depende da velocidade de solidificação (R) e do gradiente de temperatura (G). A razão G/R define a morfologia da solidificação. A solidificação pode ser planar, celular, colunar dendrítica e equiaxial dendrítica. O produto $G \times R$, é equivalente a taxa de resfriamento e define o tamanho da estrutura solidificada; quanto maior o produto mais fina é a microestrutura [15, 22]. Na figura 14 é apresentado o gráfico da relação gradiente de temperatura e velocidade de resfriamento.

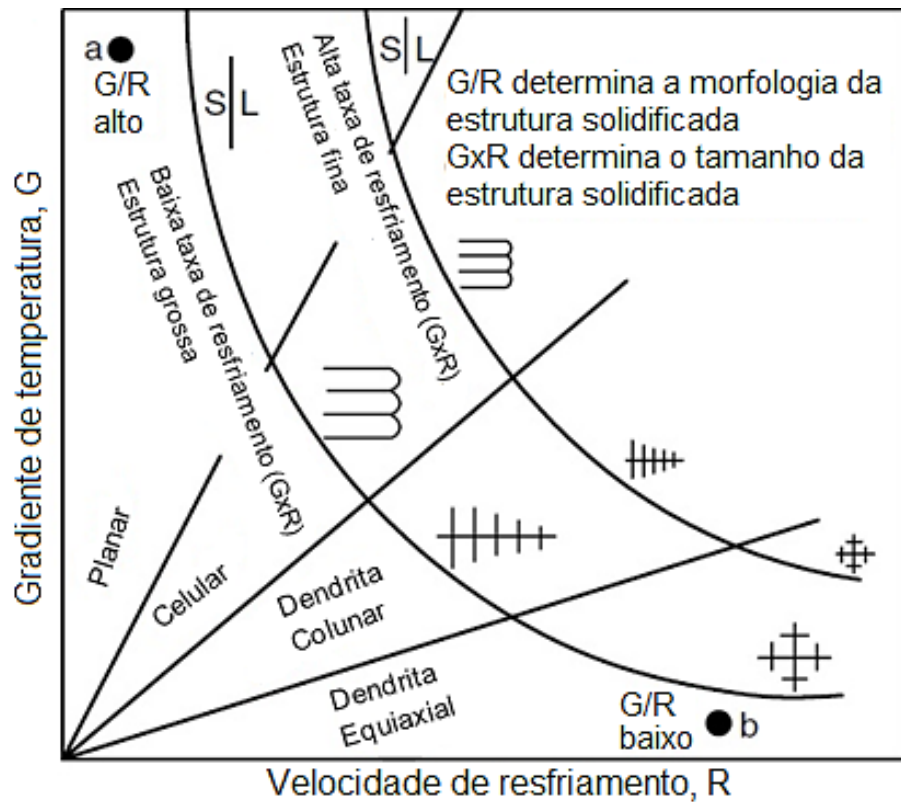


Figura 14: Relação entre velocidade de resfriamento e gradiente de temperatura [15].

O grão mostrado na figura 15 começa a crescer a partir da linha de fusão de modo planar, até que sua morfologia é alterada devido ao aumento do superesfriamento. Conforme o afastamento da linha de fusão sua morfologia se torna celular, depois se torna colunar dendrítica, até que seu crescimento é bloqueado por dendritas equiaxiais, que nucleiam ao centro da poça de fusão [15].

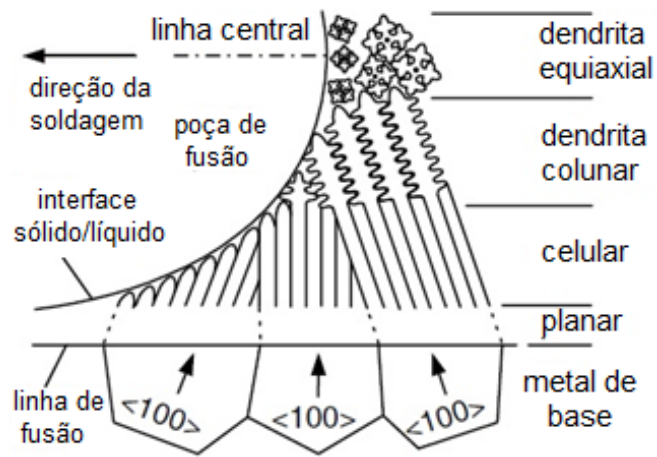


Figura 15: Modos de crescimento de grão [15].

2.5.5.2 Interface

Uma liga de fase única austenítica quando solidificada após o processo de soldagem apresenta interfaces distintas. Estes contornos são importantes, já que são associados a maior parte dos defeitos ocorridos na zona fundida. Na figura 16 é possível ver solidificação de contorno de subgrãos (SSGB), solidificação de contorno de grão (SGB) e contornos de grãos migratórios (MGB).

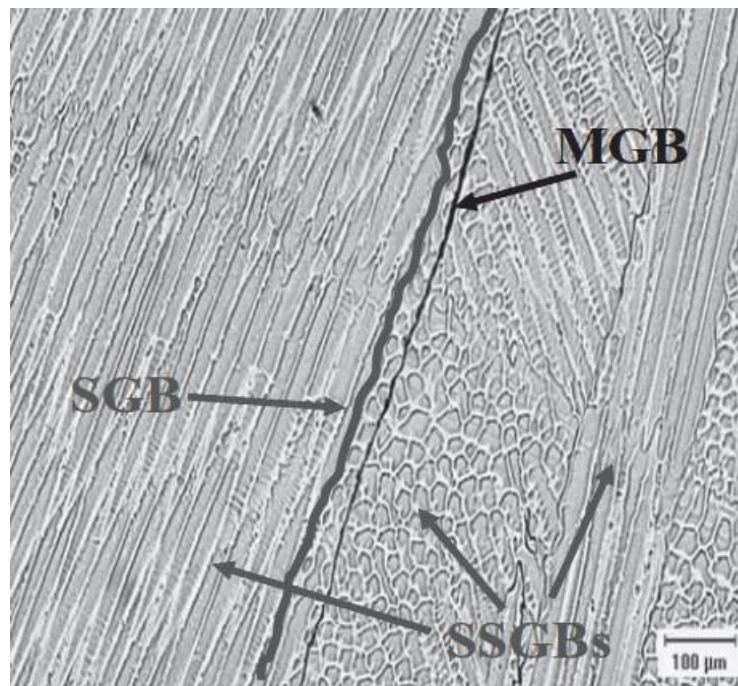


Figura 16: Contornos típicos da solidificação de uma liga austenítica [20].

Solidificação de contorno de subgrãos (SSGBs)

O contorno que separa subgrãos, como dendritas e células, presentes na solidificação da fase austenítica de ligas de níquel é chamado de solidificação de contorno de subgrãos. O crescimento dos subgrãos característicos se dá em certa orientação cristalográfica preferencial, a direção $\langle 100 \rangle$, com baixos desvios de até 5 graus. Pela sua microestrutura diferenciada esses grãos se tornam evidentes, podendo ser verificados na figura 16 [20].

Solidificação de contorno de grão (SGB)

É caracterizada pelo encontro de aglomerados de subgrãos com grande desorientação angular, já que cada conjunto de subgrãos possui uma direção cristalográfica própria. São formados pelo crescimento de células e dendritas opostas que se interceptam com a solidificação da poça de fusão [20].

Solutos concentrados e impurezas podem ser encontrados nos SGB e essa composição pode ocasionar presença de filme líquido de baixa fusão. Isto resulta na possibilidade de ocorrer trinca por solidificação na solda [20].

Contornos de Grãos Migratórios (MGB)

Esse tipo de contorno ocorre na solidificação de ligas austeníticas é caracterizado pela migração da componente cristalográfica de SGBs.

Os MGBs podem ocorrer por aquecimento devido ao multipasses durante o processo de soldagem ou pode ocorrer pela necessidade de baixar a barreira de energia cristalográfica, através de organização angular do contorno de grão que acaba movendo o contorno da SGB [20].

Se há precipitação de segunda fase na matriz, é provável que não ocorra migração de contorno de grãos. Esta fase dispersa na matriz impede que os contornos de grão possam migrar livremente reduzindo a barreira de energia cristalográfica [20].

2.6 Corrosão

O conceito de corrosão consiste na deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente podendo estar associado ou não com esforços mecânicos [23].

A corrosão é um processo espontâneo que pode ocorrer em materiais metálicos, como ligas ferrosas e não ferrosas, ou em materiais não metálicos, como cerâmicos, borrachas e concretos. A corrosão impede que materiais mantenham sua durabilidade e desempenho para os quais foram projetados [23]. Na figura 17 é possível observar corrosão em materiais metálicos e não metálicos.



Figura 17: (a) Corrosão localizada em metal. (b) Corrosão em concreto

A forma com que a corrosão ocorre em certo material pode ser caracterizada de diversas maneiras. A forma de ataque, as diferentes causas, mecanismos e características marcantes podem ser utilizadas para a classificação. A tabela 8 contém algumas dessas classificações e na figura 18 pode-se observar a ilustração de algumas formas de corrosão.

Tabela 8: Classificação da forma de corrosão de um material [23]

Morfologia	Uniforme, por placas, alveolar, pites, intergranular e intragranular, filiforme, empolamento por H_2 , por esfoliação
Mecanismos	Empolamento ou fragilização por H_2 , galvânica, eletrolítica, associada a solicitações mecânicas.
Fatores mecânicos	Sob tensão, sob fadiga, associada a erosão, por atrito
Meio corrosivo	Atmosférica, por água marinha, por sais fundidos, por microrganismos.

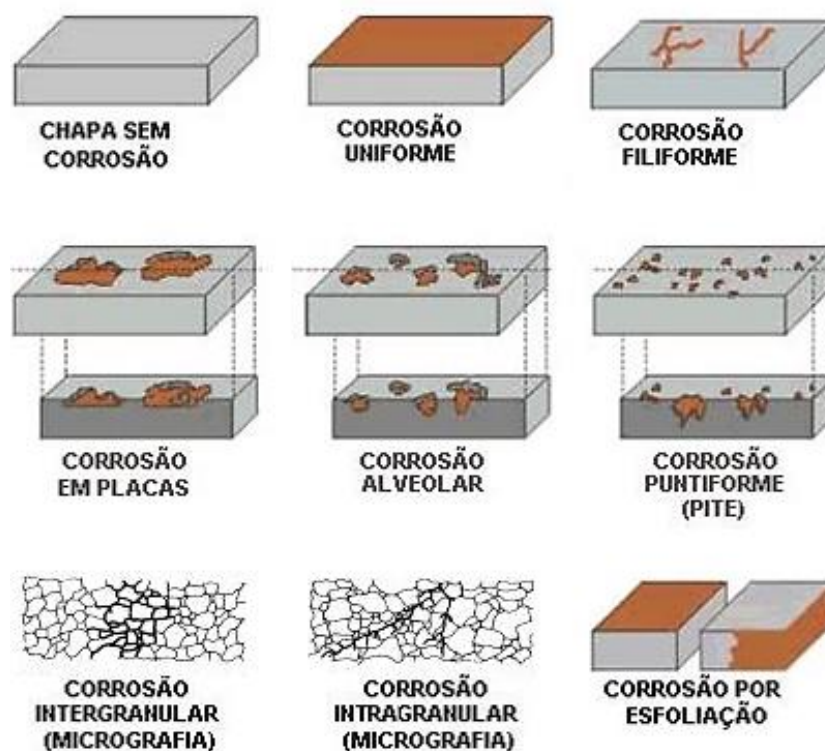


Figura 18: Ilustração das formas de corrosão classificadas pela morfologia

São gastos bilhões por ano em manutenção de peças e estruturas devido à corrosão com intuito de evitar avarias, acidentes e despesas ainda maiores com falhas e/ou paradas não programadas. Diversos setores sofrem perdas por causa da corrosão e visando minimizá-las investem em prevenção e manutenção. A indústria de petróleo é uma das que mais sofrem devido às operações em meios corrosivos. Porém, inúmeras outras indústrias precisam lidar com os danos causados pela degradação dos materiais e precisam encontrar soluções para evitá-la [24, 25]. Na tabela 9 constam problemas e soluções para a corrosão em algumas indústrias.

Tabela 9: Exemplos de indústrias, problemas e soluções para corrosão, adaptada de [25]

Indústria	Problema com corrosão	Solução
Aeronáutica	Corrosão por pites, corrosão em frestas, corrosão por fadiga. Acidentes fatais por causa de fadiga	Primers e selantes contra corrosão são utilizados. Inspeção não destrutiva
Automobilística	Corrosão devido a arranhões causados por acidentes	Melhorias nos materiais em geral em termos de corrosão e tratamento anti-ferrugem
Petroquímica	SSC, SCC, SOHIC. Problemas ambientais provocados por vazamentos	Inibidores de corrosão

Entretanto, a corrosão não possui apenas efeitos nocivos. Há diversas situações em que a corrosão pode funcionar de forma benéfica para as indústrias como em casos que a corrosão atua no sentido de formar películas protetoras que evitam a deterioração do material pelo meio. Este fenômeno recebe o nome de passivação e ocorre em aços inoxidáveis, ligas de cromo e níquel [23].

2.6.1 Corrosão Galvânica

Quando ocorre o acoplamento de um metal (ou liga) a outro metal (ou não metal condutor) na presença de um eletrólito, uma pilha galvânica é formada entre esses dois materiais [26]. Três são as condições para que a corrosão galvânica ocorra:

- Potenciais eletroquímicos diferentes
- Um eletrólito comum
- Contato para transferência de carga elétrica

Formada a pilha galvânica, a corrosão do material que serve de anodo, o menos resistente à corrosão, é muito mais acentuada durante o acoplamento dos dois materiais. Enquanto, a corrosão do material que serve de catodo, o mais resistente à corrosão, é muito menor durante a formação da pilha galvânica [23, 24].

Cada material tem um potencial eletroquímico diferente dentro de um mesmo eletrólito. As séries galvânicas são úteis para prever as tendências catódicas e anódicas de materiais quando formam par galvânico, ou seja, qual material será corroído e qual material será protegido, dando assim uma indicação do efeito da corrosão [26]. Na tabela 10 é possível ver um exemplo de série galvânica para água marinha a 25°C.

A corrosão galvânica pode ter como resultado corrosão generalizada ou corrosão localizada, em certos casos ambos podem ocorrer. Fatores como diferentes microestruturas, impurezas, morfologia das fases metálicas, propriedades da solução, agitação, temperatura, entre outros, influenciam na forma como essa corrosão irá se apresentar [25].

Tabela 10 : Tendências catódicas e anódicas dos materiais em água marinha a 25°C, adaptada de [26]

Corroído (anódico, menos nobre)	
	Ligas de magnésio
	Zinco
	Aço galvanizado
	Ligas de alumínio
	Aço de baixo carbono
	Ferro Fundido
	Monel 400
	Inconel 825
	Inconel 625
	Prata
	Titânio
	Grafite
	Ouro
	Platina
Protegido (catódico, mais nobre)	

Um fator de extrema importância na corrosão galvânica é a razão da área catódica e área anódica. A razão é favorável quando a área do material menos resistente é maior que a área do material mais resistente. Assim sendo, o efeito da corrosão é menos acentuada. Porém quando a razão é invertida tem-se uma alta densidade de corrente no anodo, aumentando assim a taxa de corrosão [23, 24].

2.6.2 Corrosão Sob Tensão em Meio Contendo H₂S

A corrosão sob tensão por sulfeto foi primeiramente notada na indústria petroquímica na produção de óleos crus, quando peças de alta resistência mecânica sofreram danos em contato com água marinha contendo H₂S.

Na indústria de óleo e gás um dos maiores problemas é a fragilização de tubulações, tanques e equipamentos devido à contaminação por H₂S proveniente da extração e refino do petróleo. O H₂S reage com o ferro, formando sulfeto de ferro (FeS) e hidrogênio atômico [23]. A reação das espécies químicas supracitadas é apresentada pela equação 4.



O hidrogênio atômico se forma como um produto de redução na reação. A presença de sulfeto no meio retarda a transformação de H em H₂. Assim o hidrogênio atômico tem a possibilidade de adsorver, ser absorvido e se difundir dentro da matriz do metal se concentrando em sítios de descontinuidades como contornos de fases, precipitados e contornos de grãos, onde esses átomos de hidrogênio podem interferir com a ductilidade do material, causando assim trincas [23, 26, 27].

O sulfeto de hidrogênio promove fragilização por hidrogênio atômico em baixas temperaturas, sendo seu efeito mais acentuado em 80°C ± 20°C. Acima desta temperatura, o hidrogênio possui maior mobilidade sendo provável que ele se difunda pelo metal sem causar defeito interno [28].

A susceptibilidade à corrosão sob tensão em meio contendo H₂S do ponto de vista metalúrgico depende de diversas variáveis como estrutura cristalina do material, seus elementos de composição e tratamentos termomecânicos para o aumento de resistência à corrosão ou mesmo imunidade à fragilização do material [25, 28].

A fragilização por H₂S é mais comum em aços com alta resistência mecânica e em certos pontos de alta dureza do metal de solda. Nas zonas termicamente afetadas nas áreas onde há tensão residual também podem ocorrer trincamento por corrosão sob tensão por sulfeto. Os primeiros indícios de falha por esta forma de fragilização ocorreram em materiais com durezas maiores que 248 HV. Tratamentos térmicos para reduzir a dureza dos materiais se mostraram eficazes para evitar trincas devido à corrosão sob tensão em meio contendo H₂S [25].

Foi observado que a combinação esforço mecânico e meio corrosivo contendo sulfeto pode formar trincas intergranulares em aços de alta resistência mecânica (limite de escoamento superior a 700 MPa), enquanto trincas transgranulares são encontradas em aços de baixa resistência mecânica (limite de escoamento inferior a 700MPa) [29].

A corrosão sob tensão em meio contendo H₂S é um caso específico da fragilização por hidrogênio [25, 27]. Porém o processo de trincamento possui características diferentes como pode ser observado na tabela 11:

Tabela 11: Comparação entre fragilização por hidrogênio (HIC) e corrosão sob tensão por sulfeto (SSC) [25]

	HIC	SSC
Direção das trincas	Paralela à tensão aplicada	Perpendicular à tensão aplicada
Tensão aplicada	Sem efeito	Efeito crítico
Resistência do Material	Essencialmente em materiais de baixa resistência	Essencialmente em materiais de alta resistência
Microestrutura	Efeito trivial	Efeito crítico, têmpera e revenimento aumentam a resistência à SSC
Meio	Ocorre principalmente em meios altamente corrosivos	Pode ocorrer até em meios levemente corrosivos

Comparado com outros mecanismos de fragilização por hidrogênio, a corrosão sob tensão em meio contendo H₂S gera crescimento de trincas com menores módulos de tensões e possuem maiores taxas de crescimento de trinca [26].

Devido aos riscos, danos ambientais, humanos e financeiros que a possível falha de um componente pode acarretar, são necessários testes visando prever o comportamento de um determinado material dentro deste meio. Testes de corrosão sob tensão foram normalizados pela NACE com intuito certificar o uso do material, determinar temperaturas críticas para a formação de trincas e determinar a otimização da combinação entre resistência mecânica e resistência à corrosão por H₂S [28].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material

O material utilizado foi o aço de especificação ASTM A333 Gr. 8 para o metal de base, enquanto a liga de níquel Inconel 625 foi utilizada como metal de adição. Nas tabelas abaixo seguem respectivamente composições químicas dos materiais utilizados.

