



**CORRELAÇÃO ENTRE MICROESTRUTURA E SUSCEPTIBILIDADE À
CORROSÃO SOB TENSÃO DE COMPONENTE DE AÇO 2,5Cr-1,0Mo IMPRESSO
POR MANUFATURA ADITIVA COM ARAME E ARCO**

Margareth Nascimento de Souza Lira

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

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Rio de Janeiro

Maio de 2022

CORRELAÇÃO ENTRE MICROESTRUTURA E SUSCEPTIBILIDADE À
CORROSÃO SOB TENSÃO DE COMPONENTE DE AÇO 2,5Cr-1,0Mo IMPRESSO
POR MANUFATURA ADITIVA COM ARAME E ARCO

Margareth Nascimento de Souza Lira

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

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Aprovada por: Prof. João da Cruz Payão Filho

Prof. André Luiz Moraes Alves

Prof^a. Andersan dos Santos Paula

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2022

Lira, Margareth Nascimento de Souza

Correlação entre Microestrutura e Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão de Componente de Aço 2,5Cr-1,0Mo Impresso por Manufatura Aditiva com Arame e Arco / Margareth Nascimento de Souza Lira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2022.

XVII, 140 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2022.

Referências Bibliográficas: p. 125-138.

1. Manufatura Aditiva com Arame e Arco. 2. Corrosão Sob Tensão. 3. Caracterização de Propriedades. I. Payão Filho, João da Cruz. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

“Tudo está ligado, como sangue que une uma família. Todas as coisas estão ligadas. O que acontece à Terra recai sobre os filhos da Terra. Não foi o homem quem teceu a trama da vida. Ele é só um fio dentro dela. Tudo o que fizer à teia estará fazendo a si mesmo”

(Chefe Seattle, 1856).

À minha família.

AGRADECIMENTOS

À Deus por sua infinita bondade e amor incondicionais, por sempre se encarregar do melhor para mim e guiar meus passos nos caminhos corretos.

Aos meus pais Sebastião e Cidileia por sempre acreditarem em mim, serem fortaleza, amor e incentivo em todos os momentos dessa trajetória.

Aos meus irmãos por tornarem a minha vida sempre mais leve e divertida e por todo o amor envolvido.

Ao meu orientador Payão por todos os ensinamentos passados, pela confiança e incentivo.

Aos meus colegas do LNTSold, em especial, Jairo, Victor Hugo, Augusto, Francisco, Mara e Werley pelas discussões teóricas e auxílio nas análises experimentais.

Aos meus amigos por estarem sempre comigo nesta caminhada, me apoiarem e acreditarem em mim mais do que eu mesma jamais acreditei.

Ao professor André e à professora Andersan pela disponibilidade de participar da banca de avaliação desta dissertação.

Aos professores do PEMM pelo compartilhamento de conhecimento, pela disponibilidade em compartilhar seus laboratórios e equipamentos e tornar esta pesquisa possível.

À Shell Brasil pelo suporte e por viabilizar o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

À FAPERJ pelo suporte financeiro e pelo reconhecimento de ser contemplada com a bolsa Mestrado Nota 10 – FAPERJ.

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

CORRELAÇÃO ENTRE MICROESTRUTURA E SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO DE COMPONENTE DE AÇO 2,5Cr-1,0Mo IMPRESSO POR MANUFATURA ADITIVA COM ARAME E ARCO

Margareth Nascimento de Souza Lira

Maio/2022

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A susceptibilidade à corrosão sob tensão na presença de H₂S e fragilização por hidrogênio em ambientes marítimos são problemáticas deste contexto de aplicação. Neste trabalho, fabricou-se uma peça de manufatura aditiva com o aço 2,5Cr-1,0Mo com o processo *Gas Metal Arc Welding – Cold Metal Transfer* (GMAW-CMT) com passes oscilados, tratou-a termicamente e comparou-se seu desempenho em serviço com uma peça forjada de composição química análoga. A microestrutura foi investigada por simulações termodinâmicas, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. As propriedades mecânicas e de susceptibilidade à corrosão sob tensão foram avaliadas por meio de ensaios de microdureza Vickers e tração sob baixas taxas de deformação em meio contendo balanço de H₂S + CO₂ e ambiente de água do mar sintética com proteção catódica. Os materiais de manufatura aditiva foram caracterizados mecanicamente nas direções horizontal e vertical em relação à direção de avanço das camadas depositadas. Observou-se que todos os materiais foram susceptíveis à corrosão sob tensão. Mas os materiais fabricados com manufatura aditiva apresentaram melhor desempenho nas propriedades de razão na redução de área, razão no alongamento plástico, limite de escoamento e resistência máxima que os materiais forjados tanto quando solicitados em direção horizontal quanto vertical em todos os meios ensaiados, isto se explica em função do maior refino microestrutural, confirmando a eficiência desta nova tecnologia em comparação aos processos tradicionais.

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

CORRELATION OF MICROSTRUCTURE WITH STRESS CORROSION
CRACKING SUSCEPTIBILITY OF 2.5Cr-1.0Mo STEEL COMPONENT PRINTED
BY WIRE ARC ADDITIVE MANUFACTURING

Margareth Nascimento de Souza Lira

May/2022

Advisor: João da Cruz Payão Filho

Departament: Metallurgical and Materials Engineering

Susceptibility to stress corrosion cracking in the presence of H₂S and hydrogen embrittlement in marine environments are problematic in this context of application. In this work, an additive manufacturing part was manufactured with 2.5Cr-1.0Mo steel using the Gas Metal Arc Welding – Cold Metal Transfer (GMAW-CMT) process with oscillated passes, heat treated it and compared its performance in service with a forging of similar chemical composition. The microstructure was investigated by thermodynamic simulations, optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The mechanical properties and susceptibility to stress corrosion were evaluated using Vickers microhardness and tensile tests under low strain rates in a medium containing H₂S + CO₂ balance and synthetic seawater environment with cathodic protection. The additive manufacturing materials were mechanically characterized in the horizontal and vertical directions in relation to the direction of advance of the deposited layers. It was observed that all materials were susceptible to stress corrosion. But the materials manufactured with additive manufacturing showed better performance in the properties of ratio in area reduction, ratio in plastic elongation, yield limit and maximum resistance than the forged materials both when requested in horizontal and vertical direction in all tested means, that is, if explains in terms of greater microstructural refining, confirming the efficiency of this new technology compared to traditional processes.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 JUSTIFICATIVA E IMPORTÂNCIA DA PESQUISA	5
1.2 ORIGINALIDADE.....	6
1.3 OBJETIVOS	7
1.3.1 Objetivo geral	7
1.3.2 Objetivos específicos	7
1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	8
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1 MANUFATURA ADITIVA.....	9
2.1.1 Manufatura aditiva com arame e arco.....	14
2.1.2 Manufatura aditiva e a indústria de óleo e gás.....	18
2.1.3 Anisotropia de peças produzidas por manufatura aditiva com arame e arco	19
2.2 MICROESTRUTURA DOS AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA	24
2.3 IMPACTO DO MEIO E MATERIAL NA FRAGILIZAÇÃO DE AÇOS ARBL33	33
2.3.1 Corrosão sob tensão	34
2.3.1.1 Tipos de propagação da trinca	35
2.3.1.2 Mecanismos de corrosão sob tensão	37
2.3.2 Fragilização por hidrogênio	39
2.3.2.1 Mecanismos de fragilização	39
2.3.2.2 Teorias de fragilização pelo hidrogênio	40
2.3.3 Efeito dos meios aquosos contendo H ₂ S	46
2.3.4 Corrosão sob tensão na presença de H ₂ S	48
2.3.5 Corrosão sob tensão em água do mar	49
2.3.6 Comportamento corrosivo em meio operacional de peças fabricadas com WAAM	50
2.3.6 Ensaio de tração sob baixas taxas de deformação.....	57
3 MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1 MATERIAIS	61
3.1.1 Substrato e arame.....	61
3.1.2 Fabricação dos componentes.....	62
3.1.3 Tratamento térmico de alívio de tensões.....	64
3.1.4 Corpos de prova e amostras	65

3.2 MÉTODOS	66
 3.2.1 Caracterização macro e microestrutural	66
3.2.1.1 Inspeção com raio X	66
3.2.1.2 Preparação metalográfica	67
3.2.1.3 Macrografia	67
3.2.1.4 Microscopia óptica	67
3.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura	68
3.2.1.6 Difração de raios X.....	68
 3.2.2 Caracterização mecânica.....	69
3.2.2.1 Ensaio de microdureza.....	69
3.2.2.2 Ensaio de tração sob baixa taxa de deformação	69
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	77
4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	79
 4.2.1 Microscopia óptica	79
 4.2.2 Difração de raios X.....	86
4.2.2.1 Difratrogramas	86
4.2.2.2 Figuras de polo	87
 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura	89
4.2.3.1 Mapas de orientação	91
4.2.3.2 Análise de microssegregação.....	98
4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	100
 4.3.1 Microdureza Vickers.....	100
 4.3.2 Ensaio de tração sob baixas taxas de deformação.....	103
4.3.2.1 Influência da direção de solicitação.....	115
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	121
5.1 CONCLUSÕES	122
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	124
REFERÊNCIAS	125
ANEXOS	139
ANEXO A.....	139
ANEXO B	140

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da manufatura aditiva: (a) modelo CAD 3D; (b) divisão do modelo em camadas; (c) deposição das camadas (adaptado de KUMAR & SATHIYA, 2021).	10
Figura 2. Esquema de um sistema DED (adaptado de ROSLI <i>et.al.</i> , 2020).	11
Figura 3. Esquema com os processos de manufatura aditiva divididos de acordo com a fonte de calor e alimentação (MARTINA E WILLIAMS, 2015).	12
Figura 4. Largura dos cordões únicos depositados por diferentes processos (adaptado de ALBERTI <i>et.al.</i> , 2014).	13
Figura 5. Ilustração esquemática do processo WAAM (adaptado de MCANDREW <i>et.al.</i> , 2018).	15
Figura 6. Etapas envolvidas na WAAM (adaptado de SUDHANSU E KHANNA, 2020).	16
Figura 7. Diagrama esquemático da WAAM (adaptado de SUDHANSU E KHANNA, 2020).	17
Figura 8. Ilustração esquemática do crescimento competitivo de grãos epitaxialmente colunares através das camadas durante a WAAM (adaptado de YEHOROV, 2018).	20
Figura 9. Parede de 6Ti-4Al-V formada pelo processo de WAAM exibindo grãos colunares grosseiros entre camadas (WANG <i>et.al.</i> , 2011).	21
Figura 10. Microscopia óptica de um aço inoxidável AISI 316L fabricado por WAAM; (b) maior ampliação da região superior; (c) maior ampliação da região inferior.	21
Figura 11. Micrografias mostrando as microestruturas típicas de um metal de solda de aços baixo carbono: A) ferrita de contorno de grão; B) ferrita poligonal; C) ferrita Widmanstatten; D) ferrita acicular; E) bainita superior; F) bainita inferior (KOU, 2013).	23
Figura 12. Diagrama TTT de um aço ARBL com composição 2,25Cr1Mo (COLPAERT, 2008).	26
Figura 13. Simulação do diagrama de transformação de resfriamento contínuo do arame AWS ER90S-B3 com JMatPro® (adaptado de FARIA <i>et.al.</i> , 2021).	26
Figura 14. Montagem tridimensional da microestrutura nos planos LTS de um aço ARBL (OLIVEIRA, 2014).	27
Figura 15. Microestrutura de um aço ARBL (OLIVEIRA, 2014).	28
Figura 16. Microestrutura do centro do metal de solda de um aço ARBL Cr-Mo-V, (a) tratada termicamente; (b) sem tratamentos térmicos (FARIA <i>et.al.</i> , 2014).	29
Figura 17. Regiões típicas com as microestruturas em um processo WAAM (adaptado de SUN <i>et.al.</i> , 2020a).	30
Figura 18. Evolução microestrutural de um aço ARBL fabricado por WAAM. (a) macroestrutura da seção transversal; (b) e (c) microestrutura de grãos colunares dendríticos; (d) microestrutura grosseira; (e) e (f) microestrutura refinada (adaptado de SUN <i>et.al.</i> , 2020a).	31

Figura 19. Evolução microestrutural de um aço ARBL fabricado por WAAM. (a) Regiões analisadas; (b) Área A; (c) Área B; (d) Área C (adaptado de SUN <i>et.al.</i> , 2020b).....	31
Figura 20. Caracterização microestrutural de um aço ARBL fabricado por WAAM. (a) microscopia óptica; (b) MEV do centro da poça de fusão; (c) MEV do limite da poça de fusão (adaptado de VAHEDI <i>et.al.</i> , 2020).	32
Figura 21. Aspectos que atuam na corrosão sob tensão (adaptado de ASM HANDBOOK, 1992).....	34
Figura 22. Curva tensão versus deformação exemplificando o ponto onde ocorre fratura por CST (adaptado de GENTIL, 1996).	35
Figura 23. Fratura intergranular em aço carbono por (a) microscopia óptica e (b) microscopia eletrônica de varredura (SILVA, 2018).	36
Figura 24. Fratura transgranular em (a) latão por microscopia óptica e (b) aço inoxidável austenítico por microscopia eletrônica de varredura (SILVA, 2018).....	37
Figura 25. Esquema generalizado do processo de CST (BALLESTEROS, 2018).	38
Figura 26. Esquematização do HIC a partir da pressão molecular (adaptado de FU E FANG, 2018).	41
Figura 27. Etapas de dissolução do hidrogênio em um metal a partir da fase gasosa (adaptado de FLAVIEN <i>et.al.</i> , 2014).	42
Figura 28. Aprisionadores de hidrogênio em uma microestrutura temperada e revenida. (adaptado de ELIEZER E BOELLINGHAUS, 2014).....	43
Figura 29. Esquema da teoria da decoesão (adaptado de LIPPOLD, 2015).	44
Figura 30. Modos de fratura observados em função do decréscimo do fator de intensidade de tensão (K) e o concomitante decréscimo da taxa de propagação da trinca. (a) K alto, MVC; (b) K intermediário, QC; (c) K baixo, IG; (d) trinca IG assistida pela pressão de hidrogênio (LIPPOLD, 2015).	46
Figura 31. Teor de ferrita delta e massa perdida em função do calor aportado.....	52
Figura 32. Superfícies corroídas de amostras de aços AISI 304 fabricado por manufatura aditiva com (a) baixo; (b) médio e (c) alto teor de ferrita δ	52
(adaptado de TARASOV <i>et.al.</i> , 2019).	52
Figura 33. MEV de regiões interdendríticas eutéticas da borda da poça de fusão após ensaio de imersão (ZHANG <i>et.al.</i> , 2021).	53
Figura 34. Diagrama esquemático mostrando o desenvolvimento da corrosão localizada em liga de alumínio fabricada com WAAM. (adaptado de ZHANG <i>et.al.</i> , 2021).....	53
Figura 35. Micrografias das superfícies corroídas (a,b) das amostras fabricadas com WAAM e (c,d) amostras forjadas (RON <i>et.al.</i> , 2021).....	54
Figura 36. Efeito da taxa de deformação no tempo até a falha de aço inoxidável 316L produzido por WAAM e forjado (adaptado de RON <i>et.al.</i> , 2021).....	54
Figura 37. Superfície de fratura após ensaio de CST de amostras (a,b) produzidas por WAAM e (c,d) forjadas (RON <i>et.al.</i> , 2021).....	55

Figura 38. Microestrutura típica de ER70S-6 fabricado por WAAM. a) microscopia óptica; (b-d) MEV (adaptado de RON <i>et.al.</i> , 2020).....	56
Figura 39. Superfície de fratura após ensaio de tração sob baixas taxas de deformação em (a) amostra produzida por WAAM; (b) amostra forjada (RON <i>et.al.</i> , 2019).....	56
Figura 40. Curva de tração de um ensaio de BTD (adaptado de NACE TM 0198, 2004).	58
Figura 41. Exemplo de equipamento de ensaios de BTD (adaptado de ASTM G129, 2013; NACE TM0198, 2016).....	60
Figura 42. (a) Unidade de impressão 3D utilizada para a manufatura da parede de WAAM, (b) Deposição da parede.	63
Figura 43. Ilustração esquemática da estratégia de deposição.	63
Figura 44. Oscilogramas de (a) tensão, (b) corrente e (c) potência média.	64
Figura 45. Rampa de tratamento térmico de alívio de tensões.	64
Figura 46. Diagrama esquemático da localização dos corpos de prova na parede de WAAM para ensaio de BTD.	65
Figura 47. Geometria dos corpos de prova para o ensaio de BTD.	65
Figura 48. Parede de WAAM (a) vista frontal (b) seção transversal.	67
Figura 49. Regiões de caracterização microestrutural.	68
Figura 50. Esquema dos perfis de microdurezas realizados na parede de WAAM.....	69
Figura 51. Teor de hidrogênio calculado para a espessura do corpo de prova utilizado em função dos tempos de hidrogenação.	71
Figura 52. Etapas de preparo dos corpos de prova antes da realização dos ensaios de BTD: (a) corpo de prova após lixamento e limpeza, (b e c) corpo de prova imerso em acetona PA e desengordurado em banho de ultrassom, (d) realização das medidas do corpo de prova em projetor de perfil.	73
Figura 53. Montagem do sistema de teste: (a) conjunto para os ensaios de CST, (b) montagem padrão do corpo de prova na célula para todos os testes e (c) montagem do sistema de ensaio com polarização catódica.....	74
Figura 54. Diagramas de transformação de resfriamento contínuo simulados com JMatPro, (a) 5 μ m, (b) 15 μ m, (c) 30 μ m, (d) 40 μ m.	78
Figura 55. Microscopia óptica da amostra forjada com ataque de Nital 2%.....	80
Figura 56. Microscopia óptica da parede de WAAM como depositada com ataque de Nital 2% nas regiões da (a) base, (b) meio e (c) topo.....	80
Figura 57. Microscopia óptica da parede de WAAM tratada termicamente com ataque de Nital 2% nas regiões da (a) base, (b) meio e (c) topo.....	81
Figura 58. Microscopia com ampliação de 50 vezes próximo ao substrato de (a) amostra como depositada, (b) tratada termicamente.....	82
Figura 59. Microscopia com ampliação de 50 vezes de uma camada para (a) amostra como depositada, (b) tratada termicamente.....	82

Figura 60. Microscopia óptica da amostra como depositada nas regiões da base, centro e topo com ampliações de 200, 500 e 1000 vezes (a) amostra como depositada e (b) amostra tratada termicamente.....	85
Figura 61. Microscopia óptica da amostra como depositada nas regiões de (a) ZTAGF e (b) ZTAGG.....	86
Figura 62. Microscopia óptica da amostra tratada termicamente nas regiões de (a) ZTAGF e (b) ZTAGG.....	86
Figura 63. Difratograma de Raio-X.....	87
Figura 64. Figuras de Polo (a) forjado, (b) WAAM – como depositada, (c) WAAM – alívio de tensões.....	88
Figura 65. MEV da amostra como depositada nas regiões de (a) Centro da poça de fusão e (b) ZTAGG.....	89
Figura 66. MEV da amostra tratada termicamente nas regiões de (a) Centro da poça de fusão e (b) ZTAGG.....	89
Figura 67. Análises de EDS da amostra como depositada nas regiões (a) centro da poça de fusão e (b) ZTAGG.....	91
Figura 68. Análises de EDS da amostra tratada termicamente nas regiões (a) centro da poça de fusão e (b) ZTAGG.....	91
Figura 69. Mapas de EBSD (a) da amostra como depositada (b) como depositada com tratamento de imagem para reconstruir os grãos da austenita prévia, (c) como depositada com tratamento de imagem para reconstruir os grãos da ferrita	93
Figura 70. Mapas de EBSD (a) da amostra tratada termicamente (b) tratada termicamente com tratamento de imagem para reconstruir os grãos da austenita prévia, (c) tratada termicamente com tratamento de imagem para reconstruir os grãos da ferrita.	94
Figura 71. Distribuição do tamanho de grão da (a) austenita como depositada, (b) austenita tratada termicamente, (c) ferrita como depositada e (d) ferrita tratada termicamente.	97
Figura 72. Ângulo de desorientação da ferrita.	98
Figura 73. Caracterização microestrutural (a) Microscopia óptica e (b) Mapa de EBSD.	99
Figura 74. Análises de WDS de (a) região 1 e (b) região 2.....	99
Figura 75. Perfil horizontal de microdureza nas regiões da base, meio e topo da peça tratada termicamente.....	101
Figura 76. Perfil vertical de microdureza nas regiões da base, meio e topo da peça tratada termicamente.....	102
Figura 77. Média das durezas do forjado e das regiões da parede analisada na condição tratada termicamente.....	102
Figura 78. Resultados obtidos para os parâmetros de ductilidade REP e RAR nos ensaios de corrosão sob tensão em ambiente contendo H ₂ S e em solução de água do mar com polarização catódica.	103

Figura 79. Curvas de tensão vs. Alongamento obtidas para (a) aço forjado, (b) WAAM – vertical e (c) WAAM - horizontal.	104
Figura 80. Seção longitudinal dos corpos de prova fraturados de aço forjado após ensaios de BTD (a) ao ar, (b) H ₂ S + CO ₂ e (b) água do mar.....	106
Figura 81. Seção longitudinal dos corpos de prova fraturados de aço WAAM vertical após ensaios de BTD (a) ao ar, (b) H ₂ S + CO ₂ e (b) água do mar.	106
Figura 82. Seção longitudinal dos corpos de prova fraturados de aço WAAM horizontal após ensaios de BTD (a) ao ar, (b) H ₂ S + CO ₂ e (b) água do mar.	107
Figura 83. Análise da superfície de fratura do aço forjado após ensaio de BTD ao ar – Fratura com aspecto normal dúctil com presença de dimples (a) CP1; (b) CP2; (c) CP3	108
Figura 84. Análise da superfície de fratura do aço forjado após ensaio de BTD em meio H ₂ S + CO ₂ - Fratura com aspecto frágil, com regiões de fratura intergranular (imagens - centro) e <i>microdimples</i> (imagens - direita): (a) CP4; (b) CP5; (c) CP6.	109
Figura 85. Análise da superfície de fratura do aço forjado após ensaio em água do mar: (a) CP7 – fratura frágil com região intergranular e transgranular (imagem - centro) e no centro (imagem - direita) por micro dimples; (b) CP8 - – fratura frágil com região intergranular e transgranular (imagem - centro) e região com micro dimples (imagem - direita); (c) CP9 - fratura frágil com região intergranular (imagem - centro) e região com dimples (imagem - direita).	110
Figura 86. Análise da superfície de fratura do aço WAAM vertical após ensaio de BTD ao ar – Fratura com aspecto normal dúctil com presença de <i>dimples</i> (a) CP1; (b) CP2; (c) CP3.....	110
Figura 87. Análise da superfície de fratura do aço WAAM vertical após ensaio de BTD em meio H ₂ S + CO ₂ – fraturas com aspectos frágeis (a) CP4; (b) CP5 (c) CP6 – intergranular (imagem - centro) e micro dimples (imagem – direita).	111
Figura 88. Análise da superfície de fratura do aço WAAM vertical após ensaio de BTD em água do mar: (a) CP7 – fratura dúctil semelhante ao ar – resultado desconsiderado; (b) CP8 - – fratura frágil com região quase-clevage (imagem - centro) e região com micro dimples (imagem - direita); (c) CP9 - fratura frágil com região quase-clevage (imagem - centro) e centro dúctil (imagem - direita).	112
Figura 89. Análise da superfície de fratura do aço WAAM horizontal após ensaio de BTD ao ar – Fratura com aspecto normal dúctil com presença de <i>dimples</i> (a) CP1; (b) CP2; (c) CP3.....	112
Figura 90. Análise da superfície de fratura do aço WAAM horizontal após ensaio de BTD em meio H ₂ S + CO ₂ – fraturas com aspectos frágeis (a) CP4; (b) CP5 – intergranular na borda (imagem - centro) e dúctil/dimples no centro (imagem - direita); (c) CP6 – micro dimples na borda (imagem - centro) e dimples no centro (imagem - direita).....	113
Figura 91. Análise da superfície de fratura do aço WAAM horizontal após ensaio de BTD em água do mar: fraturas com aspecto frágil (a) CP7 – borda quasi-clevage (imagem - centro) e centro da amostra com quasi-clevage + micro dimples (imagem - direita); (b) CP8 – borda - micro dimples (imagem - centro) e região central com	

dimples (imagem - direita); (c) CP9 – borda com quase-clevage (imagem - centro) e centro dúctil/dimples (imagem - direita).	114
Figura 92. Limite de escoamento.	116
Figura 93. Limite de resistência.	116
Figura 94. Alongamento.	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Processos de manufatura aditiva (adaptado de ALBERTI <i>et.al.</i> , 2014).....	11
Tabela 2. Comparativo entre as técnicas de deposição direta de energia (adaptado de ASTM F3187, 2016).	13
Tabela 3. Metais com suas áreas de aplicação empregando WAAM (adaptado de SUDHANSU E KHANNA, 2020).	17
Tabela 4. Constituintes da zona fundida dos aços ferríticos observadas em microscópio óptico (adaptado de IIW, 1988).....	23
Tabela 5. Aspectos comparativos entre fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão na presença de sulfetos (SASTRI E GHALI, 2007).....	49
Tabela 6. Composição química do material na condição forjada e WAAM (% em peso).	61
Tabela 7. Composição química do arame e do substrato utilizados (adaptado de LINCOLN ELETRIC, 2017, USIMINAS, 2012).	62
Tabela 8. Propriedades mecânicas do substrato e arame utilizados (adaptado de LINCOLN ELETRIC, 2017, USIMINAS, 2012).	62
Tabela 9. Parâmetros de deposição WAAM selecionados.	63
Tabela 10. Parâmetros geométricos para a construção da parede de WAAM.	64
Tabela 11. Parâmetros utilizados na análise de raios X.	66
Tabela 12. Propriedades físicas utilizadas como parâmetros de entrada para o cálculo do fluxo de hidrogênio.....	71
Tabela 13. Condições de teste definidas para os ensaios realizados pelo método de baixa taxa de deformação NACE TM0198 e ASTM G129.	72
Tabela 14. Resultados obtidos nos ensaios de tração com carregamento a baixa taxa de deformação.	105
Tabela 15. Propriedades mecânicas dos materiais ensaiados e comparação com a referência.	115

1 INTRODUÇÃO

A exploração de petróleo no Brasil apresenta desafios tecnológicos para a indústria que exigem grande confiabilidade dos sistemas de prospecção e produção. As reservas do pré-sal, por exemplo, podem chegar a profundidades de até oito mil metros da superfície do mar, com distâncias de até 300 quilômetros da costa brasileira (BELTRÃO *et.al.*, 2009). Neste contexto, as condições de serviço envolvem variáveis de pressão, temperatura e presença de contaminantes, como o ácido sulfídrico (H_2S) e o dióxido de carbono (CO_2), que atuam como empecilhos para a exploração dos campos petrolíferos (COELHO, 2013).

O ambiente de operação das indústrias de óleo e gás atuam em condições críticas de pressão, temperatura e exposição a meios corrosivos, onde as peças devem apresentar alta resistência mecânica (altas pressões), resistência à corrosão (fluidos corrosivos), à erosão (fluxo de fluidos particulados), ao calor e à fadiga (VENDRA E ACHANTA, 2018). O H_2S é um dos principais contaminantes presentes no petróleo e atua promovendo corrosão por sulfatação nos aços carbono e aços de baixa liga. Além disso, existe a possibilidade de os materiais absorverem hidrogênio atômico advindo da reação catódica a partir do H_2S provocando o fenômeno de fragilização por hidrogênio. Este tipo de fragilização também pode ocorrer a partir das reações com os ambientes ricos em cloreto (FERNANDES, 2010, BEIDOKHTI, *et.al.*, 2008, SILVA, 2012).

A qualificação de materiais quanto à resistência aos meios ricos em H_2S e ambiente de água do mar se faz necessária, pois é importante que as peças utilizadas resistam aos processos de fragilização e corrosão que podem ocorrer devida presença do hidrogênio advindo das reações entre o H_2S e o material e das reações entre a água marítima e o material submetido à proteção catódica (SILVA, 2012). Esse tipo de corrosão, classificada como química ou eletroquímica, pode ocorrer de forma parcial, total, superficial ou estrutural por meio de ataque químico ou eletroquímico (MAINIER *et.al.*, 2007). Mas a combinação dos materiais utilizados com tensões trativas e os processos corrosivos decorrentes da permeação de gases podem gerar o fenômeno da corrosão sob tensão (CST) (GENTIL, 1996).

A CST é uma problemática recorrente e seu campo de estudo ainda se encontra aberto nas mais diversas áreas de pesquisa, como por exemplo a ciência dos materiais e os estudos eletroquímicos. Por ser um fenômeno complexo e de natureza multidisciplinar, os modelos desenvolvidos para explicá-lo são aplicáveis apenas para casos específicos,

não englobando devidamente todas as facetas desta problemática. Além disso, novas alternativas e rotas de fabricação tornam os processos das cadeias produtivas petrolíferas mais viáveis e eficientes, como por exemplo a manufatura aditiva, objeto de estudo deste trabalho e enquanto caso específico e com tecnologia de caráter inovador, passível de desenvolvimento científico e tecnológico quanto ao estudo da susceptibilidade à CST.

A manufatura aditiva é definida pela norma ASTM F2792-10 como um processo de fabricação de peças tridimensionais utilizando a adição sucessiva de material camada a camada para criar objetos com forma livre desde a base ao topo, baseada em um modelo digital. Esse processo secciona um modelo CAD 3D (*computer aided design*), dividindo-o em camadas e por meio de um sistema de movimentação CNC (*computer numeric control*), percorre uma trajetória que descreve a morfologia da peça a ser depositada. Os parâmetros de deposição são processados por quatro componentes: controlador do sistema de movimentação; sistema de movimentação; fonte de energia; e sistema de alimentação do material de adição (GIBSON *et.al.*, 2010, ALBERTI *et.al.*, 2014).

Esse processo se faz relevante devido ao controle geométrico das peças produzidas, possibilidade de produção de peças sob demanda e apelo ambiental em função da economia de matéria prima, energia e emissão de CO₂ (WILLIAMS *et.al.*, 2016, BHAVAR *et.al.*, 2014, SIREESHA *et.al.*, 2018). Apesar disso, devido ao aquecimento localizado e o crescimento epitaxial, a microestrutura é orientada, acarretando algumas complicações do ponto de vista de materiais (ALBERTI *et.al.*, 2014, MURR, 2012), como por exemplo, a anisotropia de propriedades (YEHOROV, 2018).

Outro ponto limitante da manufatura aditiva é o tempo de fabricação, que é consideravelmente maior que o de processos de fabricação em massa. Em alguns casos, pode haver, ainda, perda de propriedades e tensões residuais quando comparadas aos processos de fabricação tradicionais, como por exemplo, o forjamento (WILLIAMS *et.al.*, 2016, BHAVAR *et.al.*, 2014). Quanto aos materiais metálicos, pode haver falta de disponibilidade de máquinas com flexibilidade necessária para trabalhar com diversos materiais, geometrias e precisão adequadas, uma vez que o investimento em equipamentos envolve altos custos. Outro ponto limitante da manufatura aditiva de materiais metálicos é a restrição da produção a poucos componentes, se mostrando um campo aberto à estudos e aperfeiçoamento da técnica (ALBERTI *et.al.*, 2014, BOURELL *et.al.*, 2009).

Quanto à questão da produtividade, dentro dos processos de manufatura aditiva tem-se os processos de manufatura aditiva com arame e arco (*Wire Arc Additive*

Manufacturing- WAAM) que são capazes de produzir peças maiores, como por exemplo flanges e adereços de tubulações, sendo uma tecnologia em potencial para utilização em setores industriais de elevada demanda como os de óleo e gás e automobilístico (ALBERTI, *et.al.*, 2014). São processos de baixo custo, com alta eficiência de deposição e menor desperdício de material nas etapas finais de usinagem (WILLIAMS *et.al.*, 2016, BHAVAR *et.al.*, 2014). As peças produzidas, possuem alta densidade específica, com pouca ou nenhuma porosidade (SEGURA *et.al.*, 2017, SYED E PINKENTON, 2005). Quando comparadas a produção de peças com ligas de maior custo, as peças de WAAM exibem uma melhor relação custo-benefício quando comparados aos materiais forjados. Os equipamentos podem ser facilmente adaptados a partir de robôs de soldagem a arco, reduzindo ainda mais os custos (JIN *et.al.*, 2020, WU *et.al.*, 2018).

De acordo com à Portaria do Ministério da Ciência e Tecnologia, Inovações e Comunicações nº1122 de 19/03/2020, a manufatura aditiva, sobretudo a WAAM, contribuirá diretamente para o desenvolvimento de materiais avançados e metodologias para o progresso econômico e social brasileiro, atuando nos setores industriais estratégicos (à exemplo dos setores aeronáutico, naval, nuclear e de óleo e gás). Isto se deve ao fato desta tecnologia produzir peças com menos materiais em comparação às tecnologias convencionais e fornecer uma resposta rápida à demanda por peças de reposição (SIREESHA, *et.al.*, 2018, VENDRA & ACHANTA, 2018). Todavia, as partes produzidas são limitadas pelo seu tamanho, aplicações e tipo de material (ALBERTI, *et.al.*, 2014, BOURELL, *et.al.*, 2009, VENDRA E ACHANTA, 2018), além dos problemas de anisotropia devido aos processos de deposição camada a camada (SIREESHA, *et.al.*, 2018).

Neste contexto, os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) podem ser empregados por serem materiais de boa soldabilidade e elevado limite de escoamento. Mas as perdas causadas por processos corrosivos devem ser levadas em consideração. Tais processos atuam em concomitância com os aspectos microestruturais como fases precipitadas, morfologia dos grãos, segregações de impurezas ao longo dos contornos de grãos, dentre outros fatores que podem influenciar na resistência à corrosão e fragilização destes materiais (KUSHIBA E KUDO, 1992, BERTOLDI, 2016). A maior parte das pesquisas com o processo WAAM tem como foco a otimização dos parâmetros de processo e o estudo das tensões residuais. Pouca atenção tem sido dada à performance dos componentes em ambientes corrosivos (RON *et.al.*, 2021).

Quando comparadas as performances de aços baixo carbono fabricados por WAAM com os fabricados por processos tradicionais quanto à resistência à corrosão, constata-se na literatura, que apesar das diferenças microestruturais e de mecanismos corrosivos, ambos materiais tendem a apresentar mecanismos de fratura dúctil, indicando adequada resistência à corrosão sob tensão (RON *et.al*, 2019, RON *et.al.*, 2021, SANTA-AHO *et.al.*, 2021). As diferenças dos mecanismos corrosivos atuantes nos materiais fabricados de maneira tradicional e por WAAM são atribuídos às pequenas variações de composição química, bem como às diferentes taxas de solidificação que resultaram em microestruturas diferentes (RON *et.al*, 2019, RON *et.al.*, 2021). Tais estudos fomentam a WAAM como uma alternativa de fabricação de peças para ambientes severos.

O processo de WAAM apresenta pouca ou nenhuma deterioração de desempenho de resistência à corrosão em comparação aos materiais fabricados de forma convencional. As pequenas diferenças de desempenho são atribuídas aos aspectos microestruturais e defeitos apresentados pelas peças. Fatores estes, controláveis por meio do ajuste dos parâmetros de processo (OJO E TABAN, 2020). Assim como em outros métodos de fabricação tradicionais, para a WAAM e seus diversos tipos de ligas, os processos de corrosão estão diretamente relacionados com os meios de atuação e as microestruturas formadas. Em que um maior controle microestrutural proporciona um maior controle dos processos corrosivos exibidos.

1.1 JUSTIFICATIVA E IMPORTÂNCIA DA PESQUISA

A justificativa deste estudo parte do contexto da aplicação da WAAM para a indústria de óleo e gás e as suas vantagens, tais como, fabricação de peças sob demanda, diminuindo a necessidade de estoque de peças e, consequentemente a eliminação da obsolescência de componentes, incorrendo em economia em logística. Neste contexto, as peças devem atender requisitos específicos, com propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Assim, uma peça essencial para determinada operação fabricada sob demanda, evita as perdas de escala. Além da WAAM ser um processo mais ecológico devido a menor geração de resíduos e menor gasto de energia, quando comparada aos processos tradicionais. Tendo em vista tal aspecto, este estudo parte da comparação de uma peça já aplicada nas plataformas de petróleo com a peça impressa por meio da manufatura aditiva, esperando-se, com isso, o desenvolvimento de um componente em 3D que substitua o componente já empregado com incremento das propriedades de resistência à corrosão sob tensão e refino microestrutural. Tal aspecto é possível e justificável, pois a WAAM faz uso de conhecimentos já consolidados no ramo dos processos de soldagem, com a produção de peças que possuem sua microestrutura análoga à região do metal de solda, região na qual se tem as melhores propriedades microestruturais e mecânicas de uma junta soldada. Com isso, este trabalho propõe o desenvolvimento de uma nova metodologia de fabricação de maior qualidade, com o respaldo e aplicabilidade de técnicas de fabricação já conhecidas, mas adaptadas ao contexto da manufatura aditiva.

1.2 ORIGINALIDADE

Apesar da existência de estudos corroborando para a aplicação por WAAM de aços baixo carbono e aços inoxidáveis em ambientes propícios à corrosão sob tensão, ainda se faz necessária uma investigação para os aços ARBL, sobretudo os aços ao cromo-molibdênio, que apresentam uma boa relação custo-benefício quando comparados aos aços baixo carbono e outras ligas, boa soldabilidade, cujo aspecto é de grande relevância quando se deseja fabricar peças por WAAM. Assim, compreender como as peças de aços ARBL produzidas com manufatura aditiva com arame e arco respondem a ambientes corrosivos, análogos aos presentes nas indústrias de óleo e gás, se faz de grande importância para fomentar as aplicações futuras deste tipo de tecnologia. Além disso, apesar da classe de aços com composição química 2,5Cr-1,0Mo já ser estabelecida na literatura desde a década de 1970, a escassez de estudos com a com este material aplicado à WAAM é de grande originalidade e relevância para a fabricação destes componentes com a presente tecnologia. A escassez de estudos correlacionando este processo de fabricação, com a composição química citada e a relação com a susceptibilidade à corrosão sob tensão na presença de sulfetos e fragilização por hidrogênio em ambiente marítimo reitera a originalidade desta pesquisa e a sua relevância para a academia e evolução do conhecimento científico e avanço tecnológico.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

Avaliar a influência da microestrutura e da direção de solicitação no comportamento de peças em aços Cr-Mo produzidas por manufatura aditiva com arame e arco em meio com pressão parcial de H₂S e CO₂ e em água do mar com proteção catódica e comparar seu desempenho com material forjado de composição química análoga.

1.3.2 Objetivos específicos

- Avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão de peças em aço Cr-Mo por meio do ensaio de tração sob baixas taxas de deformação (BTD).
- Correlacionar os aspectos microestruturais, propriedades mecânicas e resistência à corrosão.
- Avaliar o efeito da anisotropia e sua relação com a resistência à corrosão sob tensão.
- Avaliar os mecanismos de fratura e fractografia após o ensaio de BTD.
- Correlacionar e comparar os resultados obtidos dos materiais manufaturados com seu análogo forjado.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está dividida em 5 capítulos e 2 Anexos. No capítulo 2, que dá sequência ao capítulo 1 de introdução, trata-se do estudo da Manufatura Aditiva e da WAAM em específico, do estudo da microestrutura e anisotropia de ligas fabricadas por WAAM, estudo microestrutural de aços ARBL (HSLA – *High Strength Low Alloy*) e sua aplicação na WAAM e na indústria de óleo e gás, bem como estudo sobre os mecanismos de corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio.

O capítulo 3 exibe o programa experimental, onde são apresentados os materiais utilizados neste trabalho, os parâmetros de processo utilizados para a fabricação da pré-forma de WAAM na forma de parede, as técnicas de caracterização utilizadas e o software utilizado para as simulações computacionais.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos das simulações com o método CALPHAD, das análises microestruturais (microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura - MEV por elétrons retroespalhados). Neste âmbito, os corpos de prova foram analisados também com as ferramentas do MEV de espectroscopia por energia dispersiva (EDS), dispersão de elétrons retroespalhados (EBSD), espectroscopia por comprimento de onda dispersivo (WDS) e foram realizadas também análises de difração de raios X (DRX). São expostos, ainda, os resultados dos ensaios mecânicos de dureza e resistência à corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio.

Por fim, o capítulo 5 apresenta as principais conclusões e as sugestões para estudos futuros. Na sequência deste capítulo são apresentadas as referências bibliográficas.

No Anexo A é apresentado o resultado das análises não destrutivas da pré-forma de WAAM. O algoritmo utilizado para a simulação dos tempos de pré-hidrogenação ideais é apresentado no Anexo B

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MANUFATURA ADITIVA

De acordo com a ASTM F2792:12a, a manufatura aditiva pode ser definida como a deposição de camadas sucessivas do material por meio de um modelo CAD 3D da geometria da peça que se deseja produzir (Figura 1). Este processo, diferente dos processos com metodologia subtrativa tradicionais (e.g., usinagem, forjamento e fundição), não faz uso de um molde/matriz específico e precisa de pouca ou nenhuma remoção de material para se chegar à geometria desejada, o que otimiza a cadeia produtiva e reduz consideravelmente a quantidade de resíduos e desperdício de materiais. Isto se deve ao fato de a peça já ser produzida com a geometria próxima ao modelo final (*net shape*) (GIBSON, *et.al.*, 2010, ALBERTI, *et.al.*, 2014, VDI-GUIDLINE, 2009, CHUA & LEONG, 2003).

A manufatura aditiva tem ganhado espaço e evoluído tecnologicamente desde a década de 1980, sobretudo devido às suas vantagens de economia de material, quando comparada às tecnologias de produção subtrativas (ZHANG *et.al.*, 2018), redução do tempo de comercialização do produto final devido redução e/ou eliminação de etapas como usinagem e montagem (TOWNSEND *et.al.*, 2016), eliminação de moldes, flexibilização da produção (ZHANG *et.al.*, 2018) e pelo apelo ambiental, uma vez que existe redução no consumo de energia e emissão de carbono (FRAZIER, 2014).

Todavia, apesar de ser um método vantajoso, algumas desvantagens, tais como a limitação do controle dimensional da peça, necessidade de tratamento superficial subsequente (TOWNSEND *et.al.*, 2016) e maior tempo para produção de peças quando necessário uma produção em larga escala, expõe a este método uma maior necessidade de estudo e aprimoramento. Haja visto que apesar de suas desvantagens, as tecnologias tradicionais de fundição e usinagem são capazes de produzir peças em larga escala com os requisitos necessários à comercialização dos componentes (ALBERTI *et.al.*, 2014, BOURELL *et.a.*, 2009).

Quanto às suas aplicações, a manufatura aditiva pode ser utilizada nos mais diversos setores, como por exemplo, na indústria biomédica, aeroespacial (DEBROY *et.al.*, 2018), indústria automotiva, dentre outros (MILEWSKI, 2017).

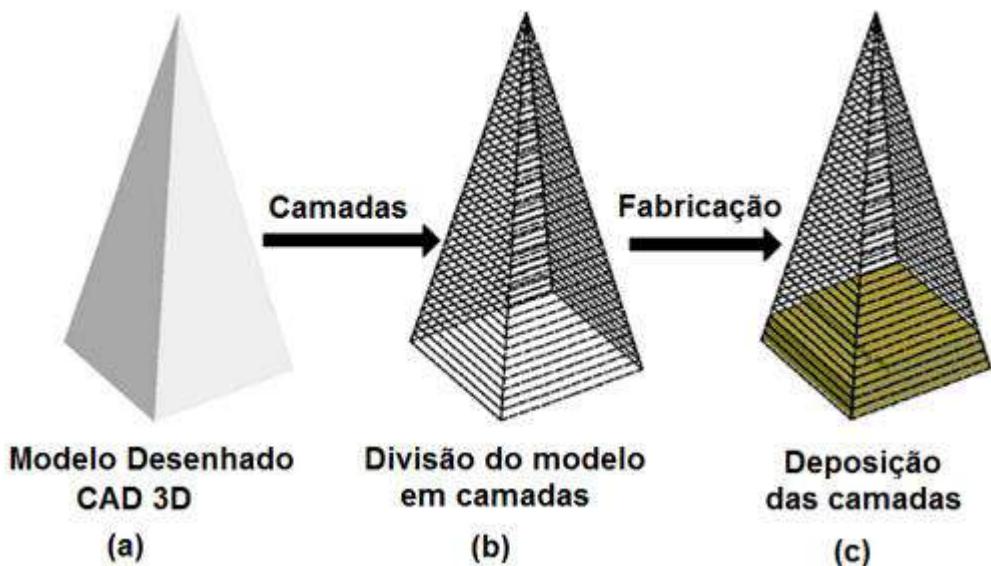


Figura 1. Esquema da manufatura aditiva: (a) modelo CAD 3D; (b) divisão do modelo em camadas; (c) deposição das camadas (adaptado de KUMAR & SATHIYA, 2021).

A principal vantagem da manufatura aditiva reside na possibilidade de fabricação de peças com geometrias complexas, que são difíceis de serem produzidas pelos modelos de fabricação tradicionais (DEBROY *et.al.*, 2018). Esta tecnologia é classificada, de acordo com a ASTM F2792:12a, nas seguintes categorias: jateamento de aglutinante; deposição de energia direcionada (*direct energy deposition - DED*); extrusão de material; fusão de leito de pó (*selective laser melting - SLM*); laminação de folha e fotopolimerização de resina composta e recobrimento. Na Tabela 1 são caracterizados os processos de manufatura aditiva em função dos materiais possíveis de processar. O DED e a SLM destacam-se pela sua capacidade de produção de peças em metal, à exemplo das ligas de alumínio, titânio e aço (ASTM F2792:12a, 2012, HERZOG *et.al.*, 2016).

Nos sistemas DED, o material é depositado diretamente na poça de fusão, podendo ser depositado, também, sobre componentes já existentes. Tal sistema caracteriza-se por quatro componentes principais: fonte de calor; posicionador para manipular a fonte de calor ou o substrato ou ambos; mecanismo de alimentação do material; e sistema de controle computacional. Um exemplo de sistema DED WAAM-GMAW é esquematizado na Figura 2, exibindo a fonte, o posicionador (robô), o alimentador e o sistema de controle (ASTM F3187, 2016; GE *et.al.*, 2018, ROSLI *et.al.*, 2020).

Tabela 1. Processos de manufatura aditiva (adaptado de ALBERTI *et.al.*, 2014).

Processo	Descrição	Método de Manufatura Aditiva	Material
Fotopolimerização	Um polímero fotocurável é curado seletivamente usando uma fonte de luz	Laser	Polímero fotocurável
Modelagem por extrusão	Material é depositado de forma seletiva por meio de um cabeçote extrusor	Aquecimento por uma resistência elétrica	Polímeros, cerâmicos e metais
Fusão de pós pré-depositados	Um feixe eletrônico funde seletivamente regiões de um leito com pó pré-depositado	Laser e feixe de elétrons	Polímeros, cerâmicas e metais
Cladding 3D	O material de adição na forma de pó é injetado diretamente no feixe/poça	Laser e PTA	Metais e cerâmicas
Arco elétrico	Fonte de energia é um arco elétrico que funde o material de adição (pó/arame)	PTA, Plasma, arame, GTAW, GMAW	Metais

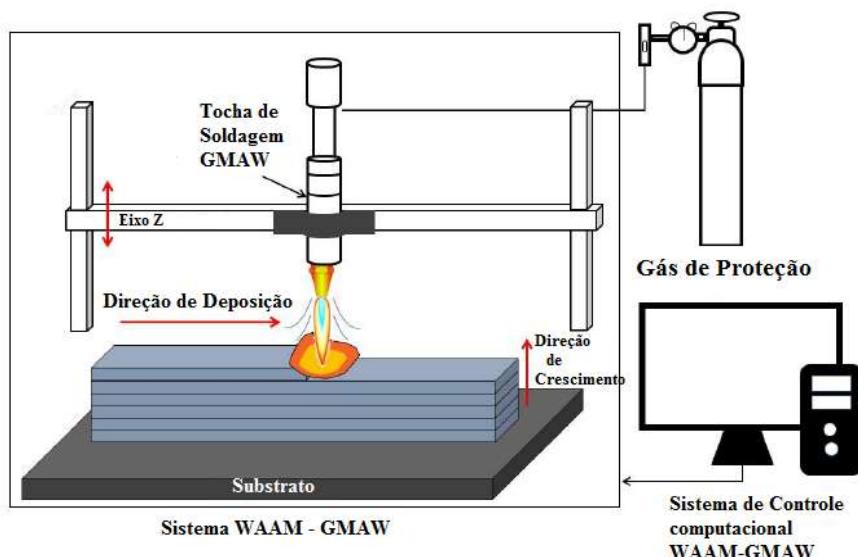


Figura 2. Esquema de um sistema DED (adaptado de ROSLI *et.al.*, 2020).

Os sistemas DED podem utilizar como fonte de energia o feixe de elétrons (*Electron Beam - EB*), laser (*Laser Beam - LB*) e o arco elétrico (*Arc System*). Os processos de deposição a laser apresentam alta precisão com baixa eficiência energética; os processos de feixe de elétrons apresentam melhor eficiência energética, mas são limitados devido à exigência do ambiente de vácuo. Já os processos a arco apresentam uma alta taxa de deposição (1 a 5 kg/h) em detrimento da precisão (ASTM F3187, 2016; SEGURA *et.al.*, 2017, SYED E PINKENTON, 2005).

Na Figura 3 é exibido um esquema com os processos de manufatura aditiva considerando-se a sua fonte de calor e a matéria-prima utilizada. Na Figura 4 é apresentada uma comparação das larguras dos cordões únicos sobrepostos para a construção de uma parede fina possíveis de se obter por diferentes processos, evidenciando a diferença de espessura em função do processo aplicado. Na Tabela 2 são exibidas as três rotas características (laser, feixe de elétrons e arco) comparativamente, em que os valores maiores indicam melhor desempenho, indicando que a rota por deposição a arco apresenta um conjunto de características que a faz se sobressair diante das demais rotas (ASTM F3187, 2016).

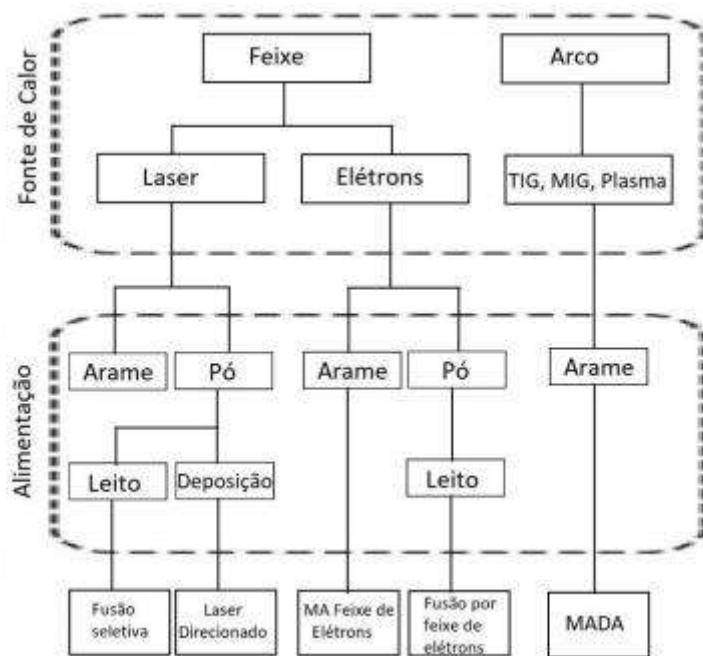


Figura 3. Esquema com os processos de manufatura aditiva divididos de acordo com a fonte de calor e alimentação (MARTINA E WILLIAMS, 2015).

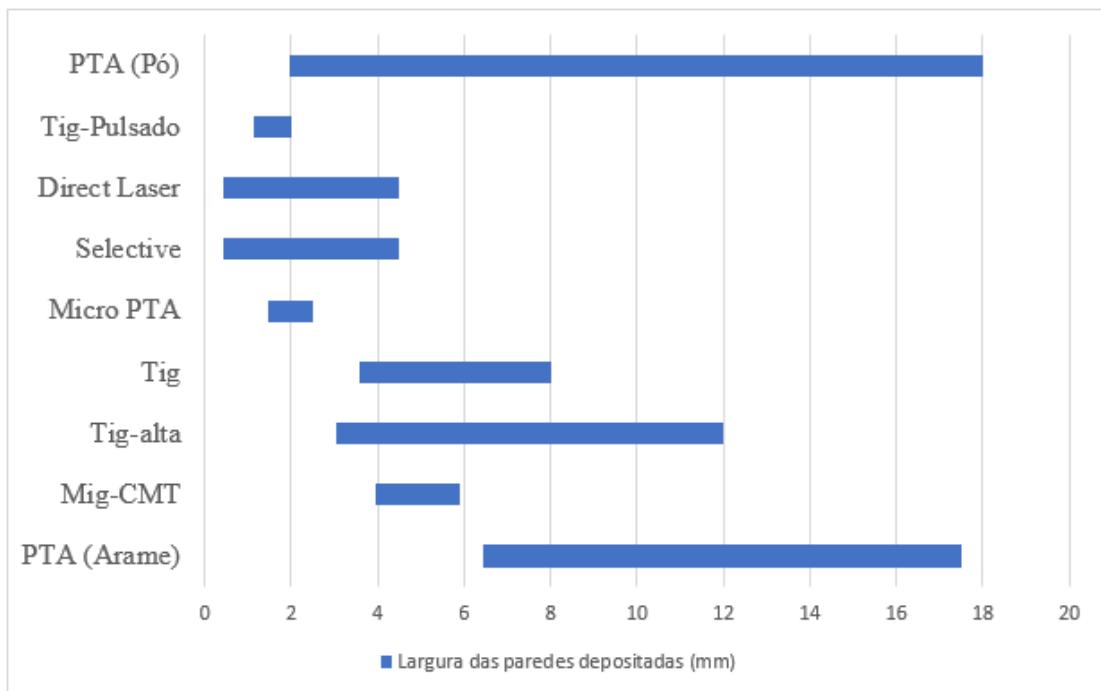


Figura 4. Largura dos cordões únicos depositados por diferentes processos (adaptado de ALBERTI *et.al.*, 2014).

Tabela 2. Comparativo entre as técnicas de deposição direta de energia (adaptado de ASTM F3187, 2016).

Processo	Volume	Resolução	Deposição	Acoplamento	Contaminação	Final
Laser	3	2	2	1	2	10
Feixe de elétrons	4	1	3	4	1	13
Arco	3	1	3	4	3	14

- *Volume:* Volume da peça a ser fabricada e que reflete a quantidade de material a ser depositado.
- *Resolução:* Menor dimensão possível de ser controlada e que reflete a tolerância dimensional.
- *Deposição:* Capacidade mássica possível de ser depositada e que reflete a produção do processo.
- *Acoplamento:* Eficiência do processo para transferir energia da fonte para o substrato.
- *Contaminação:* Robustez do processo contra a contaminação.
- *Final:* Somatório dos valores, em que quanto maior, melhor é a nota do processo.

Assim, a escolha do processo a ser utilizado está diretamente relacionada com a geometria da peça a ser fabricada. Peças pequenas com geometrias complexas e baixas taxas de deposição podem utilizar os processos a laser e feixe de elétrons. Já os componentes com dimensões maiores e maiores taxas de deposição, utilizam os processos

a arco (ALBERTI *et.al.*, 2014). A rota por deposição a arco apresenta um conjunto de características que a sobressai diante das demais, tais como o baixo custo, alta eficiência de deposição, alcançando valores entre 1 e 5 kg/h, pouca perda de material ao longo do processo e potencial para a produção de peças de grandes dimensões (WILLIAMS *et.al.*, 2016, BHAVAR *et.al.*, 2014, SEGURA *et.al.*, 2017, SYED E PINKERTON, 2005), sendo, portanto, objeto de estudo deste trabalho e mais bem detalhada no tópico subsequente.

2.1.1 Manufatura aditiva com arame e arco

A manufatura aditiva com arame e arco - *Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM)*, é um processo que utiliza o arco elétrico como fonte de calor e, dentre os sistemas DED, possui maior eficiência energética que os processos de deposição a laser e um aparato tecnológico mais simples que os sistemas de feixe de elétrons, uma vez que dispensa a atmosfera inerte. O que permite a produção de peças maiores com maior velocidade. Ao comparar a produtividade dos processos de laser e feixe de elétrons com os processos de deposição a arco, os primeiros assumem uma taxa de deposição entre 2 e 10 g/min, enquanto os processos a arco podem chegar a 130 g/min (ALBERTI *et.al.*, 2014, SURYAKUMAR *et.al.*, 2011).

A WAAM pode utilizar os processos GTAW, GMAW ou Plasma, principalmente, mas qualquer outro processo a arco pode ser utilizado, mesmo que com uma menor eficiência, utilizando arame como material a ser depositado. Similar aos processos de soldagem a arco, a construção das peças ocorre, por meio do aquecimento do arame até a sua fusão e transferência para a poça de fusão, seguidos da solidificação e formação da peça previamente projetada em camadas, conforme ilustrado na Figura 5 (SINGH *et.al.*, 2021, FRAZIER, 2014).

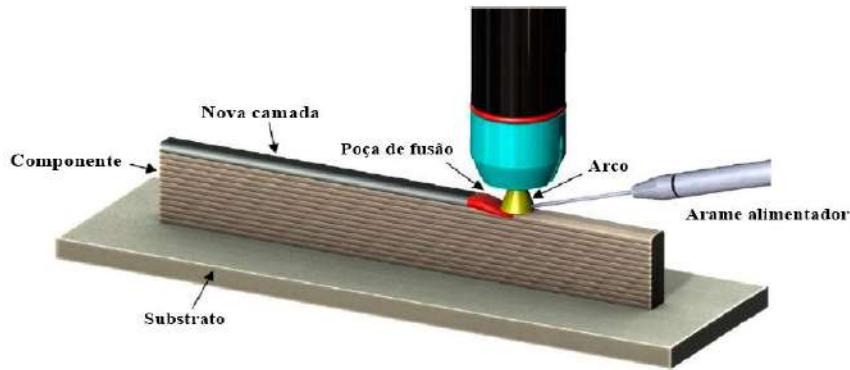


Figura 5. Ilustração esquemática do processo WAAM (adaptado de MCANDREW *et.al.*, 2018).

A WAAM é um processo capaz de produzir peças com propriedades similares àquelas obtidas pelos processos tradicionais, a exemplo da fundição e do forjamento (SILVA, 2020). É um processo de fabricação rápido de peças metálicas de grandes dimensões, com alta taxa de deposição e baixo custo de equipamento e com possibilidade de fabricação de peças sob demanda (SIREESHA *et.al.*, 2018). Isto garante que esta seja uma abordagem de fabricação menos danosa ao meio ambiente. Além disso, a capacidade de utilizar arames como material de alimentação aumenta a eficiência do processo em comparação às técnicas à base de pó (LOPES *et.al.*, 2020).

As altas taxas de deposição e calor fornecido trazem como consequências altas tensões residuais e distorções para as peças fabricadas (DING *et.al.*, 2015). Assim, uma das principais vantagens da WAAM também se configura como um aspecto complicador. Ao mesmo tempo em que existe uma alta taxa de deposição, isto é atrelado a um alto aporte de calor que pode trazer como consequência acúmulo de calor e problemas de deposição na peça confeccionada (SILVA *et.al.*, 2018). Outros impactos negativos podem ser a largura do cordão, as alterações geométricas e metalúrgicas indesejadas, além da oxidação excessiva (WU *et.al.*, 2017).

Nas peças fabricadas com aço, o defeito mais problemático em termos de precisão dimensional e requisitos de superfície é a rugosidade. Esta é uma característica intrínseca da WAAM e as formas de lidar com isso envolvem, ainda, as tecnologias subtrativas (LOPES *et.al.*, 2020). A falta de fusão é outro defeito crítico que advém das dificuldades recorrentes em controlar os parâmetros de processo. A fabricação das peças neste processo envolve três etapas principais: planejamento do processo, deposição e pós-tratamento (SUDHANSU E KHANNA, 2020). A série de etapas envolvidas está esquematizada na Figura 6.

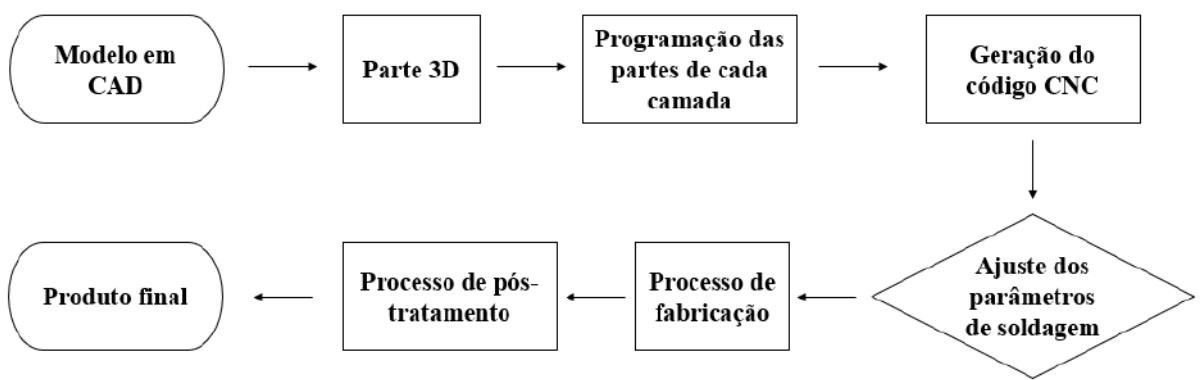


Figura 6. Etapas envolvidas na WAAM (adaptado de SUDHANSU E KHANNA, 2020).

Em um processo de fabricação utilizando a WAAM, o primeiro passo é a criação de uma representação tridimensional com CAD, em que posteriormente o software converterá esse modelo 3D em camadas 2D de espessura suficiente que pode ser precisamente depositada. A rota ideal é calculada utilizando um software baseado em computador que divide o modelo 3D e define os parâmetros ideais para a deposição de material (AHN, 2021, BAEK *et.al.*, 2017). A seleção apropriada dos parâmetros de deposição (taxa de alimentação de material, velocidade da mesa, corrente de arco, taxa de fluxo de gás, entrada de calor, dentre outros) é essencial para que se tenha um bom controle da fabricação dos componentes (SUDHANSU E KHANNA, 2020).

O planejamento e a programação desenvolvida são feitos em função do material utilizado e do tipo de peça a ser fabricada. Esta etapa é seguida pela geração de um código CNC que pode ser feito manualmente ou por meio de programas de computação. Com os parâmetros de processo escolhidos e especificados, o produto é fabricado aditivamente camada a camada, com o primeiro depósito sendo feito no substrato e em seguida a tocha se move para a altura desejada e forma a camada seguinte sobre a camada previamente depositada. Assim, a deposição continua até que todo o componente esteja completo. Em algumas situações, processos para melhoria das propriedades das peças podem ser realizados ao mesmo tempo ou independentemente durante o tratamento térmico, caso necessário (NIKAM *et.al.*, 2020).

A extensão prospectiva dos sistemas WAAM é ampla, mas podem ser classificadas, principalmente, em um dos dois tipos: robótico ou máquina-ferramenta. Atualmente, existem numerosos sistemas robóticos e de máquinas-ferramentas aplicados

à WAAM bem integrados e que incluem sistemas de manipulação proficientes e softwares CAD. Elementos de configuração WAAM são demonstrados na Figura 7, em que o braço de robô ou manipulador e uma fonte de energia de soldagem a arco pode ser integrada para formar um sistema WAAM. Caso necessário, a técnica pode ser adaptada para fabricação de componentes específicos (WU *et.al.*, 2018, KAH *et.al.*, 2014, MARTINA *et.al.*, 2012, OLIVEIRA *et.al.*, 2019). Quanto aos tipos de materiais utilizados, a WAAM inclui uma variedade de ligas que são classificadas conforme suas aplicações na Tabela 3.

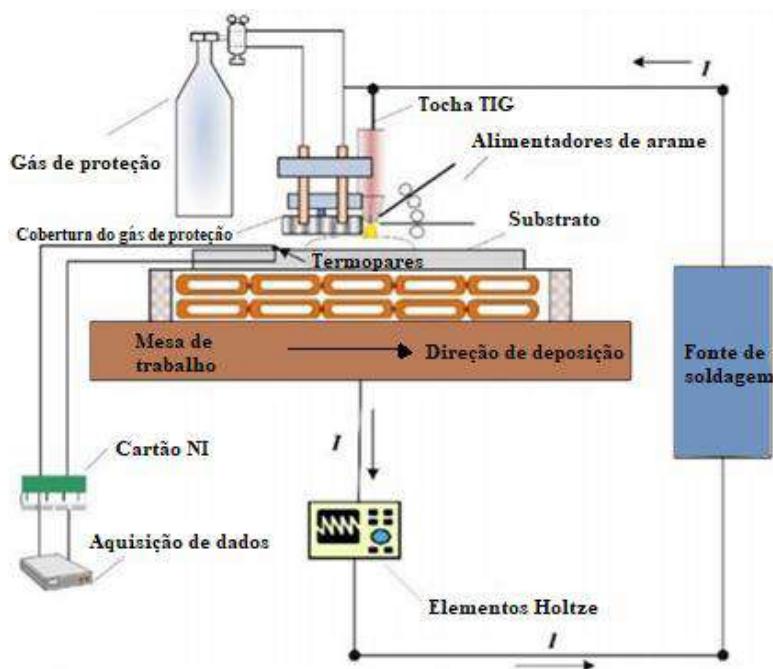


Figura 7. Diagrama esquemático da WAAM (adaptado de SUDHANSU E KHANNA, 2020).

Tabela 3. Metais com suas áreas de aplicação empregando WAAM (adaptado de SUDHANSU E KHANNA, 2020).

Aplicações	Ligas				
	Titânio	Alumínio	Aços	Níquel	Bimetais
Aeroespacial			*		
Automotiva	*			*	
Marítimas		*		*	*
Resistência à corrosão		*	*		
Altas temperaturas		*	*		
Moldes e ferramentas	*	*		*	*

Para um maior controle dimensional e de defeitos nos componentes, é importante combinar os recursos de desempenho do processo WAAM com a compreensão das características dos materiais, para que haja como resultado uma microestrutura e propriedades de acordo com as demandas (WILLIAMS *et.al.*, 2016, BHAVAR *et.al.*, 2014, CUNNIGHAM *et.al.*, 2017, SYED *et.al.* 2006). Os principais empecilhos encontrados na utilização deste método de fabricação são as tensões residuais, falta de fusão, deformações, porosidade, anisotropia de propriedades e formação de trincas (SINGH E KHANNA, 2020). Estes últimos empecilhos são decorrentes, sobretudo, da orientação microestrutural e serão mais bem detalhados nos tópicos subsequentes.

Assim, para além dos aspectos operacionais, compreender os aspectos metalúrgicos, que são diretamente dependentes dos parâmetros de processo, matéria prima utilizada e geometria da peça fabricada, se fazem necessários para a implementação eficaz de peças produzidas por WAAM em ambientes industriais (CUNNIGHAM *et.al.*, 2018, HONNIGE *et.al.*, 2016, HONNIGE *et.al.*, 2018, RODRIGUES *et.al.*, 2019).

2.1.2 Manufatura aditiva e a indústria de óleo e gás

A manufatura aditiva tem impactado significativamente a indústria espacial nos últimos anos. Mas a sua adoção à indústria de óleo e gás tem sido lenta, tendo em vista os benefícios econômicos que ela tem a oferecer. Incremento na performance do produto, redução de custos, criação de uma cadeia de suprimentos mais flexível e distribuída são algumas das principais áreas de foco para a indústria do petróleo e gás que não podem ser alcançadas por meio dos métodos de fabricação tradicionais, mas sim com os métodos da manufatura aditiva. Conforme alguns analistas de mercado, a capacidade de fornecer peças melhores e mais baratas impulsionou o uso da manufatura aditiva neste setor (FRAZIER, 2014).

Dentro de uma década, espera-se que a indústria de petróleo e gás gaste mais de 1,4 bilhões de dólares anualmente com serviços de manufatura aditiva. Exemplos de peças que já são feitas com essa tecnologia são componentes para turbinas a gás para campos petrolíferos, bombas centrífugas, sistemas de elevação artificial e alojamentos para matrizes de sensores (JACOBS, 2016). As peças são aplicadas em muitos produtos críticos, ou seja, quaisquer geometrias complexas que são complicadas em demasia de se

construir usando técnicas tradicionais podem ser construídas utilizando-se a manufatura aditiva. O que pode, também, melhorar a funcionalidade e reduzir custos (IMRIE, 2017).

A indústria do petróleo e gás tem desafios únicos, uma vez que estas empresas operam em condições adversas de pressão e temperatura e ambientes corrosivos. As peças de manufatura aditiva utilizadas nos ambientes de fundo de poço devem, portanto, funcionar nestas condições apresentando alta resistência, resistência à erosão, desgaste e fadiga. Assim, a tecnologia de processamento de materiais precisa ser demonstrada em um ambiente operacional relevante, para que as peças atendam aos desempenhos robustos e aos padrões de segurança da indústria (VENDRA E ACHANTA, 2018).

A manufatura aditiva pode ter um impacto mais incisivo na indústria do petróleo e gás quanto à cadeia de abastecimento. Pois os ativos deste setor são implantados, muitas vezes, em regiões isoladas por períodos longos, havendo probabilidade de peças essenciais apresentarem falhas ou tornarem-se obsoletas devido às mudanças tecnológicas ou mudanças nos padrões, ou até mesmo sair da produção antes mesmo que o ativo seja desativado. A pequena quantidade de peças e ciclos de vida curtos das mesmas apresentam um desafio na gestão de estoque, enfatizando a relevância da implantação da manufatura aditiva (SIREESHA *et.al.*, 2018).

Um grande risco que dificulta a adoção da manufatura aditiva neste setor está na variabilidade inerente do processo que leva a incertezas. Tais variabilidades incluem as características da matéria-prima, controle de qualidade da peça construída, anisotropia da peça com base na orientação de construção, diferenças nos sistemas produtivos, dentre outros fatores já mencionados anteriormente neste trabalho. Enquanto tecnologia revolucionária, também permanecem muitas incertezas com relação à segurança do processo, se fazendo necessária uma estrutura regulatória mais robusta a fim de aumentar o controle produtivo (SIREESHA *et.al.*, 2018). Assim, estudos e pesquisas sobre o processo produtivo e as propriedades das peças nas condições severas apresentadas neste setor se faz de grande importância para o avanço deste tipo de tecnologia.

2.1.3 Anisotropia de peças produzidas por manufatura aditiva com arame e arco

A produção de peças por WAAM parte de um processo de fusão e solidificação do material utilizado, resultando em aspectos microestruturais que provocam anisotropia nas peças fabricadas. A anisotropia das propriedades mecânicas faz com que os cálculos

de tensão das construções se tornem mais complexos, aumentando, inclusive, a possibilidade de erros. (YEHOROV, 2018).

A nível microestrutural, isto se deve, sobretudo, ao crescimento competitivo de grãos epitaxialmente colunares que ocorre durante a solidificação. Os grãos colunares são, geralmente, grossos justificando parte das propriedades mecânicas anisotrópicas. Para evitar esta problemática, a mitigação deste crescimento epitaxial se faz necessária (DEBROY *et.al.*, 2018). É ilustrado esquematicamente na Figura 8 o crescimento competitivo destes grãos durante a WAAM, na Figura 9 é exemplificada a formação dos grãos colunares grosseiros através das camadas durante a WAAM na produção de uma parede de 6Ti-4Al-V e é analisado na 10 a variação microestrutural de uma peça de aço inoxidável AISI 316L produzida por WAAM, com a formação de uma microestrutura colunar dendrítica alinhada na direção de fabricação.

A estrutura dos grãos de um material tem grande importância nas propriedades finais do componente. Grãos finos equiaxiais, por exemplo, podem reduzir as trincas de solidificação, melhorar a tenacidade e a resistência dos materiais. Grãos colunares grosseiros, em contrapartida, podem causar anisotropia das propriedades mecânicas, tal qual supracitado (YEHOROV, 2018).

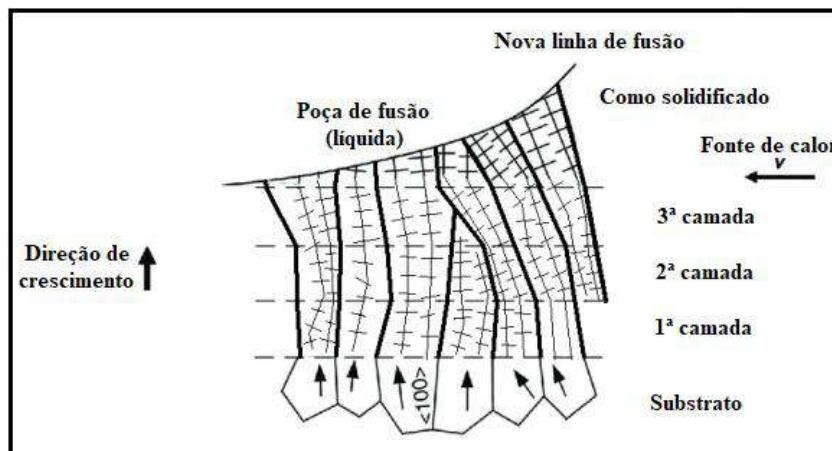


Figura 8. Ilustração esquemática do crescimento competitivo de grãos epitaxialmente colunares através das camadas durante a WAAM (adaptado de YEHOROV, 2018).

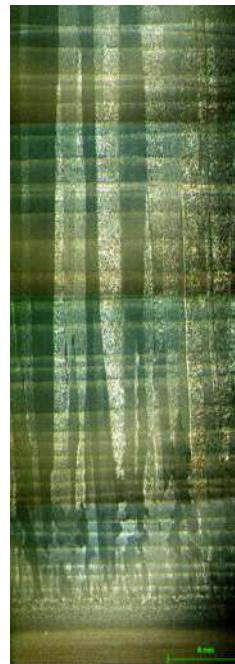


Figura 9. Parede de 6Ti-4Al-V formada pelo processo de WAAM exibindo grãos colunares grosseiros entre camadas (WANG *et.al.*, 2011).

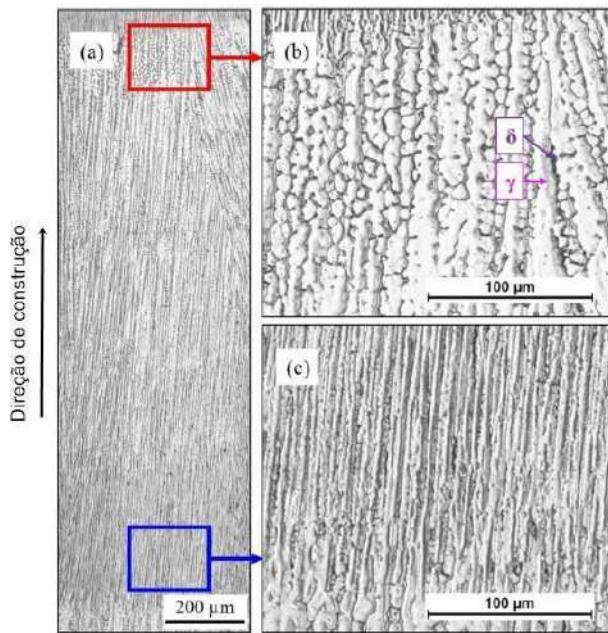


Figura 10. Microscopia óptica de um aço inoxidável AISI 316L fabricado por WAAM; (b) maior ampliação da região superior; (c) maior ampliação da região inferior (adaptado de WANG *et.al.*, 2019).

Estudos recentes sugerem os grãos colunares da WAAM, como a principal causa da anisotropia de propriedades mecânicas, em que as amostras como depositadas exibem maior resistência e menor ductilidade para a direção longitudinal em comparação à direção transversal (YEHOROV, 2018, WANG *et.al.*, 2013, ZHU *et.al.*, 2015).

Ao se solicitar estes tipos de materiais por meio de ensaios de tração em direções diferentes (longitudinal e transversal) é possível observar a anisotropia das propriedades. As melhores propriedades das amostras solicitadas na direção transversal são atribuídas na literatura às variações dos gradientes de temperatura entre as camadas depositadas e pela penetração da poça de fusão na camada anterior (CARROLL *et.al.*, 2015).