Tabela 12: Composição química do aço 9% Ni (%)

C	Mn	P	S	Si	Ni
0,055	0,622	0,010	0,001	0,228	8,770

Tabela 13: Composição química do Inconel 625 (%)

C	S	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Ti	Nb	Cu	Fe	P	Al	Pb	Co	Ta
0,01	0,001	22,3	64,5	0,01	0,05	9,0	0,19	3,54	<0,01	0,2	0,003	0,07	<0,001	0,01	0,01

3.2 Soldagem

O processo de soldagem utilizado na raiz dos corpos de prova foi a soldagem a arco elétrico com eletrodo não consumível de tungstênio (TIG) enquanto no enchimento e acabamento da junta soldada foram utilizados a soldagem a arco elétrico com gás de proteção (MIG).

3.3 Tratamento Térmico Pós-Soldagem

Foram utilizadas quatro condições diferentes para os corpos de prova: como soldada e três distintos tratamentos térmicos pós-soldagem. A tabela 14 apresenta a nomenclatura que será utilizada na extensão do trabalho para cada tratamento térmico pós-soldagem e suas especificações.

Tabela 14: Nomenclaturas e tratamentos térmicos pós-soldagem utilizados

Nomenclatura	Tempo (horas)	Temperatura (°C)
Como soldada (STT)	-	-
500-6H	6	500
550-6H	6	550
550-15H	15	550

3.4 Caracterização Microestrutural

Os corpos de prova submetidos à caracterização microestrutural foram lixados utilizando lixas de granulometria de #120 μm até #1500 μm . Posteriormente, foram polidos utilizando pasta de diamante e panos de 3 μm e 1 μm obtendo uma superfície espelhada. As peças foram então atacadas utilizando o ataque eletrolítico para revelar a microestrutura da liga de níquel e o ataque por imersão para revelar a microestrutura do aço. Na tabela 15 é possível observar a composição química, o método e a finalidade do ataque utilizado. Já na figura 19 pode-se observar o estado das amostras após os diferentes ataques químicos.

Tabela 15: Composição química, método e finalidade do ataque

Composição química	Método	Finalidade
10 g CrO_3 + 100 ml H_2O	Eletrolítico	Atacar o Inconel 625
3 g de $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ + 100 ml H_2O	Imersão	Atacar o ASTM 333 Gr. 8



Figura 19: Macrografia da amostra após os ataques para revelar a microestrutura do metal de base e do metal de solda

Os corpos de provas então foram levados ao microscópio ótico e ao microscópio eletrônico de varredura para que sua microestrutura pudesse ser analisada.

3.5 Ensaio de Dureza Vickers

No ensaio de dureza foi empregado o método Vickers, conforme especificado pela norma API 5L. O ensaio de dureza Vickers usa um endentador de diamante em formato de pirâmide com 136° entre suas faces. O valor da dureza Vickers é calculado pela relação entre carga e a diagonal da endentação marcada nas amostras [6]. A relação é dada pela equação 5.

$$HV = \frac{2P \sin(\theta/2)}{L^2} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

HV = Valor da dureza Vickers

P = Carga aplicada (Kg)

θ = Ângulo do endentador de diamante = 136°

L = Comprimento da diagonal da endentação

O ensaio de dureza Vickers tem uma escala contínua e pode ser usado em materiais de durezas variáveis. Devido à geometria constante da endentação o valor resultante do ensaio independe da carga utilizada. Porém esse método é considerado lento em relação aos outros ensaios de dureza, necessita de preparação metalográfica do corpo de prova a ser analisado e ocorre chance de erro na medida já que o comprimento da diagonal da endentação é medido pelo operador [6].

Utilizando uma carga de 2 kg foi realizado o mapeamento de dureza Vickers em 22 pontos da junta soldada. Foram medidas as durezas em 6 pontos do metal de base, 10 pontos da zona termicamente afetada e 6 pontos do metal de solda, como mostrado na figura 20.

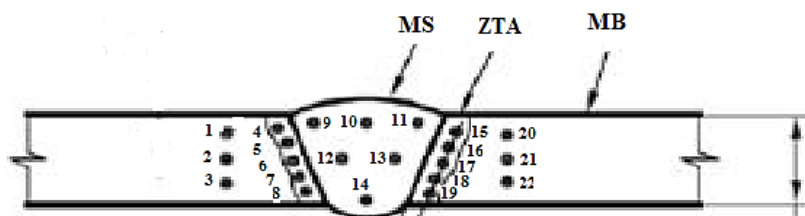


Figura 20: Pontos de medição da dureza Vickers ao longo da junta soldada

3.6 Ensaio de Corrosão Sob Tensão em Meio Contendo H₂S

Neste trabalho, dois ensaios de corrosão sob tensão foram realizados. O primeiro, com 12 corpos de prova, em quatro diferentes condições de tratamento térmico pós-soldagem, foram completamente imersos em solução após aplicação do carregamento. E o segundo ensaio foi realizado com 3 amostras sem tratamento térmico pós-soldagem e com metal de solda isolado por tinta epóxi, garantindo que somente o aço (metal de base e zona termicamente afetada) estaria exposto ao meio. Na tabela 16 consta o número de amostras e os tratamentos térmicos utilizados nos corpos de prova para cada ensaio.

Tabela 16: Características dos ensaios de corrosão sob tensão por sulfeto

Ensaio	Amostras	Tratamento térmico pós-soldagem
Primeiro ensaio	12	STT
		500-6H
		550-6H
		550-15H
Segundo ensaio	3	STT

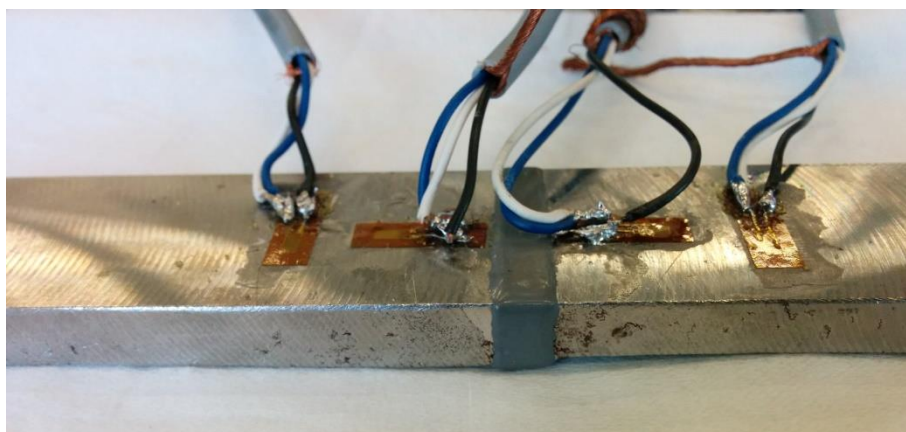
A montagem do ensaio de corrosão sob tensão se dividiu em três partes: montagem dos extensômetros nos corpos de prova, flexão em quatro pontos para aplicação da deformação correspondente ao carregamento desejado e a colocação das peças no meio corrosivo.

Montagem dos extensômetros

Consiste em posicionar os extensômetros acima do local onde se deseja medir a deformação. Os extensômetros medem a deformação do material em $\mu\text{m}/\text{m}$ e é necessário alinhá-los na direção de interesse. Posteriormente, o extensômetro é soldado ao terminal e em seguida os fios que serão conectados aos equipamentos também são soldados. A figura 21 apresenta os extensômetros já posicionados nos corpos de prova.



(a)



(b)

Figura 21: Extensômetro montado no corpo de prova para o (a) primeiro ensaio e (b) segundo ensaio

O extensômetro utilizado deve corresponder a estrutura cristalina do metal sobre o qual está posicionado para que seja possível medir corretamente a deformação do corpo de prova. Como o Inconel 625 é uma liga austenítica foram utilizados extensômetros austeníticos na sua montagem para o primeiro ensaio. O segundo ensaio de corrosão sob

tensão utilizou extensômetros ferríticos pois os mesmos estavam posicionados sobre o aço que possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado.

Flexão em quatro pontos

No ensaio de flexão em quatro pontos os corpos de prova foram alinhados no dispositivo com a raiz de solda voltada para cima, conforme a figura 22, e em seguida as amostras foram flexionadas no dispositivo através do deslocamento dos roletes internos até que a deformação correspondente ao carregamento desejado fosse atingida. As amostras foram submetidas a um carregamento em quatro pontos como apresentado esquematicamente na figura 22.

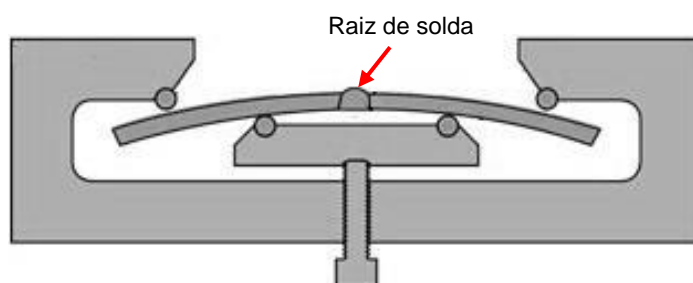


Figura 22: Desenho esquemático do ensaio de flexão em quatro pontos.

O ensaio de flexão quatro pontos foi realizado para que a zona de interesse (parte do metal de base, zona termicamente afetada e metal de solda), região em flexão pura, atingisse uma tensão máxima de 80% do limite de escoamento do aço. A amostra quando flexionada é submetida a um momento fletor que é diretamente proporcional a tensão aplicada na amostra, essa relação é vista na equação 6. A figura 23 mostra o diagrama de momento fletor de uma viga com região central em flexão pura e com extremidades em flexão não uniforme, a amostra utilizada no ensaio de flexão em quatro pontos apresenta o mesmo comportamento [30].

$$\sigma = -\frac{My}{I} \text{ (Eq. 6)}$$

σ = Tensão de flexão

M = Momento fletor

y = Distância perpendicular ao eixo neutro

I = Momento de inércia da amostra

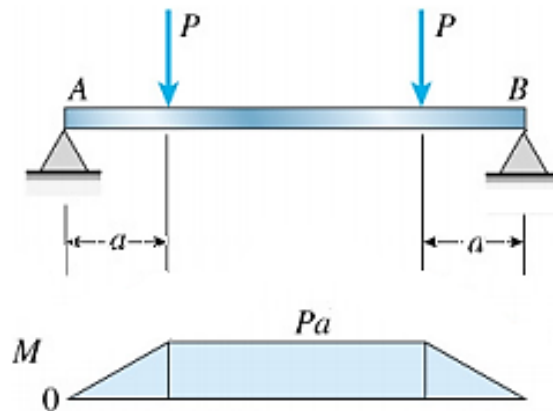


Figura 23: Diagrama de momento fletor para uma viga com região central em flexão pura e extremidades em flexão não-uniforme [30]

A amostra é flexionada com sua concavidade virada para baixo, apresentando assim um momento fletor negativo. O sinal do momento fletor afeta a localização das tensões trativas e compressivas na amostra, conforme mostrado na figura 24. Quando o momento fletor é negativo as tensões de flexão na parte superior da amostra são positivas (trativas) e na parte inferior da amostra são negativas (compressivas) [30].

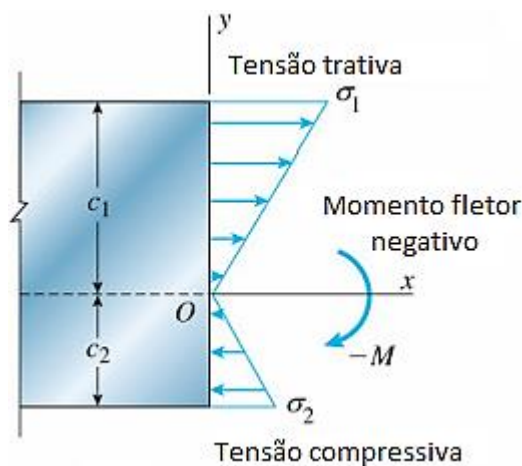


Figura 24: Relação entre sinal do momento fletor e direção das tensões normais [30]

Para que fosse possível calcular a deformação necessária para atingir carregamento equivalente a 80% do limite de escoamento do aço a lei de Hooke foi utilizada. A tabela 17 apresenta o valor da tensão aplicada, o limite de escoamento e o modulo de elasticidade do aço. Nas equações 7 e 8 é possível ver os cálculos para a obtenção do valor da deformação através aplicação da lei de Hooke.

O valor da tensão máxima que atua sobre o corpo de prova corresponde a 80% do limite de escoamento do aço com 9% de níquel. A utilização do valor de 80% do limite de escoamento do aço é uma medida conservadora, já que as outras regiões da junta soldada (zona termicamente afetada e metal de solda) possuem limite de escoamento superior.

Tabela 17: Tensão aplicada, limite de escoamento e módulo de elasticidade do aço

Limite de escoamento (Le)	650 MPa
$\sigma_{aplicada}$ (80% Le)	520 MPa
Módulo de elasticidade (E)	208 GPa

$$\sigma_{aplicada} = E\epsilon \text{ (Eq. 7)}$$

$$\epsilon = \frac{520 \text{ MPa}}{208 \text{ GPa}} = 2500 \text{ } \mu\text{m/m (Eq. 8)}$$

$\sigma_{aplicada}$ = Tensão aplicada

E = Módulo de elasticidade

ϵ = Deformação do material

A partir dessas informações é visto que a deformação necessária para uma tensão aplicada equivalente a 80% do limite de escoamento do aço 9% Ni é de 2500 $\mu\text{m/m}$. O corpo de prova é deformado na garra até que seja atingido o valor calculado. Na figura 25 é possível ver o corpo de prova posicionado na garra pronto para ser deformado.



Figura 25: Amostra recebendo carga para primeiro ensaio de corrosão sob tensão

Para o primeiro ensaio de corrosão sob tensão foi utilizado o “software” CatmanAP Easy para medir a deformação das amostras. Já no segundo ensaio de corrosão sob tensão para que a deformação nos corpos de prova fossem medidas foi utilizado um “software” desenvolvido no próprio laboratório com precisão de 0,1% do valor da deformação.

Montagem dos corpos de prova no reservatório

Os corpos de prova já deformados foram colocados em uma cuba vazia. Enquanto em uma segunda cuba havia água do mar sintética produzida de acordo com a solução B da norma NACE TM0284 modificada. A figura 26 mostra os corpos de prova posicionados dentro das cubas para os dois ensaios de corrosão sob tensão em meio contendo sulfeto.

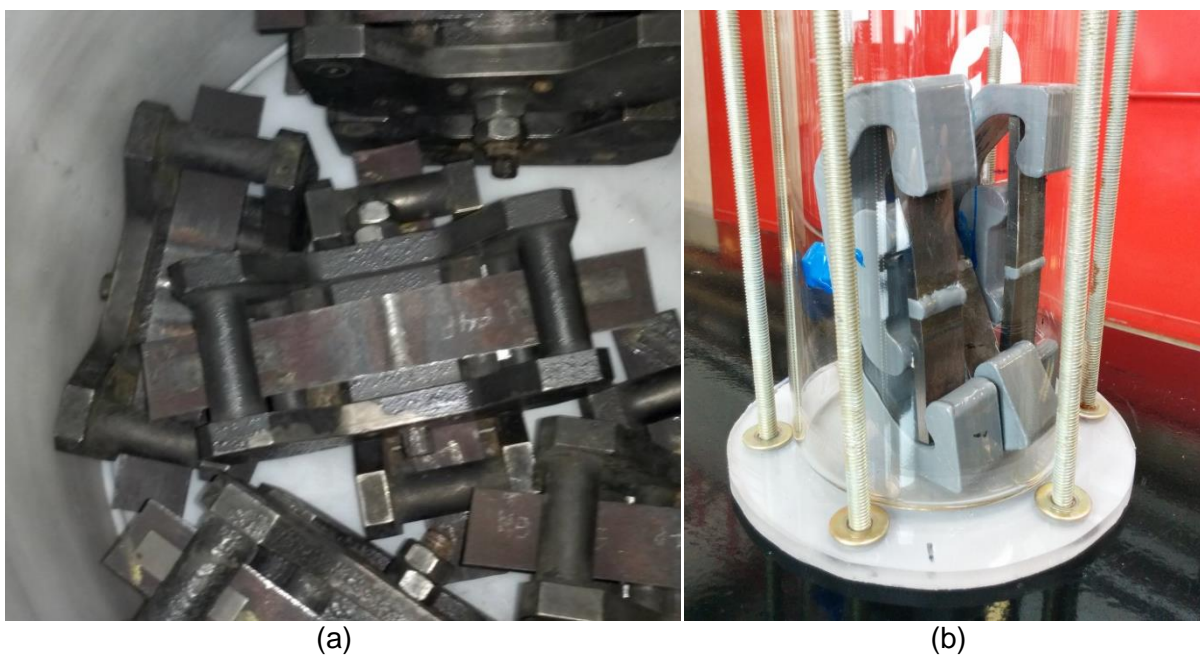


Figura 26: Corpos de prova nas garras posicionados nas cubas: (a) primeiro ensaio e (b) segundo ensaio.

As cubas foram desaeradas por 15 horas utilizando gás nitrogênio em vazão constante. Decorrido o tempo de desaeramento, a solução B da norma NACE TM0284 modificada começou a ser transferida para a cuba onde se localizavam as garras. Quando totalmente transferida, as garras e a solução foram colocadas em contato com gás contendo 1% de H_2S e complementar de CO_2 . A figura 27 apresenta a transferência da solução para as cubas.



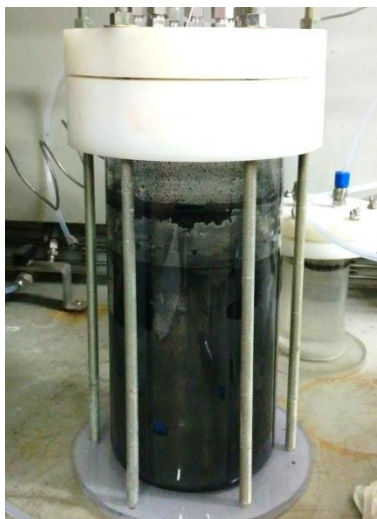
(a)



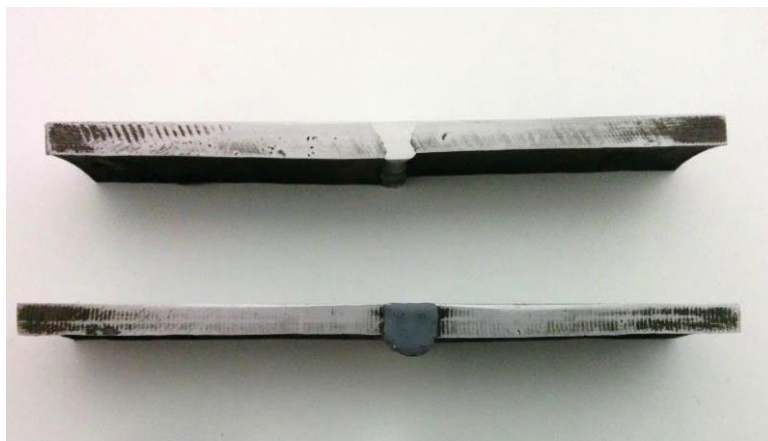
(b)

Figura 27: Transferência de solução para a cuba com as amostras.(a) Primeiro ensaio.(b) Segundo ensaio

Os corpos de prova foram deixados por 30 dias dentro da cuba. Decorrido o tempo de ensaio, foram retirados e analisados para observar a possível nucleação e propagação de trincas nas juntas soldadas. A figura 28 apresenta a cuba após o tempo de ensaio e os corpos de prova após serem retirados do ensaio e limpos. Um exemplo dos corpos de prova utilizados no primeiro e no segundo ensaio de corrosão sob tensão por sulfeto é apresentado na figura 28 (b).