Além da anisotropia advinda da orientação ou texturização de grãos, a WAAM também possui casos de anisotropia quando se trabalha com ligas transformáveis, sobretudo aços de baixo carbono e baixa liga, os quais possuem uma estrutura austenítica prévia orientada. Mas que devido às transformações de fase do ferro e as taxas de resfriamento envolvidas em cada camada, bem como os tratamentos térmicos que a deposição da camada posterior incorre na anteriormente depositada (situação análoga ao processo de soldagem multipasses), tem como resultado uma peça com heterogeneidade microestrutural e consequentemente anisotropia de propriedades (RAFIEAZAD *et.al.*, 2019).

Em mais detalhes, as transformações no estado sólido evidentes na WAAM, ocorrem fora do estado de equilíbrio e diferem daquelas experienciadas na fundição, processamentos termomecânicos controlados e tratamentos térmicos (LIENERT *et.al.*, 2011). Para os aços baixo carbono, durante a deposição das camadas, uma série de transformações ocorrem durante o aquecimento e o resfriamento e todos os aspectos das transformações de fase são relevantes para a peça depositada (MODENESI, 2012).

Neste tipo de material, a poça de fusão solidifica-se como ferrita delta, mas pode sofrer transformação para a austenita. A ferrita delta remanescente que se transformou em austenita apresenta um expressivo crescimento do tamanho de grão, com morfologia colunar grosseira semelhante à estrutura original da zona de fusão. Além disso, os padrões de segregação, a composição do material, as inclusões, precipitados e estado de deformações existentes, influenciarão diretamente na microestrutura da camada depositada (SOLARI, 1981).

Análogo ao que acontece nas microestruturas das zonas fundidas dos metais de solda, a decomposição da austenita durante o resfriamento pode resultar em carbonetos, martensita ou diferentes morfologias de ferrita (KOU, 2013). Tais constituintes são de difícil identificação e podem ser classificados conforme ilustrado na Figura 11 e Tabela 4:

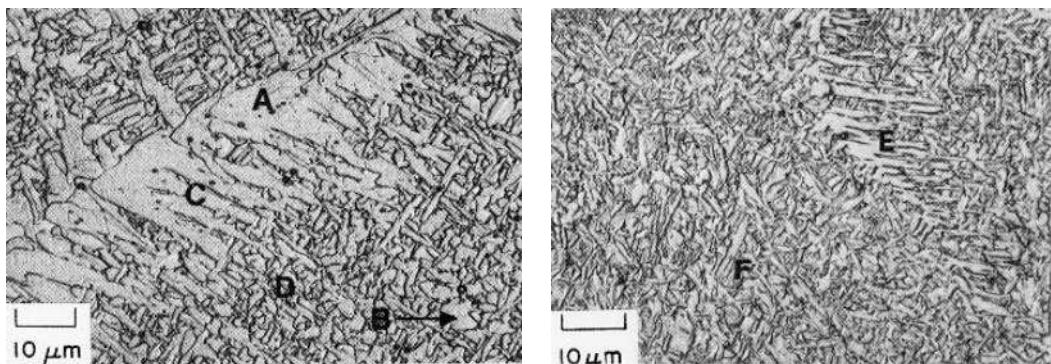


Figura 11. Micrografias mostrando as microestruturas típicas de um metal de solda de aços baixo carbono: A) ferrita de contorno de grão; B) ferrita poligonal; C) ferrita Widmanstatten; D) ferrita acicular; E) bainita superior; F) bainita inferior (KOU, 2013).

Tabela 4. Constituintes da zona fundida dos aços ferríticos observadas em microscópio óptico (adaptado de IIW, 1988).

Constituinte	Código	Descrição
Ferrita primária	PF(G)	Veios de grãos poligonais associados com os contornos austeníticos prévios.
	PF(I)	Grãos de ferrita usualmente poligonais, localizados dentro dos grãos austeníticos prévios e mais 3 vezes maiores do que os grãos ou lâminas adjacentes de ferrita.
Ferrita acicular	AF	Grãos de ferrita pequenos e não alinhados localizados no interior dos grãos austeníticos prévios. Uma região de AF comumente inclui placas isoladas de grande razão de forma.
Ferrita com segunda fase alinhada	FS(A)	Duas ou mais placas paralelas de ferrita. No caso de apenas duas placas, a razão de forma deve ser maior do que 4:1. Se o operador tiver segurança, este constituinte pode ser sub classificado como placa lateral de ferrita, bainita superior ou inferior, FS(SP), FS(UB), FS(LB).
Ferrita com segunda fase não alinhada	FS(NA)	Ferrita envolvendo completamente ou (i) "microfases" aproximadamente equiaxiais ou distribuídas aleatoriamente ou (ii) lâminas isoladas de AF.
Agregado Ferrita Carboneto	FC	Estruturas finas de ferrita e carboneto, incluindo ferrita com carbonetos "interfásicos" e perlita. Se o agregado é claramente identificado como perlita, ele deve ser designado como FC(P). Se o agregado for menor que as lâminas adjacentes dentro do grão austenítico prévio, ele deve ser desprezado.
Martensita	M	Colônias de martensita maiores que as lâminas adjacentes de ferrita. Se o operador estiver seguro, o constituinte pode ser classificado como martensita laminar ou maclada, M(L) ou M(T).

Conforme mencionado anteriormente, a deposição das paredes de WAAM incorre em um processo similar à soldagem multipasses, em que a deposição da nova camada afeta termicamente a camada anteriormente depositada. Com isso, a microestrutura das

regiões adjacentes é alterada, de modo que as regiões mais próximas da deposição são aquecidas a temperaturas próximas às de fusão, passando pelo processo de reaustenitização, com crescimento de grão e perda da morfologia colunar típica da estrutura bruta de fusão. Já as regiões martensíticas que não atingem as condições necessárias para a austenitização, podem ser revenidas com os processos de reaquecimento (MODENESI, 2012, KOU, 2013, LIPPOLD, 2015).

Portanto, compreender como a anisotropia interfere nas propriedades finais dos materiais se faz de grande importância, haja visto que algumas aplicações exigem solicitações das peças em diferentes direções e cada uma dessas direções pode exibir uma microestrutura diferente, com morfologias de fases diversas, resultando em propriedades físicas diferentes.

2.2 MICROESTRUTURA DOS AÇOS DE ALTA RESISTÊNCIA E BAIXA LIGA

Os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) são uma classe que, devido a adição de diversos elementos de liga, pode proporcionar melhores propriedades mecânicas e maior resistência à corrosão quando comparados aos aços carbono comuns. Sendo materiais produzidos para atender propriedades específicas (SILVA, 2010). As adições dos elementos de liga possuem um teor que variam em peso de 0,02 a 5% a depender da classe de ARBL, e o teor de carbono pode assumir valores entre 0,05 e 0,25% (SHAMS, 1988).

O teor de carbono nestes materiais foi progressivamente reduzido e a elevação da resistência e a tenacidade são obtidas com a adição de elementos de liga tais quais V, Al, Nb, Ti, Mo e Cr. Outra forma de aumentar a resistência é por meio da formação de fases conjuntas no aço. Assim, de maneira simplificada estes aços podem ser caracterizados como aços com limite de escoamento acima de 270 MPa e baixo percentual de carbono (RODRIGUES *et.al.*, 2000).

Uma vantagem destes materiais é o alto limite de escoamento atrelado à relativamente boa soldabilidade (CZYRYCA *et.al.*, 1990). Quanto aos elementos de liga, cada elemento afeta estes materiais em alguma propriedade específica. Dependendo, geralmente, do tipo de propriedade que se necessita e da aplicação requerida pelo aço (SILVA *et.al.*, 1997). O carbono, por exemplo, é mantido em teores baixos a fim de evitar a ocorrência de trinca a frio durante a soldagem, melhorando, também, a tenacidade. O alumínio contribui para o refino de grão e para a desoxidação do material. Já o titânio é

utilizado para restringir o crescimento do grão austenítico tanto durante o aquecimento da chapa, como em processos de laminação. O manganês é um elemento que promove incremento na resistência mecânica do material, evitando as transformações austenita-ferrita e austenita-perlita. Já o cromo, cobre, níquel e molibdênio são adicionados em função das propriedades requeridas e espessura da chapa (PERINI, 2008).

Tais tipos de aços são ligas transformáveis, ou seja, a microestrutura final difere da microestrutura de solidificação. A primeira fase a se formar é a ferrita delta, que posteriormente é transformada em austenita. A microestrutura final é obtida a partir do resfriamento do material até a temperatura ambiente, em que a austenita pode transformar-se em ferrita mais perlita em taxas de resfriamento lentas, ou em bainita ou martensita se estas taxas de resfriamento são mais rápidas (BHADESHIA *et.al.*, 1985). As microestruturas podem ser previstas por meio dos diagramas de transformação TTT (*time - temperature - transformation*) à exemplo do exposto na Figura 12 que representa o aço 2,25Cr-1Mo, objeto de estudo deste trabalho, bem como por meio das simulações termo metalúrgicas conforme é ilustrado na Figura 13 no trabalho de FARIA *et.al.* (2021) um diagrama para um arame de composição 2,5Cr-1Mo.

É importante destacar, ainda, que a austenita pode se decompor em diferentes produtos de transformação, mas que a ferrita, particularmente, pode assumir diferentes morfologias e estas morfologias interferem de diferentes maneiras nas propriedades finais do material (KIM, 1983). Um exemplo disso foi o efeito da morfologia e orientação microestrutural apresentado no tópico anterior, no qual foi possível perceber a influência dos grãos colunares nas propriedades dos materiais fabricados por WAAM. Bem como os aspectos mencionados também acerca das ligas transformáveis e a influência da orientação preferencial de crescimento colunar do grão da austenita prévia.

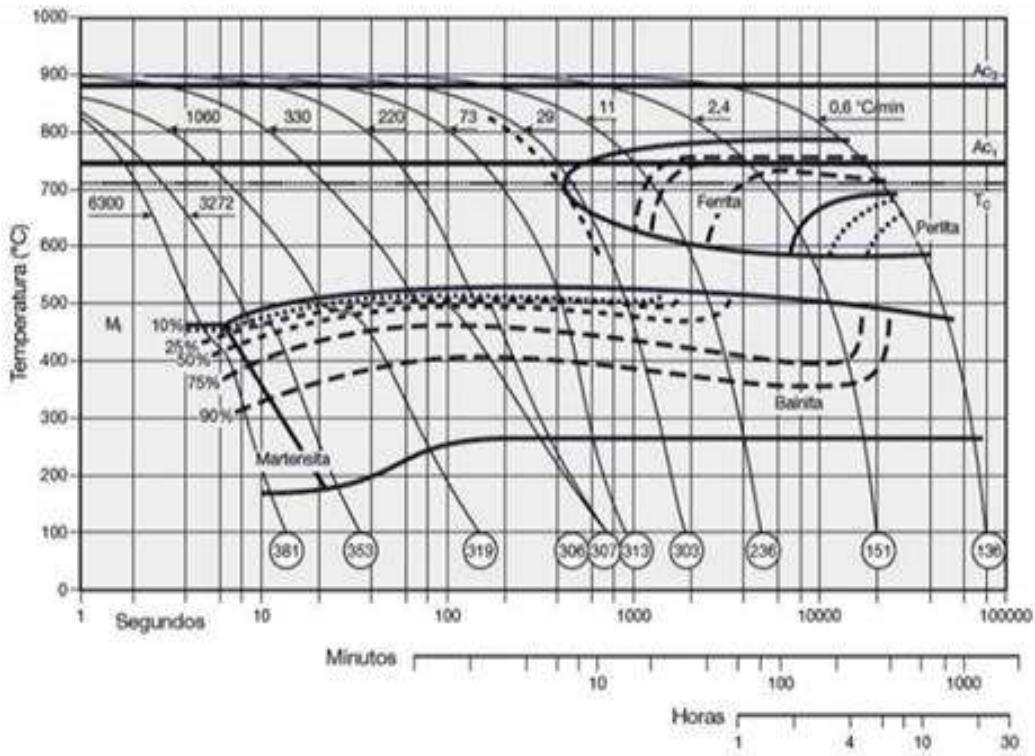


Figura 12. Diagrama TTT de um aço ARBL com composição 2,25Cr1Mo (COLPAERT, 2008).

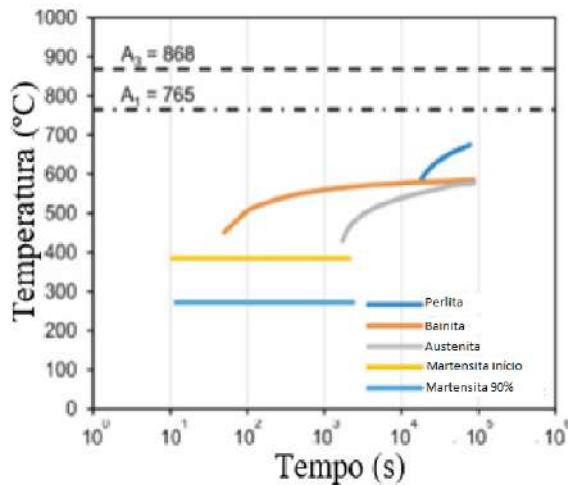


Figura 13. Simulação do diagrama de transformação de resfriamento contínuo do arame AWS ER90S-B3 com JMatPro® (adaptado de FARÍAS *et.al.*, 2021).

A indústria do petróleo utiliza-se dos aços ARBL devido aos meios mais hostis e exploração em águas profundas que exige a utilização de materiais de alta resistência (FERREIRA *et.al.*, 2001). Estes materiais possuem pequenas adições de elementos de liga tais como nióbio, vanádio e titânio, cuja finalidade é o refino de grão e endurecimento por precipitação (DE GARMO *et.al.*, 2011). A boa soldabilidade de aços ARBL aplicados à indústria do petróleo se deve à redução do teor de C e adição dos elementos de liga que

atuam no sentido de minimizar e globularizar as inclusões de sulfeto, evitando o rompimento lamelar nas estruturas soldadas (HULKA E HEISTERKAMP, 1995).

No que concerne aos aspectos microestruturais, na Figura 14 é apresentada uma montagem tridimensional da microestrutura de um ARBL. Na imagem, é possível perceber uma microestrutura composta, primariamente, por ferrita acicular e veios de ferrita primária com grãos de forma poligonal, quase poligonal e alotromórfica nos contornos da austenita primária. Além disso, é possível visualizar inclusões não metálicas e precipitados intermetálicos por toda a microestrutura (OLIVEIRA, 2014).

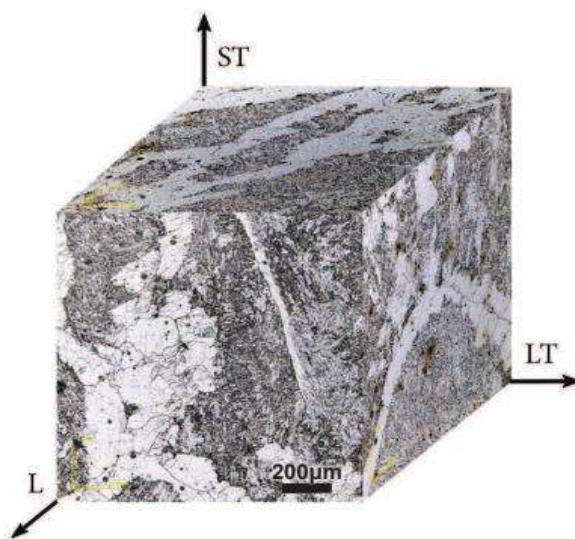


Figura 14. Montagem tridimensional da microestrutura nos planos LTS de um aço ARBL (OLIVEIRA, 2014).

Além dos microconstituintes observados na Figura 14, este material apresenta, ainda (Figura 15), agregados de ferrita carbeto (α -Fe₃C), ferrita idiomórfica (α_{idi}) e ferrita de segunda fase alinhada na forma de Widmanstätten primárias (α_{wid1}) nos contornos da austenita e secundárias (α_{wid2}) na ferrita alotromórfica (OLIVEIRA, 2014).

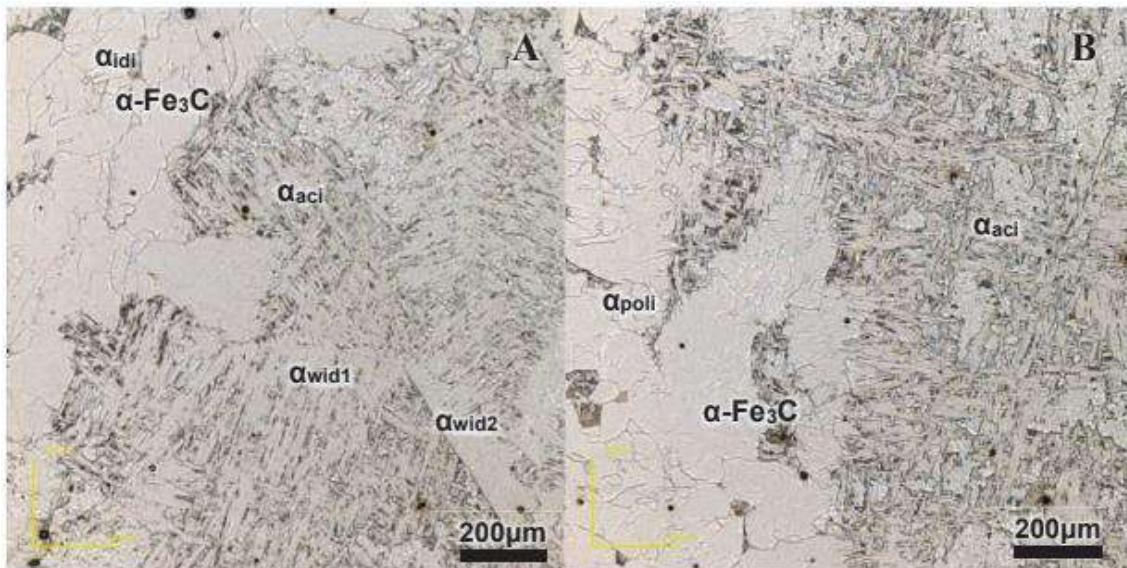


Figura 15. Microestrutura de um aço ARBL (OLIVEIRA, 2014).

A ferrita Widmanstätten, por crescer num conjunto paralelo de placas com a mesma orientação, é prejudicial à tenacidade do material. Já a ferrita acicular possui a tendência de não ser formada em regiões de austenita adjacentes à ferrita alotromórfica, uma vez que durante o crescimento desta, a austenita vizinha é enriquecida com carbono e torna-se relativamente estável (BABU E BHADESHIA, 1992). Tais morfologias e microestruturas foram encontradas em outras amostras de aços ARBL nas condições fundidas, soldadas e laminadas (OLIVEIRA, 2014). Além das fases e microconstituintes observados, conforme dados da literatura, é possível observar, também, a existência da bainita em algumas situações (OLIVEIRA, 2014, XIE *et.al.*, 2011).

Diante dos aspectos citados, é importante destacar que a ferrita acicular é a fase mais desejada, devido sua morfologia não equiaxial e grão refinado, promovendo boas propriedades para os materiais (KOSEKI *et.al.*, 1997). Assim, grande parte dos arames de aços ARBL desenvolvidos são projetados de forma que seja possível que a microestrutura final apresente este tipo de fase (BABU, 2011). Nos processos da WAAM, o tamanho de grão da austenita, os parâmetros de deposição e o tamanho de grão da austenita prévia, são fatores que devem ser levados em consideração para que seja possível aumentar o teor de ferrita acicular nas peças produzidas (DIRISU *et.al.*, 2019).

Conforme já foi elucidado neste trabalho, a WAAM é um processo de fabricação que se assemelha aos processos de soldagem a arco. Portanto, é esperado, microestruturalmente, para as peças fabricadas por esse processo, problemas semelhantes aos encontrados no metal de solda de aços ARBL com soldagem multipasses (SONG

et.al., 2014, QUINTANA *et.al.*, 2010). Neste sentido, os aços Cr-Mo, objeto de estudo deste trabalho, apresentam nos processos de soldagem tensões residuais indesejáveis que podem ocasionar ruptura frágil do material, fragilização por hidrogênio e mudanças microestruturais (LAN *et.al.*, 2011, JOSHI *et.al.*, 2010).

Fazendo um paralelo com a microestrutura de um aço ARBL soldado, um estudo comparativo entre duas amostras de uma junta soldada de aço Cr-Mo-V cuja primeira amostra é tratada termicamente com pré-tratamento, controle de interpasses e pós-tratamento e a segunda amostra sem tratamentos, evidenciou as variações microestruturais apresentadas na região de centro do metal de solda, região da peça soldada que pode ser comparada à uma peça fabricada por manufatura aditiva. As amostras tratadas apresentaram microestrutura bainítica com formas mais homogêneas e definidas, com contornos de grãos bem definidos (Figura 16a). Já as amostras sem tratamento apresentaram uma microestrutura bainítica de grãos grosseiros, decorrentes do não controle efetivo dos interpasses e ausência de tratamentos térmicos (figura 16b) (FARIA *et.al.*, 2014).

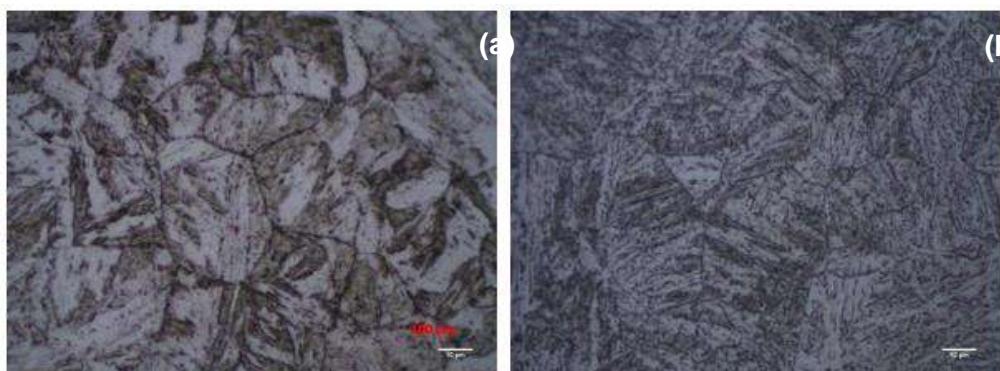


Figura 16. Microestrutura do centro do metal de solda de um aço ARBL Cr-Mo-V, (a) tratada termicamente; (b) sem tratamentos térmicos (FARIA *et.al.*, 2014).

SUN *et.al.* (2020a) estudaram um aço ARBL fabricado por WAAM, observando estruturas de solidificação com três morfologias classificadas em três zonas. A primeira é composta por grãos colunares e classificada como zona colunar. A segunda zona é a intercamada, com uma mistura de grãos colunares e equiaxiais. Por fim, a terceira zona foi definida como zona equiaxial, composta de grãos equiaxiais. Na Figura 17 são ilustradas as três regiões típicas e as microestruturas apresentadas com o uso do processo WAAM.

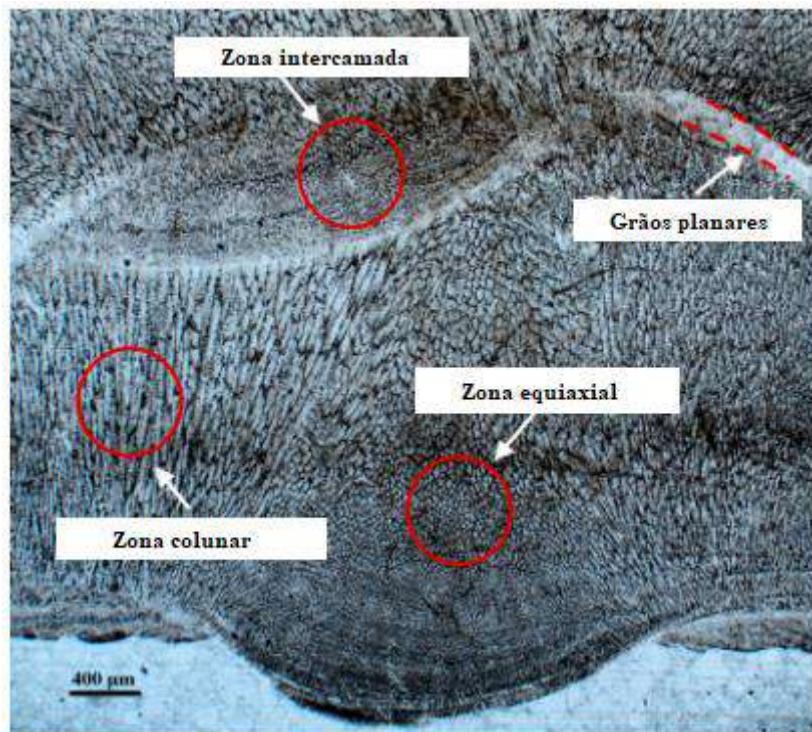


Figura 17. Regiões típicas com as microestruturas em um processo WAAM (adaptado de SUN *et.al.*, 2020a).

A evolução microestrutural do aço ARBL fabricado por WAAM apresentou um processo de solidificação direcional com os grãos colunares dendríticos nas regiões próximas ao substrato devido às altas taxas de resfriamento. Já nas regiões de centro da parede os materiais apresentaram uma microestrutura mais grosseira devido à influência dos ciclos térmicos que estas camadas são submetidas. Enquanto a região de topo apresentou uma microestrutura uniforme e refinada consequente do rápido resfriamento e ausência de reaquecimento. Esta evolução microestrutural é ilustrada em detalhes na Figura 18 (SUN *et.al.*, 2020a).

Um estudo paralelo de SUN *et.al.* (2020b) com peças de aços ARBL fabricadas com WAAM evidenciou outros microconstituintes em sua evolução microestrutural (Figura 19). Na Figura 19a são exibidas as três regiões de análise indicando a direção de deposição. Na região A (Figura 19b) evidencia-se duas fases principais, a ferrita e a troostita, cuja ferrita tem tamanho e razão de aspecto pequenos. A região B (Figura 19c) é composta de ferrita, de um microconstituente de martensita-austenita (M-A) e pequena quantidade de troostita, em que a ferrita possui tamanho e razão de aspecto maior que na região A e a região C (Figura 19d) é formada por ferrita, troostita e pequena quantidade de M-A.

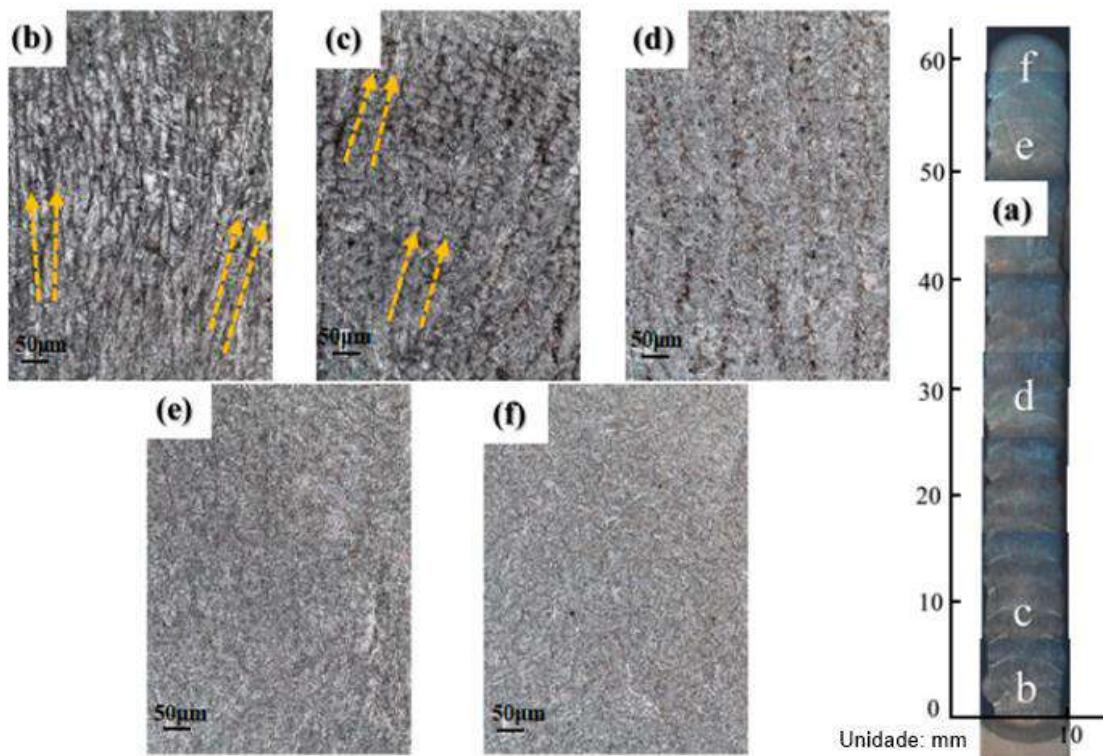


Figura 18. Evolução microestrutural de um aço ARBL fabricado por WAAM. (a) macroestrutura da seção transversal; (b) e (c) microestrutura de grãos colunares dendríticos; (d) microestrutura grosseira; (e) e (f) microestrutura refinada (adaptado de SUN *et.al.*, 2020a).

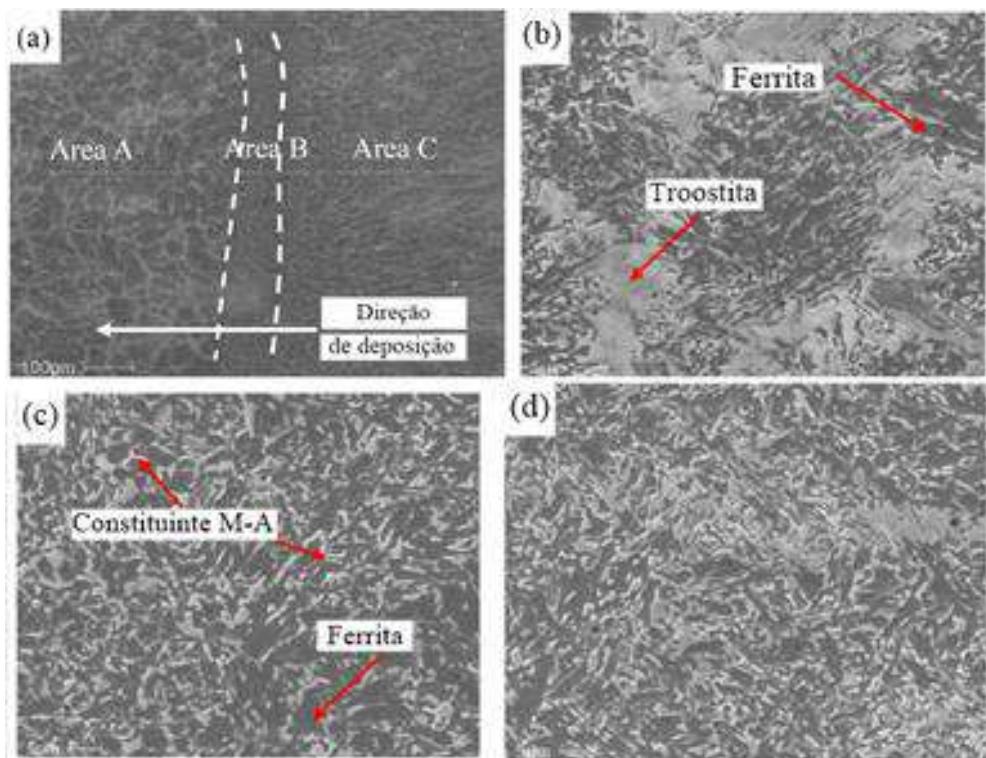


Figura 19. Evolução microestrutural de um aço ARBL fabricado por WAAM. (a) Regiões analisadas; (b) Área A; (c) Área B; (d) Área C (adaptado de SUN *et.al.*, 2020b).

VAHEDI *et.al.* (2020) estudaram uma peça de aço ARBL do tipo AWS ER70S-6 fabricada com WAAM. A caracterização microestrutural foi realizada na região do centro da poça de fusão, denominada de camada n+1 e na região da ZTA, denominada de camada n (Figura 20a). A região do centro da poça de fusão (Figura 20b) apresentou perlita lamelar (P) formada nos contornos de grãos da ferrita poligonal (PF). A região entre as camadas (Figura 20c) apresentou, além da PF, ferrita acicular (AF) e bainita (B), decorrente da maior taxa de resfriamento.

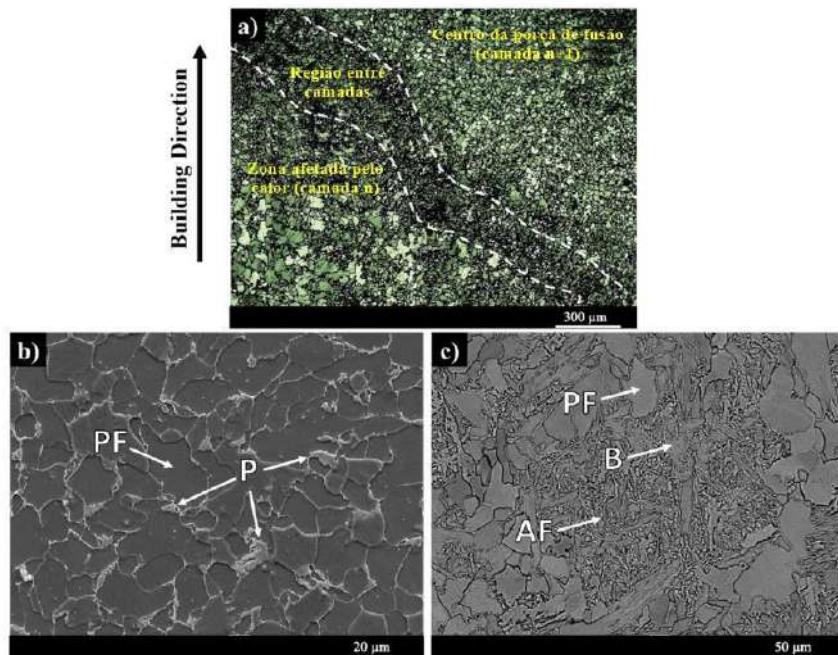


Figura 20. Caracterização microestrutural de um aço ARBL fabricado por WAAM. (a) microscopia óptica; (b) MEV do centro da poça de fusão; (c) MEV do limite da poça de fusão (adaptado de VAHEDI *et.al.*, 2020).

Diante dos recentes estudos apresentados, é possível perceber que apesar das similaridades entre processos de soldagem a arco e a WAAM, microestruturalmente, cada processo apresenta particularidades. Até mesmo os processos de fabricação de ARBL com WAAM apresentam singularidades e particularidades microestruturais em função do material utilizado e dos parâmetros de processo escolhidos, assim como acontece com os diversos estudos de juntas soldadas de aços ARBL ao Cr-Mo. Tais aspectos legitimam a necessidade de estudo e pesquisas para uma maior compreensão e domínio dos fenômenos metalúrgicos envolvidos para cada composição de liga em particular.

2.3 IMPACTO DO MEIO E MATERIAL NA FRAGILIZAÇÃO DE AÇOS ARBL

Além dos aspectos microestruturais e anisotrópicos já citados, é importante considerar os meios de aplicação como influenciadores das propriedades dos aços ARBL fabricados por WAAM. Se fazendo importante compreender os impactos do meio e os processos de fragilização e degradação que tais materiais podem apresentar.

Ambientes agressivos como os encontrados na indústria de óleo e gás têm a necessidade de aços ligados capazes de resistir às quantidades consideráveis de H₂S e CO₂ e de ataque por cloreto. Portanto, compreender os fatores que influenciam os processos de corrosão e falhas provocadas pelo hidrogênio nas peças fabricadas se faz de grande importância. Tais materiais precisam de uma combinação de alta resistência e ductilidade para operação em ambientes de pressões e temperaturas críticas. Estas características são obtidas por meio de processos metalúrgicos de refino de grão, endurecimento por solução sólida, endurecimento por precipitação e/ou por transformação de fases, para que os aços possam apresentar elevadas propriedades mecânicas e alta resistência aos danos provocados pelo hidrogênio em ambientes ácidos (LADINO & FALLEIROS, 2015).

Os aços ARBL aplicados à indústria do petróleo geralmente são produzidos por processos termomecânicos controlados, o que incorre nas propriedades desejadas devido aos mecanismos de endurecimento que atuam como barreiras às movimentações das discordâncias (GLADMAN, 1999). Todavia, os elementos micro ligantes, quando não precipitam completamente, podem atuar como sítios preferenciais para o aprisionamento do hidrogênio, resultando em trincas ou falhas destes equipamentos quando em condições de carregamento (GARET *et.al.*, 1998).

Para um duto continuar em operação, é necessária alta confiabilidade destas estruturas, verificando-se os defeitos, sejam eles oriundos da fabricação, instalação ou operação. Tais imperfeições podem ser divididas em três categorias: I) defeitos de soldagem; II) defeitos mecânicos e III) defeitos de corrosão. Assim, estes materiais precisam apresentar propriedades específicas da aplicação, tais como diâmetro, propriedades dos fluidos a serem transportados, condições de transporte, custos de instalação, operação e reparo, bem como o ambiente ao qual estes materiais serão expostos (MMS, 1999).

Os ambientes agressivos do setor de óleo e gás apresentam altos índices de H₂S, íons de cloreto e condições de alta pressão, que quando em interação com as juntas

soldadas, provocam os processos de corrosão sob tensão por sulfetos e fragilização por hidrogênio (FOLENA, 2017). Portanto, compreender o fenômeno da corrosão sob tensão e os mecanismos que envolvem as falhas se fazem de grande importância para este trabalho.

2.3.1 Corrosão sob tensão

A corrosão sob tensão (CST) consiste na fratura de certos tipos de materiais quando tensionados em ambientes, em condições tais quais nem a solicitação mecânica e nem a corrosão isoladamente são capazes de provocar a fratura. Tal tipo de mecanismo promove o aparecimento de micro trincas que tem como consequência a fratura precoce do material (NEWMAN E PROCTER). Na Figura 21 está a representação esquemática da correlação entre os três aspectos que atuam na CST. A deterioração das propriedades mecânicas do material ocorre com o rompimento frágil, consistindo em uma situação perigosa que pode ocasionar fraturas inesperadas e catastróficas (ASM HANDBOOK, 1992).

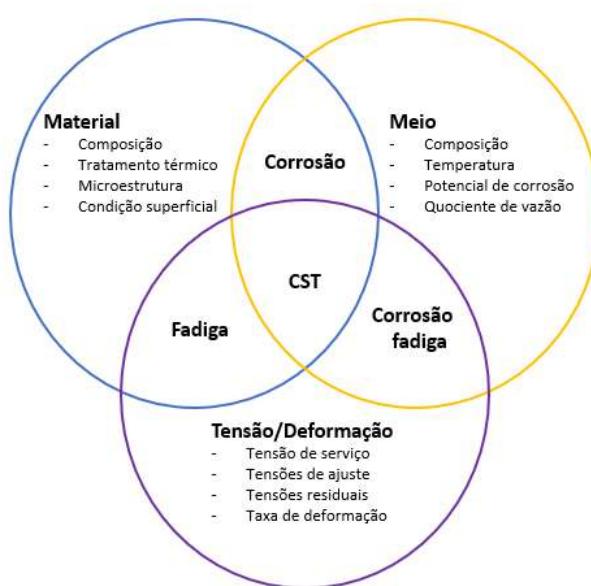


Figura 21. Aspectos que atuam na corrosão sob tensão (adaptado de ASM HANDBOOK, 1992).

Neste processo tem-se a deterioração do material devido à ação combinada das tensões residuais ou aplicadas e os meios corrosivos. Existe uma ação sinérgica da tensão e do meio corrosivo que ocasiona a fratura do material em um tempo mais curto do que a

soma das ações isoladas da corrosão e da tensão, com uma morfologia de fratura macroscopicamente frágil tanto para materiais de natureza frágil, quanto para materiais de natureza dúctil (Figura 22) (KOCH, 2001, STAEHLE, 1969). Neste tipo de mecanismo as solicitações são estáticas e as tensões residuais advém dos processos de fabricação do material, enquanto as tensões aplicadas são decorrentes das condições operacionais (GENTIL, 1996, ASM HANDBOOK, 1992).

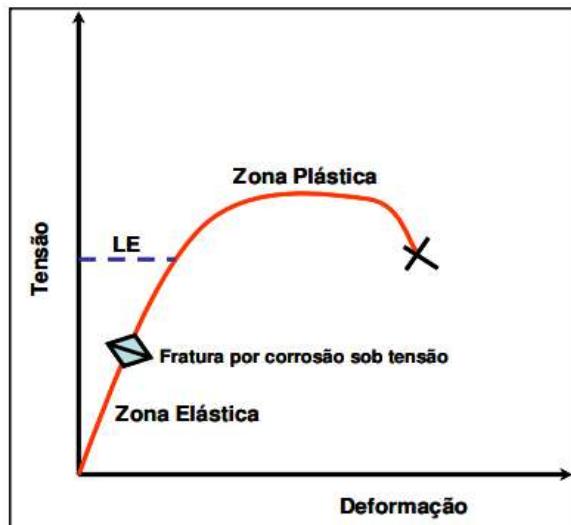


Figura 22. Curva tensão versus deformação exemplificando o ponto onde ocorre fratura por CST (adaptado de GENTIL, 1996).

Uma característica importante da CST é que quase não se observa a perda de massa do material, ou seja, ele permanece com um bom aspecto até a ocorrência da fratura. São quatro os fatores que influenciam no tempo necessário para que ocorra a fratura: a tensão (quanto maior é a tensão, menor é o tempo necessário para que ocorra a falha), concentração ou natureza do meio corrosivo, temperatura e estrutura e composição do material (materiais de grãos refinados são mais resistentes, por exemplo) (GENTIL, 1996).

2.3.1.1 Tipos de propagação da trinca

A CST é um mecanismo que envolve a nucleação da trinca e a sua propagação. A etapa de nucleação se caracteriza pelo tempo de indução, sendo muitas vezes associada à formação de pites ou do acúmulo de discordâncias na superfície do material que rompem as camadas protetoras, expondo o material ao ataque pelo meio corrosivo. Já a propagação

pode ocorrer tanto de maneira intergranular (conhecida também como intercristalina) ou intragranular (conhecida também como transgranular) (RAJA E SHOJI, 2011).

A fratura intergranular na CST ocorre acompanhando o contorno dos grãos cristalinos, que são regiões que representam áreas de maior energia, fazendo com que ocorra, muitas vezes, corrosão nesta região. Tais regiões acumulam discordâncias, impurezas, sendo classificadas como regiões de caráter anódico em relação à matriz. A penetração da trinca ocorre de maneira descontínua, alternando períodos de corrosão e fratura mecânica (GENTIL, 1996, ASM HANDBOOK, 1992). Na Figura 23 é demonstrada a corrosão intergranular em um aço carbono, exibindo, também, a superfície de grãos corroídos.

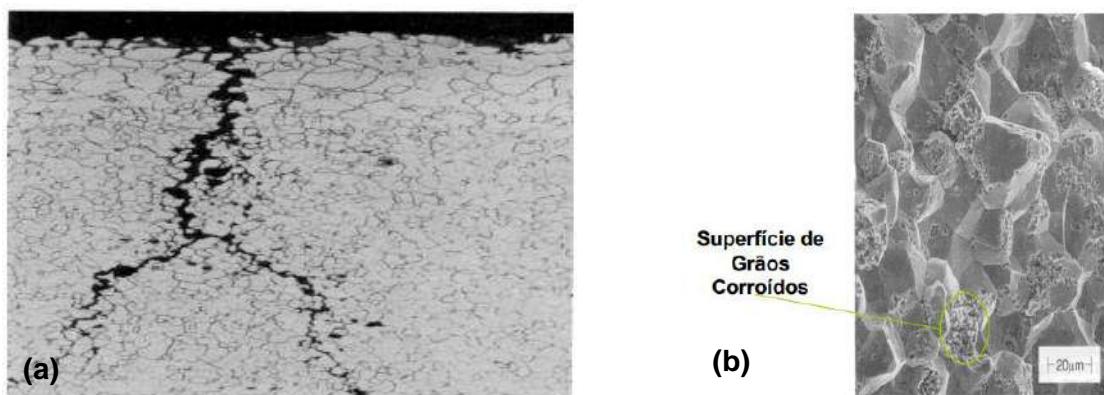


Figura 23. Fratura intergranular em aço carbono por (a) microscopia óptica e (b) microscopia eletrônica de varredura (SILVA, 2018).

A fratura transgranular na CST apresenta características bem diferentes do caso anterior. Este tipo de mecanismo modifica qualitativamente o processo de corrosão, resultando em um tipo de fratura que envolve a presença das tensões. As microestruturas cúbicas de face centradas (CFC) são mais suscetíveis, à exemplo do latão, aços inoxidáveis austeníticos e ligas de alumínio. Este fenômeno, é geralmente associado aos processos eletroquímicos e pode ser detido por meio do uso de corrente catódica (GENTIL, 1996, RAJA E SHOJI, 2011). Na Figura 24 é exibido um exemplo de fratura transgranular em um latão e em um aço inoxidável austenítico.

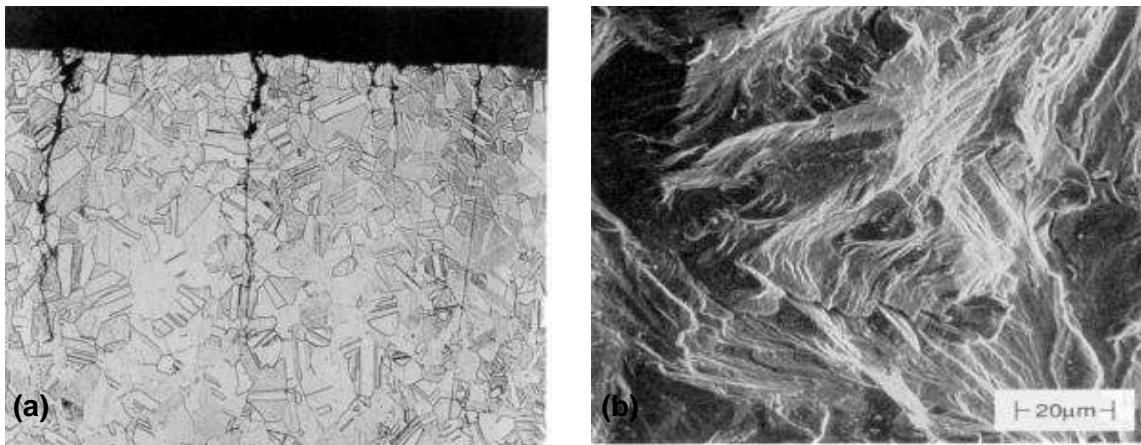


Figura 24. Fratura transgranular em (a) latão por microscopia óptica e (b) aço inoxidável austenítico por microscopia eletrônica de varredura (SILVA, 2018).

A CST é um mecanismo de complexo entendimento, pois existe o aparecimento de trincas em materiais de caráter dúctil. Ou seja, um material dúctil pode se comportar de maneira frágil, desde que os aspectos requeridos para ocorrência de CST sejam satisfeitos simultaneamente (GENTIL, 1996).

2.3.1.2 Mecanismos de corrosão sob tensão

O mecanismo da CST envolve aspectos químicos, mecânicos e metalúrgicos, mas qualitativamente, ainda não se consegue explicar de maneira exata o mecanismo que rege este problema. Cada material ou meio de aplicação envolve especificidades que tornam o mecanismo atuante diferenciado (BRASIL, 2003). A fim de esquematizar o processo de CST e os seus possíveis mecanismos, é esquematizado na Figura 25 de forma generalizada este processo.

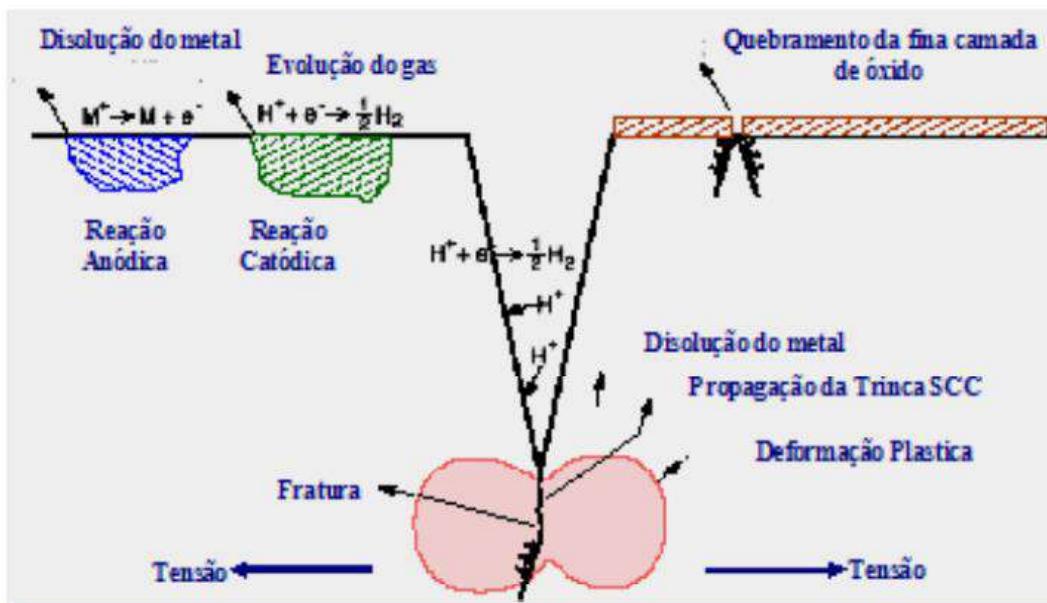


Figura 25. Esquema generalizado do processo de CST (BALLESTEROS, 2018).

Os principais mecanismos utilizados para explicar o fenômeno da CST são: caminho ativo ou por dissolução anódica; formação de túneis de corrosão; adsorção; e fragilização pelo hidrogênio (BRASIL, 2003, BALLESTEROS, 2018, FERREIRA, 2003).

A CST por caminho ativo envolve a dissolução do metal durante o processo de iniciação e propagação das trincas. A tensão aplicada é capaz de romper o filme superficial e expor o material ao meio agressivo trazendo como consequência a criação de caminhos preferenciais para a propagação das trincas. Neste mecanismo, o processo de ruptura do filme passivo é atribuído, sobretudo, à CST intergranular (BALLESTEROS, 2018, FERREIRA, 2003).

A CST pela formação de túneis de corrosão se dá devida formação de pites que se configuram como uma rede de túneis que é rompida por fratura dúctil. Tais pites possuem morfologia de fendas e são consequência das tensões trativas e residuais atuantes no processo (FERREIRA, 2003).

A CST por adsorção envolve a adsorção de elementos químicos presentes no meio pela superfície do material. Estes elementos concentram-se na ponta da trinca e promovem uma diminuição da força entre as ligações interatômicas do material, facilitando o processo de propagação das trincas da CST (BRASIL, 2003).

Finalmente, a CST por fragilização por hidrogênio envolve a presença deste elemento em solução sólida na rede cristalina e a sua respectiva difusão e combinação para a formação de hidrogênio molecular. Em que estas moléculas, geralmente são

formadas nas regiões de maior concentração de tensões, à exemplo das pontas das trincas (BRASIL, 2003; BALLESTEROS, 2018, FERREIRA, 2003). Devido à amplitude deste tema e dos processos envolvidos, este tópico será melhor discutido mais adiante.

2.3.2 Fragilização por hidrogênio

A indústria de óleo e gás exige materiais que possuam boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão e fragilização por hidrogênio, isto se deve aos meios de operação severos aos quais as estruturas são submetidas. A fragilização pelo hidrogênio caracteriza-se como um mecanismo de falha que provoca danos severos, precoces e catastróficos. Este fenômeno consiste na redução da energia absorvida previamente à fratura quando há presença de hidrogênio atômico na microestrutura do material (MARQUES, 2018).

A susceptibilidade a tal fenômeno tem forte correlação com as características microestruturais do material, de modo que materiais martensíticos são fortemente susceptíveis a este tipo de fragilização, enquanto os aços ferríticos precisam de concentrações mais altas de hidrogênio e os aços austeníticos apresentam baixíssima susceptibilidade ao fenômeno. Isto está diretamente relacionado com a difusividade do hidrogênio no material e os parâmetros de rede de cada uma das células unitárias e as características dos interstícios das mesmas (RAJA E SHOJI, 2011, MARQUES, 2018, LYNCH, 2012).

O mecanismo de fragilização por hidrogênio está associado à presença de hidrogênio atômico ligado às tensões aplicadas ou residuais na microestrutura do material. Ou seja, existe um nível de tensões ao qual o material deve estar submetido (LYNCH, 2012). Todavia, apesar de ser um tema amplamente explorado e discutido por pesquisadores do mundo todo, não existe uma única teoria aceita para explicar o fenômeno de fragilização por hidrogênio, podendo, inclusive, acontecer mecanismos simultâneos, dependendo do meio, solicitações e tipo de material envolvido (MARQUES, 2018).

2.3.2.1 Mecanismos de fragilização

De acordo com a literatura, são quatro os principais mecanismos de fragilização que envolvem a presença de hidrogênio: trincamento induzido por hidrogênio, “*hydrogen*

induced cracking" (HIC); corrosão sob tensão na presença de sulfetos, "sulfide stress cracking" (SSC); corrosão sob tensão na presença de hidrogênio, "hydrogen stress cracking" (HSC); e corrosão sob tensão, "stress corrosion cracking" (SCC) (BALLESTEROS, 2018).

O HIC é um tipo de trinca que acontece em aços de baixa liga e baixo carbono devido a difusão do hidrogênio atômico e a combinação destes em hidrogênio molecular nas regiões de armadilhas, como as inclusões, contornos de grãos e discordâncias (NACE, 2015). Este mecanismo pode ocorrer em temperaturas relativamente baixas, em grande parte como resultado do hidrogênio atômico das reações de corrosão do H₂S úmido que entra no aço e se acumula nas armadilhas. Este tipo de mecanismo não é prejudicial até que se torne extenso e comece a afetar as propriedades do material e as trincas ou microtrincas geradas, comumente assumem uma aparência de escada, sendo conhecida na literatura como corrosão escalonada ou trinca em degraus (BALLESTEROS, 2018).

A SSC é um tipo de corrosão que ocorre sob ação conjunta das tensões trativas e da corrosão na presença de água e H₂S. Esta corrosão também é assistida pelo hidrogênio pois resulta da absorção do hidrogênio atômico que é produzido pela corrosão dos sulfetos na superfície do material (API, 2003).

Já a HSC consiste no trincamento com a presença de hidrogênio no material e tensões trativas. Estes metais não são sensíveis à CST/SCC, mas na presença de hidrogênio quando galvanicamente acoplados os materiais se tornam suscetíveis à fragilização e ao trincamento (BALLESTEROS, 2018). Quanto à CST/SCC, não será mencionado o mecanismo aqui nesta seção, pois este já foi discutido em mais detalhes anteriormente. Alguns mecanismos supracitados também serão aprofundados em sua discussão nos tópicos subsequentes.

2.3.2.2 Teorias de fragilização pelo hidrogênio

Teoria da pressão planar

A teoria da pressão planar consiste no desenvolvimento de bolhas de hidrogênio na microestrutura do material a partir da difusão do hidrogênio atômico para defeitos em locais como contornos de grãos e interfaces. A combinação de hidrogênio forma moléculas com alta pressão interna e isto atua como força motriz para o trincamento por hidrogênio. Se a pressão excede a resistência elástica do material, então os vazios podem

crescer e se unir formando as trincas, que consistem em trincas por deformação plástica ou clivagem (GINGEL, 1997, FALS, 1999). É exemplificado esquematicamente na Figura 26 o trincamento induzido pelo hidrogênio a partir da pressão provocada pela combinação dos hidrogênios atômicos e formação da molécula de hidrogênio.

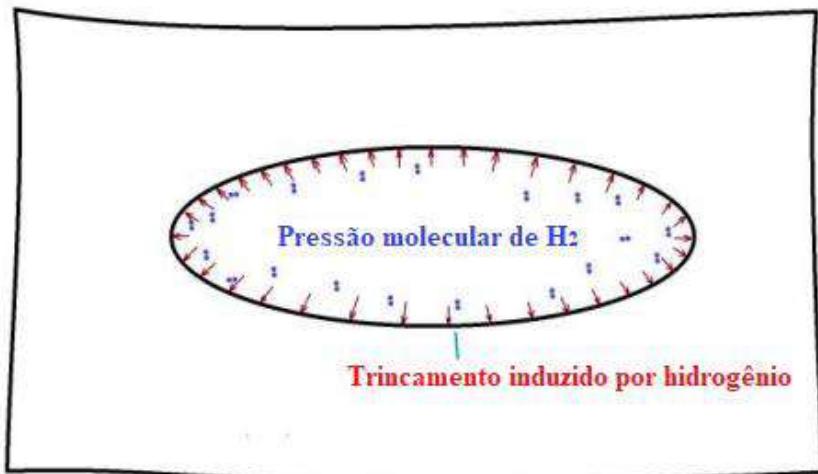


Figura 26. Esquematização do HIC a partir da pressão molecular (adaptado de FU E FANG, 2018).

Teoria da adsorção da superfície

A teoria da adsorção da superfície defende que a energia livre da superfície de um metal atomicamente limpo é reduzida pelo hidrogênio adsorvido na superfície interna da trinca. Assim, a tensão de fratura, com base no critério termodinâmico de Griffith, é reduzida pela raiz quadrada da energia de superfície. Com base nesta teoria, as trincas podem se propagar sob baixa tensão aplicada e esta teoria, a nível atomístico, não é capaz de explicar satisfatoriamente o comportamento do hidrogênio na ponta da trinca (LIPPOLD, 2015). O processo de adsorção do hidrogênio se dá a partir das moléculas que são adsorvidas pela superfície e em seguida parte dessas moléculas são dissociadas de forma protônica e absorvidas pelo material em sua forma atômica e parte é recombina e retorna para o ambiente (FLAVIEN *et.al.*, 2014). As etapas de dissolução do hidrogênio são esquematizadas na Figura 27.

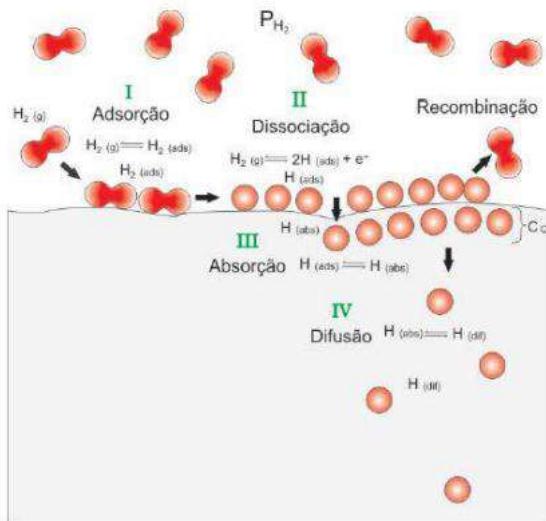


Figura 27. Etapas de dissolução do hidrogênio em um metal a partir da fase gasosa (adaptado de FLAVIEN *et.al.*, 2014).

As reações de adsorção (I), dissociação (II), absorção (III) e difusão (IV) são expostas nas equações de 1 a 4:



Aprisionadores de hidrogênio

Após se difundir para a estrutura cristalina do metal, os hidrogênios atômicos podem se alocar nos sítios da rede e podem ser segregados aprisionando-se nas imperfeições (lacunas, átomos de soluto, discordâncias, contornos de grãos, vazios, campos de tensões elásticas e partículas de segunda fase), conforme ilustrado na Figura 28 (ELIEZER E BOELLINGHAUS, 2014).

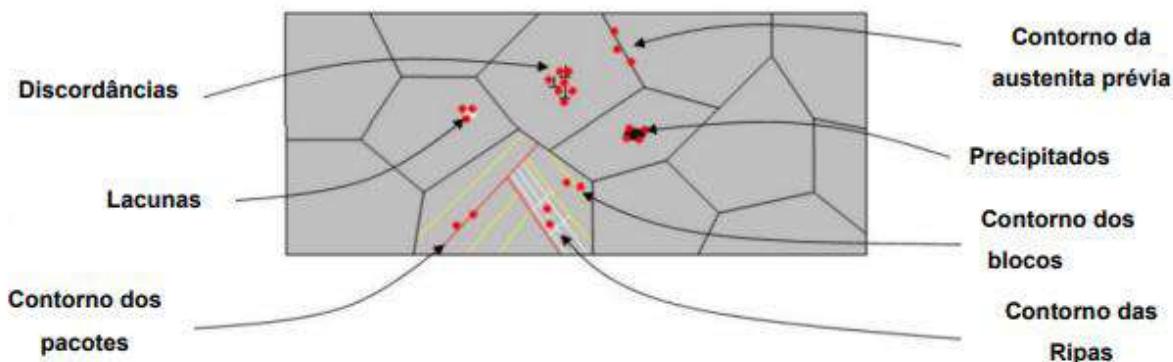


Figura 28. Aprisionadores de hidrogênio em uma microestrutura temperada e revenida. (adaptado de ELIEZER E BOELLINGHAUS, 2014).

Os sítios aprisionadores de hidrogênio podem ser classificados quanto à sua reversibilidade (reversíveis ou irreversíveis):

- Reversíveis: a liberação do hidrogênio ocorre devido a mudanças na concentração de hidrogênio ou na temperatura;
- Irreversíveis: o tempo de permanência do hidrogênio excede o tempo de difusão (TORRES, 2011).

Outra forma de classificar é por meio da energia de ligação entre o átomo de hidrogênio e os sítios aprisionadores:

- Sítios fracos: energia de ligação de até 20 KJ/mol, incluem-se discordâncias, precipitados finos, átomos de soluto de Cr e Mo (39) e microvazios (SZOST *et.al.*, 2013);
- Sítios intermediários: energia de ligação de até 50 KJ/mol, incluem-se ripas de martensita e contornos de grão de austenita prévia;
- Sítios fortes: energia de ligação de 100-120 KJ/mol, incluem-se inclusões não metálicas, partículas esféricas e interfaces das ripas de martensita (PARVARTHAVARTHINI *et.al.*, 2001).

Neste sentido, quanto maior é a energia de ligação entre o hidrogênio e o sítio aprisionador, maior será a temperatura necessária para a liberação deste hidrogênio.

Teoria da decoesão

A teoria da decoesão de Troiano propôs que altas tensões triaxiais presentes em concentrador de tensões, como a ponta de uma trinca, atraem o hidrogênio atômico dissolvido e reduzem localmente a resistência coesiva. Se a concentração crítica de hidrogênio é atingida, uma pequena trinca se forma e se propaga para a região com alta concentração de hidrogênio. O crescimento posterior da trinca se dá conforme há um aumento localizado na concentração de hidrogênio na ponta da trinca. Este processo de iniciação e propagação das trincas se repete até que o nível crítico de hidrogênio não seja mais atingido ou até que o nível de tensões triaxiais seja diminuído (TROIANO, 2016). Este processo é mostrado esquematicamente na Figura 29.

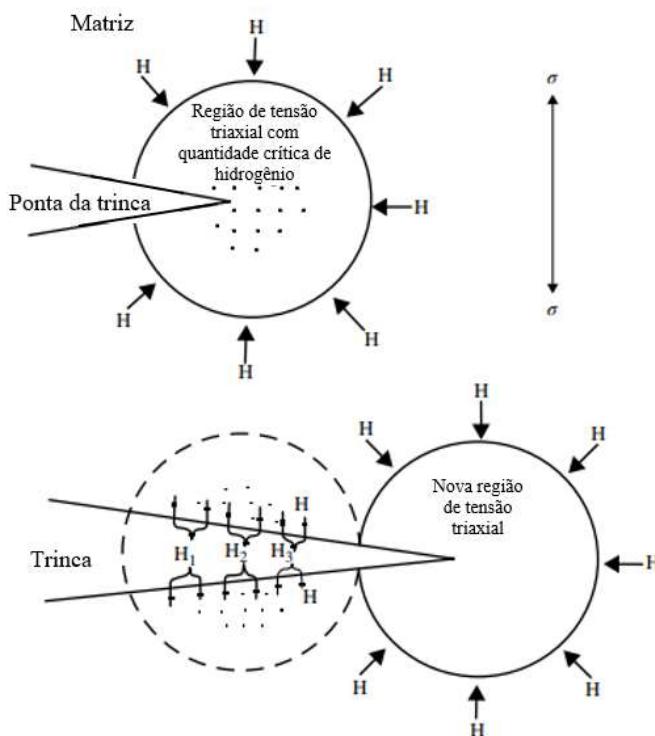


Figura 29. Esquema da teoria da decoesão (adaptado de LIPPOLD, 2015).

A força coesiva máxima entre os átomos é reduzida pelo hidrogênio dissolvido, que se acumula nas armadilhas. Caso a tensão local exceda a força coesiva, que é reduzida pelo hidrogênio dissolvido, as ligações atômicas podem ser rompidas e podem ocorrer as trincas. O efeito dos locais de armadilhas na fragilização pelo hidrogênio assume que este pode se acumular nos locais específicos da microestrutura e a força do local da armadilha determina sob quais condições o hidrogênio pode participar do processo. Por exemplo, a

interface entre certos precipitados e a matriz pode representar locais de armadilha muito fortes, evitando que o hidrogênio escape para a matriz (LIPPOLD, 2015).

Teoria do aumento da plasticidade localizada com hidrogênio

A teoria do aumento da plasticidade localizada é suportada tanto por observações experimentais como por cálculos teóricos acerca das temperaturas e taxas de deformação. Sua consideração fundamental é que o hidrogênio em solução sólida facilita o movimento das discordâncias e aumenta a plasticidade local. Isto aumenta a quantidade de deformação que ocorre em uma região local adjacente à superfície de fratura. De acordo com esta teoria, o processo de fratura não é caracterizado por fragilização, mas sim por um processo de ruptura plástica altamente localizada (STROE, 2006).

Este modelo assume que o hidrogênio em solução sólida atua protegendo as interações elásticas entre os obstáculos e as discordâncias. A mobilidade das discordâncias é, portanto, aumentada devido à redução na energia de interação entre os componentes de tensão elástica. Tal fenômeno foi confirmado por observação experimental em vários materiais de engenharia (SOFRONIS *et.al.*, 1995).

Modelo de intensidade de tensão de Beachem

Este modelo sugere que a deformação microscópica na ponta da trinca é auxiliada pelo hidrogênio concentrado dissolvido na rede à frente da ponta da trinca. Assim, uma diminuição no fator de intensidade de tensão resulta em uma plasticidade microscópica gradualmente decrescente, tal qual ilustrado na Figura 30. O comportamento de fratura depende da combinação da concentração de hidrogênio e do fator de intensidade de tensão na ponta da trinca. Quando o fator de intensidade de tensão é baixo e a concentração de hidrogênio é alta, o modo de fratura é intergranular (IG), cujo processo é o energeticamente mais favorável, pois envolve a menor quantidade de deformação plástica em comparação com os modos de fratura da coalescência microvoide (MVC) e da quase clivagem (QC). Em maior intensidade de tensão e menor concentração de hidrogênio a quase clivagem e os modos de coalescência microvoide substituem o modo de fratura intergranular. À medida que a trinca se propaga, é possível que o modo de fratura mude de um modo para outro em função da intensidade de tensão ou da concentração de hidrogênio (BEACHEM, 1967).

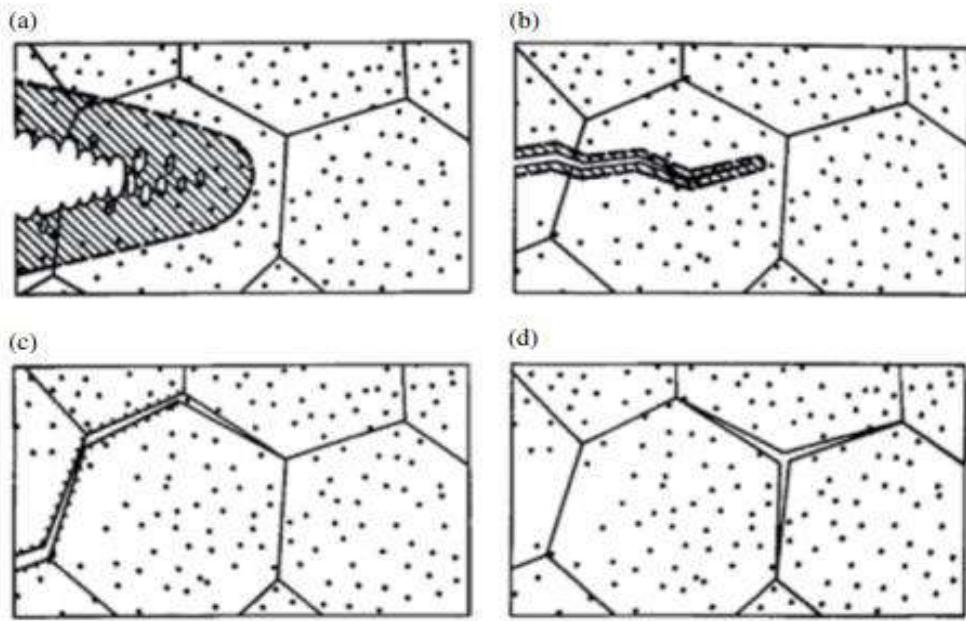


Figura 30. Modos de fratura observados em função do decréscimo do fator de intensidade de tensão (K) e o concomitante decréscimo da taxa de propagação da trinca. (a) K alto, MVC; (b) K intermediário, QC; (c) K baixo, IG; (d) trinca IG assistida pela pressão de hidrogênio (LIPPOLD, 2015).

Embora um mecanismo de fragilização por hidrogênio unificado ainda não exista, é geralmente aceito que a sua ocorrência requer a presença simultânea de um nível limiar de hidrogênio, uma microestrutura susceptível de alta dureza e restrição de tração, faixas de temperaturas específicas (LIPPOLD, 2015).

2.3.3 Efeito dos meios aquosos contendo H₂S

Os materiais aplicados nas indústrias de petróleo e gás são, muitas vezes, contaminados por meio aquoso contendo H₂S, que é de extrema agressividade para os aços. De forma que 25% das falhas nos equipamentos são derivadas de danos associados ao hidrogênio (HUANG *et.al.*, 2009). A presença de elevados teores de hidrogênio e enxofre aumentam significativamente a taxa de corrosão e a iniciação e propagação das trincas (SILVA, 2015).

O H₂S em meio aquoso aumenta a taxa de corrosão do material, bem como proporciona a adsorção e difusão dos átomos de hidrogênio para o interior da rede cristalina (HERNANDES-ESPEJEL *et.al.*, 2011). Desta forma, os processos corrosivos podem tanto ser acelerados quanto inibidos. O H₂S, a água e o dióxido de carbono adicionam impurezas ao material, à exemplo dos íons cloreto e cianeto, que juntamente

com as condições operacionais de temperatura e pressão, o material pode sofrer a chamada corrosão ácida, que pode ocasionar as trincas e falhas dos materiais (ZHAO *et.al.*, 2003).

Conforme dados da literatura (MA *et.al.*, 2000), um mecanismo de dissolução do ferro em meios aquosos contendo H₂S é descrito a seguir:

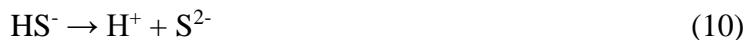


Em geral, tanto a corrosão sob tensão em ambientes com H₂S quanto a fragilização por hidrogênio relacionam-se com os processos de aprisionamento do hidrogênio (GARCIA *et.al.*, 2009). Em que as reações de corrosão amplamente aceitas de um aço exposto em ambiente úmido com H₂S são (HUANG *et.al.*, 2014):

Reação anódica:



Dissociação das reações:



Reação catódica:



Devido à presença do H₂S, o hidrogênio é difundido no aço em seu estado atômico, não se recombinando na superfície. Com isso, esse hidrogênio acumula-se nos interstícios do material, onde eles podem migrar para outras regiões. Estes átomos de hidrogênio podem, também, acumular-se nas armadilhas irreversíveis, à exemplo das discordâncias e contornos de grãos, onde eles podem se recombinar e formar hidrogênio molecular, aumentando a pressão de hidrogênio a um valor crítico e como consequência, a nucleação de trincas no material (HARA *et.al.*, 2004).

Outro fator muito importante nos danos causados por hidrogênio na presença de sulfetos são as inclusões de sulfeto que podem se formar em função da presença dos elementos microligantes tais quais o V, Mn, Mo e Nb. As microtrincas podem se formar

em volta das inclusões devido a dissolução parcial dos sulfetos que pode promover sítios temporários aprisionadores de hidrogênio (LADINO & FALEIROS, 2015).

Existe também, conforme já mencionado, a inibição da corrosão do ferro em meios contendo H₂S. Isto se deve à formação dos filmes de sulfeto que podem ser formados em condições específicas de temperatura e pressão em soluções aquosas contendo H₂S. O filme de sulfeto se forma afetando o comportamento difusional do hidrogênio, inibindo sua absorção e permeação pelo material (MA *et.al.*, 2000).

2.3.4 Corrosão sob tensão na presença de H₂S

Do ponto de vista metalúrgico, a susceptibilidade à CST em meios contendo H₂S depende da estrutura cristalina do material, da sua composição química e dos tratamentos termomecânicos aos quais este material foi submetido. Este tipo de mecanismo é mais comum em aços de alta resistência e em materiais soldados com elevada dureza no metal de solda ou regiões de tensões residuais na zona termicamente afetada. Uma das formas de evitar a CST em meios corrosivos é tratar o material termicamente para a obtenção de valores de dureza inferiores a 248 HV (SASTRI E GHALI, 2007).

Como já é sabido, a combinação de esforços mecânicos, material suscetível e meio corrosivo se fazem necessários para a ocorrência da CST. Mas esta combinação em meios contendo sulfetos são capazes de formar trincas intergranulares em aços com alta resistência mecânica e trincas transgranulares nos aços de baixa resistência mecânica (STRIDSKLEV, 2013). Este mecanismo em meios aquosos com H₂S consiste em um tipo de fragilização por hidrogênio, mas com características diferenciadas que são elucidadas na Tabela 5.

A CST na presença de H₂S precisa de uma maior atenção quando comparada aos demais mecanismos de fragilização por hidrogênio apontados neste trabalho. Isto se deve ao fato deste mecanismo proporcionar a nucleação e crescimento de trincas em tensões mais baixas e com maiores taxas de crescimento (ASM HANDBOOK, 1992). O que incorre em riscos humanos, ambientais e financeiros caso um material falhe por este mecanismo. Por isso se faz de grande importância que os materiais sejam certificados quanto ao seu uso em ambientes que possuem solicitações mecânicas em meios contendo H₂S, sobretudo em metodologias de aplicações inovadoras como a abordada nesta pesquisa.

Tabela 5. Aspectos comparativos entre fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão na presença de sulfetos (SASTRI E GHALI, 2007).

Características	Fragilização por Hidrogênio	Corrosão Sob Tensão na Presença de Sulfetos
Direção das trincas	Paralela à tensão aplicada	Perpendicular à tensão aplicada
Tensão aplicada	Sem efeito	Efeito crítico
Resistência do material	Em materiais de baixa resistência	Em materiais de alta resistência
Microestrutura	Efeito trivial	Efeito crítico - têmpera e revenimento aumentam a resistência à CST
Meio	Ocorre principalmente em meios altamente corrosivos	Pode ocorrer em meios pouco corrosivos

2.3.5 Corrosão sob tensão em água do mar

Para os aços HSLA a literatura reporta que a corrosão em ambiente marítimo é iniciada das inclusões de óxidos e envolve posteriormente uma corrosão uniforme da peça (LIU *et.al.*, 2017, ZHANG *et.al.*, 2019, LU *et.al.*, 2020). Outros fatores que podem influenciar este fenômeno são a pressão hidrostática, temperatura, pH, baixa dissolução do oxigênio e em particular, ambientes ricos em hidrogênio (ZHAO *et.al.*, 2021).