(a)



(b)

Figura 28: (a) Cuba após os 30 dias de ensaio. (b) Corpos de provas fora das garras e limpos.

3.7 Ensaio Charpy

O ensaio Charpy é capaz de medir a energia absorvida por um material em diversas faixas de temperatura, assim sendo, o mesmo é capaz de identificar a existência ou não de temperatura de transição dúctil-frágil de acordo com a variação da tenacidade apresentada.

O ensaio de resistência ao impacto foi utilizado para avaliar a tenacidade do metal de base em três condições: como recebido, após 96h de imersão em solução contendo 1% de H_2S (HIC) e após o segundo ensaio de corrosão sob tensão em meio contendo sulfeto (SSC).

Convencionalmente a amostra utilizada para verificar a resistência ao impacto deve ter seção transversal quadrada de 10 mm de lado e um entalhe em V de 45° e 2 mm de profundidade. As dimensões do corpo de prova podem variar de acordo com a norma ASTM A370 [31].

O ensaio ocorre do seguinte modo, o corpo de prova é posicionado na horizontal e então o martelo desce de certa altura máxima atingindo a parte posterior ao entalhe com uma velocidade de cerca de 5 m/s. A amostra dobra e fratura, enquanto o martelo sobe a uma certa altura que é influenciada pela energia que foi absorvida durante o impacto [6]. A figura 29 apresenta um desenho esquemático do posicionamento do corpo de prova e ilustra como ensaio de Charpy é realizado.

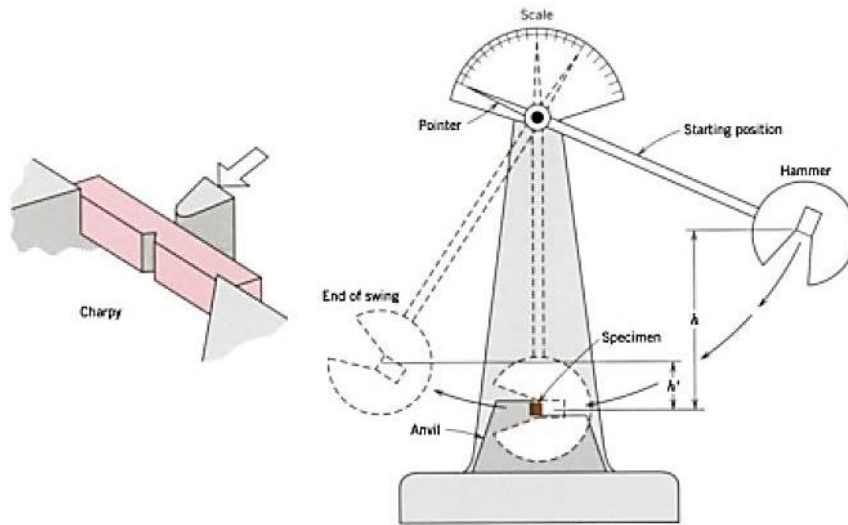


Figura 29 : Corpo de prova utilizado para o ensaio Charpy e desenho esquemático do ensaio [32]

O ensaio foi realizado seguindo a norma ASTM E23 com amostras do tipo A (entalhe em V) [33]. Os entalhes foram feitos na direção x, em relação à junta soldada como pode ser visto na figura 30. No total nove corpos de prova foram utilizados para ensaio de impacto, algumas dessas amostras podem ser vistas na figura 31. Três corpos de prova foram retirados do aço ASTM A333 Gr. 8 na condição de como recebido, para avaliar a tenacidade do mesmo em temperatura ambiente.

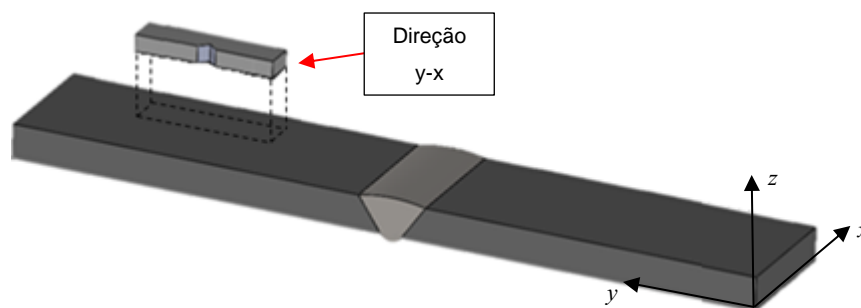


Figura 30: Orientação do entalhe em relação a junta soldada

Outros três corpos de prova foram retirados de uma amostra diferente de aço com 9% de níquel que esteve por 96h imersa em solução com 1% de H_2S , com a finalidade de analisar se a resistência ao impacto do material havia sido alterada por fissuras induzidas por hidrogênio.

Os três corpos de prova restantes para o ensaio Charpy foram retirados do metal de base das amostras que permaneceram 30 dias no segundo ensaio de corrosão sob tensão no meio corrosivo composto de solução B da norma NACE TM0284 modificada, gás de 1% H₂S e complementar de CO₂. Este ensaio foi realizado com intuito de avaliar o quanto a tenacidade do material havia sido afetada pela exposição ao meio corrosivo.

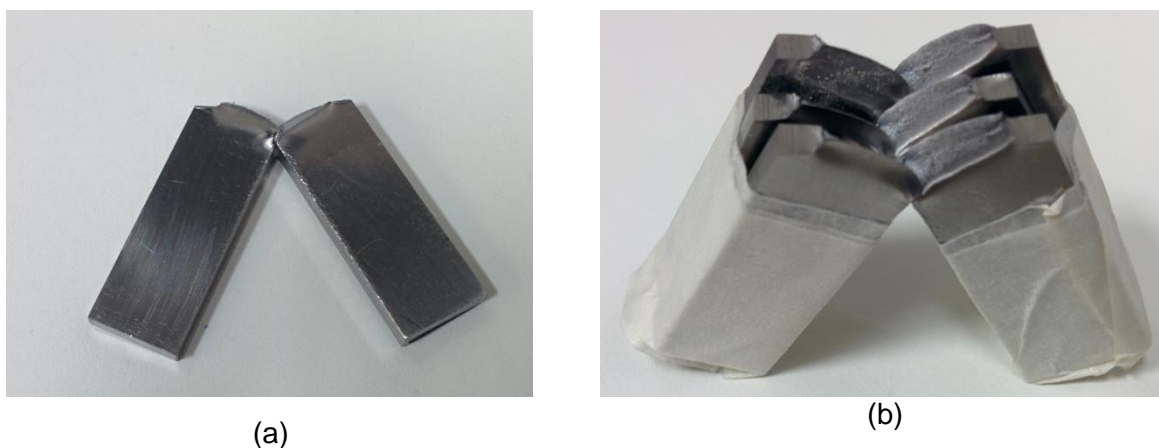


Figura 31: (a) Visão frontal do corpo de prova após ensaio Charpy. (b) Visão superior das amostras utilizadas.

Após o ensaio, as amostras utilizadas no ensaio de corrosão sob tensão e as que ficaram imersas em solução com 1% de H₂S foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura, com intuito de identificar alterações em seu modo de fratura característico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Ensaio de Dureza Vickers

O ensaio de dureza Vickers teve como finalidade avaliar como as alterações microestruturais, devido aos múltiplos ciclos térmicos de soldagem e ao tratamento térmico, influenciam nas propriedades mecânicas e na aplicabilidade do material.

As normas ISO 15156-2 e 15156-3 determinam que materiais para operação em meio contendo H₂S tem como dureza máxima aceitável 250 HV em todas as regiões da junta soldada.

Na figura 32 podem ser vistos os pontos onde as durezas foram medidas segundo a norma API 5L. Nas tabelas 18, 19, 20 e 21 constam os valores de dureza obtidos para cada um dos 22 pontos medidos ao longo dos corpos de prova e na figura 33 pode ser visto o perfil de dureza para cada amostra.

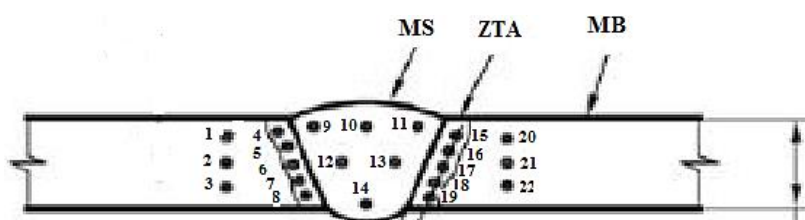


Figura 32: Pontos de medição da dureza Vickers segundo a normal API 5L.

Tabela 18: Valores de dureza Vickers (HV10) obtidos na amostra STT

Ponto	HV 10		STT	
	STT	Posição	Média	Desvio
1	272.1	MB	270.1	2.9
2	271.4	MB		
3	266.8	MB		
4	315.5	ZTA	301.9	29.0
5	341.9	ZTA		
6	293.6	ZTA		
7	294.5	ZTA		
8	263.8	ZTA		
9		MS		
10		MS		
11		MS		
12		MS		
13		MS		
14		MS		
15		MS		
16		MS		
17		MS		
18		MS		
19		MS		
20		MS		
21		MS		
22		MS		

9	432.6	MS			
10	550.2	MS			
11	351.5	MS			
12	359.7	MS	MS	412.1	74.4
13	408.9	MS			
14	369.8	MS			
15	372.3	ZTA			
16	317.2	ZTA			
17	381	ZTA	ZTA	334.6	40.4
18	286.6	ZTA			
19	315.9	ZTA			
20	261.6	MB			
21	262.4	MB	MB	264.4	4.2
22	269.2	MB			

Tabela 19: Valores de dureza Vickers (HV10) obtidos na amostra 500-6H

Ponto	HV 10		500-6H		
	500-6H	Posição		Média	Desvio
1	283.3	MB			
2	269.7	MB	MB	269.9	13.3
3	256.7	MB			
4	296.5	ZTA			
5	284.3	ZTA			
6	297.5	ZTA	ZTA	292.2	6.7
7	285.6	ZTA			
8	297.3	ZTA			
9	485	MS			
10	477.7	MS			
11	475.3	MS			
12	470.9	MS	MS	448.4	64.9
13	464.7	MS			
14	316.5	MS			
15	274.8	ZTA	ZTA	267.4	25.8

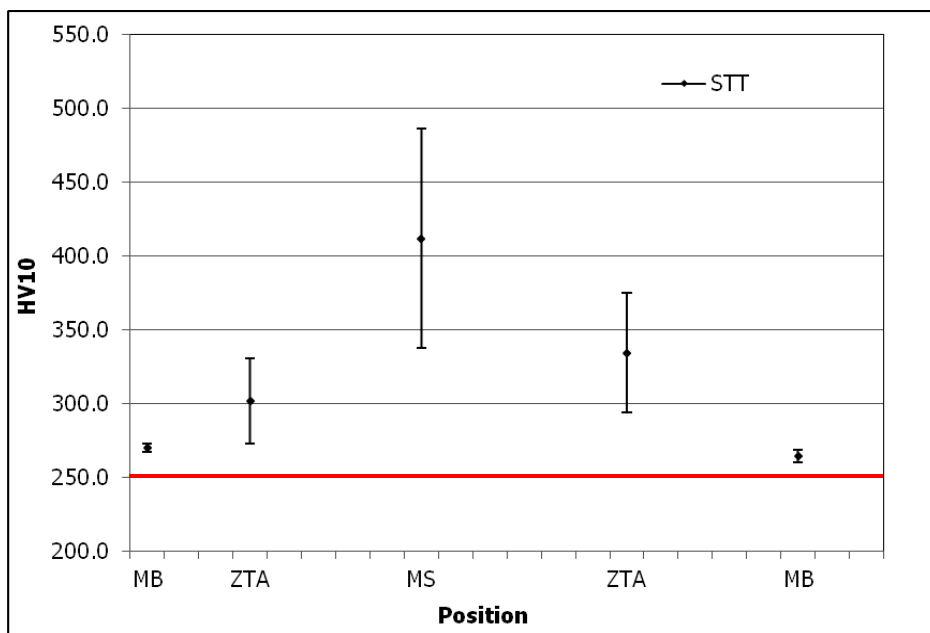
16	287.7	ZTA			
17	280.1	ZTA			
18	271.8	ZTA			
19	222.6	ZTA			
20	272	MB			
21	259.9	MB	MB	256.7	17.1
22	238.2	MB			

Tabela 20: Valores de dureza Vickers (HV10) obtidos na amostra 550-6H

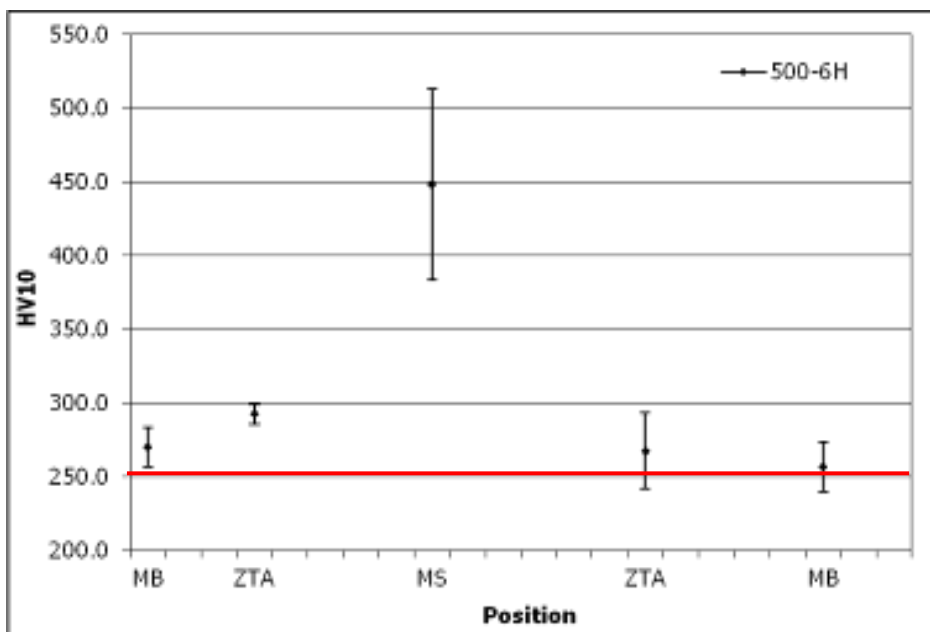
Ponto	HV 10		550-6H		
	550-6H	Posição		Média	Desvio
1	240.8	MB			
2	251.4	MB	MB	242.7	7.9
3	236	MB			
4	274	ZTA			
5	275.9	ZTA			
6	275.8	ZTA	ZTA	268.4	9.5
7	256.5	ZTA			
8	259.8	ZTA			
9	312.1	MS			
10	416.1	MS			
11	415.3	MS			
12	352.6	MS	MS	345.6	60.3
13	307.5	MS			
14	270.1	MS			
15	271.6	ZTA			
16	273.3	ZTA			
17	262.6	ZTA	ZTA	266.1	7.4
18	267.9	ZTA			
19	255.1	ZTA			
20	247.6	MB			
21	249.2	MB	MB	245.1	5.7
22	238.6	MB			

Tabela 21: Valores de dureza Vickers (HV10) obtidos na amostra 550-15H

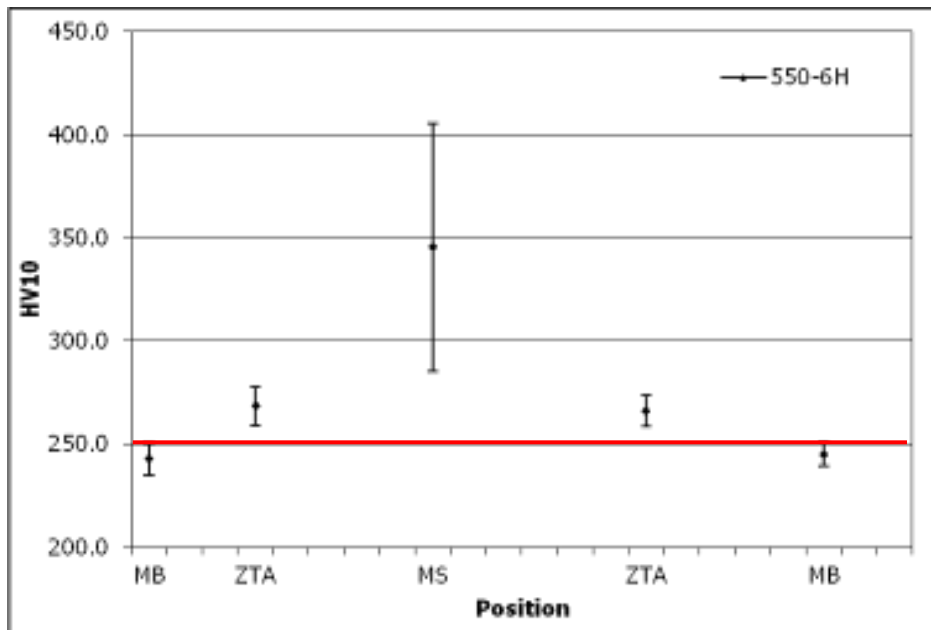
Ponto	HV 10		550-15H		
	550-15H	Posição		Média	Desvio
1	317.9	MB			
2	261.1	MB	MB	277.3	35.4
3	253	MB			
4	262.6	ZTA			
5	289	ZTA			
6	274.7	ZTA	ZTA	273.2	11.3
7	262	ZTA			
8	277.9	ZTA			
9	440.7	MS			
10	440.9	MS			
11	399.3	MS	MS	380.0	60.8
12	333.9	MS			
13	377.4	MS			
14	287.5	MS			
15	320	ZTA			
16	262	ZTA			
17	306.6	ZTA	ZTA	289.8	26.5
18	262	ZTA			
19	298.6	ZTA			
20	236.7	MB			
21	246.9	MB	MB	239.1	6.9
22	233.8	MB			



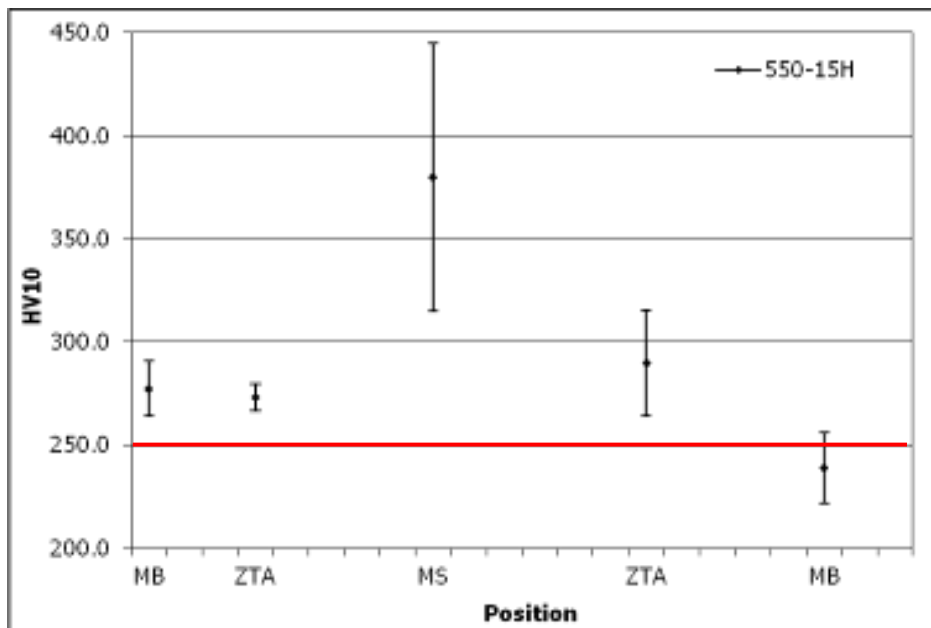
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 33: Perfis de dureza obtidos para cada amostra. (a) Sem tratamento térmico pós-soldagem; Tratada termicamente a (b) 500°C, 6h; (c) 550° C, 6h; (d) 550°C, 15h.