MA *et.al.* (2015) e DU *et.al.* (2012) apontaram que as trincas iniciais de CST em ambientes marítimos ocorrem em regiões preferenciais tais como ilhas de martensita-austenita e inclusões/interfaces de MnS, respectivamente. Quando se tem polarização catódica, a dissolução anódica é suprimida e a evolução catódica do hidrogênio é acelerada. Este hidrogênio, conforme já mencionado nos tópicos supracitados facilita o processo de nucleação e propagação de microtrincas e incrementa o risco da CST (LIU *et.al.*, 2016, TIAN *et.al.*, 2019). Todavia, ao se impor um potencial anódico na peça provoca-se a inibição da redução do hidrogênio, além de modificar os produtos de corrosão gerados e a taxa de penetração dos pites, aumentando-se a resistência da peça à CST (ONYEJI *et.al.*, 2018). As peças com proteção catódica, todavia, podem aumentar a susceptibilidade à CST ao se criar sítios preferenciais para a nucleação de microtrincas, devido a geração de hidrogênio a partir das trocas eletrônicas.

Assim, a dissolução anódica combinada aos mecanismos de fragilização por hidrogênio são os principais mecanismos de atuação na CST para os aços ARBL. A iniciação e propagação das microtrincas de CST são controladas por um ou por ambos fatores, dependendo das condições externas (TIAN *et.al.*, 2018). MA *et.al.* (2015) relataram que a CST em ambientes com SO₂ e em água do mar sob proteção catódica também obedecem ao mecanismo combinado da dissolução anódica e fragilização por hidrogênio.

2.3.6 Comportamento corrosivo em meio operacional de peças fabricadas com WAAM

Apesar deste trabalho ter como objetivo avaliar a susceptibilidade à CST em meios com H₂S e água do mar de um aço ARBL, estudos anteriores com materiais fabricados por WAAM nada versam sobre esta temática em específico, o que justifica o aprofundamento teórico em aspectos já consolidados na literatura nos tópicos anteriores. Portanto, este tópico, que tem como finalidade dissertar sobre estado da arte, discutirá acerca de estudos mais recentes nos quais foi investigado a resistência à corrosão de materiais produzidos por WAAM.

Dada a semelhança da WAAM com os processos de soldagem tradicionais, é importante destacar que estudos sobre CST com aços de alta resistência e baixa liga constataram que as regiões da ZTA de grãos grosseiros e a região intercrítica são mais sensíveis à CST, excluindo-se as regiões de metal de base e ZTA de grãos refinados (QIAO *et.al.*, 2019). Tal analogia pode ser feita com as peças de fabricadas por WAAM, uma vez que as deposições em camadas geram regiões termicamente afetadas com morfologia de grãos semelhantes às encontradas nas regiões do metal de solda de uma junta soldada.

As pesquisas com a fabricação de componentes com WAAM avançaram nas últimas décadas desde a perspectiva de trabalhos envolvendo controle local de microestrutura e parâmetros de processos. Enquanto tecnologia emergente, um dos desafios encontrados reside justamente na associação entre a microestrutura, propriedades mecânicas e resistência a corrosão destes materiais. Assim como acontece nos processos de fabricação mais tradicionais, as variações microestruturais, micro e macro poros e trincas inerentes às peças são aspectos que podem influenciar na resistência à corrosão de peças fabricadas com WAAM. No entanto, é importante destacar que a resistência à

corrosão de aços e outras ligas fabricados por manufatura aditiva é amplamente governada pelos parâmetros de processo e suas respectivas microestruturas formadas (OJO E TABAN, 2020). Neste sentido, os atuais estudos que versam sobre a temática da WAAM e a resistência à corrosão, utilizam-se, majoritariamente, apenas da imersão em meios corrosivos como metodologia de pesquisa. Poucos estudos propõem-se a avaliar a susceptibilidade da CST. Alguns destes trabalhos serão exibidos a seguir.

Um estudo recente de SANTA-AHO *et.al.* (2021), avaliou a susceptibilidade à CST de um aço inoxidável do tipo 316L fabricado por manufatura aditiva e o mesmo material em sua forma soldada. Os resultados dos testes de imersão com flexão em quatro pontos não mostraram diferença de desempenho entre as amostras construídas por manufatura aditiva e as amostras soldadas, o que evidencia a semelhança entre ambos os processos e a eficácia das peças manufaturadas.

TARASOV *et.al.* (2019) ao estudarem o aço AISI 304 fabricado por manufatura aditiva e sua resistência à corrosão por meio de ensaios de imersão, constataram que a fração volumétrica de ferrita δ (delta) é indiretamente dependente do nível de entrada de calor. Quanto maior a quantidade de ferrita δ , mais propícia a liga será aos processos corrosivos dentro dos grãos da austenita, pelo fato deles encontrarem-se empobrecidos em Cr. Na Figura 31 é exibido um gráfico que mostra a relação entre o calor aportado, a perda de massa na corrosão e o percentual de ferrita δ . As superfícies corroídas para ligas com baixo, médio e alto teor de carbono são exibidas na Figura 32. O presente estudo evidencia a relação entre os parâmetros de processamento, microestrutura formada e processos corrosivos.

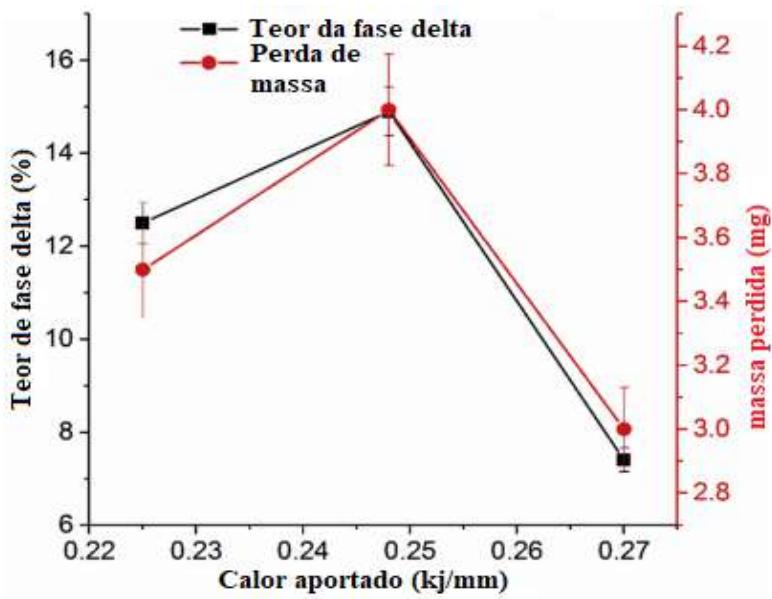


Figura 31. Teor de ferrita delta e massa perdida em função do calor aportado.
(adaptado de TARASOV *et.al.*, 2019)

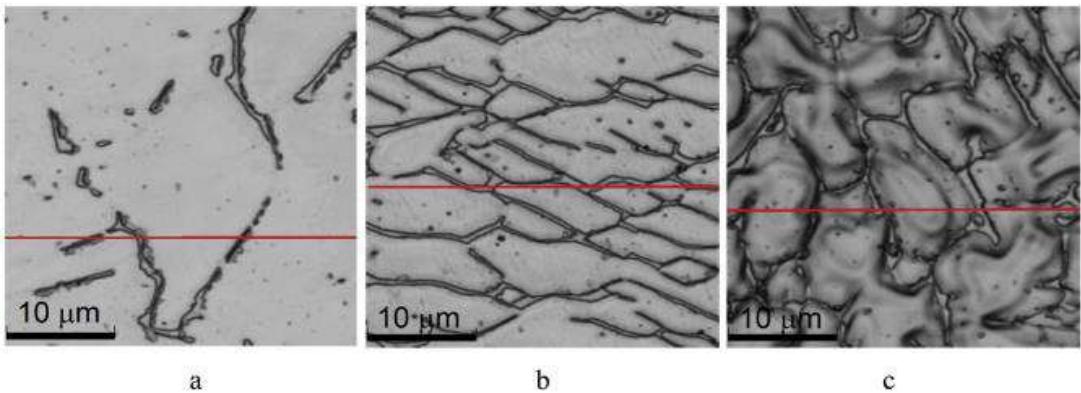


Figura 32. Superfícies corroídas de amostras de aços AISI 304 fabricado por manufatura aditiva com (a) baixo; (b) médio e (c) alto teor de ferrita δ .
(adaptado de TARASOV *et.al.*, 2019).

Um estudo recente de ZHANG *et.al.* (2021), avaliou uma parede confeccionada com liga de alumínio do tipo AA2024 produzida por WAAM por meio de ensaio de imersão em meio com cloreto. Constatou-se, também para este tipo de material um processo de corrosão localizada diretamente dependente dos aspectos microestruturais das amostras. As microestruturas formadas de grãos de α -Al e regiões interdendríticas eutéticas apresentaram produtos de corrosão nas regiões interdendríticas, enquanto os grãos de α -Al permaneceram intactos (Figura 33). As amostras exibiram, também, alta corrosão localizada na região da borda da poça de fusão, cuja mesma foi associada às altas atividades anódicas e catódicas das fases S-eutéticas e das regiões interdendríticas. Um esquema deste fenômeno foi construído pelos autores e é ilustrado na Figura 34.

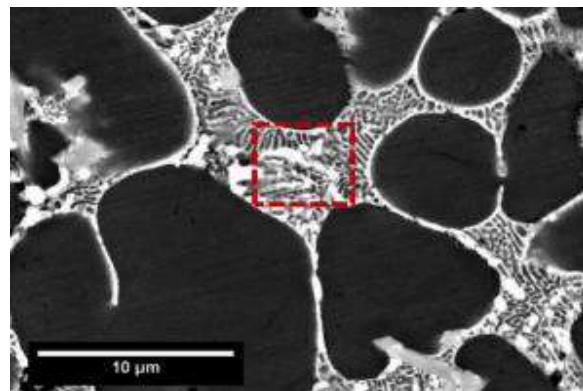


Figura 33. MEV de regiões interdendríticas eutéticas da borda da poça de fusão após ensaio de imersão (ZHANG *et.al.*, 2021).

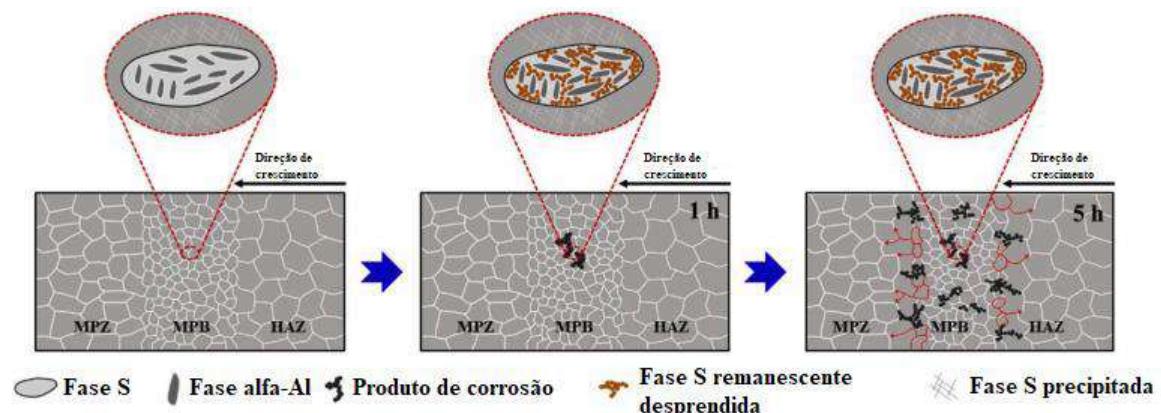


Figura 34. Diagrama esquemático mostrando o desenvolvimento da corrosão localizada em liga de alumínio fabricada com WAAM. (adaptado de ZHANG *et.al.*, 2021).

RON *et.al.* (2021) compararam a resistência à CST de um aço inoxidável fabricado com WAAM e seu homólogo forjado em ensaios normatizados pela ASTM G129-00. As micrografias (Figura 35) e as curvas de tempo até a falha *versus* taxa de deformação (Figura 36) exibem a semelhança entre as duas amostras. Pequenas diferenças observadas quanto ao tipo de ataque corrosivo foram atribuídas as diferenças microestruturais. As amostras fabricadas com WAAM (matriz austenítica mais fase ferrítica) apresentaram um ataque local, enquanto as amostras forjadas (apenas austenita) apresentaram corrosão por pites. As fractografias (Figura 37) das duas amostras evidenciaram uma fratura dúctil do tipo taça-cone, com superfície de fratura apresentando *dimples*, tal qual esperado para aços inoxidáveis austeníticos, evidenciando um comportamento adequado de ambas as amostras quanto à CST.

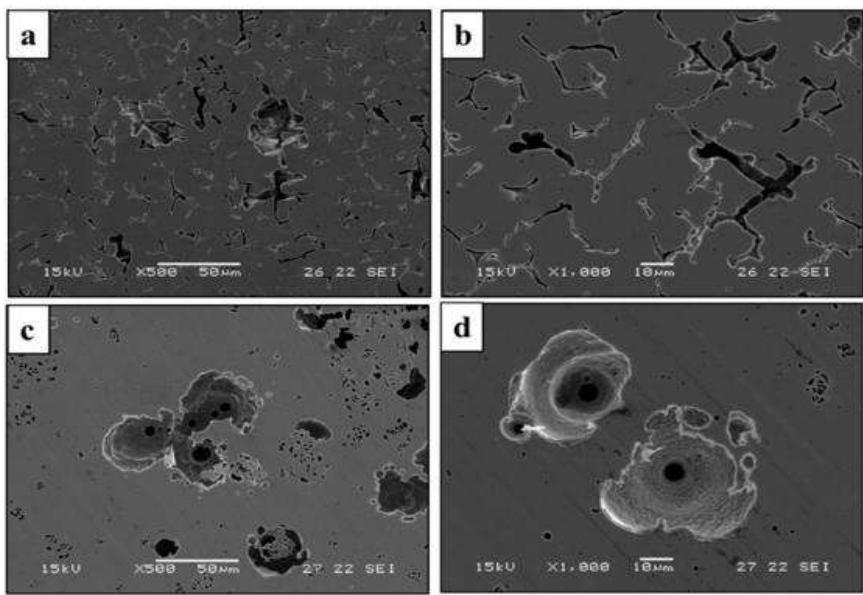


Figura 35. Micrografias das superfícies corroídas (a,b) das amostras fabricadas com WAAM e (c,d) amostras forjadas (RON *et.al.*, 2021).

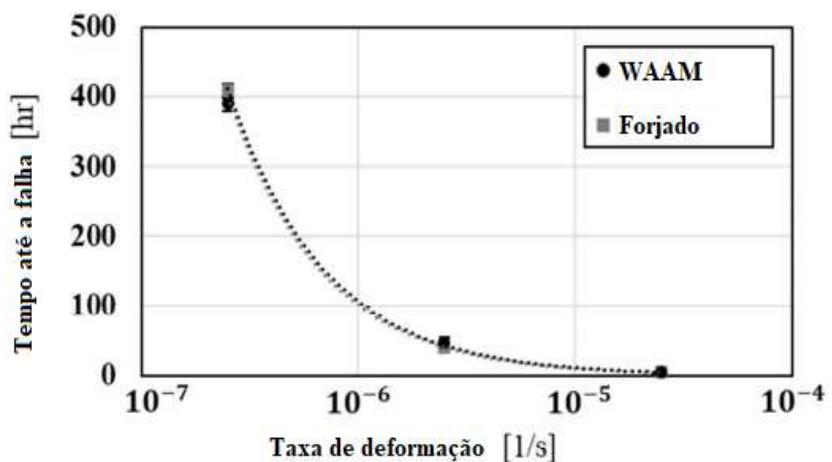


Figura 36. Efeito da taxa de deformação no tempo até a falha de aço inoxidável 316L produzido por WAAM e forjado (adaptado de RON *et.al.*, 2021).

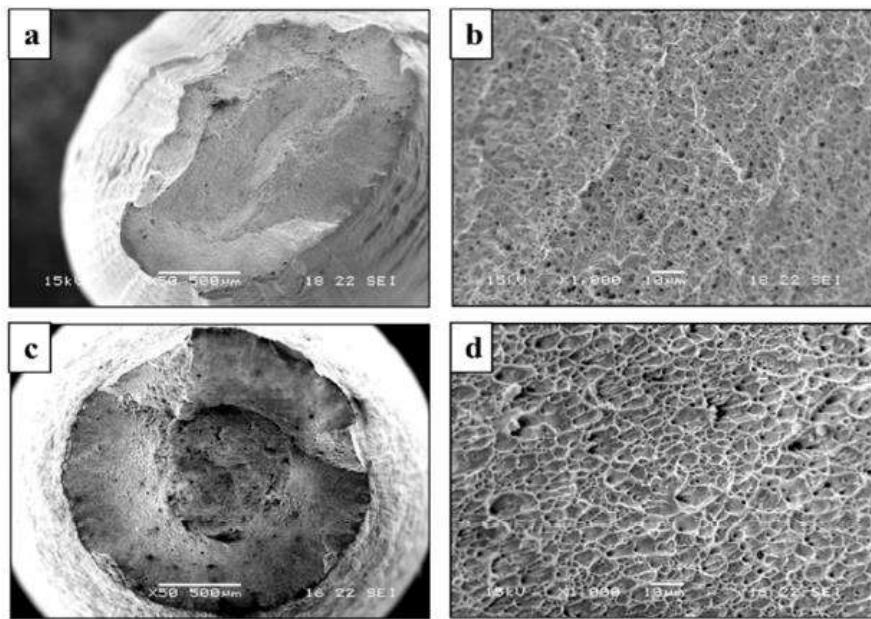


Figura 37. Superfície de fratura após ensaio de CST de amostras (a,b) produzidas por WAAM e (c,d) forjadas (RON *et.al.*, 2021).

Um estudo paralelo de RON *et.al.* (2020) teve como proposta avaliar a performance de resistência à corrosão-fadiga de uma liga do tipo ER70S-6 fabricada por WAAM. Para tanto, os autores compararam o desempenho do material com a versão forjada do aço ST-37. Este último, apresentou resistência à fadiga de 240 MPa, enquanto a amostra produzida pelo processo de WAAM apresentou resistência de apenas 140 MPa. As diferenças de valores foram atribuídas pelos autores às imperfeições microestruturais inerentes ao processo de WAAM, tais quais a falta de fusão, porosidade e impurezas presentes na microestrutura (Figura 38).

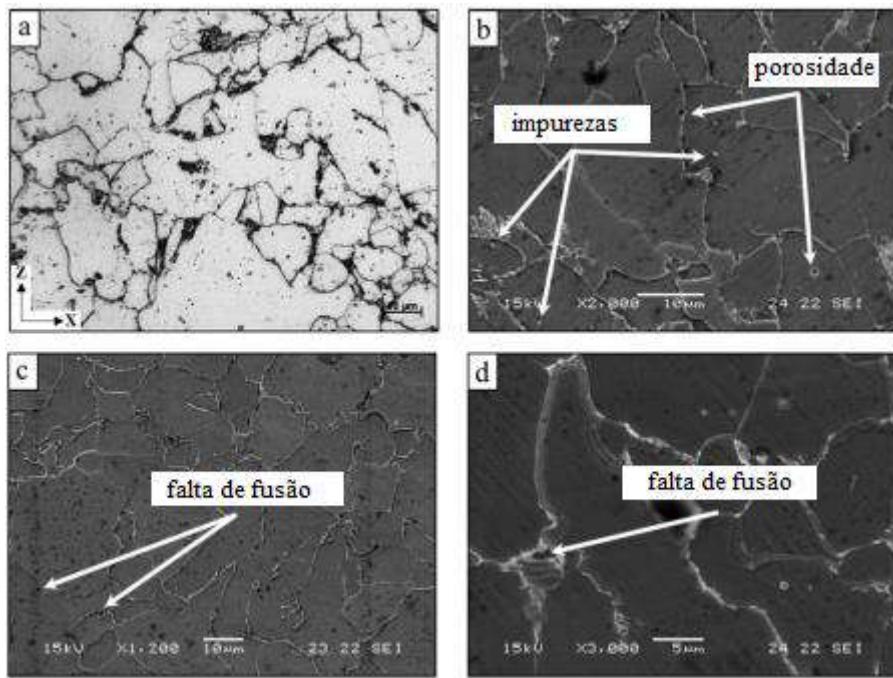


Figura 38. Microestrutura típica de ER70S-6 fabricado por WAAM. a) microscopia óptica; (b-d) MEV (adaptado de RON *et.al.*, 2020).

Um terceiro estudo paralelo de RON *et.al.* (2019) buscou avaliar o comportamento do mesmo material ER70S-6 fabricada por WAAM citado anteriormente e seu comparativo forjado ST-37 quanto à resistência à CST. As duas amostras exibiram fraturas dúcteis (Figura 39) e um comportamento apropriado quanto à resistência à CST.

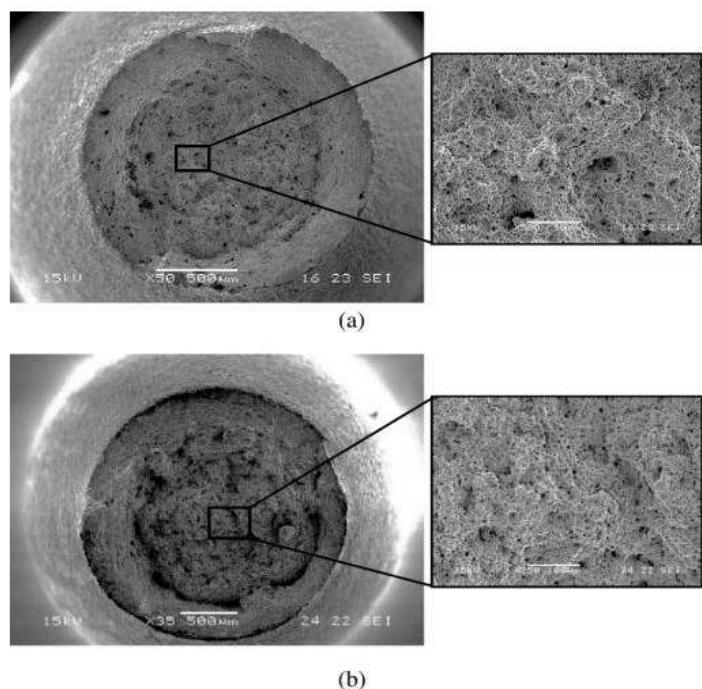


Figura 39. Superfície de fratura após ensaio de tração sob baixas taxas de deformação em (a) amostra produzida por WAAM; (b) amostra forjada (RON *et.al.*, 2019).

A partir destes estudos recentes, é possível perceber que o processo de WAAM não apresenta nenhuma deterioração de desempenho de corrosão em comparação aos materiais fabricados de forma convencional. As pequenas diferenças de desempenho são atribuídas aos aspectos microestruturais e defeitos apresentados pelas peças. Fatores estes, controláveis por meio do ajuste dos parâmetros de processo (OJO E TABAN, 2020).

Percebe-se que, assim como em outros métodos de fabricação mais tradicionais, para a WAAM e seus diversos tipos de ligas, os processos de corrosão são diretamente relacionados com os meios de atuação e as microestruturas formadas. Em que um maior controle microestrutural, proporciona um maior controle dos processos corrosivos exibidos.

2.3.6 Ensaio de tração sob baixas taxas de deformação

O ensaio utilizado para avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão das paredes fabricadas por manufatura aditiva foi o método BTD (baixa taxa de deformação) normalizado pela ASTM G129-00 e pela NACE TM 0198. Este método é capaz de avaliar vasta gama de materiais, simulando diferentes temperaturas e condições ambientais. Sendo utilizado, sobretudo, em estudos acerca das condições subcríticas de trincas sob carregamento contínuo, tais quais corrosão sob tensão, fragilização pelo hidrogênio, trincamento sob tensão por sulfetos, dentre outros (HERNANDES-ESPEJEL *et.al.*, 2011).

O ensaio consiste em solicitação de tração longitudinal sob uma taxa de deformação baixíssima e carregamento contínuo até a ruptura do corpo de prova, com taxas de deslocamento entre $2,45 \times 10^{-9}$ a $2,54 \times 10^{-7}$ m/s. Os corpos de prova são ensaiados em ambiente controlado, não deletério e em ambiente pernicioso. O grau de susceptibilidade ao trincamento é avaliado comparando-se o comportamento dos materiais nos ambientes de teste e de controle, por meio de indicações visuais, mudança do tempo até a falha, ductilidade da amostra, bem como na combinação de fatores (ASTM, 2013).

As curvas geradas nos ensaios de BTD (Figura 40) são semelhantes àquelas geradas em ensaios de tração convencionais, cuja diferença reside, apenas no meio ensaiado e no tempo de ensaio. Neste tipo de ensaio é importante a definição da magnitude da taxa de deformação que será imposta no corpo de prova. Se a taxa é muito baixa, pode

não ocorrer os fenômenos de corrosão devidos processos de repassivação ou reparo de filmes na superfície do material, evitando a ocorrência da CST. Já se as taxas de deformação são acima dos níveis aceitáveis, a fratura pode ocorrer de maneira dúctil e antes que se tenha tempo para que os processos corrosivos ocorram. Um exemplo de configuração de equipamento para um ensaio com controle de temperatura e pressão está ilustrado na Figura 41.

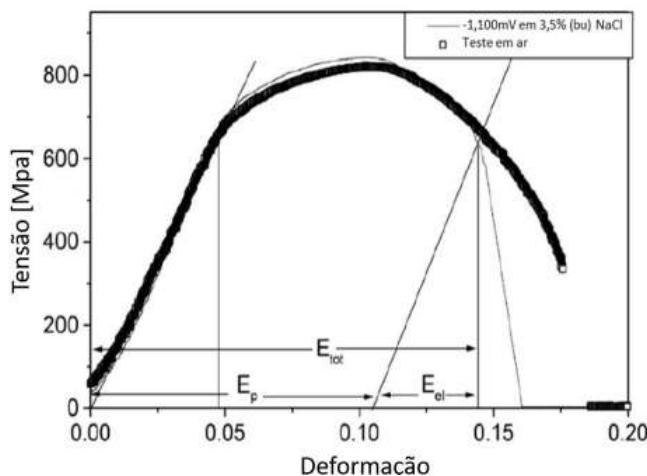


Figura 40. Curva de tração de um ensaio de BTD (adaptado de NACE TM 0198, 2004).

A norma ASTM G129-00 (2013) e a NACE TM 0198 proporcionam a determinação do grau de susceptibilidade ao trincamento subcrítico do material por meio da comparação de determinados parâmetros: redução de área, alongamento e tempo até a falha. Tal comparação é realizada mediante os cálculos das razões de tempo até a falha (RTTF - *Time to Failure Ratio*), redução do alongamento plástico (RE - *Plastic Elongation Ratio*) e taxa de redução de área (RRA - *Reduction in Area Ratio*), que serão realizados na presente pesquisa e descritos a seguir.

- *Tempo até a falha (RTTF)*: relação do tempo até a falha determinado no ambiente deletério de ensaio (TTF_e) e o valor correspondente obtido no ambiente de controle (TTF_c).

$$RTTF = \frac{TTF_e}{TTF_c} \quad (12)$$

- *Redução do alongamento plástico (RE)*: relação entre o alongamento plástico da amostra no ambiente deletério de ensaio (E_e) e o valor correspondente obtido no ambiente de

controle (E_c). É esperado que o alongamento seja a diferença entre o deslocamento inicial na seção central da amostra até a fratura. A utilização do alongamento plástico em vez do alongamento total se dá em virtude de minimizar a variabilidade entre os resultados dos testes de verificação do equipamento de ensaio, cujos mesmos são mais expressivos na região elástica da curva de deslocamento de carga.

$$RE = \frac{Ee}{Ec} \quad (13)$$

- *Taxa de redução de área (RRA)*: relação entre a redução de área após a fratura do corpo de prova em ambiente de ensaio deletério (RA_e) e o valor correspondente em ambiente de controle (RA_c).

$$RRA = \frac{RAe}{RAc} \quad (14)$$

Diante dos aspectos calculados, a susceptibilidade à CST é avaliada por meio da mudança no tempo até a falha, nas indicações visuais a partir das inspeções macroscópicas, bem como por meio da comparação destes fatores. Quantitativamente, quanto mais as taxas aproximam-se de 1, maior é a resistência à corrosão do material ensaiado. Mas, é importante, também, as comparações entre os ensaios de BTD e o desempenho das peças em seu ambiente de serviço, uma vez que os ensaios sob baixas taxas de deformação podem provocar falha do material em ambiente laboratorial, mas isso pode não acontecer com a peça em funcionamento.

A norma ASTM G129 se faz relevante pois fornece uma técnica aceitável que apresenta a reproduzibilidade de ensaios acelerados de resistência à CST em diversos ambientes. Todavia, é importante destacar que os resultados não representam o desempenho da peça em serviço, uma vez que se trata de um ensaio mais conservador. Mas, é um ensaio capaz de proporcionar um ponto de partida para a detecção das interações que ocorrem entre o material e o ambiente de ensaio, bem como as comparações dos aspectos metalúrgicos presentes.

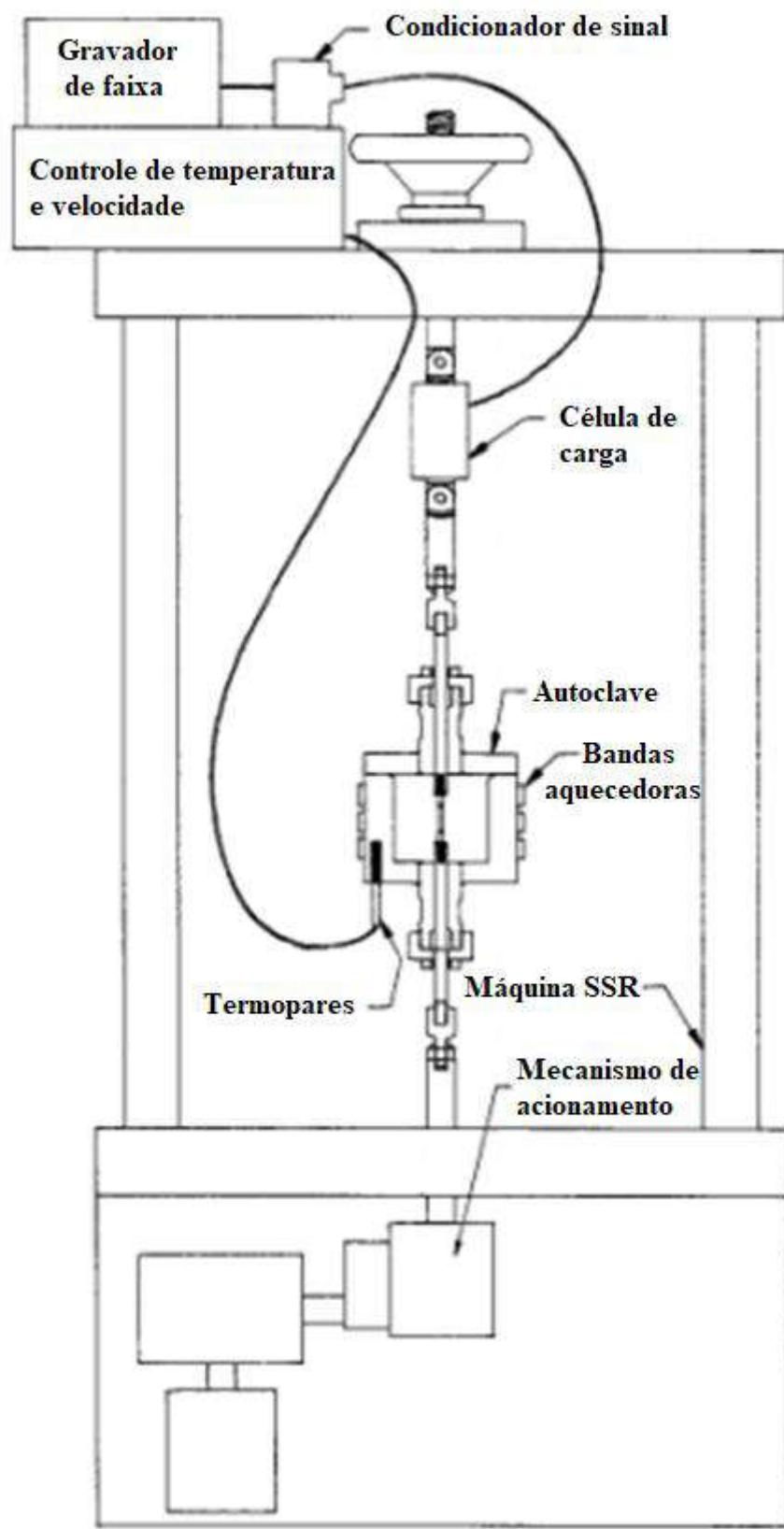


Figura 41. Exemplo de equipamento de ensaios de BTD (adaptado de ASTM G129, 2013; NACE TM0198, 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Utilizou-se neste trabalho dois tipos de materiais, o primeiro consistiu em um forjado do tipo ASTM F22 e a produção de uma peça por WAAM com arame de composição química análoga ao forjado. As composições químicas do forjado e da parede estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6. Composição química do material na condição forjada e WAAM (% em peso).

Elemento	Norma ASTM A182	Norma AWS A5.25/A5.28M:2005	Material Forjado	Material WAAM
C	0,05-0,15	0,07-0,12	0,146	0,078
Si	0,50	0,40-0,70	0,269	0,471
Mn	0,30-0,60	0,40-0,70	0,56	0,76
P	0,040	0,025	0,019	0,022
S	0,040	0,025	0,011	0,018
Cr	2,00-2,50	2,30-2,70	2,39	2,35
Ni	N. A.	0,20	0,453	0,026
Mo	0,87-1,13	0,90-1,20	1,08	1,01
Al	N. A.	N. A.	0,035	0,0032
Cu	N. A.	0,35	0,147	0,069
Ti	N. A.	N. A.	0,0020	0,0027
Nb	N. A.	N. A.	<0,0030	0,0051
V	N. A.	N. A.	0,017	0,011

3.1.1 Substrato e arame

O substrato consistiu em uma chapa de aço de alta resistência e baixa liga (ARBL) do tipo ASTM A36-08, com dimensões de 15 mm x 400 mm x 400 mm. O metal de adição utilizado (arame com diâmetro de 1,2 mm) foi o AWS A5.28ER90S-B3 fornecido em bobinas de 16kg. As composições químicas do substrato e do arame estão expostas na Tabela 7.

Tabela 7. Composição química do arame e do substrato utilizados (adaptado de LINCOLN ELETRIC, 2017, USIMINAS, 2012).

	C	Mn	Si	Cr	Mo
Arame	0,08	0,9	0,6	2,5	1,0
Substrato	0,16	1,05	0,222	0,020	-

As propriedades mecânicas do substrato e do arame utilizados nesta pesquisa são fornecidas na Tabela 8.

Tabela 8. Propriedades mecânicas do substrato e arame utilizados (adaptado de LINCOLN ELETRIC, 2017, USIMINAS, 2012).

	Resistência ao escoamento (N/mm ²)	Resistência à tração (N/mm ²)	Alongamento (%)	Impacto ISO-V(J) +20°C
Arame	560	680	20	100
Substrato	298-298	448-455	26-30	-

3.1.2 Fabricação dos componentes

Foi depositada uma parede com WAAM com dimensões de 300 mm × 25 mm × 110 mm em unidade de impressão 3D composta por um robô de seis eixos de liberdade KUKA (Figura 42a-b) e máquina de soldagem Fronius com processo de soldagem GMAW (*gas metal arc welding*) e modo de transferência por curto-círcuito controlado CMT Pulse P18 com um passe com oscilação nominal de 25 mm e mistura de gases com mistura de argônio e 18% de CO₂ (*cold metal transfer* – CMT). Os parâmetros de processo utilizados foram escolhidos com base no desenvolvimento de parâmetros internos do grupo de manufatura aditiva do Laboratório Nacional de Tecnologia da Soldagem (LNTsold), localizado na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e explicitados na Tabela 9. A Tabela 10 exibe os parâmetros geométricos utilizados para a construção da parede. A estratégia de deposição consistiu na realização de passes oscilados com inversão de direção entre cada camada para garantir a homogeneidade geométrica da peça, ou seja, peça com geometria final análoga à do CAD, conforme exemplificado na

Figura 43. A Figura 44 exibe trecho de oscilogramas de corrente, tensão e potência média das deposições realizadas neste estudo.

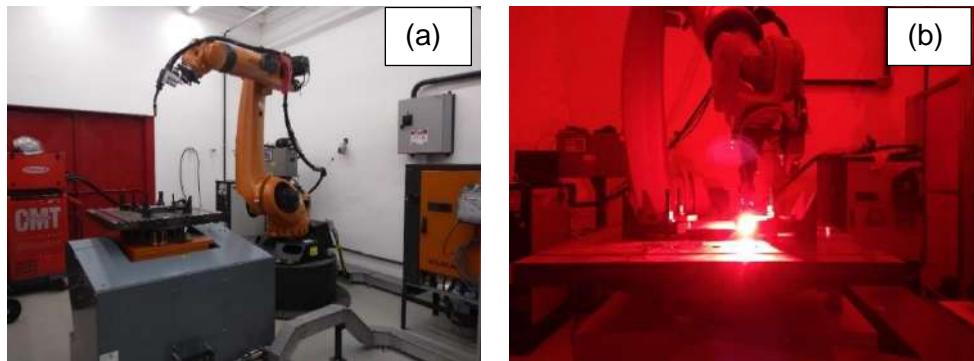


Figura 42. (a) Unidade de impressão 3D utilizada para a manufatura da parede de WAAM, (b) Deposição da parede.

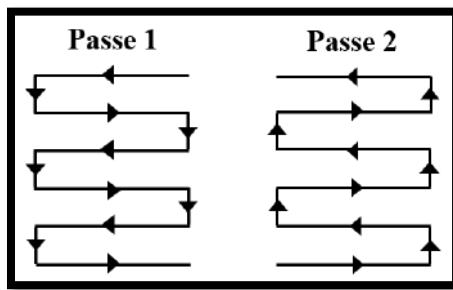


Figura 43. Ilustração esquemática da estratégia de deposição.

Tabela 9. Parâmetros de deposição WAAM selecionados.

Parâmetros	Valores
Velocidade de alimentação do arame (m/min)	4.0
Velocidade de soldagem (m/min)	10.0
Temperatura de resfriamento da camada (°C)	Temperatura ambiente
Gás de proteção	Ar + 18%CO ₂
Correção de comprimento do arco	-25%
Correção do pulso	-2,4
Velocidade do gás de proteção (L/min)	15,0
Corrente (A)	113
Tensão (V)	20,1
Potência (kW)	3,3
Distância entre o bico de contato e a peça (mm)	15
Diâmetro do eletrodo (mm)	2,4

Tabela 10. Parâmetros geométricos para a construção da parede de WAAM.