Os corpos de prova como recebido, tratado termicamente a 500°C por 6h e a 550°C por 15h, apresentaram valores de dureza, como pode ser visto nas tabelas, em seu metal de base acima de 250 HV em quase todos os pontos (excetuando três pontos no corpo de

prova 550-15H). O único tratamento térmico pós-soldagem que se provou efetivo em reduzir a dureza do metal de base foi 550°C por 6h.

A zona termicamente afetada de todas as amostras, como esperado, tiveram valores de dureza Vickers acima dos valores obtidos para o metal de base. Esta diferença de valores se deve às transformações microestruturais ocorridas na zona termicamente afetada devido aos múltiplos ciclos térmicos de soldagem.

Já o metal de solda entre as regiões observadas obteve a maior dispersão de todas. Esta divergência entre os valores de dureza encontrados pode ser causada pelos diversos ciclos térmicos de soldagem aplicados, tanto quanto a posição de soldagem, influenciando assim a distribuição das fases e em consequência a distribuição dos valores de dureza ao longo da espessura do corpo de prova.

4.2 Caracterização Microestrutural

4.2.1 Metal de Base

As principais fases geralmente encontradas no aço ASTM A333 Gr. 8 são martensita, ferrita e austenita revertida. Este aço é primariamente martensítico, a ferrita (α) e carbonetos encontrados no aço são resultantes de precipitação durante o tratamento térmico de revenimento.

Os corpos de prova foram atacados por imersão em solução de 0,13 mol/L de ácido pícrico para revelar as fases do aço e então foram feitas micrografias utilizando o microscópio ótico. A área sombreada da figura 34 mostra o local que foi analisado na caracterização microestrutural. Nas figuras 35, 36, 37 e 38 podem ser vistas as micrografias para as amostras de diferentes tratamentos térmicos pós-soldagem.

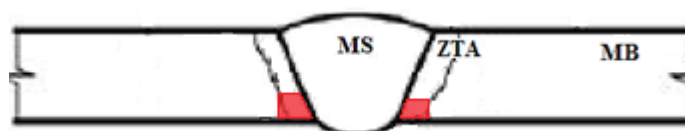
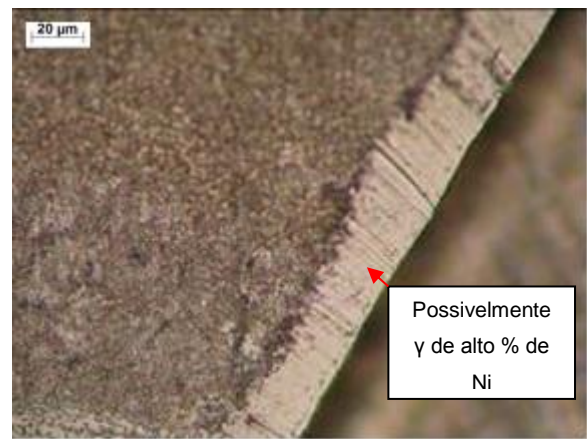


Figura 34: Região analisada na caracterização microestrutural



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

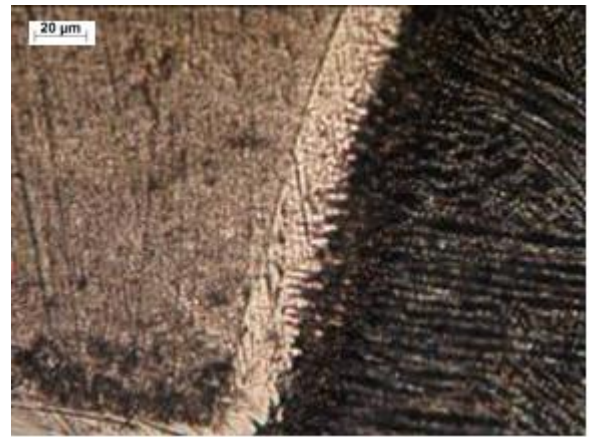


(f)

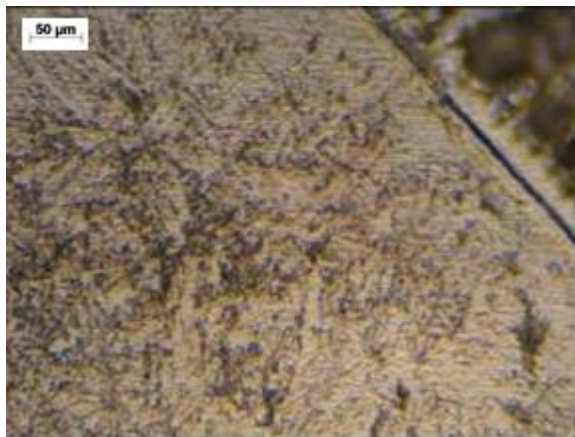
Figura 35: Micrografias da amostra STT. (a), (c) e (e) diferentes regiões com aumento de 200x e (b), (d) e (f) as mesmas regiões com aumentos de 500x.



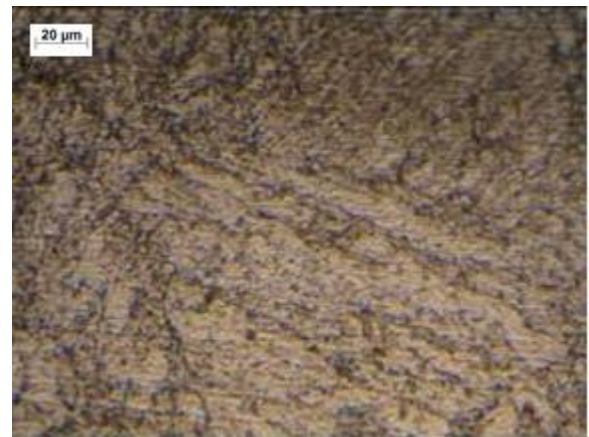
(a)



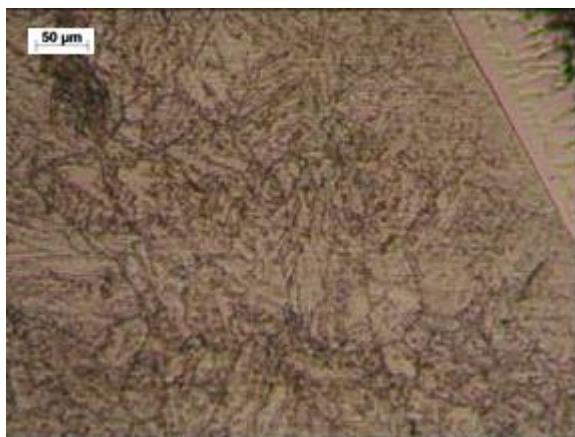
(b)



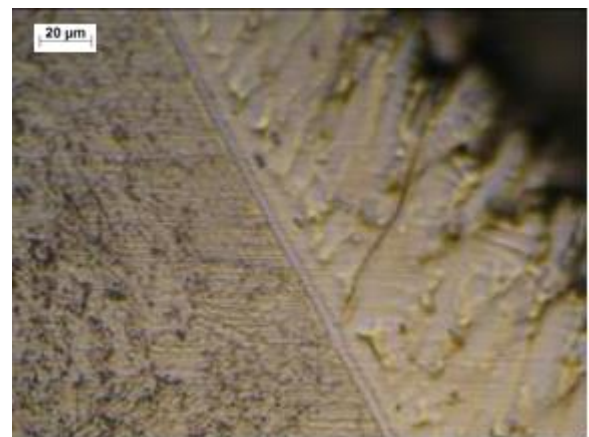
(c)



(d)

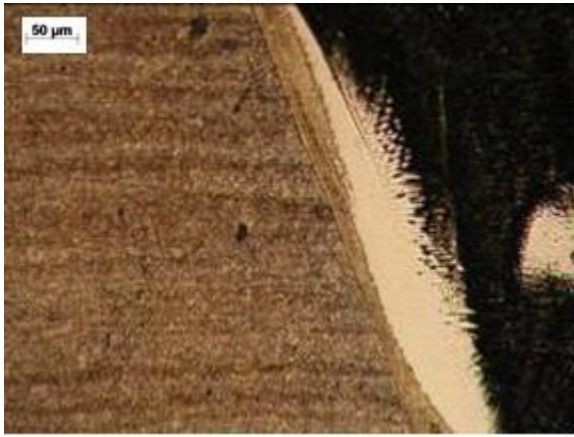


(e)

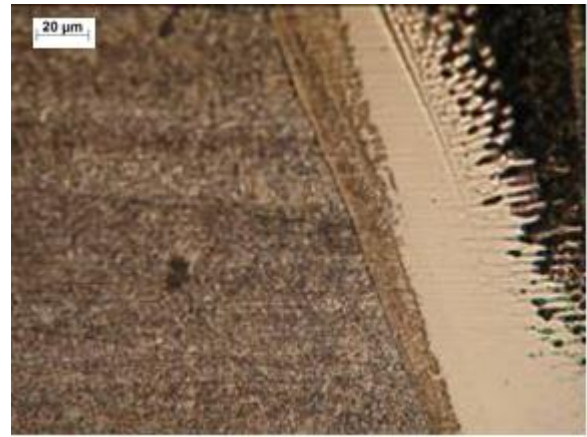


(f)

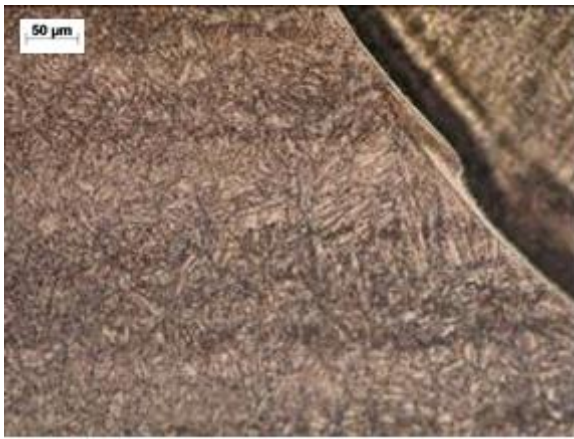
Figura 36: Micrografias da amostra 500-6H (a), (c) e (e) diferentes regiões com aumento de 200x e (b), (d) e (f) as mesmas regiões com aumentos de 500x.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 37: Micrografias da amostra 550-6H (a), (c) e (e) diferentes regiões com aumento de 200x e (b), (d) e (f) as mesmas regiões com aumentos de 500x.



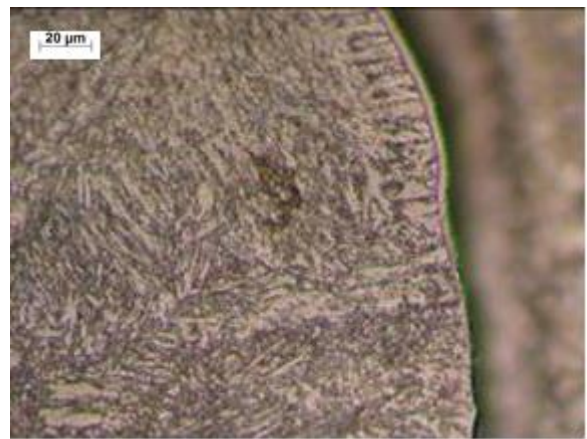
(a)



(b)



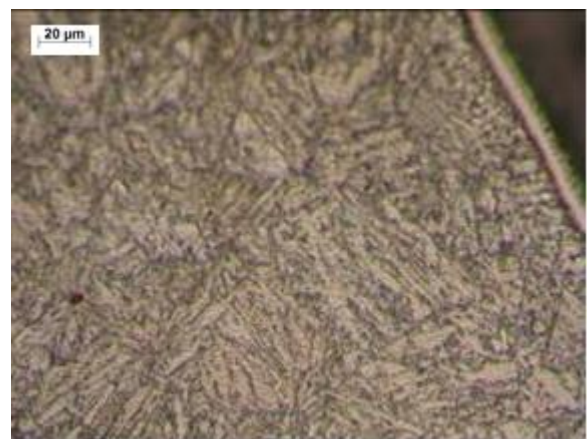
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 38: Micrografias da amostra 550-15H (a), (c) e (e) diferentes regiões com aumento de 200x e (b), (d) e (f) as mesmas regiões com aumentos de 500x.

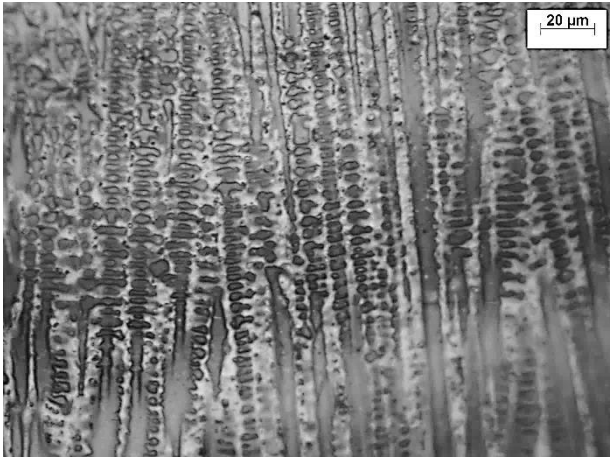
Para todas as amostras, adjacente a linha de fusão pode ser observada a presença de fase de coloração branca e presença de fases de baixa temperatura de solidificação (possivelmente martensita ou bainita). A fase ao longo da linha de fusão pode se tratar de austenita com composição química diferente da austenita do metal de base em virtude do tratamento térmico pós-soldagem das amostras. No caso da amostra sem tratamento térmico pós-soldagem a presença desta austenita pode ser justificada pelo rápido resfriamento e alteração local de composição química devido à diluição em função dos múltiplos ciclos térmicos de soldagem, que promovem reaquentamentos que podem levar à formação dessa austenita.

Na zona termicamente afetada, próximo à linha de fusão, onde ocorre a maior temperatura de pico durante o ciclo térmico de soldagem, são encontrados grãos maiores formados de microconstituintes de baixa temperatura de solidificação, o que está de acordo com os dados da revisão bibliográfica. O tamanho de grão da ZTA de grãos grosseiros e a extensão da ZTA são de, respectivamente, $70,88 \pm 12$, $35 \mu\text{m}$ e 2.18 ± 0.37 mm.

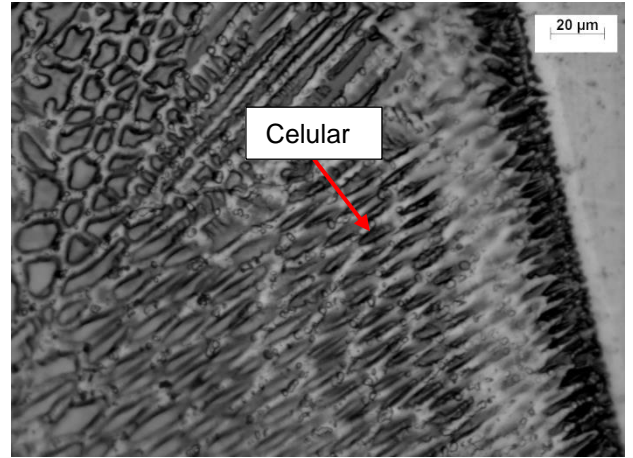
A microestrutura complexa do metal de base é considerada problemática para serviço em meio contendo sulfeto. Essa microestrutura é formada de fases como martensita, ferrita e austenita revertida que apresentam solubilidades e aspectos difusionais diferentes em relação ao hidrogênio. Assim as interfaces destas fases distintas podem tornar-se pontos de nucleação e propagação de trincas no aço.

4.2.2 Metal de Solda

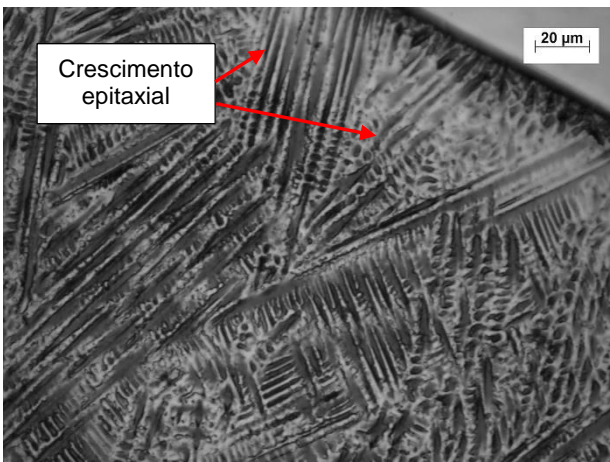
As dendritas se formam no metal de solda como consequência dos múltiplos ciclos térmicos aplicados durante o processo de soldagem. No metal de solda foram observados presença de quatro morfologias de crescimento de grão: planar, celular, colunar dendrítico e equiaxial dendrítico. Na figura 39 pode ser visto essas diferentes morfologias de crescimento de grão no Inconel 625 em diferentes condições de tratamento térmico pós-soldagem.