Parâmetros	Valores
Tipo de passe	Oscilado
Altura da camada (mm)	$2,02 \pm 0,5$
Número de camadas	57
Tempo de resfriamento das camadas (min)	4 ± 1
Largura do cordão (mm)	4,8
Sobreposição (%) - mm	33,3% - 1,6mm

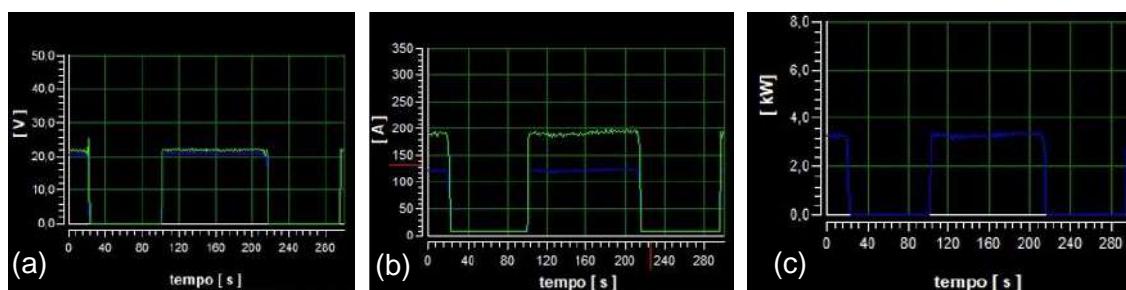


Figura 44. Oscilogramas de (a) tensão, (b) corrente e (c) potência média.

3.1.3 Tratamento térmico de alívio de tensões

Após a deposição da peça, ela foi tratada termicamente com recozimento subcrítico em forno do tipo mufla com a finalidade de alívio de tensões e controle da dureza do material para valores em acordo com as normas de utilização para aços com esta composição química. Os parâmetros de tratamento térmico consistiram em uma taxa de aquecimento de $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até temperatura de 650°C , tempo de patamar de 60 min e resfriamento no próprio forno (vide Figura 45), conforme indicado no código ASME seção VIII divisão 1.



Figura 45. Rampa de tratamento térmico de alívio de tensões.

3.1.4 Corpos de prova e amostras

Os corpos de prova foram retirados das paredes em duas direções diferentes (vertical e horizontal), conforme esquematizado na Figura 46 e do material forjado em apenas uma direção. As dimensões dos corpos de prova seguem ilustradas na Figura 47. As análises microestruturais foram feitas por meio da microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura nas diferentes regiões da parede (topo, centro e base) a fim de mostrar a variação microestrutural conforme é alterada a taxa de resfriamento nas regiões da parede.

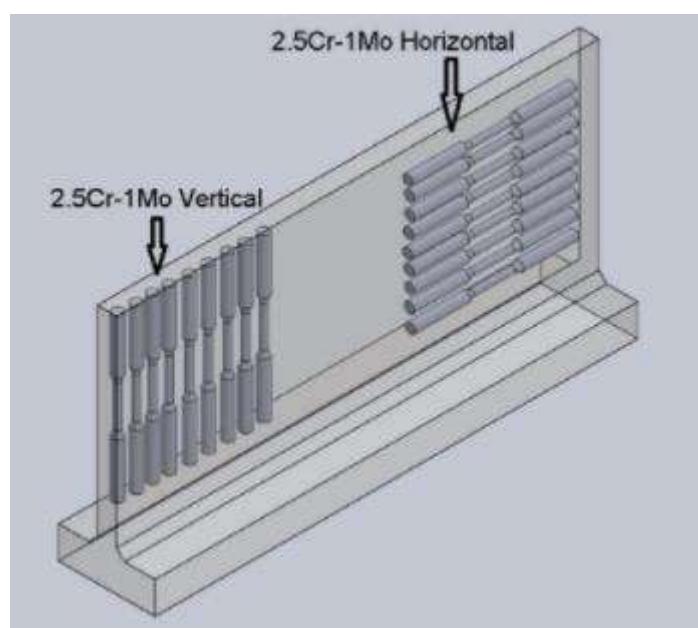


Figura 46. Diagrama esquemático da localização dos corpos de prova na parede de WAAM para ensaio de BTD.

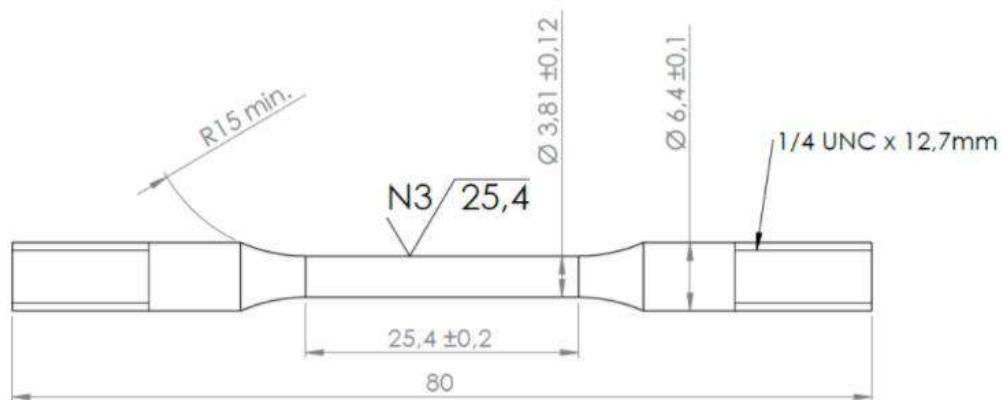


Figura 47. Geometria dos corpos de prova para o ensaio de BTD.

3.2 MÉTODOS

O primeiro passo do trabalho consistiu em uma simulação termodinâmica com o uso do JMatPro para predição das microestruturas estáveis para a composição química em questão. Para as simulações, utilizou-se como condições de contorno a composição química do material e o tamanho de grão de austenita prévia. Em segundo lugar, fez-se duas frentes de caracterização: análises de macro e microestrutura e caracterizações mecânicas e susceptibilidade à corrosão sob tensão na presença de ambiente contendo sulfeto de hidrogênio. Ambas as etapas serão detalhadamente descritas nos tópicos a seguir.

3.2.1 Caracterização macro e microestrutural

Esta etapa de caracterização foi realizada por meio de análise por inspeção visual, por inspeção com raio X, por estereoscopia, microscopia óptica, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

3.2.1.1 Inspeção com raio X

Foi realizada a inspeção com raio X para fazer uma análise não destrutiva na amostra com o objetivo de detecção de defeitos ou indicações. Para a análise foi utilizado um tubo de raios X Eresco 300 MF4-R e detector digital DRX-250 U-W. Os parâmetros utilizados são exibidos na Tabela 11. As análises realizadas não apontaram indicativos de defeitos internos na parede depositada. O resultado do perfil analisado é exibido no Anexo A deste trabalho.

Tabela 11. Parâmetros utilizados na análise de raios X.

Parâmetros de aquisição	
Tensão (KV)	260
Corrente (mA)	3
Tamanho de Pixel (μm)	200
Número de <i>Frames</i>	50
Tempo de exposição (s)	1
Distância fonte-detector (mm)	850

3.2.1.2 Preparação metalográfica

A preparação metalográfica consistiu em lixamento (sequência de lixas 100, 220, 320, 400, 500, 600 e 1200#), polimento com pasta de diamante (3 e 1 μm) e ataque químico com reagente Nital 2% com o objetivo de revelar a microestrutura do material e características dos cordões depositados nas macrografias. Também foi realizada preparação metalográfica análoga e ataque com Picral com o objetivo de visualização da morfologia dos grãos da estrutura primária de solidificação.

3.2.1.3 Macrografia

As macrografias foram analisadas tanto por inspeção visual como com o auxílio de um estereoscópio. É exibida na Figura 48 a macrografia das amostras em vista frontal e seção transversal após a etapa de usinagem.



Figura 48. Parede de WAAM (a) vista frontal (b) seção transversal.

3.2.1.4 Microscopia óptica

A caracterização microestrutural foi feita em um microscópio ZEISS Axio Imager, em três regiões de cada peça nas condições como fabricada e tratada termicamente (próximo ao substrato, no meio e próximo da parede), uma vez que as peças produzidas por manufatura aditiva apresentam taxas de resfriamento distintas em cada região, ocasionando microestruturas diferentes. Tais regiões são ilustradas em mais detalhes na Figura 49.

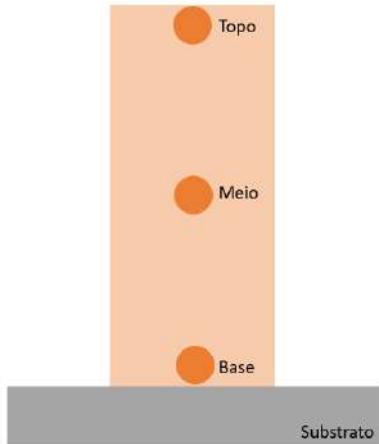


Figura 49. Regiões de caracterização microestrutural.

3.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

Além da microscopia óptica, as amostras da parede foram analisadas em ampliações maiores por meio do MEV no equipamento Tescan VEJA 3, bem como foram feitas análises de EDS a fim de caracterizar mais profundamente distribuição dos elementos químicos do material em questão. A análise com EBSD foi realizada no equipamento Tescan CLARA para avaliar possíveis orientações cristalográficas preferenciais e características dos contornos de grãos da austenita prévia e da ferrita. Os parâmetros utilizados foram corrente de 7nA, *step size* de 0,8, voltagem de 20kV e ângulo de 70°. Para análise mais detalhada das segregações, fez análise com microscopia óptica, mapa de EBSD e análises de composição química por meio das técnicas de EDS e WDS das regiões do interior das dendritas e das regiões interdendríticas da segunda camada do material na condição como depositada. Tal análise permitiu a caracterização do modo de solidificação de uma camada e da primeira ZTA formada com os perfis de segregação presentes nas regiões interdendríticas.

3.2.1.6 Difração de raios X

Foi feita a difração de raios X (DRX) em difratômetro PANNalytical, modelo XPERT PRO MRD, com o objetivo de caracterizar a amostra quanto à estrutura atômica dos cristais analisados, fases e orientação cristalográfica. Os parâmetros utilizados foram corrente de 44mA, ângulo de difração de 30° a 140°, *step size* de 0,01° e voltagem de 40kV. Das análises de DRX extraiu-se os difratrogramas e as figuras de polo para as

amostras na condição forjada, WAAM como recebida e WAAM com tratamento térmico de alívio de tensões.

3.2.2 Caracterização mecânica

As caracterizações mecânicas consistiram em ensaio de microdureza Vickers e ensaio de tração sob baixas taxas de deformação.

3.2.2.1 Ensaio de microdureza

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados utilizando um durômetro HV-1000 Digimet, com carga de 1 kgf e tempo de permanência de 20s, conforme a norma ASTM E92-17. Foram feitos perfis de microdureza na direção vertical da parede na condição tratada termicamente com distância de 1mm entre as indentações e três perfis horizontais nas regiões da base, meio e topo da amostra, conforme ilustrado na Figura 50. Além disso, realizou-se a microdureza da amostra na condição forjada.

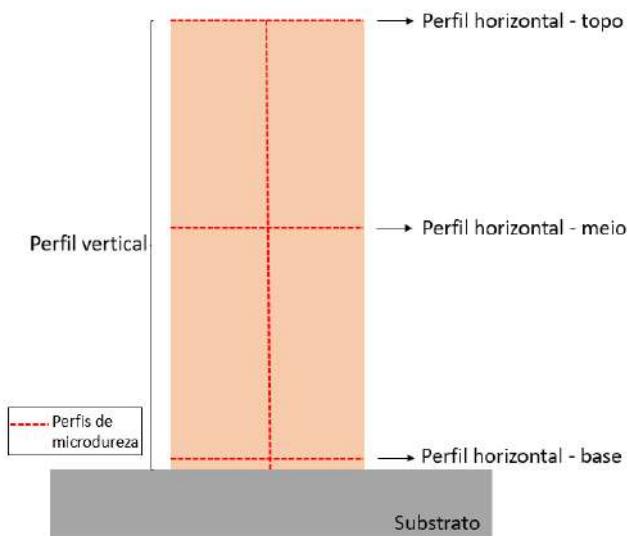


Figura 50. Esquema dos perfis de microdurezas realizados na parede de WAAM.

3.2.2.2 Ensaio de tração sob baixa taxa de deformação

O ensaio de BTD deve ser realizado de forma meticulosa, considerando-se mecanismos paralelos que podem ocorrer. Ou seja, para a avaliação da fragilização por hidrogênio presente em materiais susceptíveis à corrosão sob tensão em ambientes contendo sulfetos, é importante que o material seja ensaiado em uma condição próxima à

de saturação. Para isto, no presente trabalho realizou-se uma simulação prévia do tempo de hidrogenação necessário para se atingir um valor próximo a 99% de saturação de hidrogênio antes da ocorrência do ensaio.

A determinação do tempo de hidrogenação teve como base o trabalho de BOES E ZUCHNER (1976), no qual, por meio da lei de Fick e com as condições de contorno, é possível obter experimentalmente a saturação de hidrogênio nas amostras em cada tempo de exposição (Equações 11, 12 e 13). Considerando-se o fluxo de hidrogênio constante no início do processo de hidrogenação, pode-se determinar a concentração de hidrogênio na amostra por meio da Equação 14.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (15)$$

$$t = 0; c = 0 \text{ for } 0 \leq x \leq s \quad (16)$$

$$t > 0; \begin{cases} j_0 = D \frac{c_\infty}{s} = \text{constant} \\ c_s = 0 \end{cases} \quad (17)$$

$$c(x, t) = \frac{j_0(s-x)}{D} - \frac{8j_0^3}{D\pi^2} \sum_0^\infty \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \sin \frac{2n+1}{2s} \pi (s-x) \exp \left(-\frac{(2n+1)^n \pi^2 D t}{4s^2} \right) \quad (18)$$

Onde:

- c – Concentração de hidrogênio [pp%];
- t – Tempo de ensaio [s];
- j_0 – Fluxo de hidrogênio [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
- s – Espessura da amostra [mm];
- x – Posição dentro da amostra [mm];
- n – Contador de iterações.

A equação 14 teve sua solução compilada em código de software Matlab anexada ao final (Anexo B) deste trabalho com os parâmetros de entrada retirados de dados da literatura e apresentados na Tabela 12 e como saída uma resolução gráfica exibida na Figura 51. Com base nestes aspectos e simulando-se para os tempos de 3, 6, 9, 12 e 24

horas, foi possível determinar o tempo de hidrogenação mínimo de 24h para a obtenção de concentrações próximas a 99% de saturação de hidrogênio nos corpos de prova.

Tabela 12. Propriedades físicas utilizadas como parâmetros de entrada para o cálculo do fluxo de hidrogênio.

Propriedades - Aço 2,5Cr-1,0Mo Ferrítico	
Solubilidade [(mol H)/m ³]	14,9
Difusibilidade [m ² /s]	5,19 10 ⁻¹¹
Espessura [m]	3,9 10 ⁻³

Fonte: (PARVATHAVARTHINI *et.al.*, 2001).

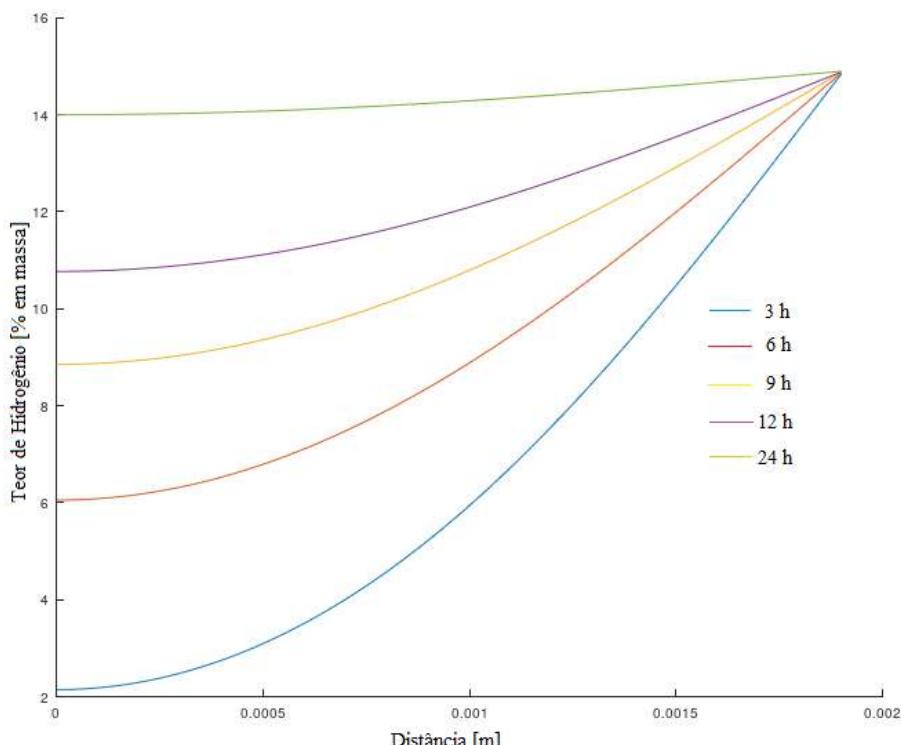


Figura 51. Teor de hidrogênio calculado para a espessura do corpo de prova utilizado em função dos tempos de hidrogenação.

As condições de ensaio foram definidas conforme a Tabela 13 para testes de BTD com carregamento a taxa de 1($\mu\text{m}/\text{m}$)/s em condições de temperatura e pressão ambientes ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ e 101 KPa) com pré exposição ao meio de ensaio de 24 horas em conformidade com as condições simuladas em MatLab com as equações desenvolvidas nos trabalhos de BOES E ZUCHNER (1976).

Tabela 13. Condições de teste definidas para os ensaios realizados pelo método de baixa taxa de deformação NACE TM0198 e ASTM G129.

Grupo	Material/ Orientação	Solução de Ensaio	Gás de Teste	Potencial Aplicado
1	ASTM A182-F22 (longitudinal)	Ar	Ar	-
2		NACE TM0177 Solução A	2mbar H ₂ S/ 998mbar CO ₂	-
3		NACE TM0284 Solução B	Ar	-1,1V _{SCE}
4	WAAM ER90S-B3 (Vertical)	Ar	Ar	-
5		NACE TM0177 Solução A	2mbar H ₂ S/ 998mbar CO ₂	-
6		NACE TM0284 Solução B	Ar	-1,1V _{SCE}
7	WAAM ER90S-B3 (Horizontal)	Ar	Ar	-
8		NACE TM0177 Solução A	2mbar H ₂ S/ 998mbar CO ₂	-
9		NACE TM0284 Solução B	Ar	-1,1V _{SCE}

Após a usinagem dos corpos de prova em conformidade com as dimensões exibidas na Figura 45, as amostras foram inspecionadas em microscópio estéreo ZEISS DISCOVERY V8 para verificar a presença de marcas de usinagem que pudessem comprometer o resultado do ensaio. Em seguida os corpos de prova foram lixados até acabamento de mesh #600 e verificados novamente em microscópio estéreo, lavados com sabonete líquido neutro, desengordurados em banho de ultrassom por 10 minutos, secos em ar frio e armazenados por até no máximo 24horas em dessecador a vácuo até montagem do ensaio.

Na Figura 52 é exposta um dos corpos de prova após preparo durante procedimento de limpeza e em banho de ultrassom. Após secagem o corpo de prova foi armazenado em dessecador por 1 hora antes da medição em projetor de perfil modelo PANTEC-JC-3015Z para obtenção das dimensões da seção útil. Finalizada a preparação, os corpos de prova foram, então, colocados em uma célula de ensaio fabricada em polietetra-flúor-etileno (PTFE) e vidro, e montadas na máquina de ensaios mecânico da marca

CORTEST com capacidade para 45kN. A montagem do sistema de teste é ilustrada na Figura 53.



Figura 52. Etapas de preparo dos corpos de prova antes da realização dos ensaios de BTD: (a) corpo de prova após lixamento e limpeza, (b e c) corpo de prova imerso em acetona PA e desengordurado em banho de ultrassom, (d) realização das medidas do corpo de prova em projetor de perfil.

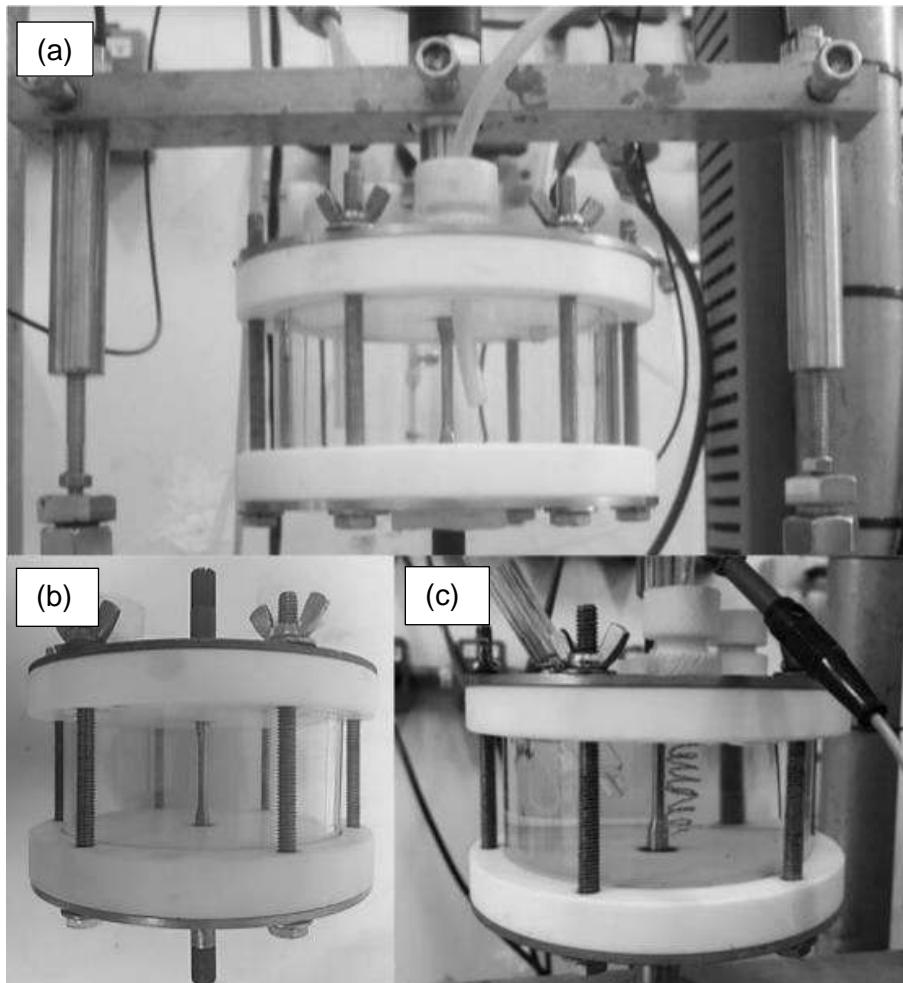


Figura 53. Montagem do sistema de teste: (a) conjunto para os ensaios de CST, (b) montagem padrão do corpo de prova na célula para todos os testes e (c) montagem do sistema de ensaio com polarização catódica.

Para os ensaios realizados com H₂S, a solução foi preparada em reservatório separado e desoxigenada com Nitrogênio com pureza mínima de 99,999%, assim como a célula de ensaio e toda a linha de gás, antes da solução entrar em contato com o corpo de prova. A desoxigenação foi realizada com fluxo de 100ml/min de N₂ pelo período de 1 hora e em seguida a solução foi transferida para a célula de ensaio por diferença de pressão e saturada com gás de teste (H₂S ≥ 99,5%) pelo período de 1 hora com a vazão de 100ml/min e posteriormente a vazão foi reduzida para aproximadamente 5ml/min. O carregamento do corpo de prova foi, então, iniciado após completar 24 horas do término do período de saturação.

Para os ensaios com polarização catódica para o estudo do comportamento do material quanto a fragilização por hidrogênio, a solução foi vertida na condição como aerada (sem a necessidade de transferência) e a polarização controlada com uma fonte de

corrente e multímetro da marca KEYSIGHT. O potencial de -1,1V_{SCE} foi aplicado imediatamente após o contato da solução com o corpo de prova. Para aplicação do potencial foi utilizado contra eletrodo de platina, enquanto o potencial foi lido em comparação com o eletrodo de referência de Calomelano Saturado.

O término do ensaio ocorreu no momento da fratura do corpo de prova. Os parâmetros analisados a partir dos dados de carga (kN), deslocamento do travessão monitorado com transdutores de deslocamento linear (LVDT) e tempo de ensaio. A análise dos resultados ocorreu pela avaliação comparativa da redução dos parâmetros de ductilidade do material obtida no meio quando comparada com o obtido ao ar. Assim como pela observação da superfície de fratura em microscópio estéreo e microscópio eletrônico de varredura.

De acordo com a norma NACE TM 0198, os parâmetros de ductilidade a serem avaliados são a Razão no Alongamento Plástico (REP) (Equação 15 e 16) e a Razão na Redução de Área (RAR) (Equações 17 e 18):

$$EP_{El} = \left(\frac{\Delta L_f}{L_i} \right) - \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_{pl}} \right) \cdot \left(\frac{\Delta L_{pl}}{L_i} \right) \quad (19)$$

$$REP_{El} = \frac{EP_M}{EP_{Ar}} \quad (20)$$

Onde:

EP_{El} = Alongamento plástico obtido através do deslocamento do travessão por meio dos LVDTs;

ΔL_f = Variação no alongamento da seção útil do corpo de prova obtida até a fratura do CP;

L_i = Comprimento inicial da seção útil do corpo de prova;

ΔL_{pl} = Variação no alongamento da seção útil do corpo de prova obtida até o limite de proporcionalidade do material;

σ_f = Tensão obtida na falha do corpo de prova;

σ_{pl} = Resistência ao escoamento do material;

EP_M = Alongamento plástico obtido nos ensaios em meio corrosivo ou com polarização catódica;

EP_{Ar} = Alongamento plástico obtido nos ensaios ao ar;

REP_{El} = Razão entre os alongamentos plásticos obtidos através dos LVDTs para os ensaios ao meio em relação aos obtidos ao ar (meio considerado inerte).

$$RA = \frac{Di^2 \cdot (CFA \times CFB)}{Di^2} \quad (21)$$

$$RAR = \frac{RA_M}{RA_{Ar}} \quad (22)$$

Onde:

RA = Redução de área;

CFA = Maior corda medida na superfície de fratura do corpo de prova;

CFB = Menor corda medida na superfície de fratura do corpo de prova;

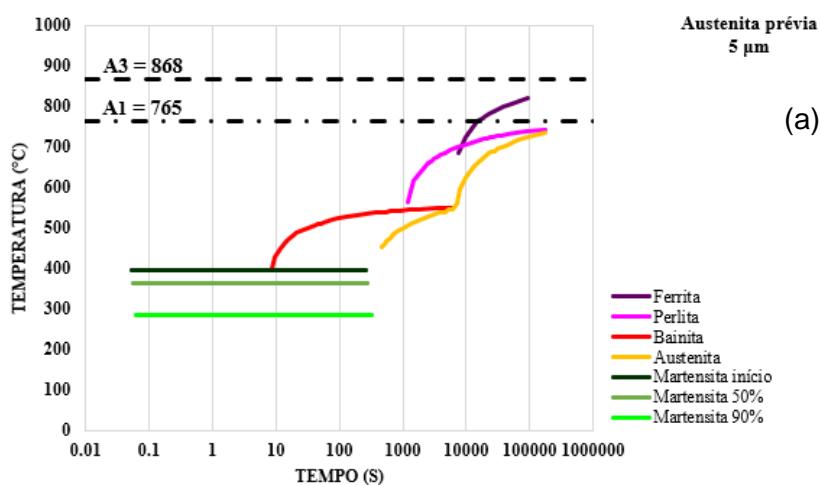
Di = Diâmetro inicial da seção útil do corpo de prova;

RAR = Razão entre as Reduções de Área obtidas para os ensaios ao Meio em relação as obtidas ao ar (meio considerado inerte).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Com base nos primeiros resultados obtidos de composição química, foi realizada uma simulação termodinâmica e cinética utilizando-se da ferramenta comercial JMatPro com a finalidade de predizer as possíveis microestruturas estáveis em temperatura ambiente a partir do tamanho de grão da austenita prévia. Tendo em vista a heterogeneidade do tamanho de grão em cada região da parede, conforme visualizado no trabalho de SUN *et.al.* (2020a), fez-se a simulação para grãos de austenita prévia de 5, 15, 30 e 40 μm . Esta escolha justifica-se, pois, as regiões de grãos equiaxiais possuem um tamanho pequeno, enquanto que os grãos de crescimento colunar apresentam morfologia mais grosseira. Assim também ocorre com as regiões que sofrem reaquecimento pela deposição da camada subsequente, tendo-se uma região termicamente afetada de grão refinado e uma região termicamente afetada de grão grosso. Simulando-se para um intervalo de tamanhos de grãos é possível observar uma variação nas fases que são mais prováveis de se formar conforme varia-se o tempo de resfriamento. De modo que grãos menores possuem maior estabilidade de formação da bainita conforme é exibido nos diagramas da figura 54a e 54b, enquanto que os grãos mais grossos de austenita prévia exibem maior intervalo de taxas de resfriamento nas quais pode-se formar martensita, tal qual é ilustrado nas figuras 54c e 54d.



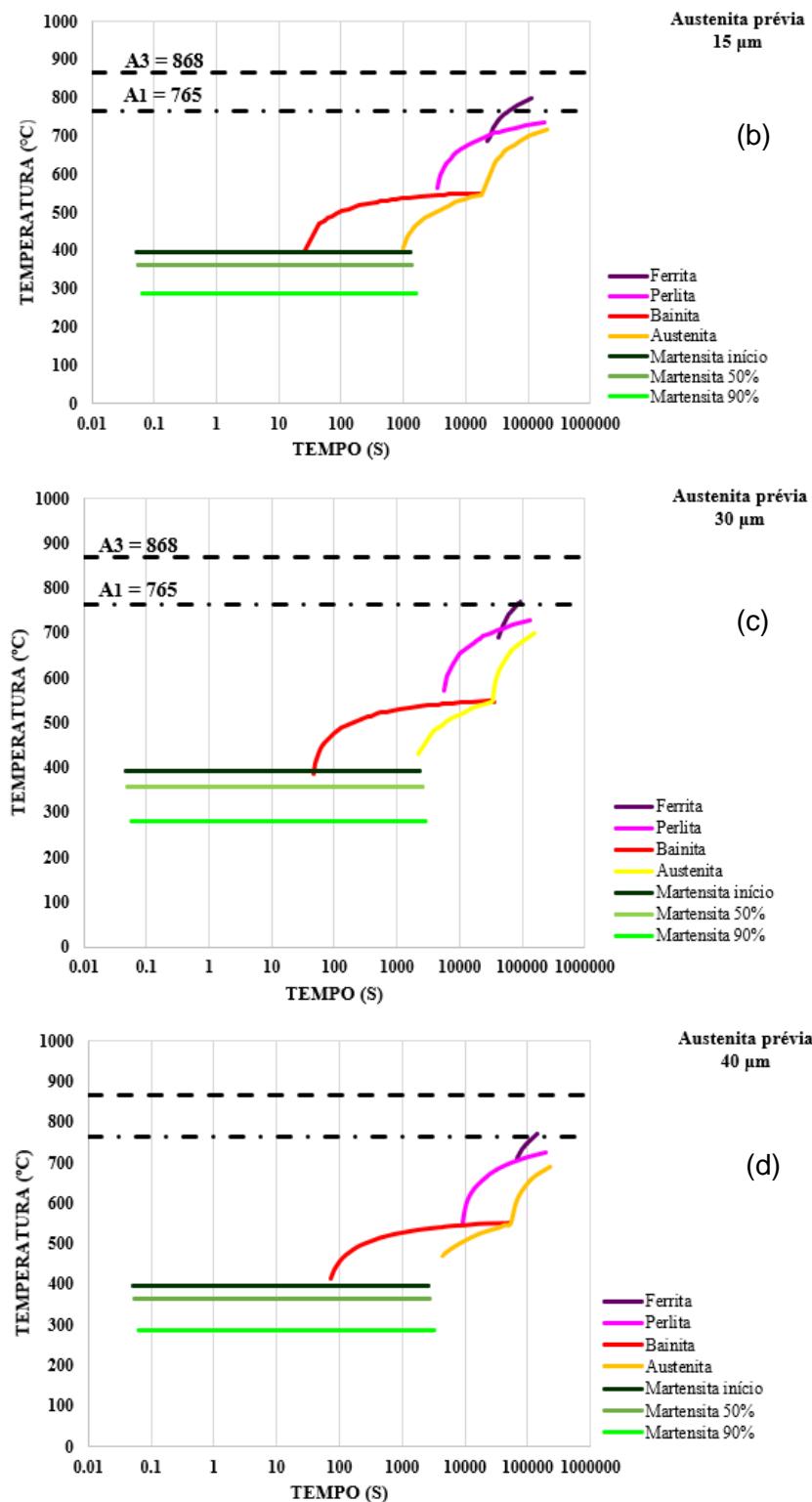


Figura 54. Diagramas de transformação de resfriamento contínuo simulados com JMatPro, (a) 5μm, (b) 15 μm, (c) 30 μm, (d) 40 μm.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.2.1 Microscopia óptica

As primeiras análises de microscopia óptica realizadas com ataque de Nital 2% revelaram para a amostra forjada uma microestrutura composta por material na condição temperada e revenida (Figura 55). As amostras das paredes de WAAM como recebidas e tratadas termicamente nas três regiões analisadas apresentaram microestrutura ferrítica mais carbonetos com variações em sua morfologia, apresentando ferrita com segunda fase alinhada, não alinhada, bainita, ferrita acicular e carbетos, tal qual indicados nas Figuras 56 e 57. As fases de ferrita acicular e ferrita de contorno de grãos são exibidas nas regiões que não sofrem reaquecimento com a ação do passe subsequente, ou seja, o centro da poça de fusão. Tais fases encontram-se de acordo com os trabalhos de SRIDHARAN *et.al.* (2018) e FARIAS *et.al.* (2021), cujas simulações termo metalúrgicas apresentadas pelos últimos, exibiram as fases bainita e martensita como as de maior estabilidade para o arame de composição química em questão.

ANDRÉN (1995) aponta que para aços 2,25Cr-1Mo temperados e revenidos, aspecto semelhante ao passado pelas camadas de WAAM durante o processo sucessivo de deposições, a microestrutura típica é a bainita. Durante a deposição das paredes, o processo de resfriamento das camadas iniciais possui uma extração de calor alta, o que proporcionou a têmpera do material. Já a deposição da camada subsequente, proporcionou um revenimento de parcela desta microestrutura, gerando uma zona afetada pelo calor. Antes da têmpera, esta microestrutura é livre de carbетos, com austenita retida nos contornos das ripas, aspecto que concorda com o trabalho de ORR *et.al.* (1978) e KLUEH (1982). Outro aspecto é a presença de teor baixo de ferrita proeutetóide que não é suficiente para modificar as propriedades dos materiais.

As microestruturas após o recozimento subcrítico para alívio de tensões apresentaram uma evolução dos carbетos, devido aos processos difusivos envolvidos no tratamento térmico, conforme é possível visualizar na Figuras 57. A precipitação de carbonetos ocorreu durante a decomposição da austenita com o processo de tratamento térmico de revenido da bainita, aspecto que pode ser visualizado nas micrografias e com os gráficos de difração de raios x que serão apresentados na próxima seção. Tais aspectos encontram-se de acordo com os estudos de BAKER E NUTTING (1959).



Figura 55. Microscopia óptica da amostra forjada com ataque de Nital 2%.

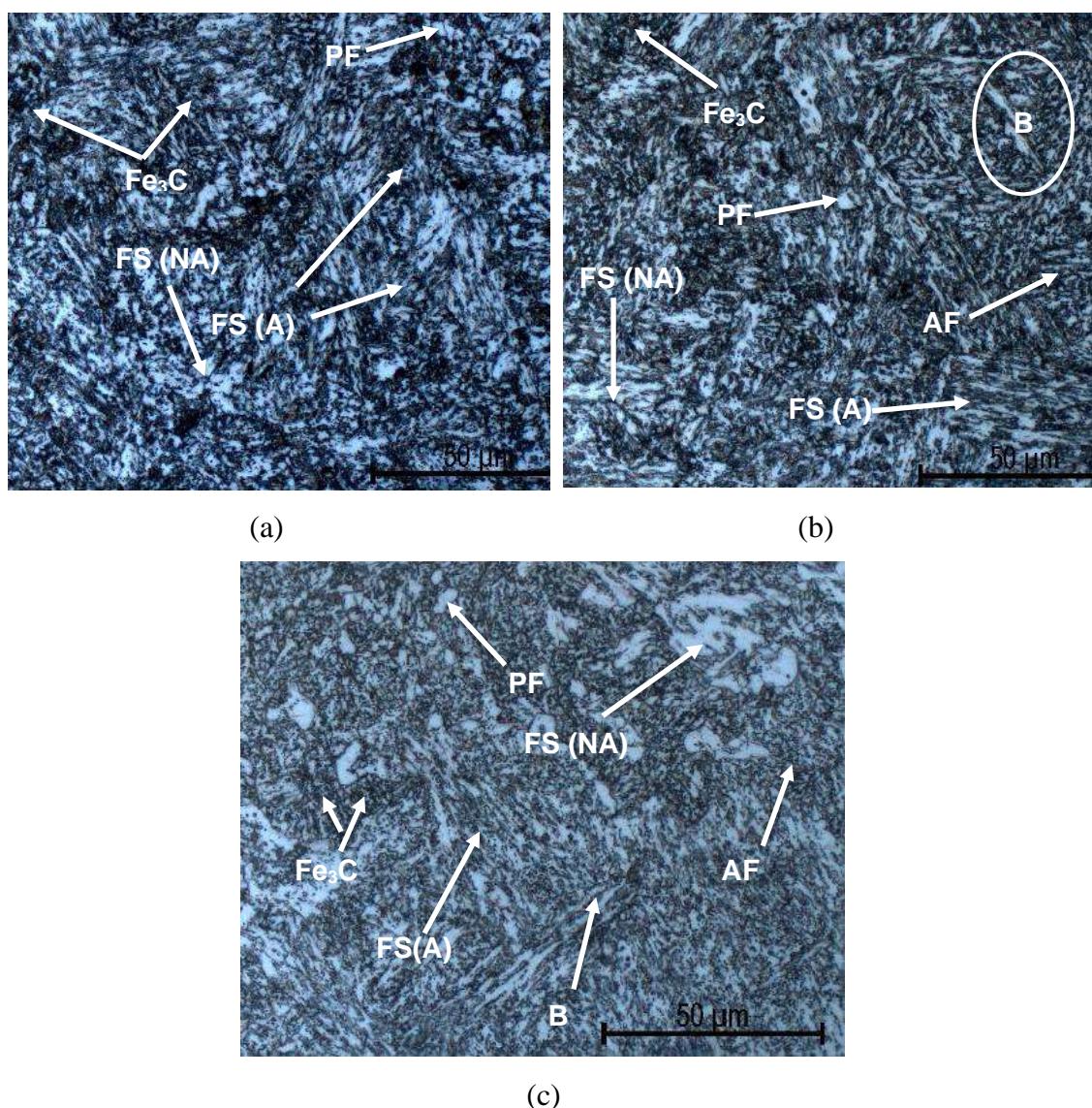


Figura 56. Microscopia óptica da parede de WAAM como depositada com ataque de Nital 2% nas regiões da (a) base, (b) meio e (c) topo.