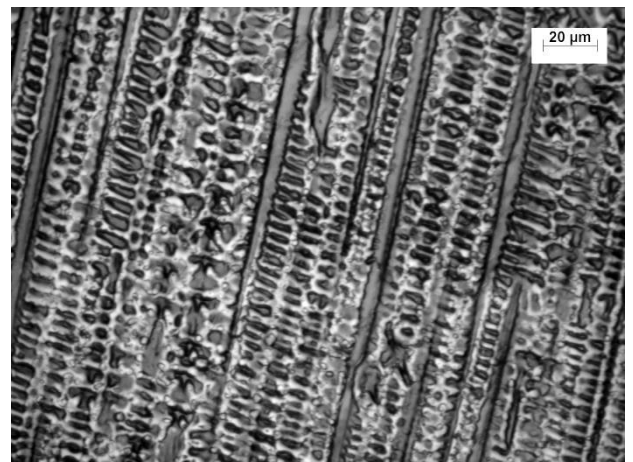
(a)



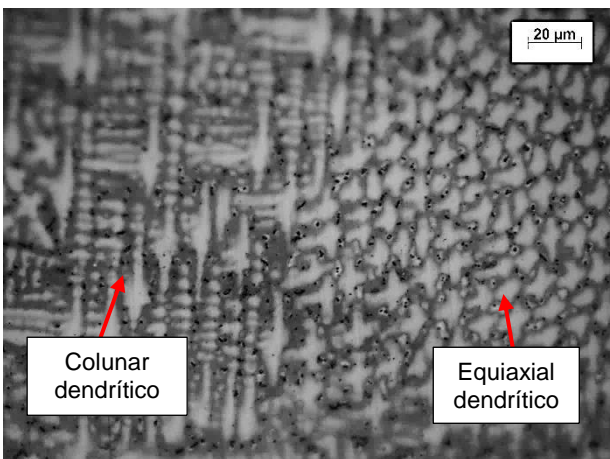
(b)



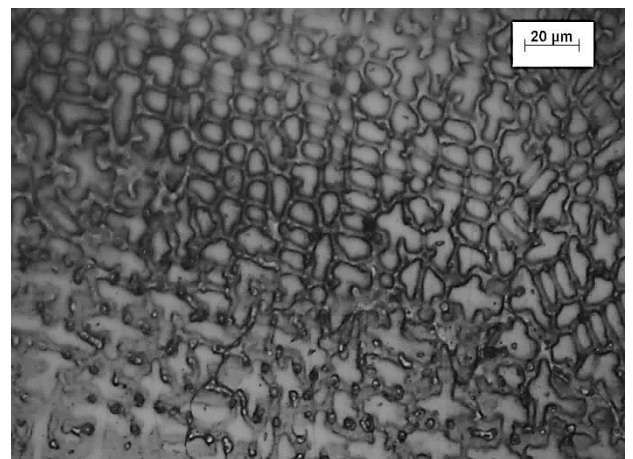
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 39: Diferentes morfologias de crescimento de grãos presentes no metal de solda de diferentes amostras (a) 550-6H; (b) 550-15H; (c) e (d) STT; (e) e (f) 500-6H.

As dendritas presentes no metal de solda são compostas de matriz austenítica e constituintes interdendríticos de fase Laves e carbonetos de nióbio. Como o percentual de nióbio é baixo na liga 625, os constituintes interdendríticos apresentam menor fração volumétrica em comparação a outras ligas de níquel [34].

Independentemente do tratamento térmico sofrido pelo corpo de prova, todos apresentam as quatro morfologias de crescimento de grão supracitadas, já que o mesmo depende apenas do gradiente de temperatura durante a soldagem e de sua velocidade de solidificação.

Na figura 39 (c), podemos ver o crescimento epitaxial das dendritas a partir dos grãos do metal de base, essas dendritas, conforme o afastamento da linha de fusão se tornam colunares, devido ao aumento do super-resfriamento constitucional. As dendritas, dependendo de sua direção preferencial de crescimento podem bloquear o crescimento de outras dendritas, como pode ser observado na mesma figura [15].

Observando a figura 39 (d) se nota que quanto mais longe da linha de fusão, menor é a taxa de resfriamento ($G \times R$), ou seja, dendritas próximas a linha de fusão tendem a ser mais finas devido ao resfriamento mais rápido do metal de solda, enquanto as que se encontram mais distantes tendem a ser mais grossas e ter maior espaçamento entre seus braços.

Dendritas equiaxiais se formam na linha central da poça de fusão, onde o super-resfriamento constitucional é mais alto, sendo o suficiente para nucleação de novos grãos e impedindo assim o crescimento de outros grãos já existentes pela área central da zona fundida. A figura 39 (e), apresenta dendritas colunares lado a lado de dendritas equiaxiais [15, 20].

4.3 Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Regiões do corpo de prova foram analisadas utilizando energia dispersiva de raios X, como cada elemento químico possui uma estrutura atômica única é possível identificar alterações de composição em relação ao percentual de níquel e ferro. Varreduras de EDS em linha foram realizadas do metal de base até o metal de solda, na região próxima a raiz de solda, como apresentado na figura 40.

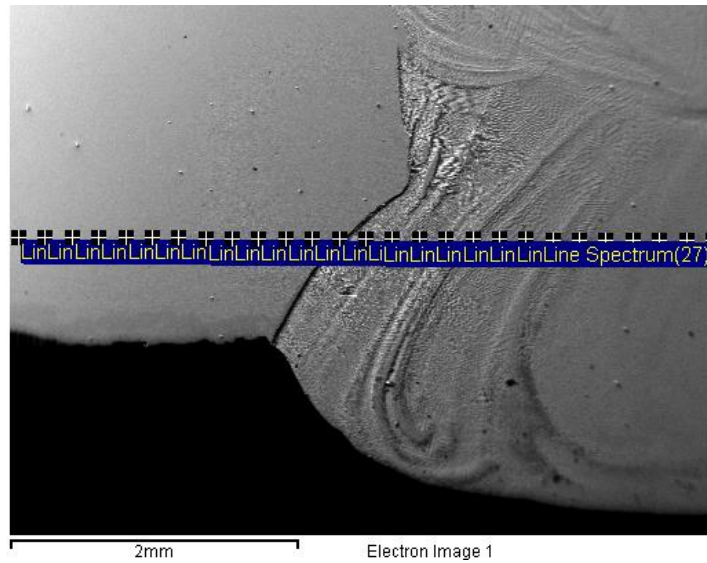
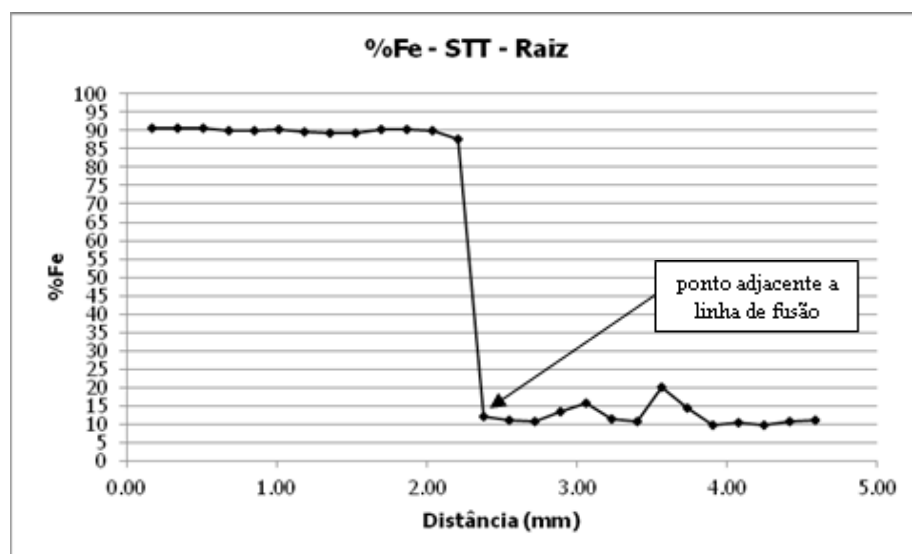
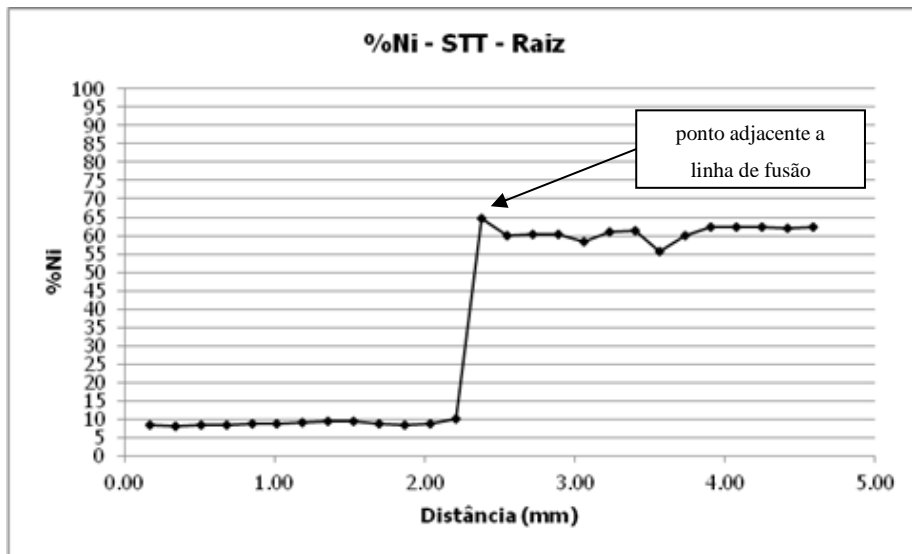


Figura 40: Área do corpo de prova analisada pela varredura em linha por EDS.

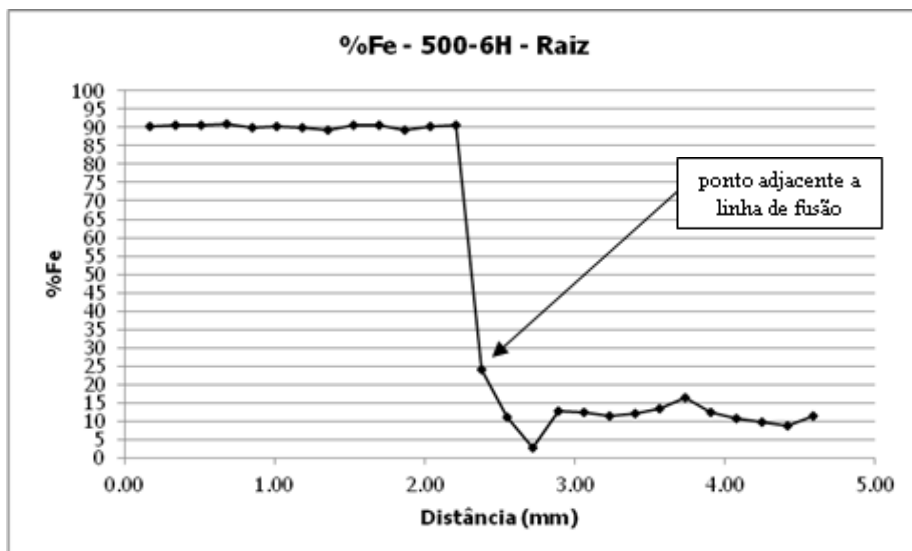
As diferenças no percentual de peso de ferro entre o metal de base e metal de solda podem influenciar a formação de pilha galvânica na junta soldada. Enquanto a variação do percentual em peso de níquel, mais especificamente o aumento do percentual do elemento, pode comprovar a formação de martensita na zona termicamente afetada de grãos grosseiros e presença de fase austenítica com elevado teor de níquel. Na figura 41 temos o resultado da varredura em linha por EDS nas juntas soldadas com diferentes tratamentos térmicos.



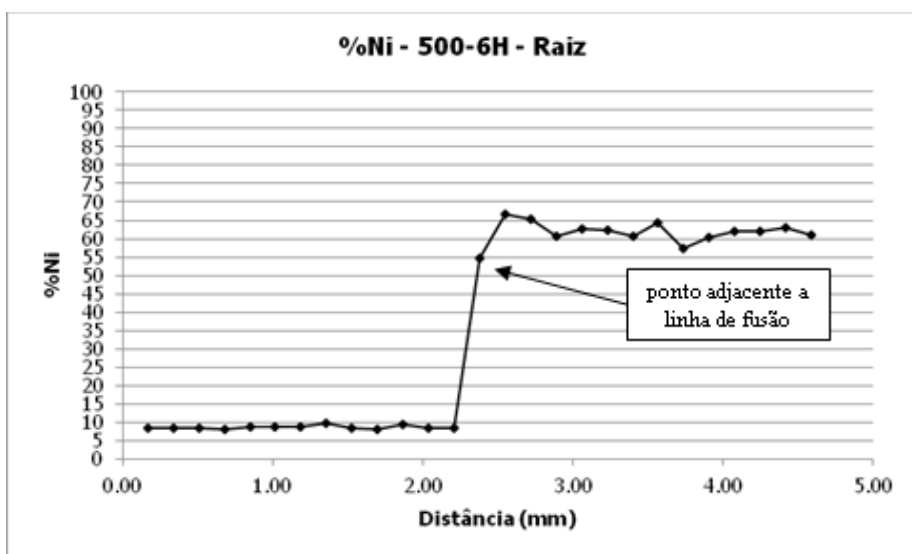
(a)



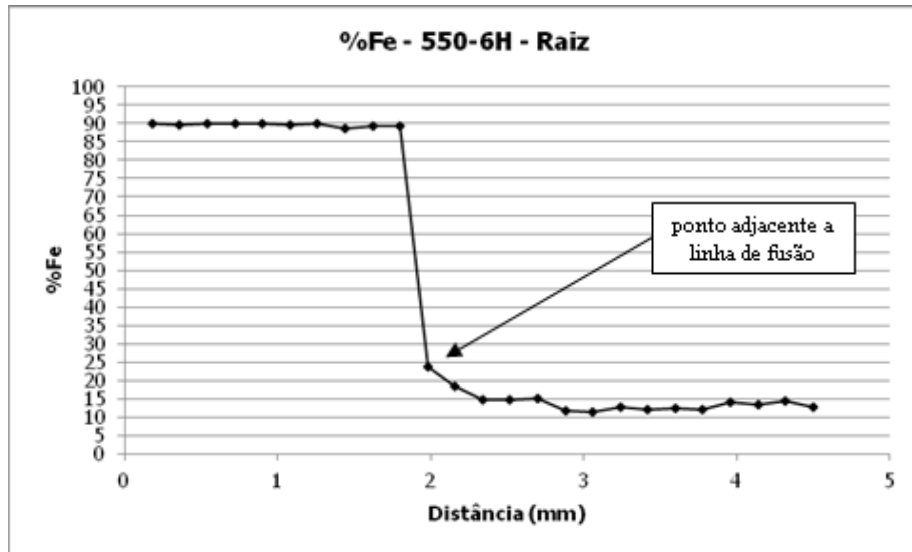
(b)



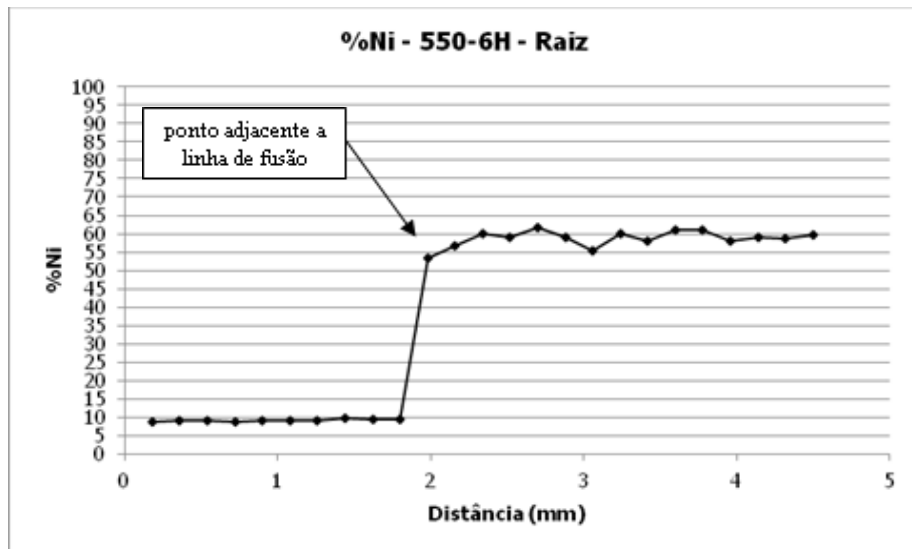
(c)



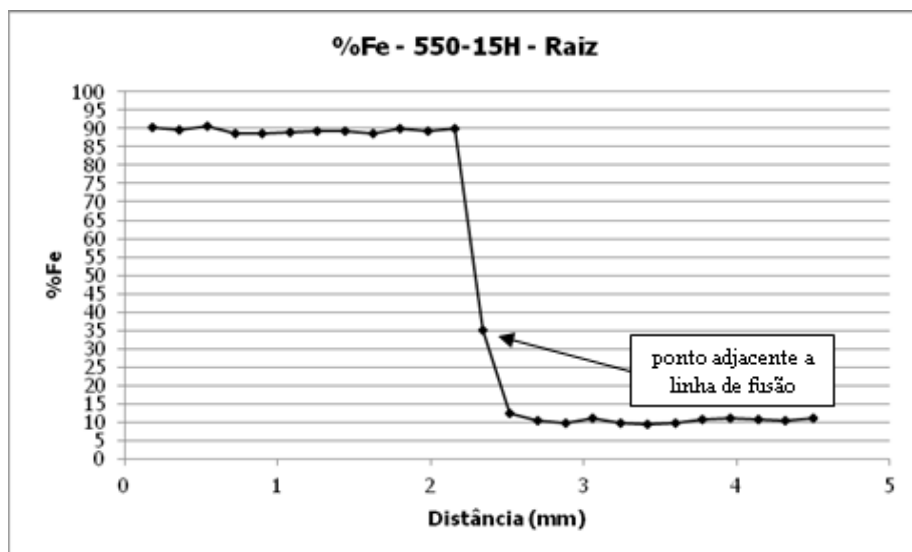
(d)



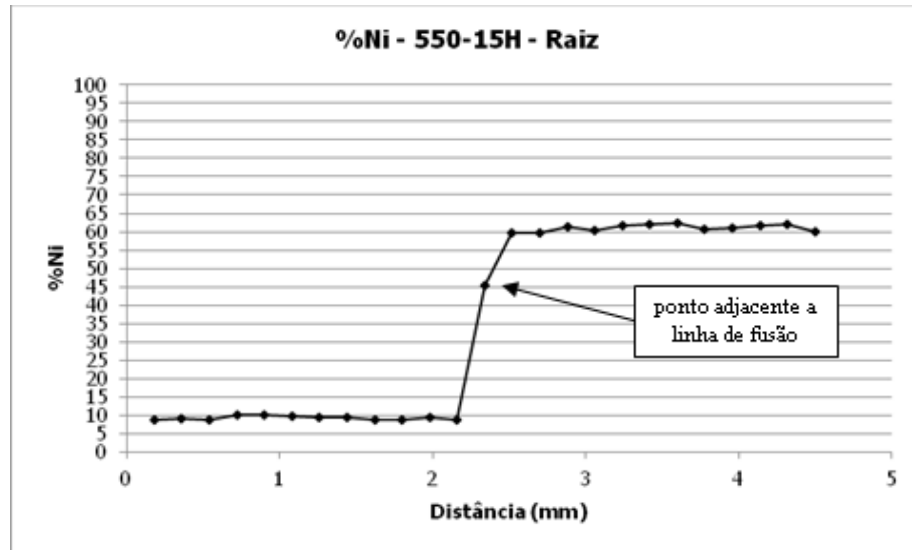
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 41: Resultados das varreduras em linha por EDS das diferentes amostras. (a) e (b) %Fe e %Ni na raiz da amostra STT, (c) e (d) %Fe e %Ni na raiz da amostra 500-6H, (e) e (f) %Fe e %Ni na raiz da amostra 550-6H e (g) e (h) %Fe e %Ni na raiz da amostra 550-15.