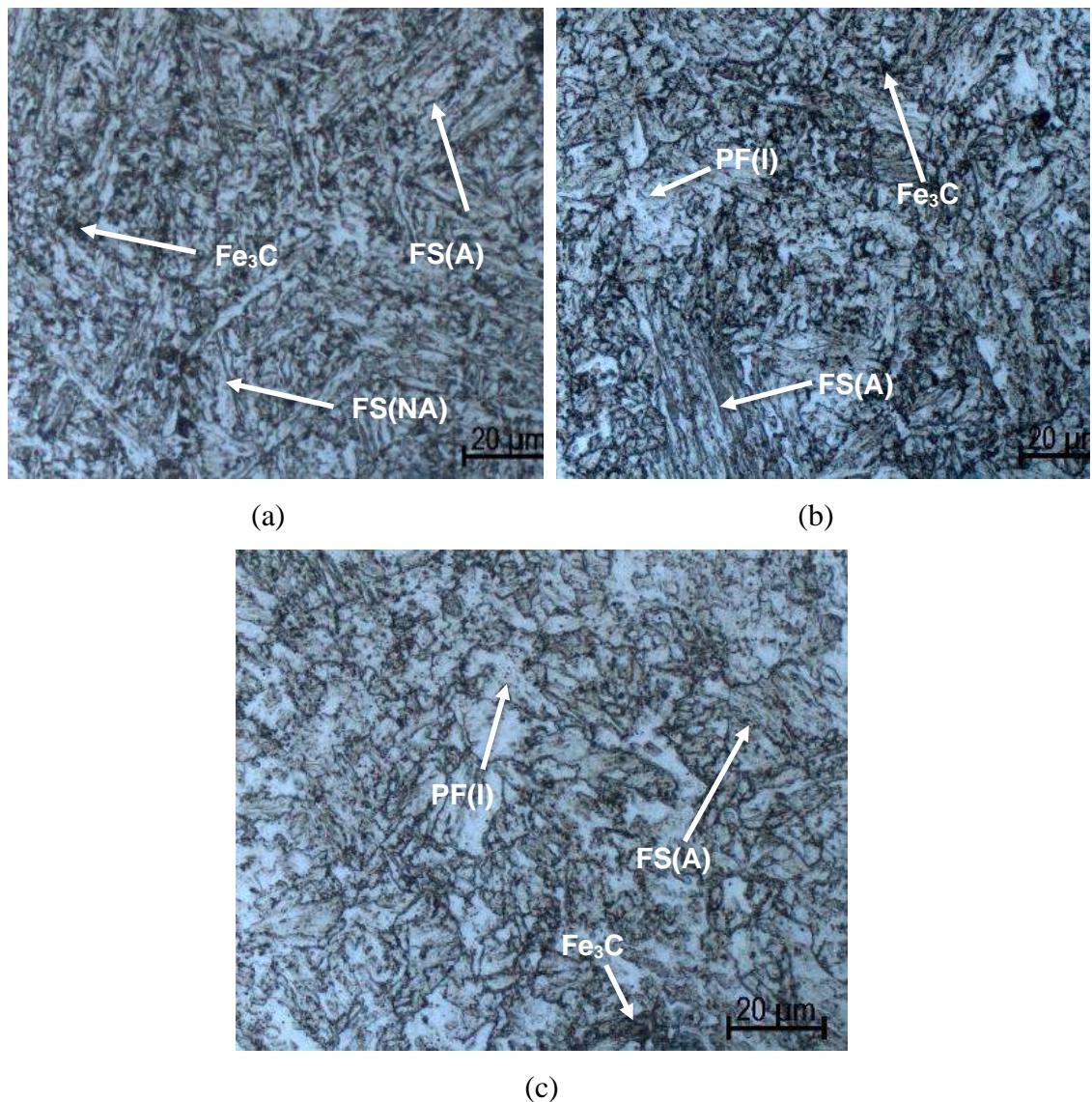


Figura 57. Microscopia óptica da parede de WAAM tratada termicamente com ataque de Nital 2% nas regiões da (a) base, (b) meio e (c) topo.

Além da análise supracitada, com a observação dos grãos da austenita prévia, é possível delimitar as morfologias dos grãos primários de solidificação nas Figuras 58 e 59 tanto para as amostras na condição como depositada como nas amostras tratadas termicamente. As microestruturas apresentam grãos equiaxiais (indicados nas micrografias como centro da poça de fusão de grãos finos - CPFGF), grãos colunares (centro da poça de fusão de grão grosso - CPFGG) que são nucleados a partir dos grãos equiaxiais, ZTA de grãos refinados (ZTAGF) e ZTA de grãos grosseiros (ZTAGG) e região de transição entre camadas com morfologia de grãos refinados. De acordo com RAFIEAZAD *et.al.* (2019), os ciclos térmicos que o material apresenta durante a deposição camada-a-camada na WAAM promove ZTA's macias e ZTA's duras ao longo

das regiões de interpasso, comumente observada nos processos de soldagem multipasse. Tais aspectos podem ser visualizados para este estudo nas análises de microdureza apresentados na seção 4.3.1 em conjunto com as análises microestruturais apresentadas abaixo.

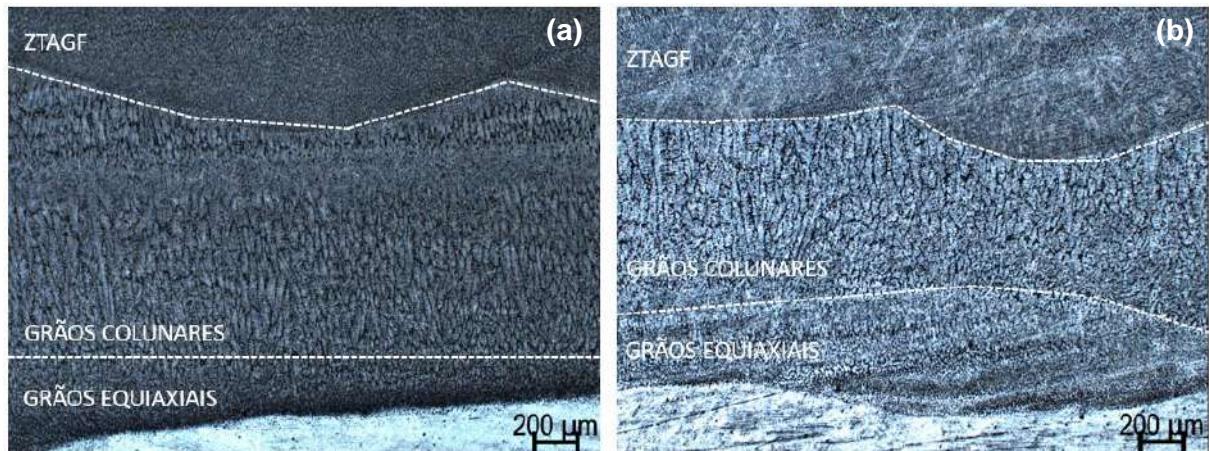


Figura 58. Microscopia com ampliação de 50 vezes próximo ao substrato de (a) amostra como depositada, (b) tratada termicamente.

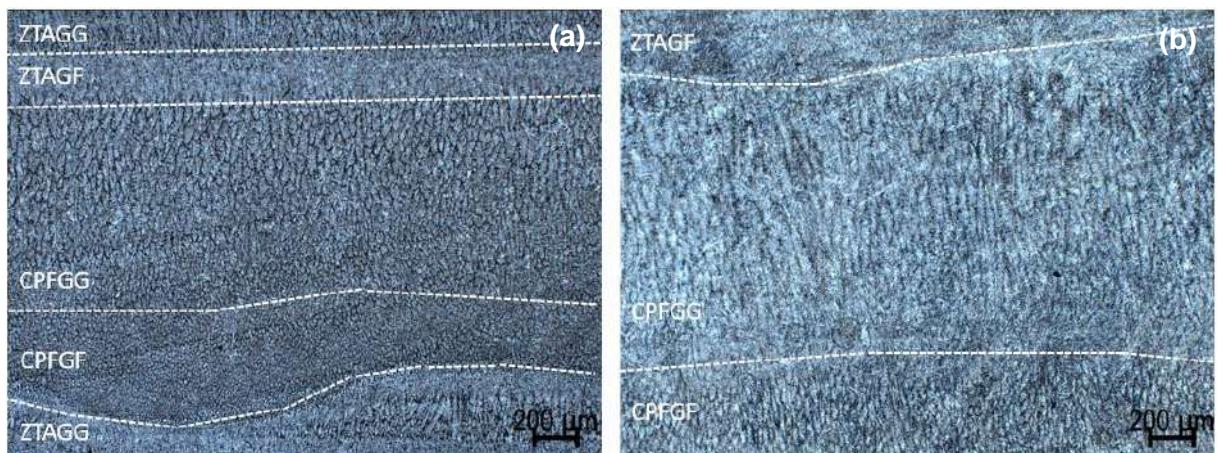


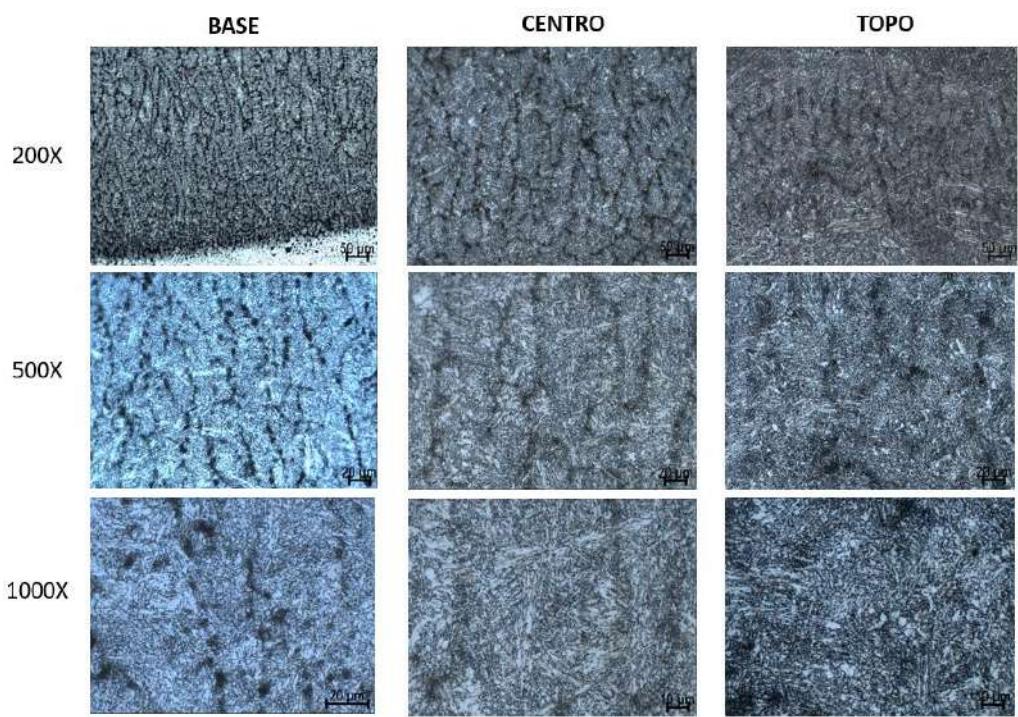
Figura 59. Microscopia com ampliação de 50 vezes de uma camada para (a) amostra como depositada, (b) tratada termicamente.

Além disso, ao analisar as ampliações para as amostras nas condições como depositada e tratada termicamente nas regiões próximas ao substrato, no meio e no topo percebe-se a predominância de microestrutura ferrita + carbonetos, na sua maioria com morfologia bainítica. Tal aspecto, segundo DIRISU *et.al.* (2019), se dá em função dos elementos de liga Cr e Mo adicionados à liga. Tais elementos são estabilizadores da transformação de fase bainítica.

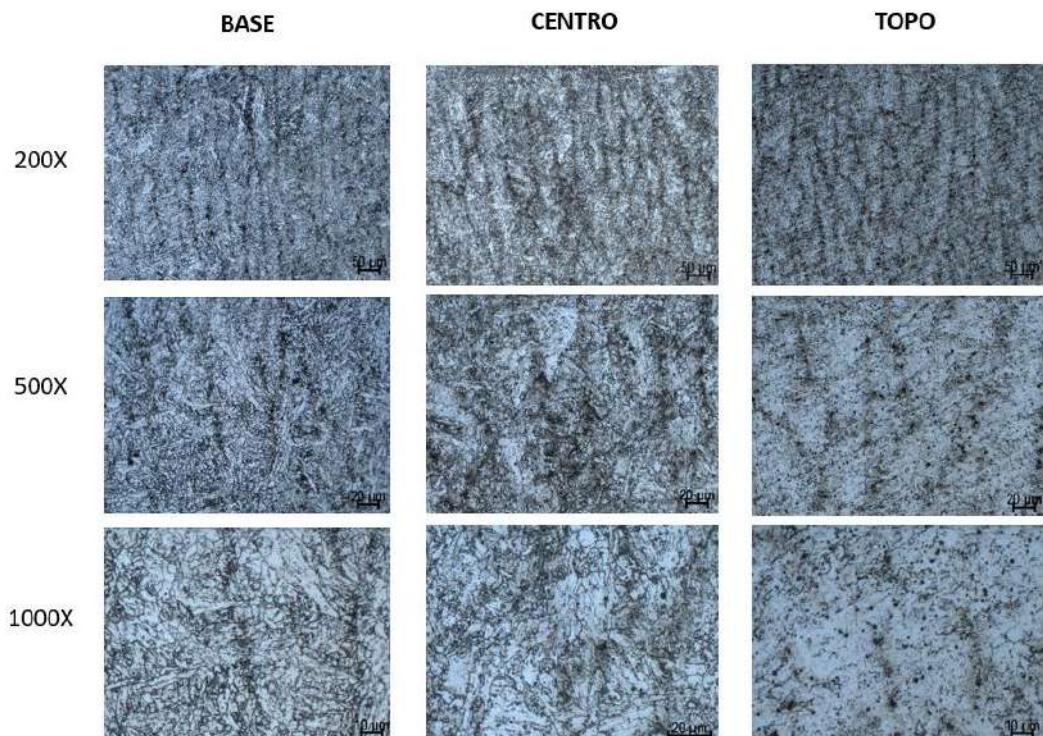
Ao observar os contornos de grãos da austenita prévia nas três regiões analisadas para a amostra como depositada (Figura 60a), percebe-se grãos mais grosseiros na região do meio da parede em comparação com as regiões da base e do topo. Isto se deve aos processos de resfriamento e reaquecimento que a parede passa em cada uma das etapas de deposição. A região da base possui uma maior taxa de resfriamento devido à extração de calor que ocorre predominantemente pelo mecanismo de condução do material para o substrato, este último, inicialmente encontra-se frio. Com o decorrer das deposições, o substrato também é aquecido gradativamente, o que diminui o mecanismo de condução pelo gradiente de temperatura. Já, os mecanismos de radiação e convecção permanecem constantes durante toda a deposição até à última camada. Na região do meio da camada, existe uma diminuição da taxa de resfriamento do material, somada às ZTA's geradas devido ao reaquecimento de parte das camadas anteriores, o que proporciona uma microestrutura colunar mais grosseira do que a apresentada na região da base. Isto se deve à diminuição do mecanismo de extração de calor por condução. Na região do topo, percebe-se novamente uma microestrutura de grãos colunares dendríticos mais finas que na região do meio. Tal aspecto acontece em função de dois fatores, primeiramente, à ausência de reaquecimento por deposição de camadas superiores, resultando em uma estrutura de grão sem reaquecimento e em segundo lugar, ao aumento do tempo no mecanismo de resfriamento por convecção e radiação. Tais aspectos foram percebidos e esquematizados também nos estudos de CUNNINGHAM *et.al.* (2018).

Ao analisar a Figura 60b, percebe-se que a amostra que passou pelo tratamento térmico de alívio de tensões exibiu uma maior homogeneidade na largura dos grãos colunares dendríticos. O reaquecimento na temperatura de 650°C proporcionou o revenido da bainita, que é diferente do processo com a martensita, uma vez que a bainita possui um excesso de carbono em solução sólida, mas em quantidade consideravelmente inferior que na martensita, sendo menos influenciável ao revenido, conforme aponta BHADESHIA E EDMOND (1979) em seus estudos. O aquecimento e manutenção da parede nesta rampa de tratamento térmico proporcionou uma mudança na sua morfologia microestrutural e nas partículas dos carbetas durante a etapa de recuperação. Tal aspecto proporciona a mudança de parte das ripas de bainita em ferrita equiaxial, aspecto visível nas Figuras 61 e 62 que compararam a zona termicamente afetada de grãos finos (ZTAGF) e a zona termicamente afetada de grãos grosseiros (ZTAGG) das amostras na condição como depositada e tratada termicamente. Somado a isso há um crescimento e esferoidização da cementita. Além disso, a bainita deste trabalho apresenta uma

quantidade considerável de austenita retida, visualizada em mais detalhes na seção 4.2.2 de difração de raios x. Neste sentido, as temperaturas acima de 400°C são suficientes para induzir a decomposição desta austenita em uma mistura de ferrita mais carbeto em acordo com os estudos de BHADESHIA (1980).



(a)



(b)

Figura 60. Microscopia óptica da amostra como depositada nas regiões da base, centro e topo com ampliações de 200, 500 e 1000 vezes (a) amostra como depositada e (b) amostra tratada termicamente.

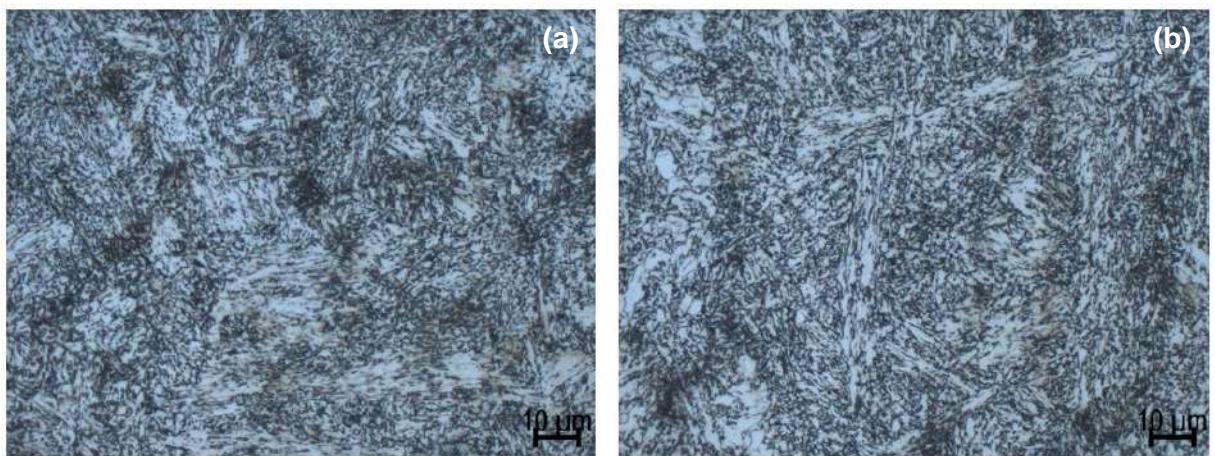


Figura 61. Microscopia óptica da amostra como depositada nas regiões de (a) ZTAGF e (b) ZTAGG.

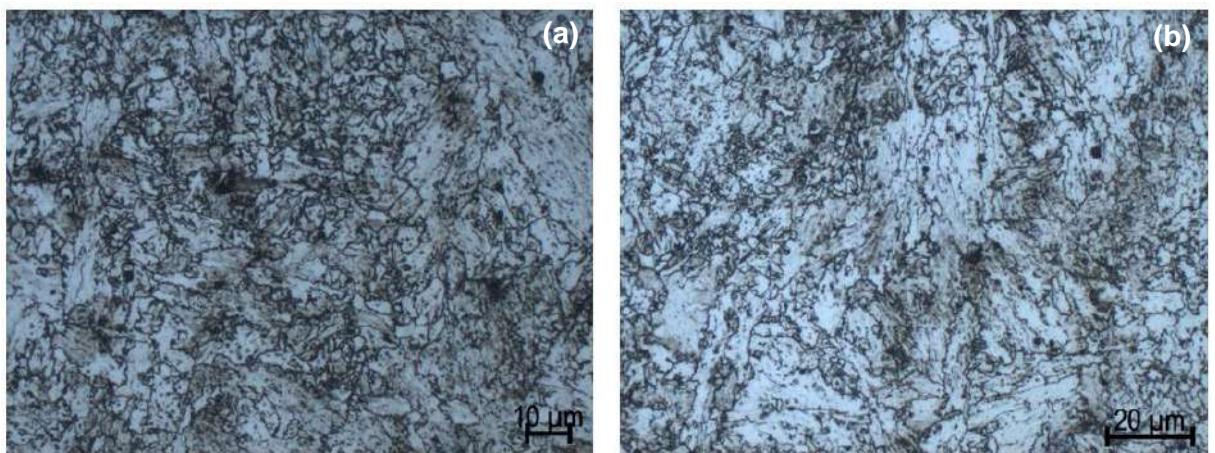


Figura 62. Microscopia óptica da amostra tratada termicamente nas regiões de (a) ZTAGF e (b) ZTAGG.

4.2.2 Difração de raios X

4.2.2.1 Difratrogramas

As análises de DRX do material forjado e da parede foram realizadas para a identificação das fases presentes nas amostras (Figura 63). As análises realizadas no centro das paredes e no centro do forjado indicaram para o material forjado e para a amostra como tratada a ferrita alfa (CCC – cúbica de corpo centrado) como principal constituinte. Já a amostra de WAAM como depositada, apresentou também, além da ferrita alfa, a austenita (CFC), confirmando a presença da austenita retida que foi eliminada após o tratamento térmico, em função dos mecanismos difusivos, evolução dos carbonetos e movimentação de discordâncias, aspecto elucidado nos estudos de

BHADESHIA (1980). A austenita retida, segundo ORR *et.al.* (1978), localiza-se nos contornos das ripas de ferrita. A fase de cementita precipitada e observada nas análises de óptico não foi detectada pelo DRX isto pode ter acontecido devido à sua fração consideravelmente menor em comparação com a fase ferrita, aspecto percebido nos estudos de RAFIEAZAD *et.al.* (2019).

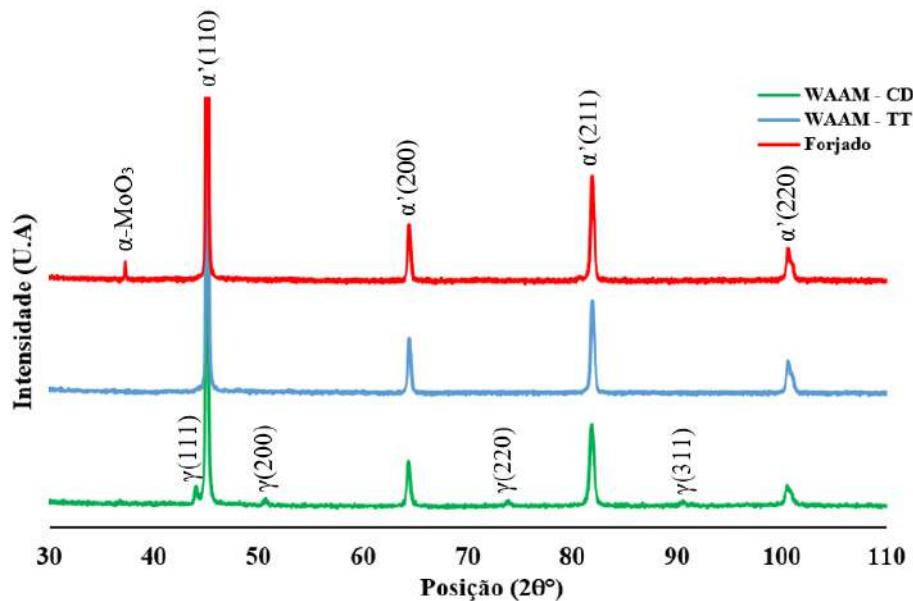


Figura 63. Difratograma de Raio-X.

4.2.2.2 Figuras de polo

A análise de textura por meio das figuras de polo se deu com a finalidade de observação de dois aspectos presentes no material em questão (Figura 64). Em primeiro lugar, buscou-se observar a influência da textura de fusão, devido ao crescimento orientado dos grãos em função do gradiente térmico imposto pelo modo de resfriamento. Em segundo lugar, buscou-se investigar a textura do material em função do tratamento térmico de recristalização que a amostra passou devido aos reaquecimentos pelas deposições sucessivas, bem como pelo tratamento térmico de alívio de tensões. A textura de recristalização, vista nos mapas de figuras de polo apresentados na Figuras 64 apresenta a textura atual do material, mas que ainda assim, é dependente da textura anterior. Neste sentido, as figuras de polo para as amostras nas condições forjada, como depositada e tratada termicamente indicaram que o material não apresenta textura cristalográfica preferencial.

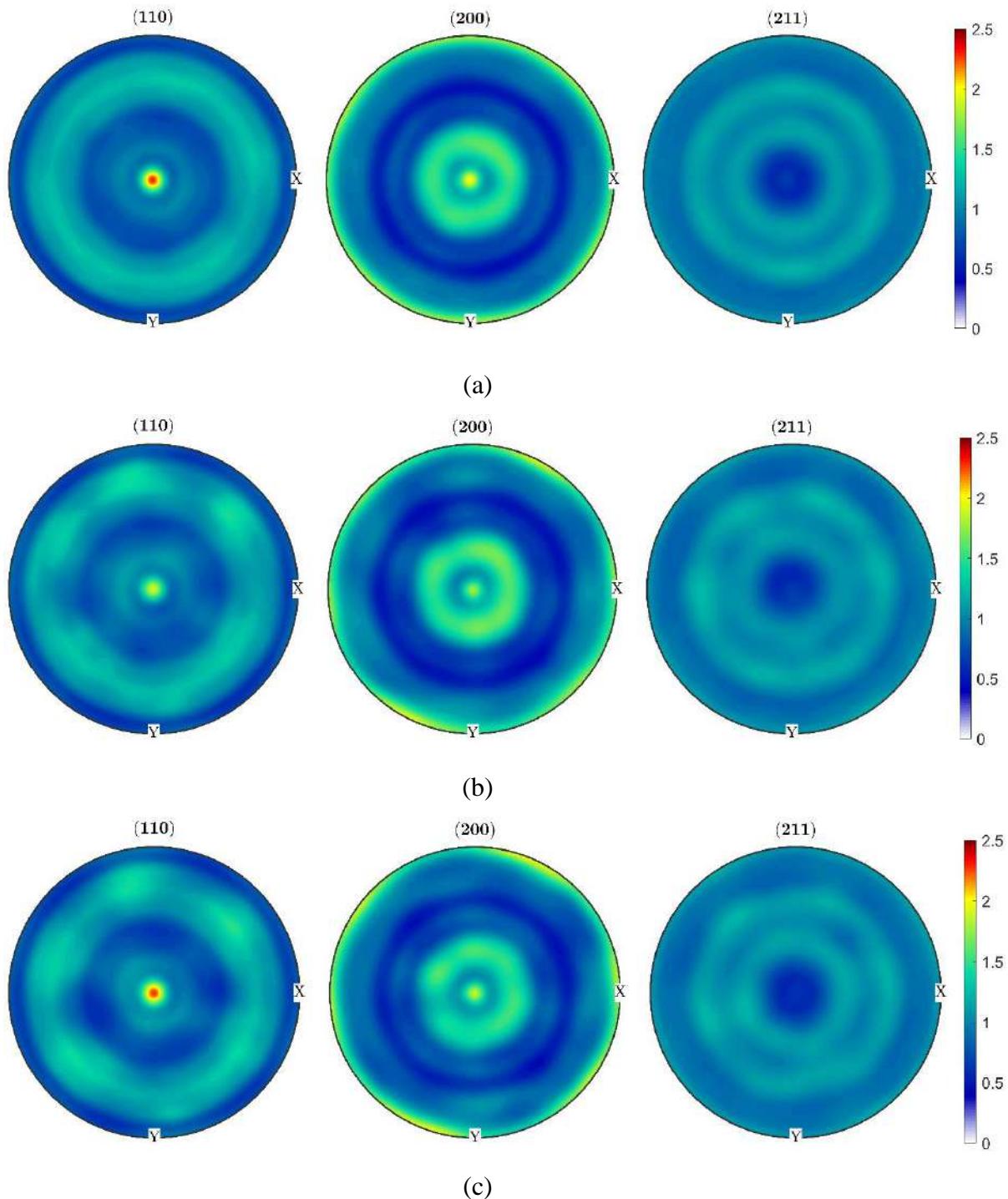


Figura 64. Figuras de Polo (a) forjado, (b) WAAM – como depositada, (c) WAAM – alívio de tensões.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de MEV foram ampliadas nas regiões do centro da poça de fusão e na ZTAGG. Nas quais (Figura 65 e 66) é possível perceber a presença do microconstituente martensita-austenita (MA) na amostra como depositada, mas tal microconstituente não se faz presente na amostra tratada termicamente. RAFIEAZAD *et.al.* (2019) apontam a presença do microconstituente MA entre as lamelas de bainita grosseira, em acordo com o visualizado neste estudo. A decomposição de MA em carbonetos mais ferrita com o tratamento térmico de alívio de tensões em uma rampa de 1 hora com 650°C também foi visualizado por FONSECA *et.al* (2022) na produção de peças fabricadas por manufatura aditiva. Conforme apontado nas seções anteriores, tal aspecto também foi visualizado nas análises de DRX, em que se percebe que o tratamento térmico de alívio de tensões transforma a austenita em ferrita ao analisar os difratogramas.

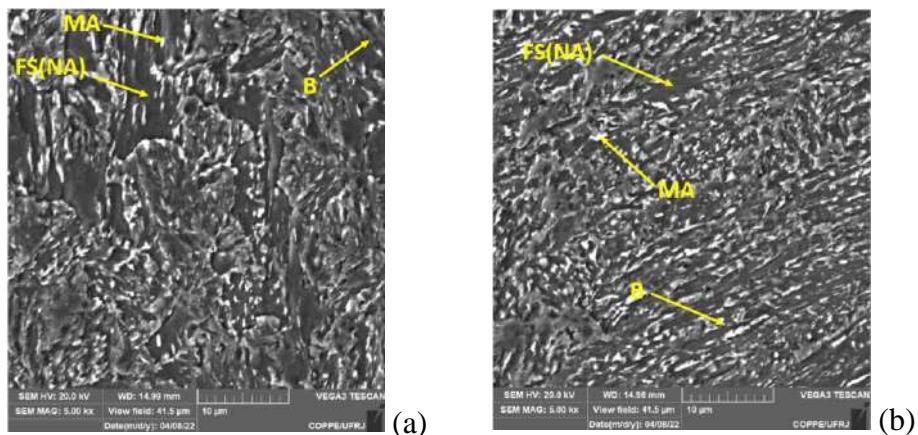


Figura 65. MEV da amostra como depositada nas regiões de (a) Centro da poça de fusão e (b) ZTAGG.

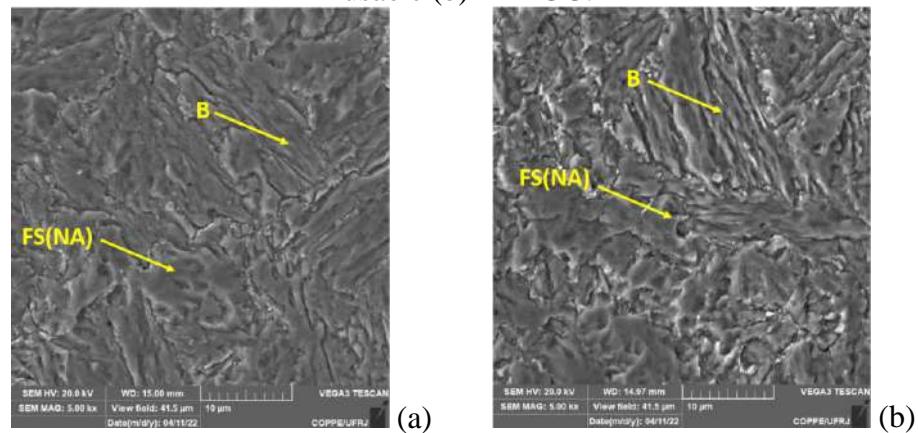


Figura 66. MEV da amostra tratada termicamente nas regiões de (a) Centro da poça de fusão e (b) ZTAGG.

As análises de EDS das regiões do centro da poça de fusão e ZTAGG não apresentaram alterações significativas nos picos, exibindo uma composição química local coerente com as análises de composição química exibidas na metodologia deste estudo. É importante destacar que o teor de carbono apresentado nas análises não é o teor real de carbono da peça, uma vez que outras variáveis envolvidas no ensaio influenciam para que este valor seja consideravelmente acima do valor real. O elevado teor de oxigênio da amostra tratada termicamente na região do centro da poça de fusão pode ser indício de inclusão de óxido na amostra. As pequenas variações no teor de Mo devem ser investigadas com mais detalhes para confirmação dos aspectos de segregação de elementos químicos para regiões preferenciais (esta análise será melhor explorada na seção 4.2.3.2 deste trabalho). Para visualização dos resultados das análises de EDS, vide Figuras 67 e 68.

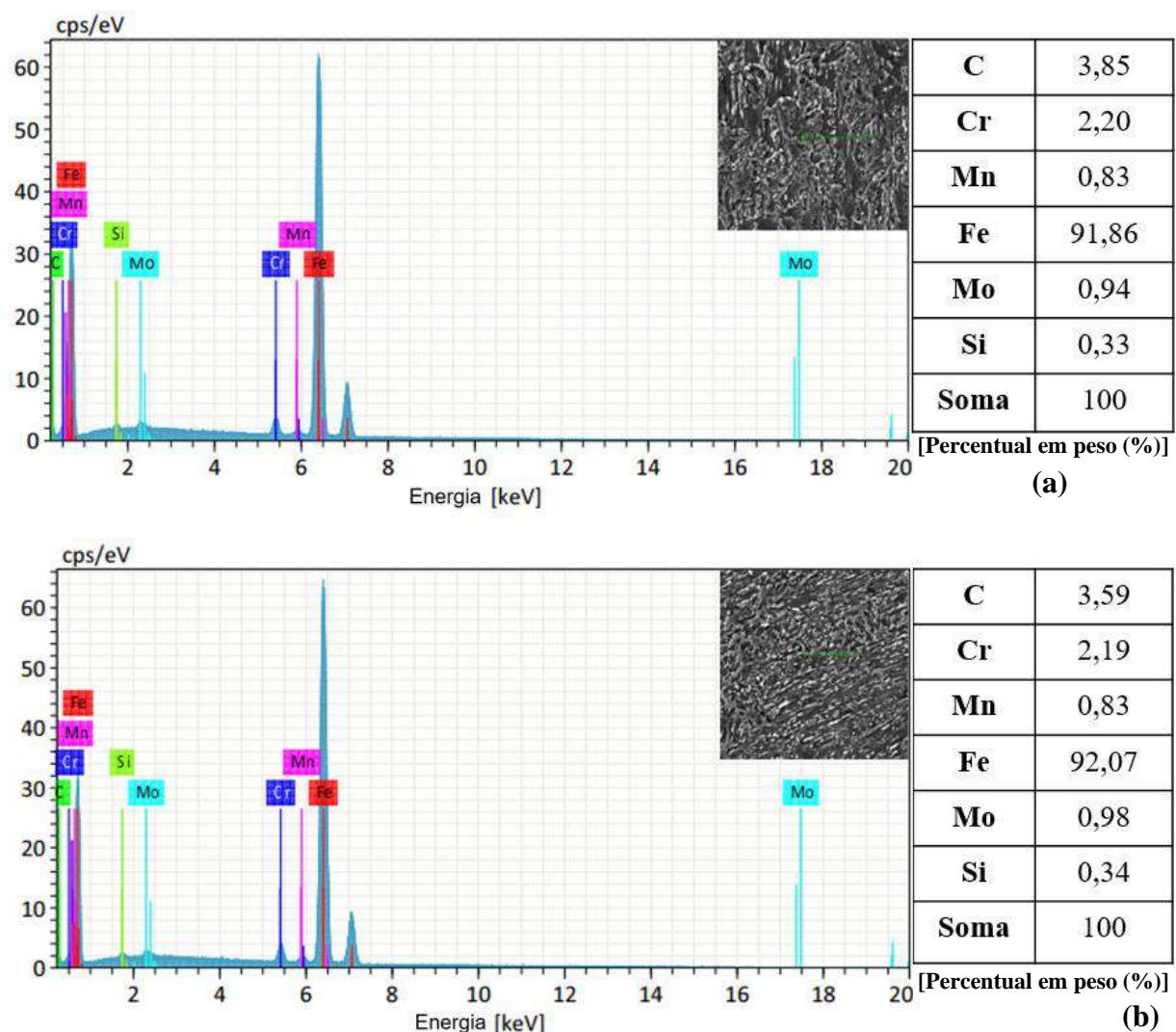


Figura 67. Análises de EDS da amostra como depositada nas regiões (a) centro da poça de fusão e (b) ZTAGG.