Pela varredura em linha por EDS é possível observar que nas faixas de 500°C e 550°C o percentual de ferro no metal de solda reduz em comparação ao existente no ponto adjacente a linha de fusão. Em todas as amostras analisadas foram encontrados pontos que apresentam fases com diferentes percentuais em peso de ferro e níquel das fases presentes no metal de base e no metal de solda.

4.4 Ensaio de Corrosão Sob Tensão em Meio Contendo H₂S

No primeiro ensaio de corrosão sob tensão realizado foram utilizadas 12 amostras, com quatro diferentes tratamentos térmicos pós-soldagem. As amostras foram deformadas e colocadas em células em meio corrosivo, onde permaneceram por 30 dias.

Decorridos os 30 dias, os corpos de provas foram retirados e limpos, e seguindo para observação no microscópio ótico. Foram encontradas trincas no metal de base e na zona termicamente afetada, na zona que foi tracionada durante a deformação das peças. Na figura 42 a zona sombreada ilustra a área onde as trincas foram encontradas. Nas figuras 43, 44, 45 e 46 é possível observar as trincas para os corpos de prova em diferentes condições.

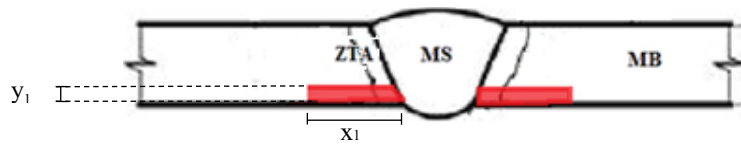
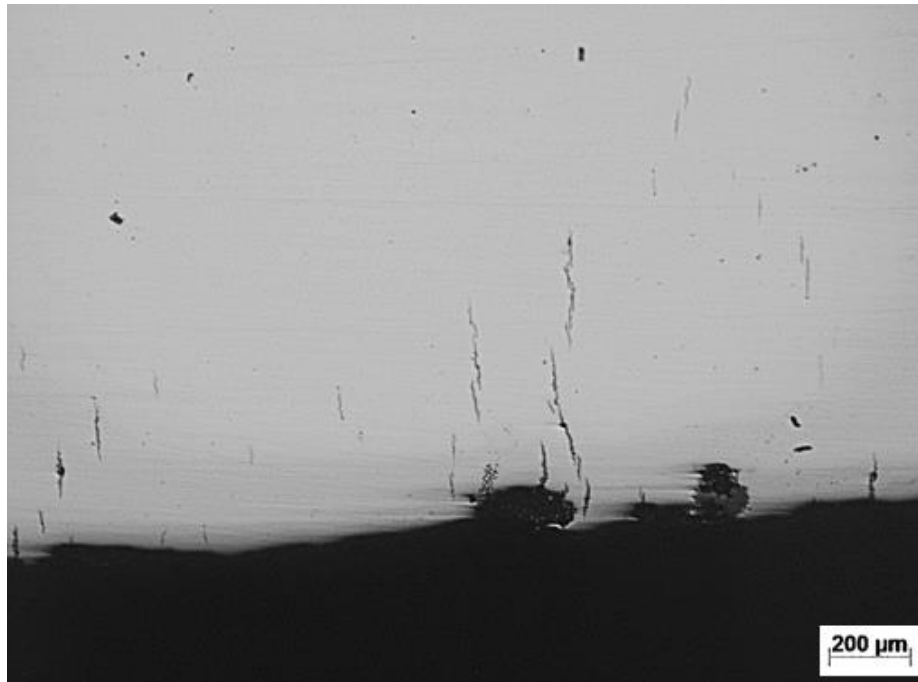
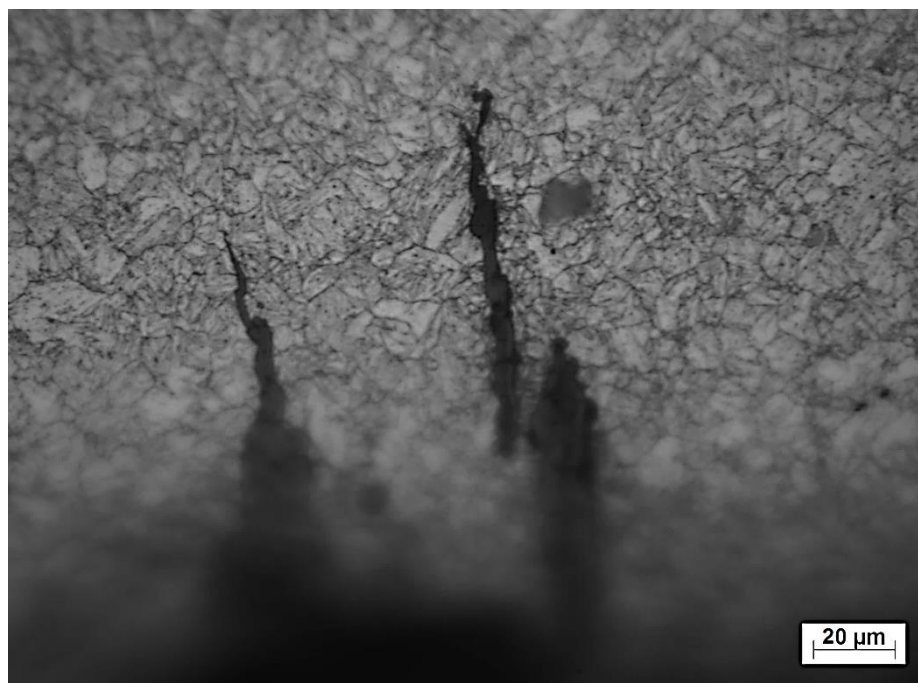


Figura 42: Ilustração da localização das trincas no corpo de prova no primeiro ensaio

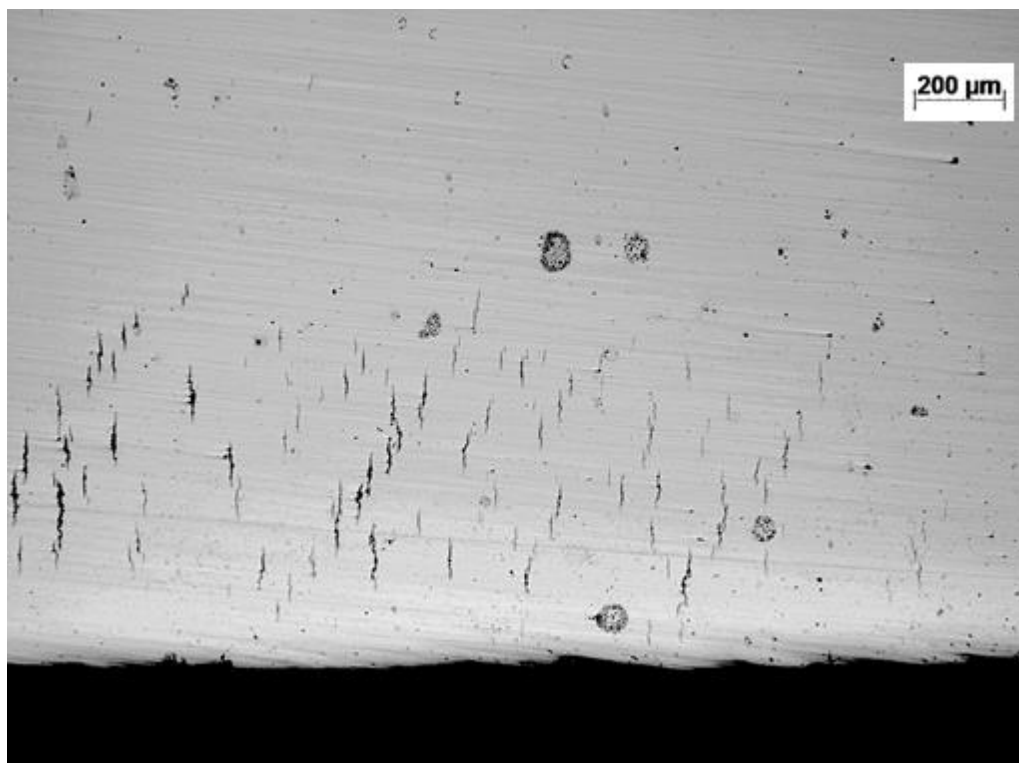


(a)

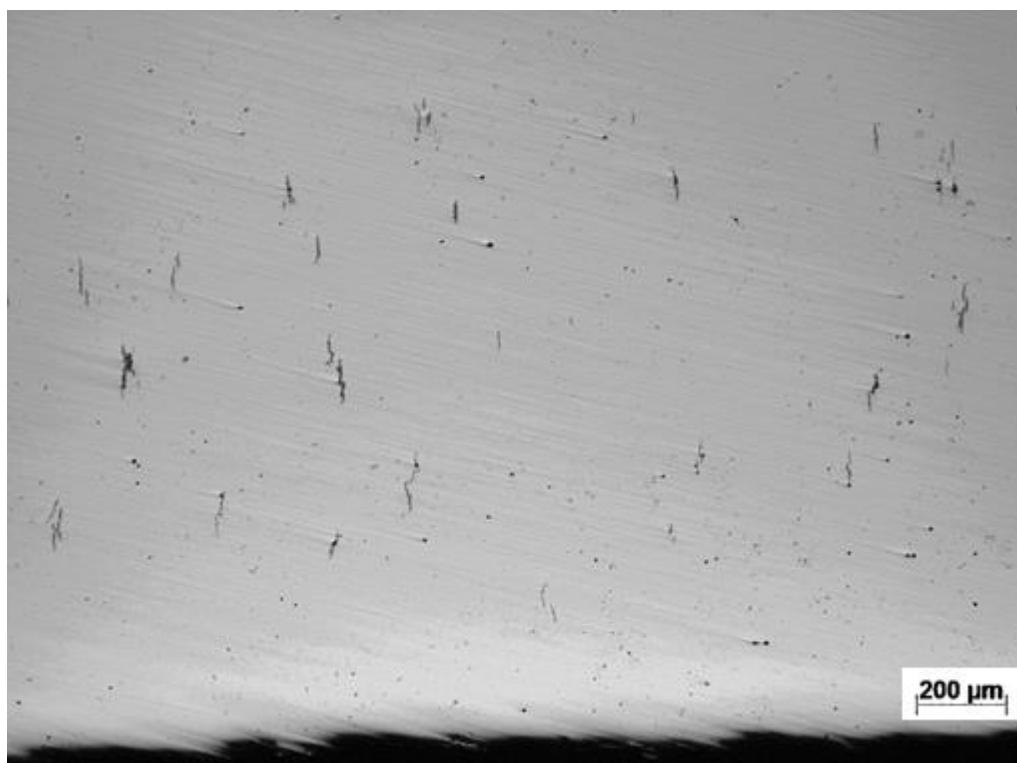


(b)

Figura 43: Presença de trincas na amostra STT. (a) Metal de base não atacado quimicamente. (b) Metal de base atacado quimicamente.

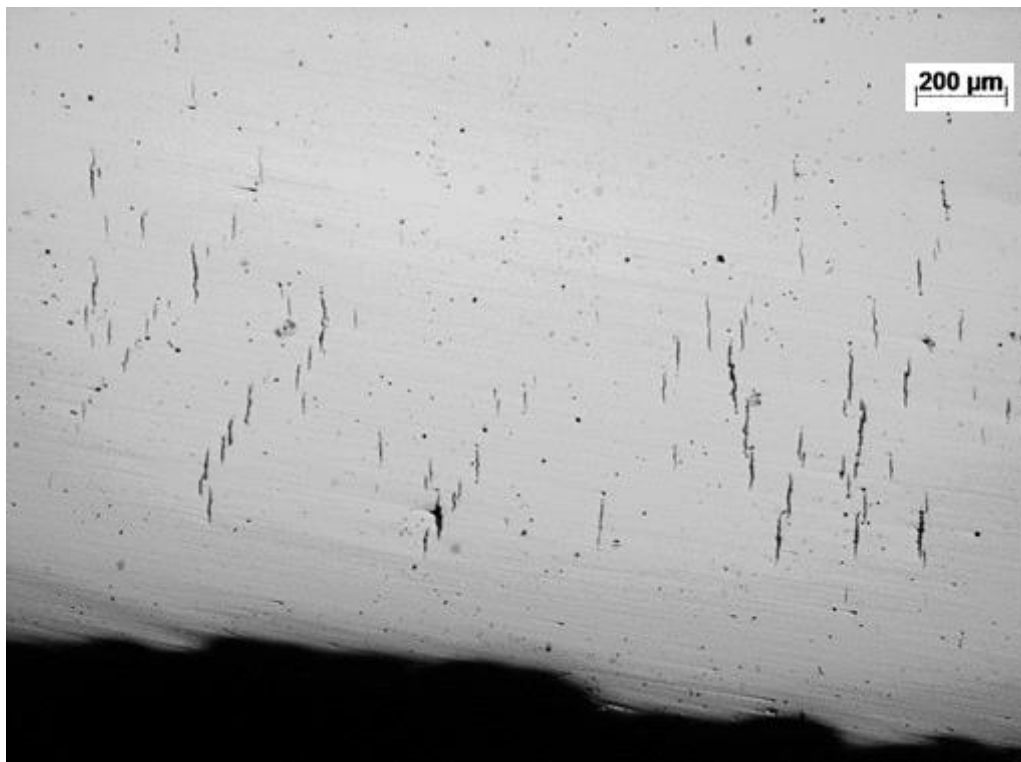


(a)

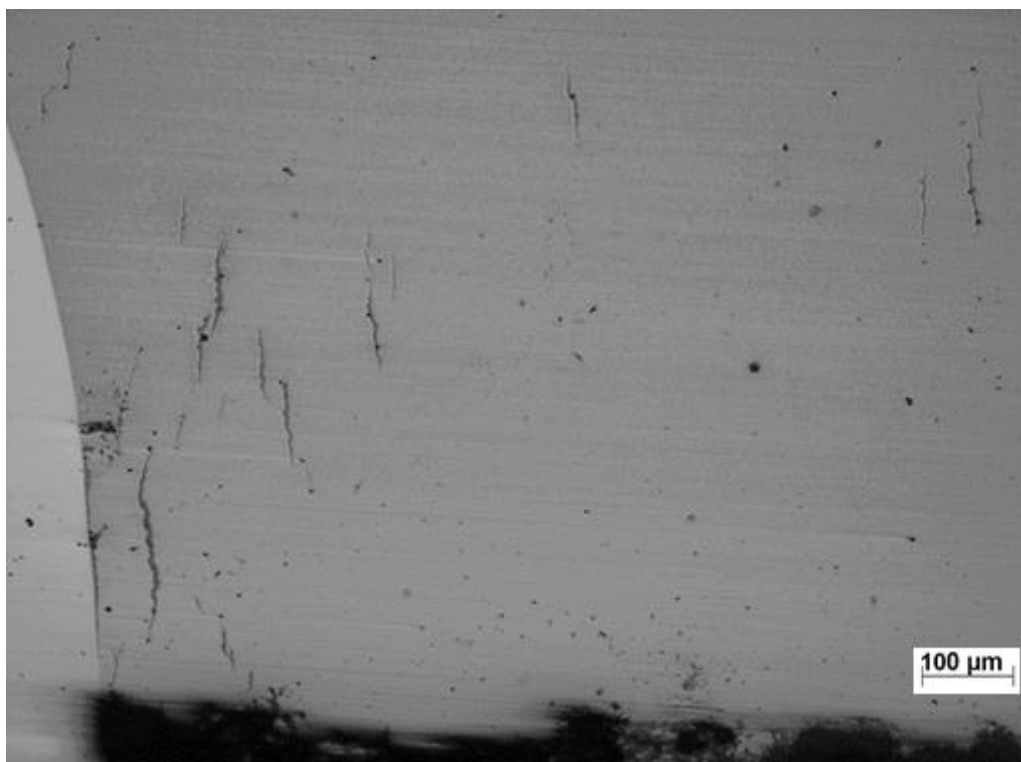


(b)

Figura 44: Presença de trincas na amostra 500-6H. (a) e (b) Metal de base não atacado quimicamente.



(a)

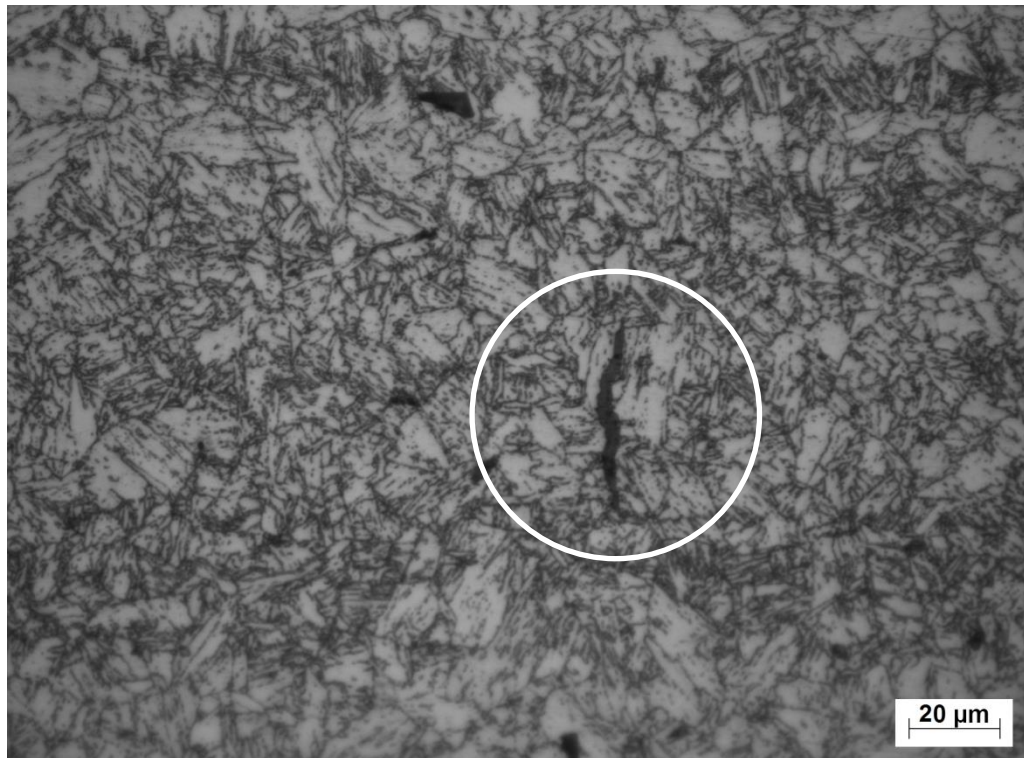


(b)

Figura 45: Presença de trincas na amostra 550-6H. (a) e (b) Metal de base não atacado quimicamente.



(a)



(b)

Figura 46: Presença de trincas na amostra 550-15H. (a) Metal de base não atacado quimicamente. (b) Metal de base atacado quimicamente.

As amostras em todas as condições de tratamento térmico pós-soldagem utilizadas apresentaram nucleação e propagação de trincas na zona termicamente afetada e no metal de base. Pode ser observado nas trincas aspecto transgranular e alta taxa de crescimento característico de corrosão sob tensão por sulfeto.

O resultado se mantém de acordo com a previsão dada pelos ensaios de dureza e caracterização microestrutural. A alta dureza, acima de 250 HV para as amostras (excetuando a amostra de 550-6H) e a complexidade microestrutural, apresentando fases de diferente solubilidade e aspectos difusionais em relação ao hidrogênio tornam o metal de base propício à nucleação e crescimento de trincas.

No segundo ensaio de corrosão sob tensão em meio contendo sulfeto, foram utilizadas amostras sem tratamento térmico pós-soldagem e com o metal de solda revestido com tinta polimérica, evitando a formação de par galvânico.

As amostras permaneceram 30 dias, em uma cuba em meio corrosivo, nas mesmas condições aplicadas no primeiro ensaio. Decorrido o tempo de ensaio, as amostras foram retiradas da célula, limpas e analisadas no microscópio ótico.

As trincas foram encontradas desde a linha de fusão até quase a extremidade do metal de base (x_2). Além disso, elas se estenderam da altura da raiz até quase metade do enchimento do metal de solda (y_2). Comparado ao primeiro ensaio de corrosão sob tensão realizado, a área onde se localizaram as trincas foi maior, tanto em relação a altura ($y_2 > y_1$), quanto em relação a extensão ($x_2 > x_1$). Na figura 47 a zona sombreada ilustra a área onde há a presença de trincas no corpo de prova. Enquanto na figura 48 pode ser vista as micrografias das trincas nos corpos de prova utilizados no segundo ensaio de corrosão sob tensão por sulfeto.

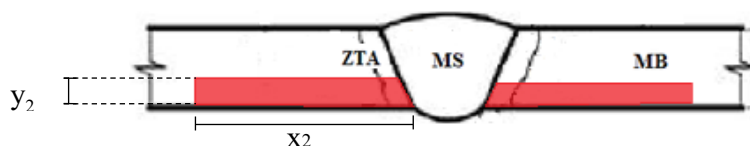
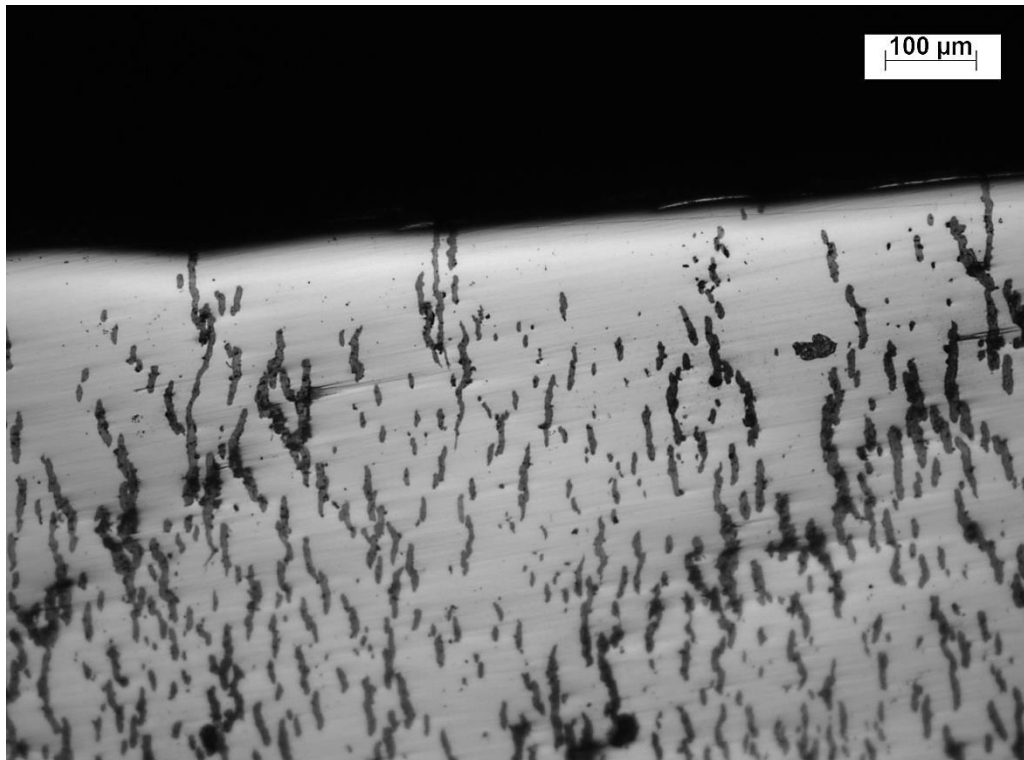
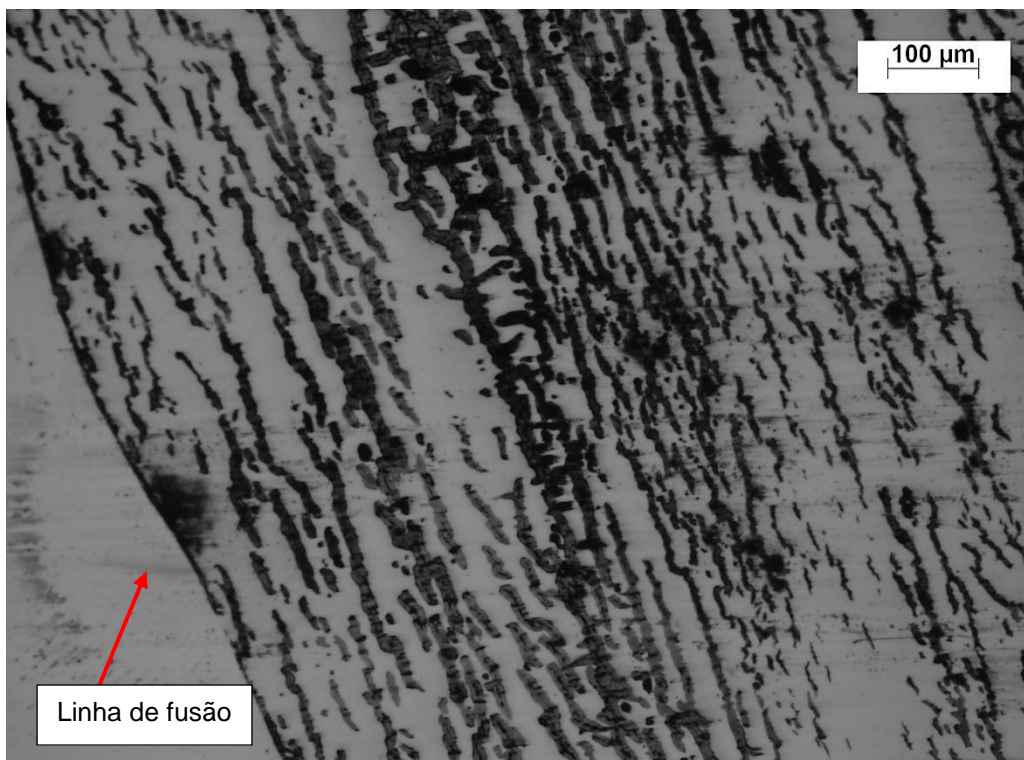


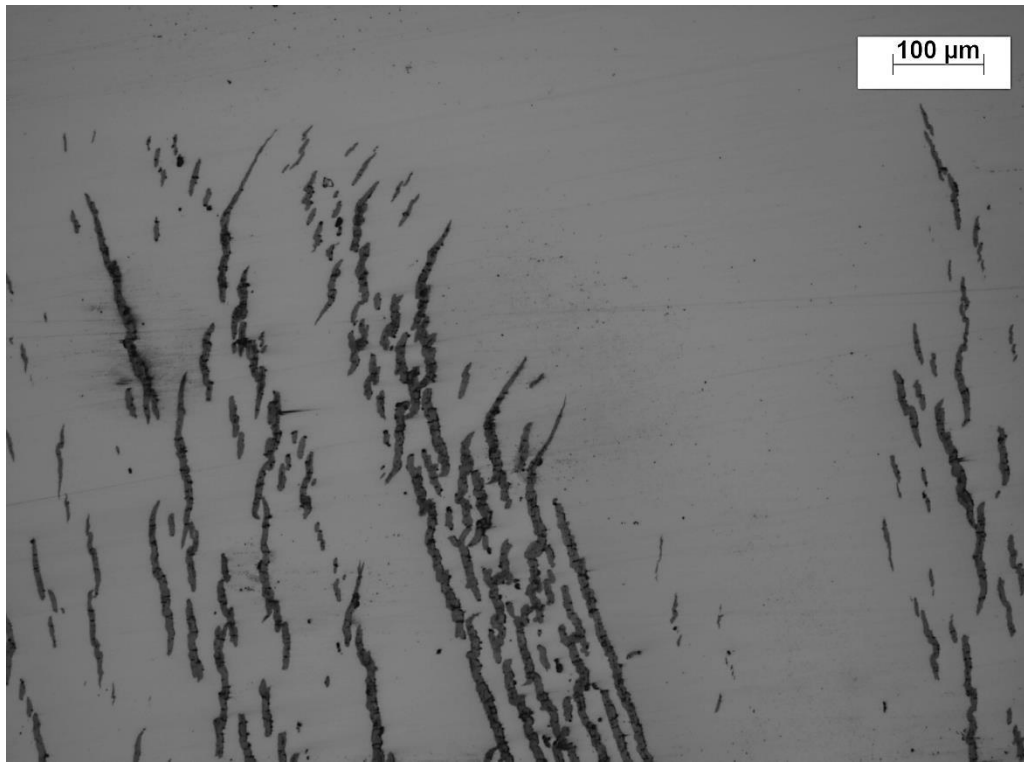
Figura 47: Ilustração da localização das trincas no corpo de prova no segundo ensaio



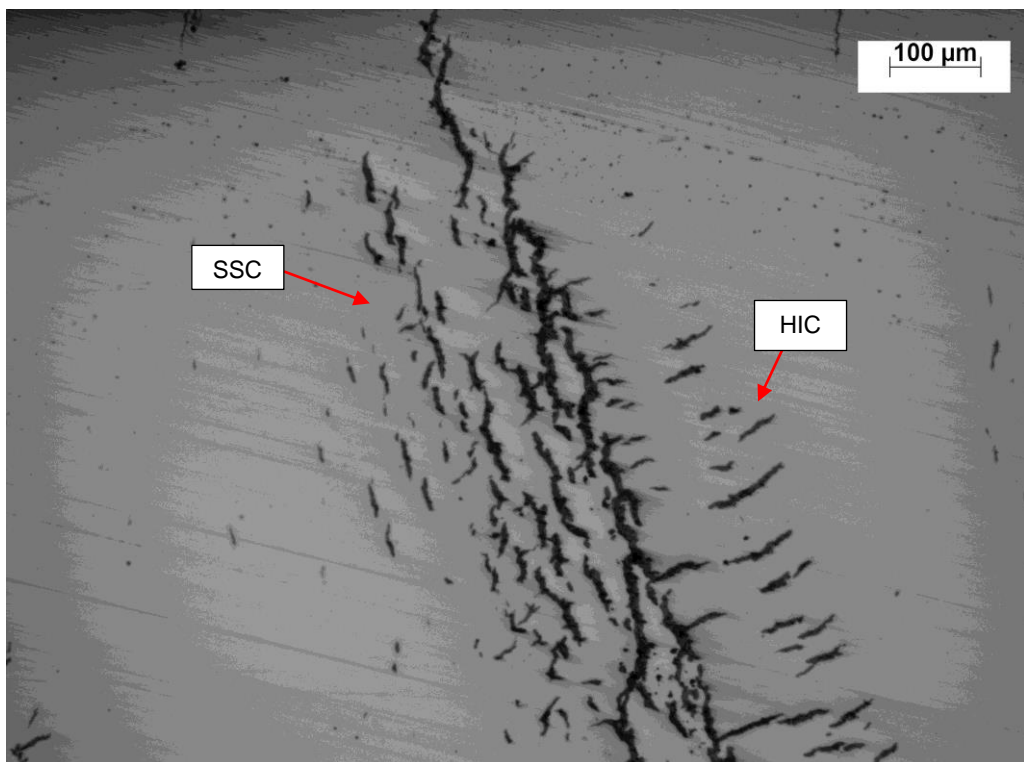
(a)



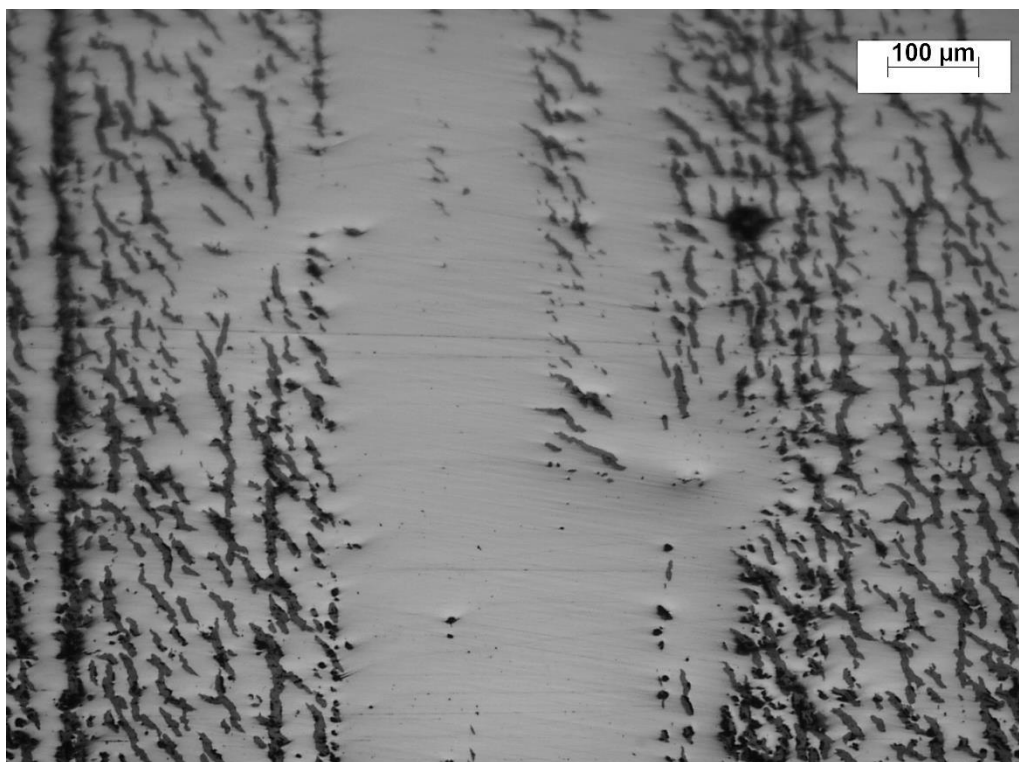
(b)



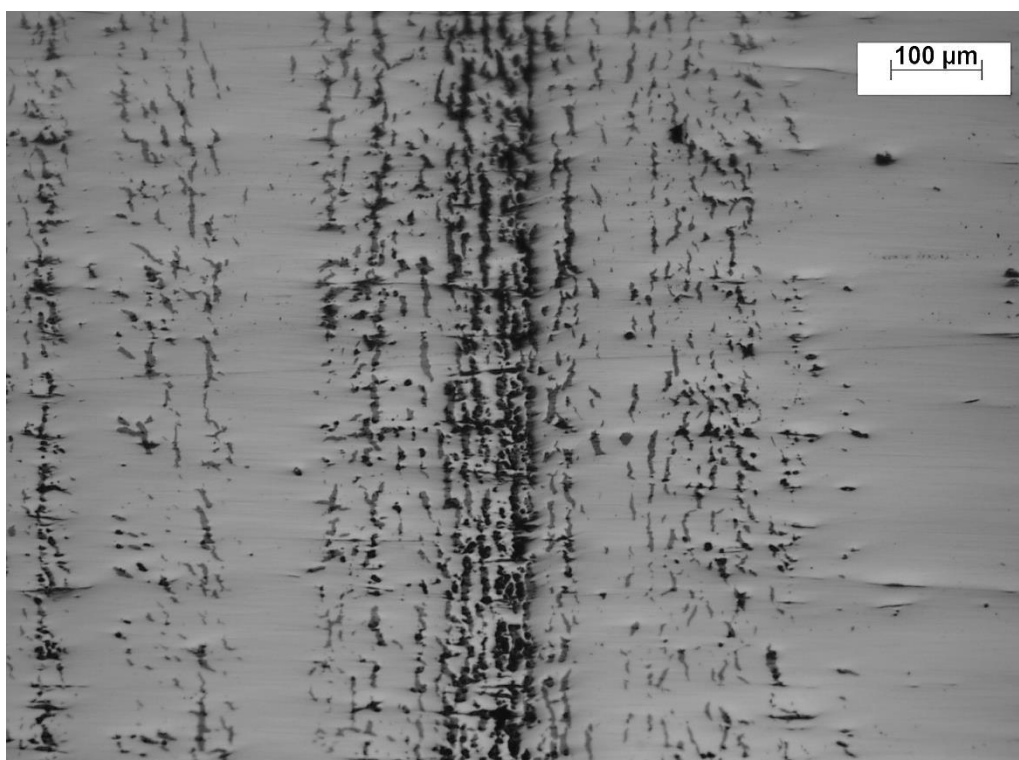
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 48: (a) - (f) Presença de trincas em amostras sem tratamento térmico utilizadas no segundo ensaio de corrosão sob tensão por sulfeto em diferentes áreas do metal de base.

As trincas ocasionadas por SSC podem ser vistas em direção perpendicular a tração aplicada. Neste segundo ensaio também foram vistas trincas causadas por HIC, paralelas à tração aplicada, como apresentado na figura 48 (c).

Uma maior densidade de trincas foi detectada no segundo ensaio de corrosão sob tensão por sulfeto em comparação ao primeiro ensaio. Tanto na zona termicamente afetada, quanto em quase toda a extensão do metal de base foi possível observar grande densidade de trincas em diversos tamanhos.

A maior densidade de trincas se deu ao longo da zona termicamente afetada, como visto na figura 48 (b). Conforme o afastamento da linha de fusão o tamanho e quantidade de trincas diminui como pode ser visto na figura 48 (c).

Tamãha divergência entre a densidade de trincas entre os dois ensaios pode ser justificada pelos mecanismos de corrosão. No primeiro ensaio, devido às tendências anódicas e catódicas dos materiais envolvidos, as reações anódicas ocorriam no metal de base, enquanto as reações catódicas ocorriam principalmente na superfície do metal de solda. Já no segundo ensaio de corrosão sob tensão, a liga 625 se encontra revestida por tinta polimérica, evitando que as reações catódicas ocorram em sua superfície. Acredita-se que tanto as reações anódicas quanto catódicas passam a ocorrer na superfície do aço, explicando assim o aumento da densidade de trincas no segundo ensaio.

4.5 Ensaio Charpy

Os corpos de prova para o ensaio Charpy foram utilizados em três condições: como recebido, após 96h de imersão em solução corrosiva com 1% de H₂S e após 720h de corrosão sob tensão em meio contendo sulfeto. Nas tabelas 22, 23, 24, constam os valores da energia absorvida pelos corpos de prova durante o ensaio Charpy enquanto a tabela 25 mostra um comparativo entre os resultados.

Tabela 22: Energia absorvida pelo corpo de prova como recebido

Amostra	E (J)	E (J/mm ²) - CP 10 x 10 mm
1	254	2,54
2	244	2,44
3	261	2,61
Média	253,0	2,53
Desvio	8,5	0,09

Tabela 23: Energia absorvida pelo corpo de prova após 96h de imersão em solução corrosiva

Amostra	E (J)	E (J/mm ²) - CP 10 x 10 mm
1	253	2,53
2	246	2,46
3	235	2,35
Média	244,7	2,45
Desvio	9,1	0,09

Tabela 24: Energia absorvida pelo corpo de prova após 720h de ensaio de corrosão sob tensão por sulfeto

Amostra	E (J)	E (J/mm ²) - CP 2,5 x 10mm
1	29,04	1,16
2	29,55	1,18
3	29,95	1,20
Média	29,51	1,18
Desvio	0,46	0,02

Tabela 25: Comparativo da redução após HIC e SSC

Solução de 1% H ₂ S	Redução pós HIC	Redução pós SSC
	3,294%	53,340%

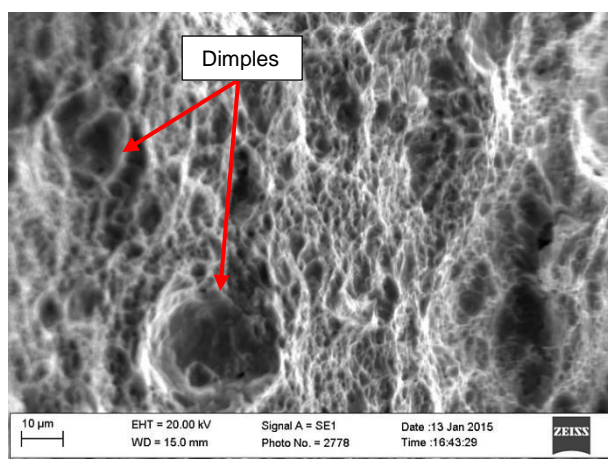
A amostra que ficou somente em imersão em solução de 1% de H₂S sofreu redução da energia de impacto muito menor do que o corpo de prova que passou 720h no meio corrosivo enquanto flexionado. A partir disso, podemos constatar que a fragilização por hidrogênio causa menos dano à tenacidade do material do que a combinação de tensões e meio corrosivo contendo sulfeto.

Tamanha redução na tenacidade da junta soldada que foi parte do ensaio de corrosão sob tensão é devida à quantidade de trincas apresentada, causadas pelo efeito sinérgico da tração e penetração de hidrogênio atômico nos corpos de prova.

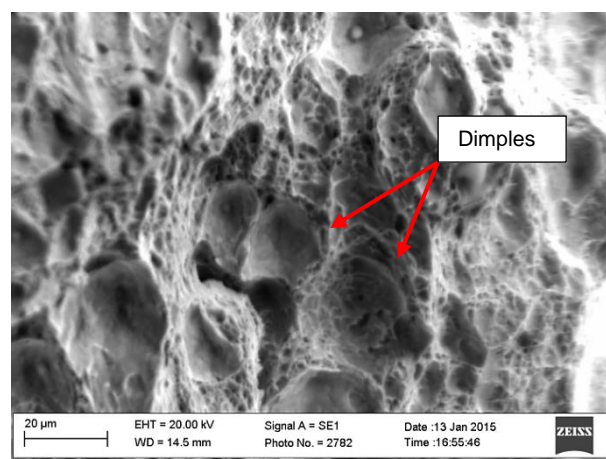
Nas figuras 49 e 50 é possível ver as fractografias tiradas utilizando no microscópio eletrônico de varredura dos corpos de prova que foram utilizados no ensaio Charpy.



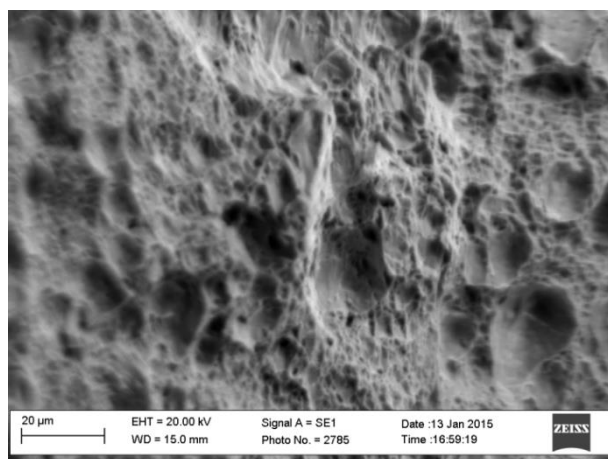
(a)



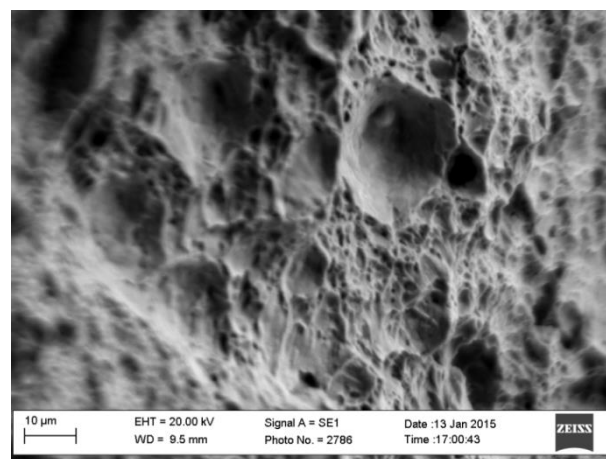
(b)



(c)



(d)

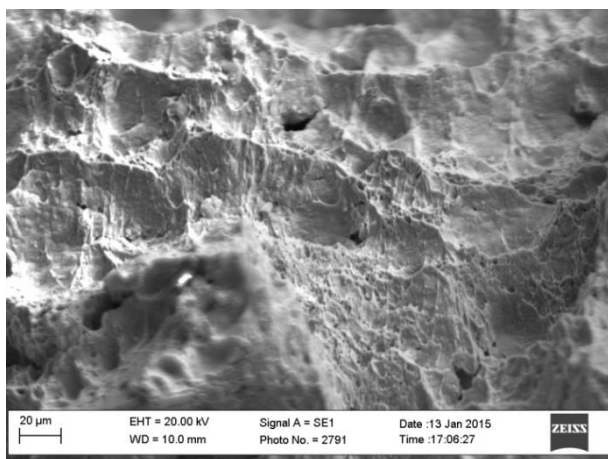


(e)

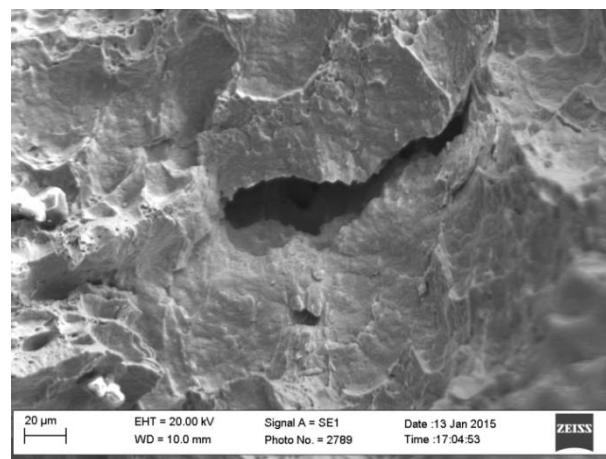
Figura 49: Corpo de prova após 96h de imersão em solução 1% H₂S (a) Macrografia, (b), (c) e (d) Micrografias com aumento de 2000x (e) Micrografia com aumento de 2500x.



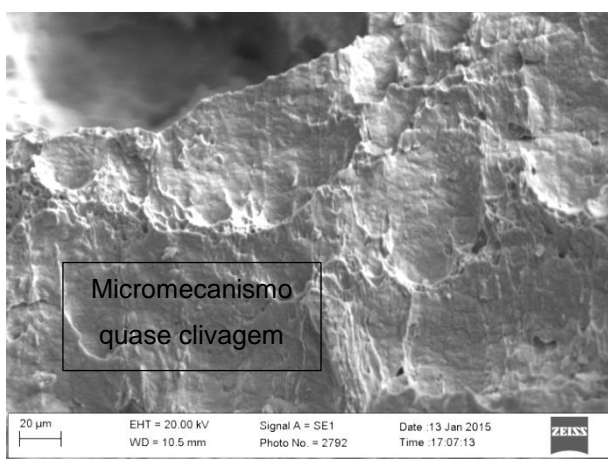
(a)



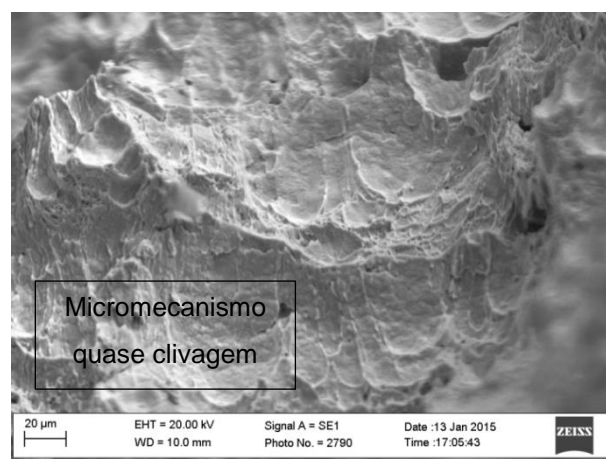
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 50: Corpo de prova após 720h de SSC em solução 1% H_2S (a) Macrografia, (b), (c), (d) e (e) Micrografias com aumento de 1000x.

As figuras 49 (b), 49 (c), 49 (d) e 49 (e) são as micrografias do corpo de prova que permaneceu imerso em solução corrosiva por 96h, estas amostras apresentam “dimples” caracterizando a fratura dúctil do corpo de prova mesmo após 96h imerso em solução. A permeação do hidrogênio na rede cristalina não é suficiente para alterar consideravelmente a tenacidade da amostra, como pode ser visto na tabela 25, e em consequência não altera o mecanismo de fratura do material, com o mesmo permanecendo dúctil.

As figuras 50 (b), 50 (c), 50 (d) e 50 (e) são as micrografias dos corpos de prova que passaram pelo ensaio de corrosão sob tensão contendo sulfeto. Nestas micrografias temos a presença de fratura por micromecanismo de quase clivagem. A redução da tenacidade da amostra em cerca de 53,3% ao final do ensaio de SSC, é coerente com a alteração do mecanismo de fratura. Isto acontece devido às trincas na amostra que tornam sua energia de resistência ao impacto muito menor em comparação à amostra como recebida.

5 CONCLUSÃO

Pelo ensaio de dureza Vickers foi possível comprovar que o único tratamento térmico efetivo para reduzir a dureza do metal de base abaixo do 250HV foi o de 550°C por 6h.

Através da caracterização microestrutural foi constatado que o metal de base possui uma microestrutura complexa, onde as fases martensita, ferrita e austenita revertida coexistem. Essa microestrutura torna-se problemática para operações em meio contendo sulfeto, já que cada fase possui solubilidade e aspectos difusionais distintos em relação ao hidrogênio.

O ensaio de corrosão sob tensão em meio contendo sulfeto comprova a presença de trincas ao longo do metal de base e da zona termicamente afetada, como previsto pelos ensaios anteriores. Quando o metal de solda é revestido para evitar a formação de par galvânico, a densidade de trincas no metal de base aumenta consideravelmente.

O ensaio Charpy indicou que o efeito da combinação de tensão e meio corrosivo provocado pelo ensaio de corrosão sob tensão reduz significativamente a tenacidade do metal de base em comparação com a amostra que não foi exposta ao meio corrosivo.

O aço ASTM A333 Gr. 8 com a composição química e tratamento termomecânicos estudados ao longo deste trabalho se mostrou inadequado para operar em meios contendo pequenos percentuais de H₂S.

6 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma abordagem em termos de pesquisa e desenvolvimento (alteração na composição química e tratamentos termomecânicos) deve ser realizada visando obter um material de melhor resistência à corrosão sob tensão em meios contendo pequenos percentuais de H₂S.

É necessária uma redução do percentual de austenita revertida e martensita não revenida no aço ASTM A333 Gr. 8, já que as interfaces dessas fases são pontos de nucleação e propagação de trincas. Porém, essa redução de austenita revertida não deve ser o suficiente para reduzir a resistência ao impacto do material à baixas temperaturas. Para a utilização segura e eficiente deste aço para transporte de CO₂, um ponto de otimização entre as duas condições deve ser encontrada.

Sendo assim, é indicada alteração da composição química e/ou processamento termomecânico do aço ASTM A333 Gr. 8 para o desenvolvimento de um material que seja uma alternativa aos aços inoxidáveis com excelente custo-benefício.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. THOMAS, J. E. (Org.), **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. 1 ed, Rio de Janeiro, Interciência, 2001
2. Amarnath, A., **Enhanced Oil Recovery Study Scoping**, EPRI, Palo Alto, CA, 1999. TR113836. Disponível em:
http://www.energy.ca.gov/process/pubs/electrotech_opps_tr113836.pdf. Acesso em: 12/03/15
3. IPCC, 2005., **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Feito por Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (Editor.)]. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido e Nova Iorque, NY, USA.
4. Mounce, W. S., **Nine Percent Nickel - 28 Years of Reliable Service in LNG Containment**, NiDI Technical Series N° 10030. Disponível em:
http://www.nickelinstitute.org/~Media/Files/TechnicalLiterature/NinePercentNickel_28YearsofReliableServiceinLNGContainment_10030_.pdf#page=. Acesso em: 24/09/14
5. SILVA, A. L. C. e; MEI, P. R., **Aços e ligas especiais**. 2. ed. Sumaré: Eletrometal, 1988.
6. DIETER, G. E., **Mechanical Metallurgy**. 3. ed. New York, Mcgraw-Hill Book Company, 1986.
7. HERTZBERG, R. W., **Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials**, 4. ed, John Wiley & Sons, 1996.
8. FLOREEN, S., FUCHS, G. E., YANG, Walter J., "The Metallurgy of Alloy 625", In: **Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives**, pp. 13-37, 1994.
9. LUND, C. H., **Physical Metallurgy of Nickel-Base Super Alloys**, 1961
10. DUPONT, J. N., LIPPOLD, J. C., KISER, S. D., **Welding Metallurgy Of Nickel Based Alloys**. 1ed, Hoboken, NJ, John Wiley & Sons, 2009
11. MAGUIRE, M.C, MICHAEL, J.R., "Weldability of Alloy 718, 625 and Variants", In: **Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives**, pp. 881-892, 1994

12. SHOEMAKER, L.E., "Alloys 625 And 725: Trends In Properties And Applications", In: **Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives**, pp. 409-418, 2005.
13. AVERY, R. E., PARSONS, D., **Welding Stainless and 9% Nickel Steel Cryogenic Vessels**, NiDI Technical Series N° 14037. Disponível em: http://www.nickelinstitute.org/~Media/Files/TechnicalLiterature/WeldingStainlessand9_NickelSteelCryogenicVessels_14037_.pdf#page=. Acesso em: 15/10/14
14. THARBY, R. H., HEATH, D. J., e FLANNERY, J. W., **Welding Of 9% Nickel Steel – A Review Of Current Practices**, NiDI Technical Series N° 1208. Disponível em: http://www.nickelinstitute.org/~Media/Files/TechnicalLiterature/Welding9_NickelSteel_AReviewoftheCurrentPractices_1208_.pdf#page=. Acesso em: 08/10/14
15. KOU, S., **Welding Metallurgy**, 2 ed., Wiley-Interscience editor, 2002
16. YANG ,C.W. e WILLIAMS, D. B., "A review of the Fe-Ni phase diagram at low temperature (<400°C)", Journal of Phase Equilibria, vol. 17, n° 6 (1996) 523-531
17. Morris Jr., J.W., "Consequences Of The Re-Transformation Of Precipitated Austenite In Ferritic Cryogenic Steels", International Conference On Martensitic Transformations, Cambridge, MA, USA, 1979. Disponível em: <https://escholarship.org/uc/item/9s12d4xr>. Acesso em: 21/02/15
18. SUNDARARAMAN, M., MUKHOPADHYAY, P., "Carbide Precipitation In Nickel Base Superalloys 718 And 625 And Their Effect On Mechanical Properties", In: **Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives**, pp. 367-378, 2005.
19. Xu, F., Lv, Y., Liu, Y., *et al.*, **Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Inconel 625 Alloy during Pulsed Plasma Arc Deposition Process**, [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2013, 29(5): 480-488.
20. DUPONT, J. N., LIPPOLD, J. C., KISER, S. D., **Welding Metallurgy And Weldability Of Nickel-Base Alloys**, Wiley, 2009
21. NIPPES, E. F., BALAGUER, J. P., "A Study of the Weld Heat-Affected Zone. Toughness of 9% Nickel Steel", **Welding Journal**, pp. 237-s-243-s, 1986.
22. MESSLER, R W., **Principles of Welding: Processes, Physics, Chemistry, and Metallurgy**, Troy, NY, Wiley, 1999.
23. GENTIL, V., **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro, Ltc, 2012

24. FONTANA M. G., **Corrosion Engineering**. 3 ed. New York, McGraw-Hill, 1986
25. SASTRI, V. S., GHALI, E., **Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions**, Chichester, England, Wiley, 2007
26. HEIDERSBACH, R., **Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production**, Wiley, 2011
27. DAVIS, J. R., **Corrosion of Weldments**, ASM International, 2006
26. ASM - AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. USA, ASM International, v. 13A, 2003.
27. ASM - AMERICAN SOCIETY FOR METALS. "Hydrogen Cracking In Wet H₂S" In: **Metals Handbook Fatigue and Fracture**, USA, ASM International, v. 19, 1996.
28. LOUIS, R., **Hydrogen Embrittlement: Prevention and Control**, ASTM STP 962, ASTM International, 1988
29. STRIDSKLEV, C. A., **Sulfide Stress Corrosion Cracking Resistance of Modified ASTM A694 F60 Low Alloy Steel for Subsea Applications**, Tese de M.Sc, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Sør-Trøndelag, Norway, 2013
30. GERE, J. M., **Mechanics of Materials**, 6 ed., Belmont, Thomson Learning, 2003.
31. ASTM INTERNATIONAL. **E 23-02 - Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products**. West Conshohocken : Copyright © ASTM International, 2004.
32. CALLISTER, W. D., **Fundamentals of Materials Science and Engineering**, 5 ed., John Wiley & Sons, Inc., 2001, p. 345
33. ASTM INTERNATIONAL. **A 370-03 - Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products**. West Conshohocken : Copyright © ASTM International, 2004.
34. CIESLAK, M. J., KNOROVSKY, G. A., HEADLEY, T. J., "The Solidification Metallurgy of Alloy 718 and Other Nb-Containing Superalloys*", In: **Superalloys 718 – Metallurgy and Applications**, pp. 59-68, 1989.