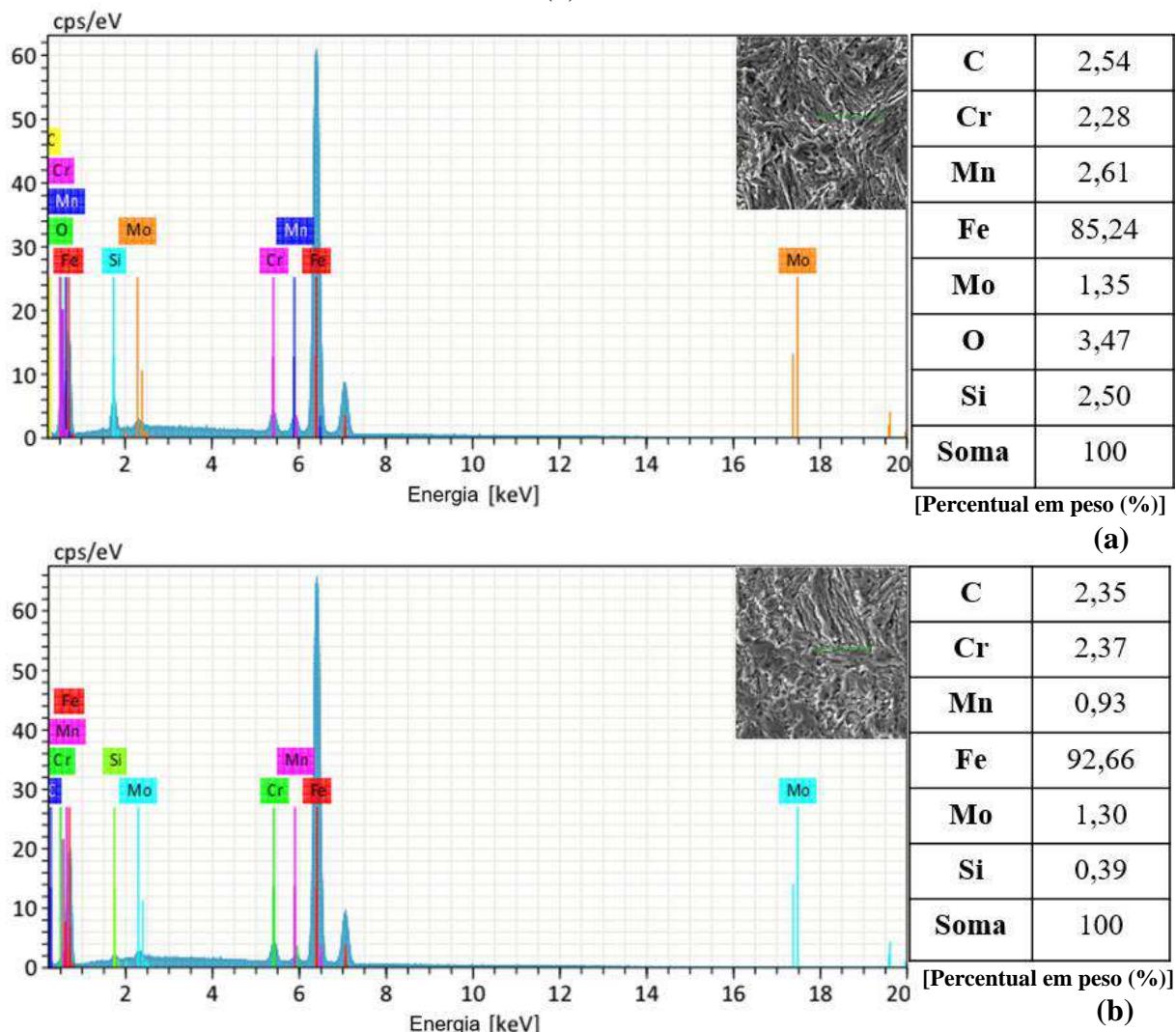


Figura 68. Análises de EDS da amostra tratada termicamente nas regiões (a) centro da poça de fusão e (b) ZTAGG.

4.2.3.1 Mapas de orientação

Os mapas de orientação via EBSD da parede depositada foram exibidos em sua versão original e com tratamento de imagens via MTEX para realçar os contornos de grãos da austenita prévia e os contornos de grãos da ferrita, vide Figuras 69 e 70. Mas, é importante destacar que, segundo NIESSAN *et.al.* (2022) e NYYSSONEN *et.al.* (2016), o tamanho de grão da austenita prévia via mapas de orientação do EBDS ainda não é uma medida completamente estabelecida e pequenas instabilidades se fazem presentes. Todavia, mesmo com tais aspectos, as medidas proporcionam que se trace uma tendência dos tamanhos de grãos, para que se possa estimar e confirmar as morfologias de ferrita

que serão apresentadas na microestrutura após o resfriamento da peça. Neste sentido, as microestruturas visualizadas neste material apresentaram grãos refinados de ferrita com tamanhos de grãos a partir de $5 \mu\text{m}^2$. O que, segundo GODEFROID *et.al.* (2014), proporciona uma maior resistência e tenacidade ao material por diminuir a movimentação das discordâncias, quando comparado com uma microestrutura de ferrita poligonal. Tal mapeamento por EBSD de uma área representativa com ampliação de 150 vezes da amostra proporcionou enquanto resultado a avaliação estatística dos tamanhos de grãos da austenita prévia, tamanho de grão da ferrita e ângulos de misorientação da ferrita das regiões do centro da poça de fusão e da região da ZTAGG. Tal caracterização foi realizada na região entre camadas por ser a região que influencia diretamente na anisotropia de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do material estudado, aspecto percebido também nas pesquisas de DEBROY *et.al.* (2018), YEHOROV *et.al.* (2018), WANG *et.al.* (2019), RAFIEAZAD *et.al.* (2019) e WUNG *et.al.* (2020a).

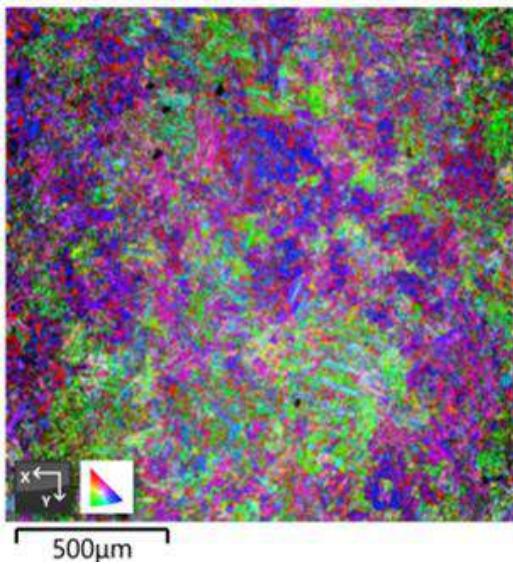
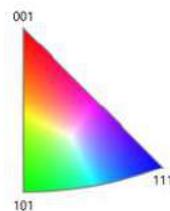
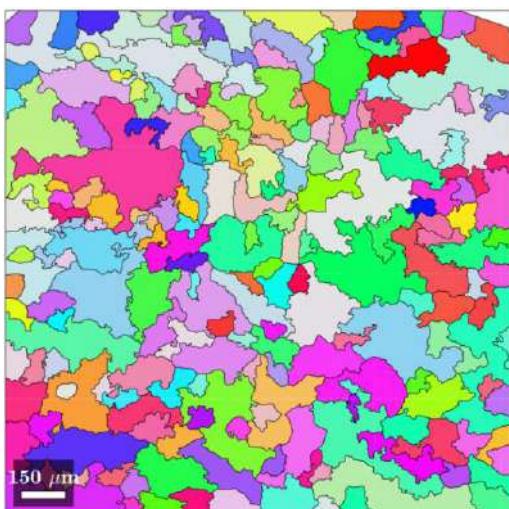


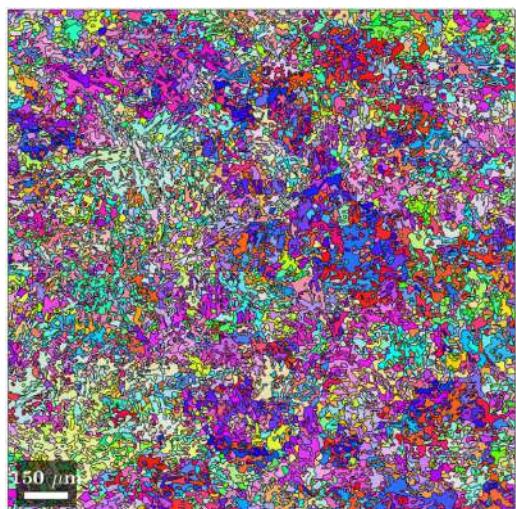
Figura de Polo Inversa



(a)



(b)



(c)

Figura 69. Mapas de EBSD (a) da amostra como depositada (b) como depositada com tratamento de imagem para reconstruir os grãos da austenita prévia, (c) como depositada com tratamento de imagem para reconstruir os grãos da ferrita.

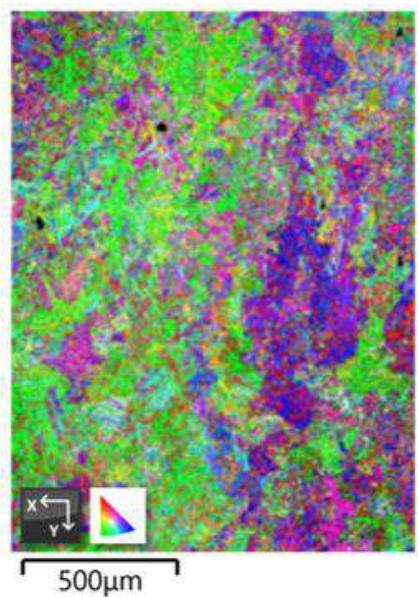
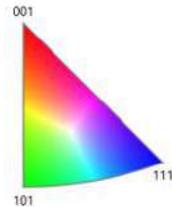
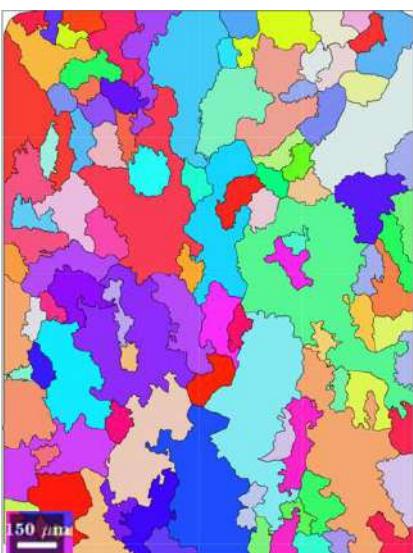


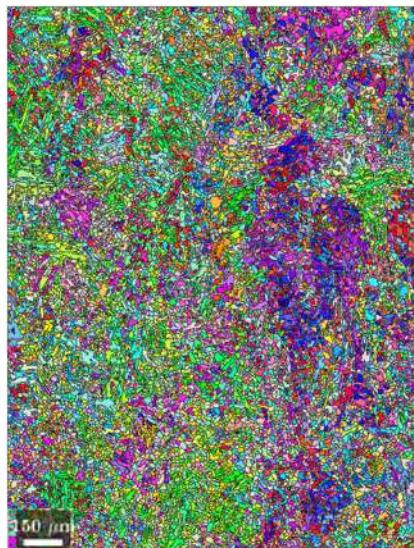
Figura de Polo Inversa



(a)



(b)



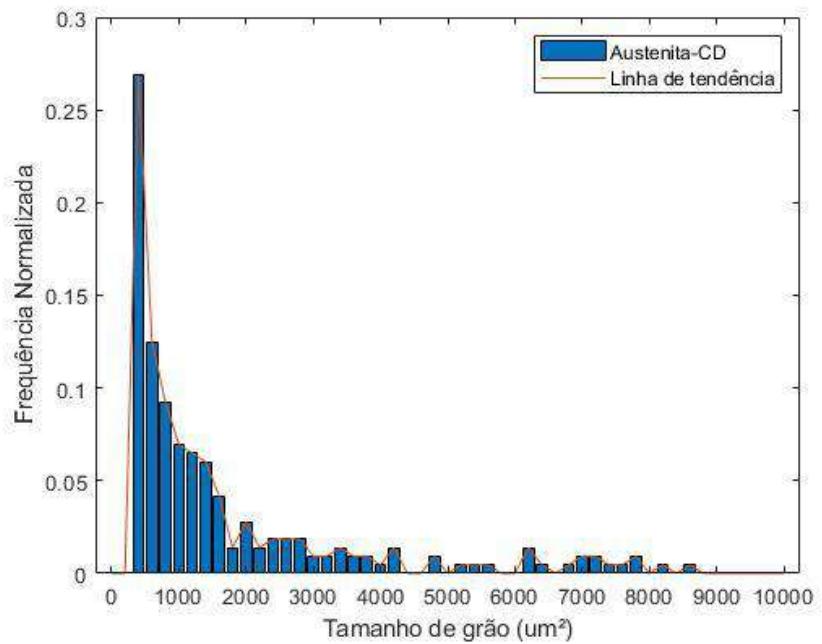
(c)

Figura 70. Mapas de EBSD (a) da amostra tratada termicamente (b) tratada termicamente com tratamento de imagem para reconstruir os grãos da austenita prévia, (c) tratada termicamente com tratamento de imagem para reconstruir os grãos da ferrita.

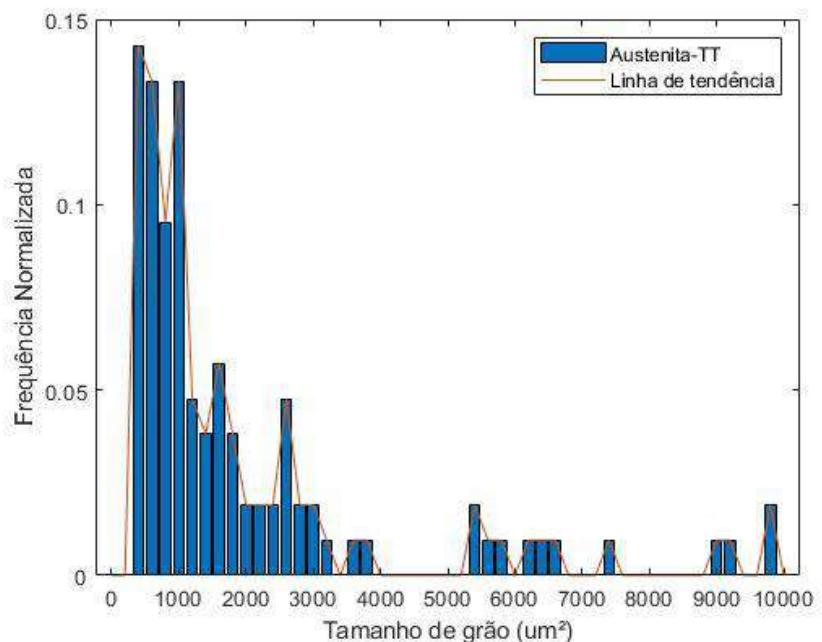
As Figuras 71 e 72 apresentam as distribuições de tamanho de grão da austenita e da ferrita e os ângulos de desorientação da ferrita para as amostras como depositadas e tratadas termicamente extraídos da mesma área dos mapas de EBSD exibidos. É possível perceber que a distribuição de tamanho de grãos apresenta um comportamento logarítmico, com pouca diferença entre a amostra como depositada e tratada termicamente, com uma maior concentração de grãos de austenita prévia com uma área de $500 \mu\text{m}^2$. A amostra como depositada apresentou um maior volume de grãos refinados

da ferrita ($10\text{-}15 \mu\text{m}^2$), o que pode ser justificado para a amostra na condição com tratamento térmico em função dos mecanismos difusivos dos componentes precipitados que foram solubilizados com o tratamento térmico. A diferença de tamanho de grãos para a austenita entre a amostra tratada termicamente e como depositada manteve-se semelhante, conforme esperado, uma vez que o tratamento térmico realizado não atinge temperaturas suficientes para austenitização do material. Os gráficos de misorientação dos ângulos dos contornos de grãos da ferrita também não apresentaram diferenças significativas entre o comportamento para a amostra como depositada e tratada termicamente, percebendo-se um teor maior de contornos de alto ângulo e baixo ângulo para a amostra tratada termicamente e um maior percentual de contornos de médio ângulo para a amostra na condição como depositada. Entretanto, houve um alto teor de contornos de alto ângulo para ambos os casos. Aspecto este, que pode ser fator determinante nas características dos mecanismos de fratura do material.

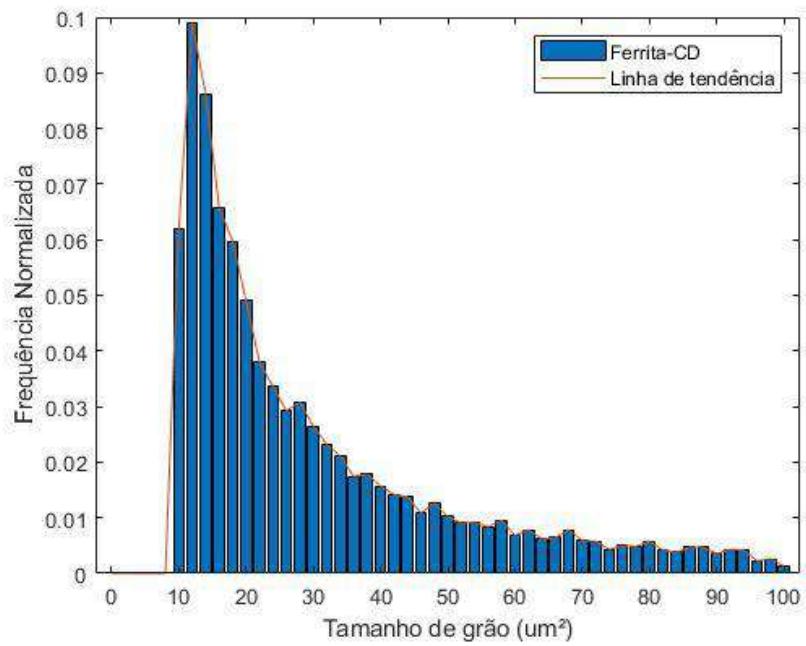
Além dos aspectos supracitados, é importante destacar que segundo RODRIGUES *et.al.* (2019), para ângulos de misorientação acima de 40° , os contornos de grãos dos pacotes de bainita são capazes retardar a propagação das trincas frágeis, aspecto que atua diretamente nos ensaios de susceptibilidade à corrosão sob tensão. Os contornos de grãos para este trabalho tanto na condição como depositada, quanto na tratada termicamente apresentaram um teor acima de 50% dos grãos com misorientação entre 55° e 60° . Além disso, contornos de grãos são sítios aprisionadores para hidrogênio, influenciando também à susceptibilidade à fragilização por hidrogênio (SZOST *et.al.*, 2013).



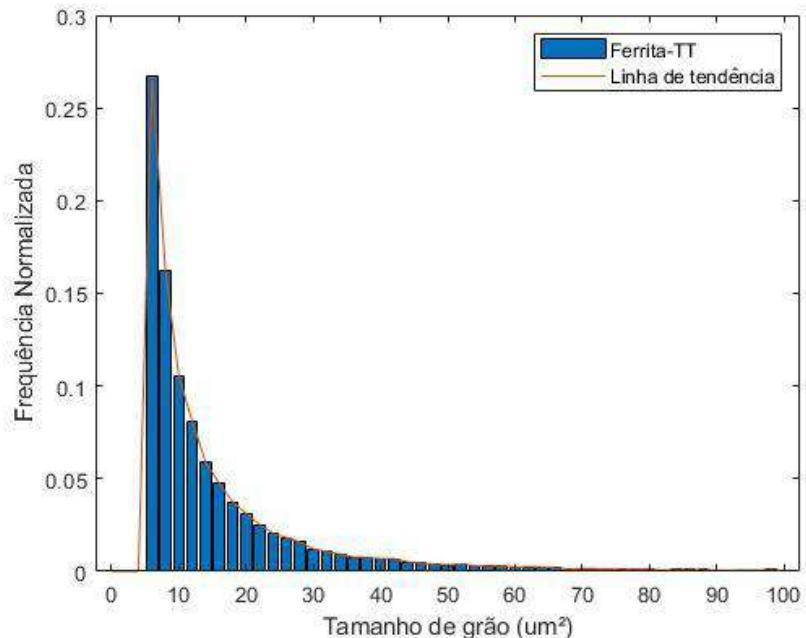
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 71. Distribuição do tamanho de grão da (a) austenita como depositada, (b) austenita tratada termicamente, (c) ferrita como depositada e (d) ferrita tratada termicamente.

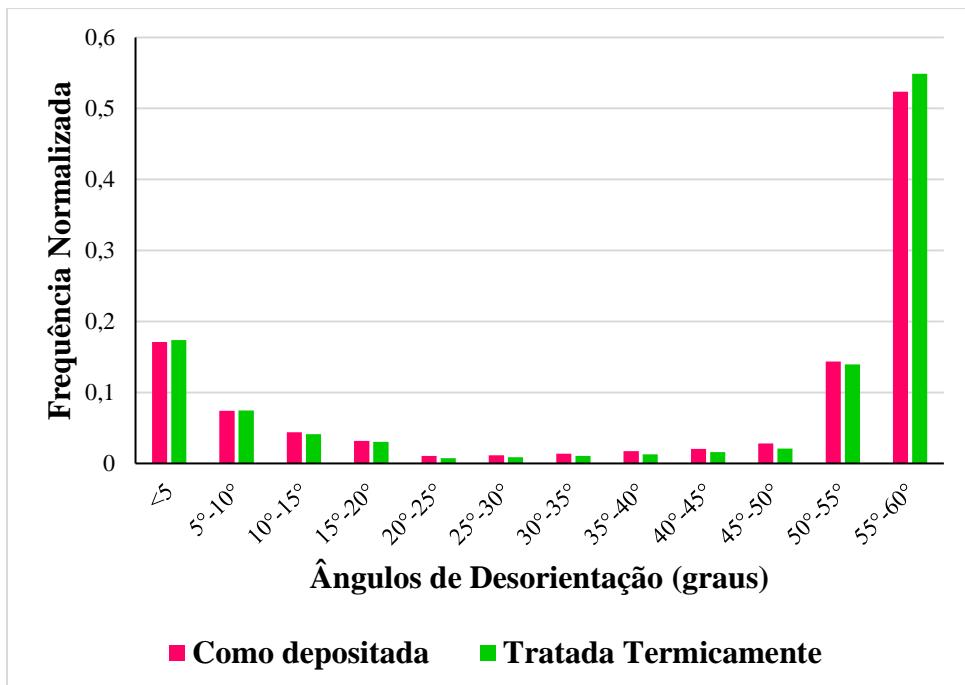
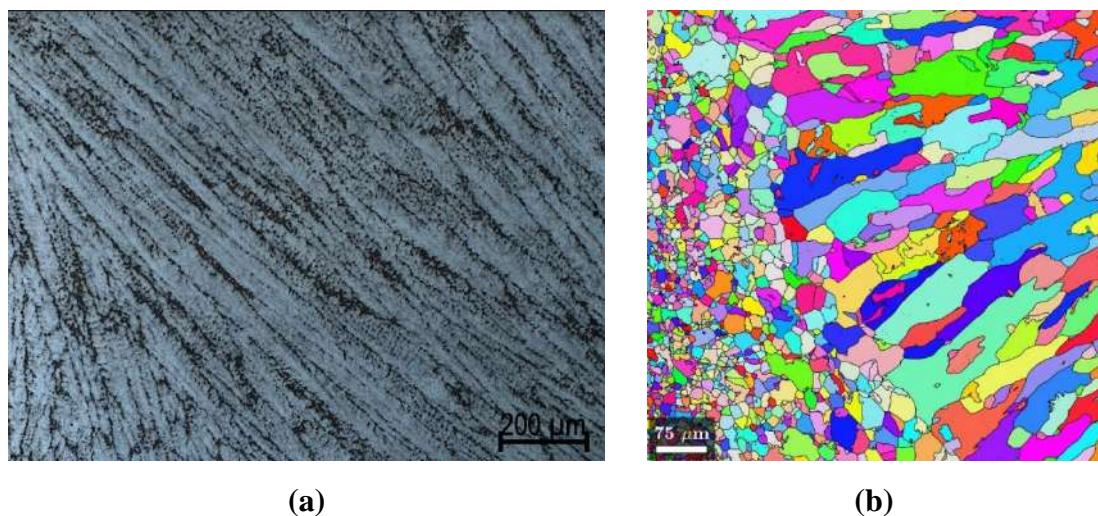


Figura 72. Ângulo de desorientação da ferrita.

4.2.3.2 Análise de microssegregação

Para a caracterização mais aprofundada das segregações de elementos químicos, foi feita uma análise detalhada da segunda camada da peça na condição como depositada. A imagem de microscopia óptica e mapa de EBSD da região estudada é exibido na Figura 73. Para a imagem de óptico (Figura 73a), são apresentadas as morfologias das dendritas e a região atacada da amostra indica as segregações interdendríticas. Quanto à imagem do EBSD (Figura 73b), é visualizada uma imagem com tratamento para destaque da morfologia de grãos da austenita prévia, exibindo duas regiões específicas: região de grãos equiaxiais refinados e grãos colunares grosseiros. Ambas imagens em paralelo exibem a diferença de dimensão da solidificação dos grãos de austenita e dos grãos de ferrita delta. As análises de microssegregação foram feitas nas regiões do interior dos grãos colunares e na região entre estes grãos, com o objetivo de identificar a microssegregação de elementos químicos para as regiões interdendríticas. Para tanto, fez-se análises de WDS em duas dendritas e na região interdendrítica, em que ambas serão exibidas em mais detalhes a seguir na Figura 74.



(a)

(b)

Figura 73. Caracterização microestrutural (a) Microscopia óptica e (b) Mapa de EBSD.

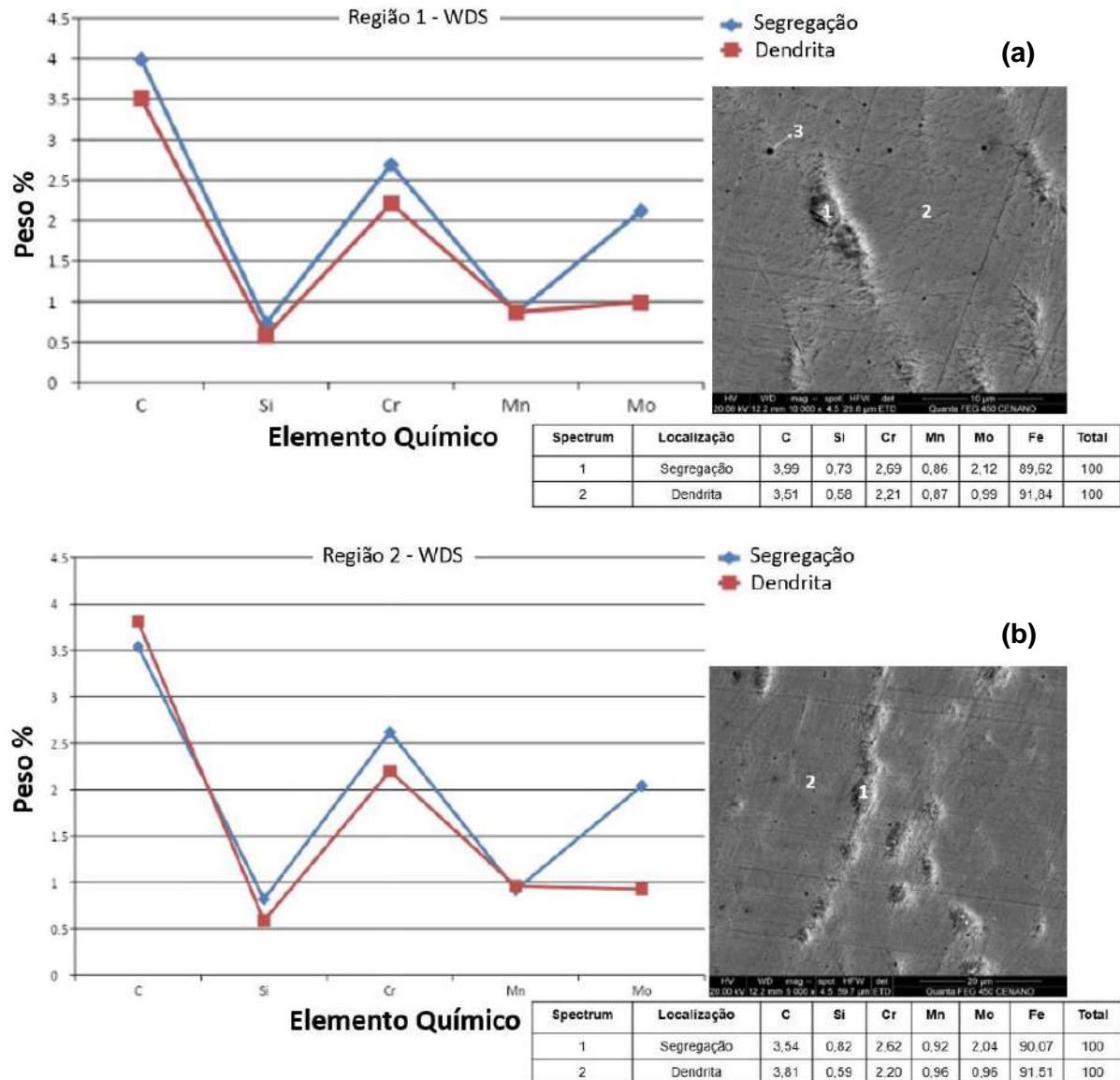


Figura 74. Análises de WDS de (a) região 1 e (b) região 2.

As análises de WDS permitiram identificar a segregação de molibdênio para a região interdendrítica. Conforme indicado na literatura (LEDERMUELLER *et.al.*, 2020), a adição de Cr e Mo enquanto elemento de liga para o aço, promove a formação de precipitados finamente dispersos e o Mo em solução sólida atua endurecendo o material e retardando os processos de transformação de fases e recristalização do material ao retardar a aniquilação das discordâncias e a formação dos subgrãos. A combinação do Cr e Mo aumentam a resistência mecânica e resistência à corrosão dos componentes. A segregação de Mo para os contornos de grãos da austenita prévia, aspecto percebido em ambas regiões analisadas, foi reportado também por SONG *et.al.* (2005). A segregação deste elemento para o líquido interdendrítico pode ser responsável pela formação de precipitados grosseiros que podem atuar como concentradores de tensão e consequentemente a iniciação de trincas, conforme aponta YAN *et.al.* (2007). A dissolução parcial e a inhomogeneidade de distribuição dos elementos microligantes atua promovendo heterogeneidade de propriedades mecânicas (CHAKRABARTI *et.al.*, 2008), bem como contribuem para a fragilização por hidrogênio em ambientes marítimos (KOMENDA *et.al.*, 1993).

4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.3.1 Microdureza Vickers

As amostras apresentaram variação em sua dureza quando comparadas as três regiões (Figura 75). Perto do substrato e no topo, os valores de dureza apresentaram-se mais elevados que na região da base. Tal aspecto se deu em função do modo de extração de calor da peça. Conforme explicitado na seção 4.2.1, a extração de calor na região do substrato se dá de forma mais rápida. Quanto ao topo da amostra, a ausência de reaquecimento, por se tratar da última camada depositada, proporciona uma estrutura de grãos bruta de solidificação quanto aos grãos austeníticos que foi reaquecida apenas uma vez com o tratamento térmico de alívio de tensões.

As variações das durezas ao longo da parede, percebidas na imagem da Figura 76 que exibe o perfil de dureza vertical, se deve, em conformidade com os aspectos apontados nos estudos de RAFIEAZAD *et.al.* (2019), aos ciclos térmicos que o material apresenta durante a deposição camada-a-camada na WAAM. Tal aspecto proporciona ZTA's macias e ZTA's duras ao longo das regiões de interpasso, processo análogo ao que

ocorre nos processos de soldagem multipasse. Além disso, é importante destacar que dois aspectos principais influenciam a dureza: tamanho de grão e fases presentes. Para o material em questão, conforme exibido nas análises microestruturais, as camadas respeitam uma morfologia de grãos composta por grãos equiaxiais, grão colunares e ZTAGG e ZTAGF, cujos valores de dureza variam em função de cada região indentada. Tais aspectos foram percebidos e apresentados também nos estudos de ANAND *et.al.* (2022).

O tratamento térmico de alívio de tensões da amostra de WAAM e o tratamento térmico da amostra forjada (aspecto visualizado a partir das morfologias microestruturais para a amostra forjada) proporcionaram uma homogeneização das durezas, aspecto exibido no gráfico da Figura 77. A dureza mais elevada na região próxima ao substrato é um aspecto que pode ser desconsiderado, uma vez que o substrato, neste contexto, não faz parte da peça final. As suas durezas foram exibidas para demonstrar que mesmo após o tratamento térmico de alívio de tensões, tal região ainda apresenta uma dureza elevada. Aspecto que para as peças que utilizam o substrato como parte da versão final, deve ser considerado. É importante destacar que, neste trabalho, como a região próxima ao substrato não foi considerada para as caracterizações mecânicas do ensaio de BTD, um cuidado minucioso não foi necessário. Caso essa região fosse necessária para as análises desta pesquisa, a alternativa mais viável a ser tomada para o controle da dureza seria o pré-aquecimento do substrato, o que diminuiria a velocidade de resfriamento da peça e consequentemente a dureza da região.

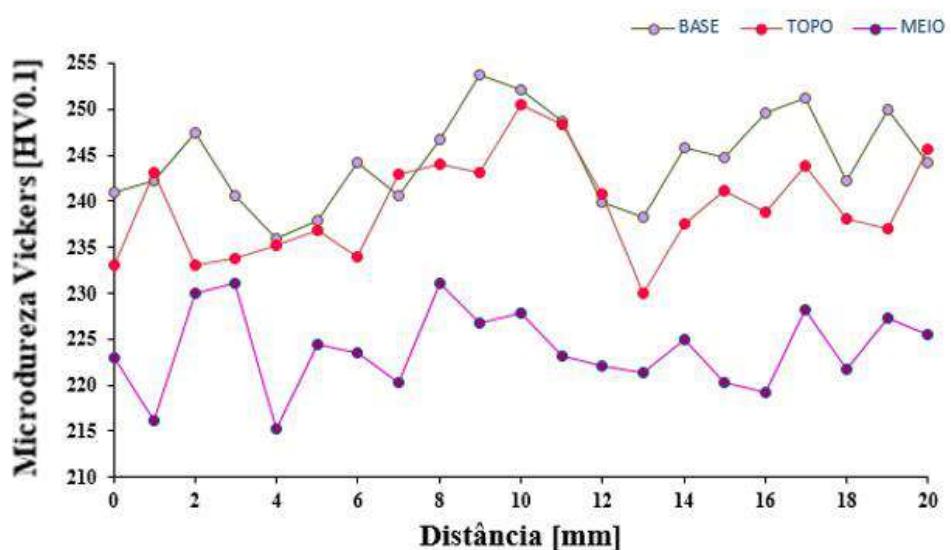


Figura 75. Perfil horizontal de microdureza nas regiões da base, meio e topo da peça tratada termicamente.

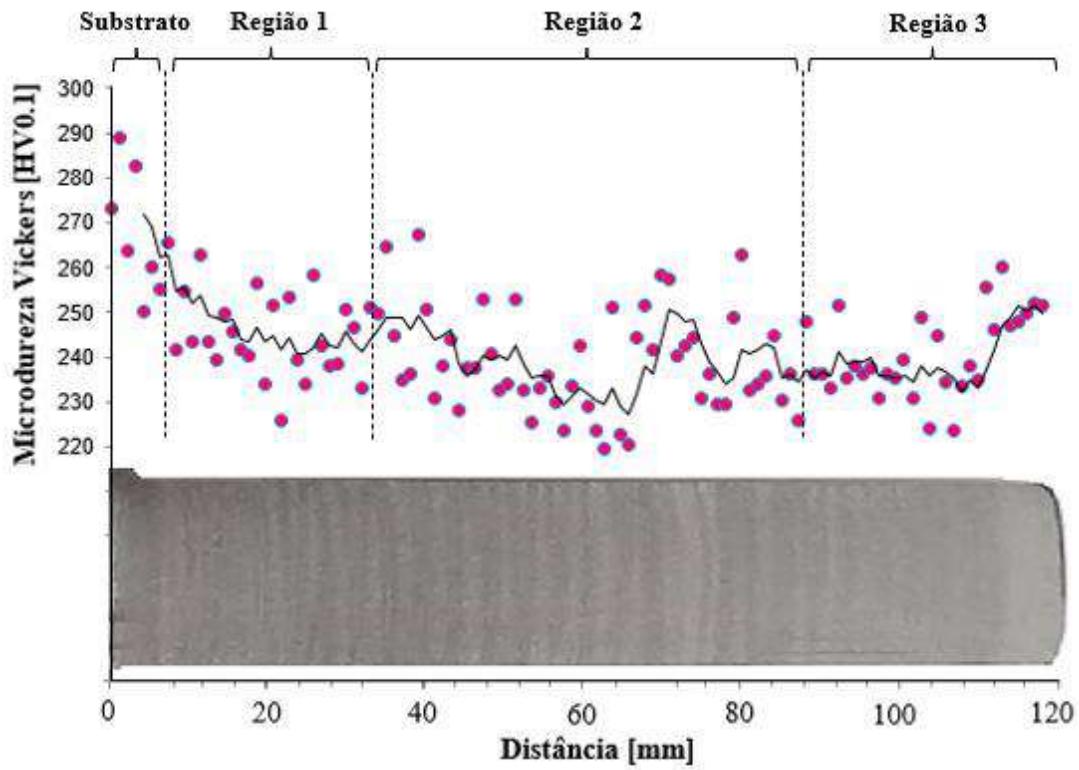


Figura 76. Perfil vertical de microdureza nas regiões da base, meio e topo da peça tratada termicamente.

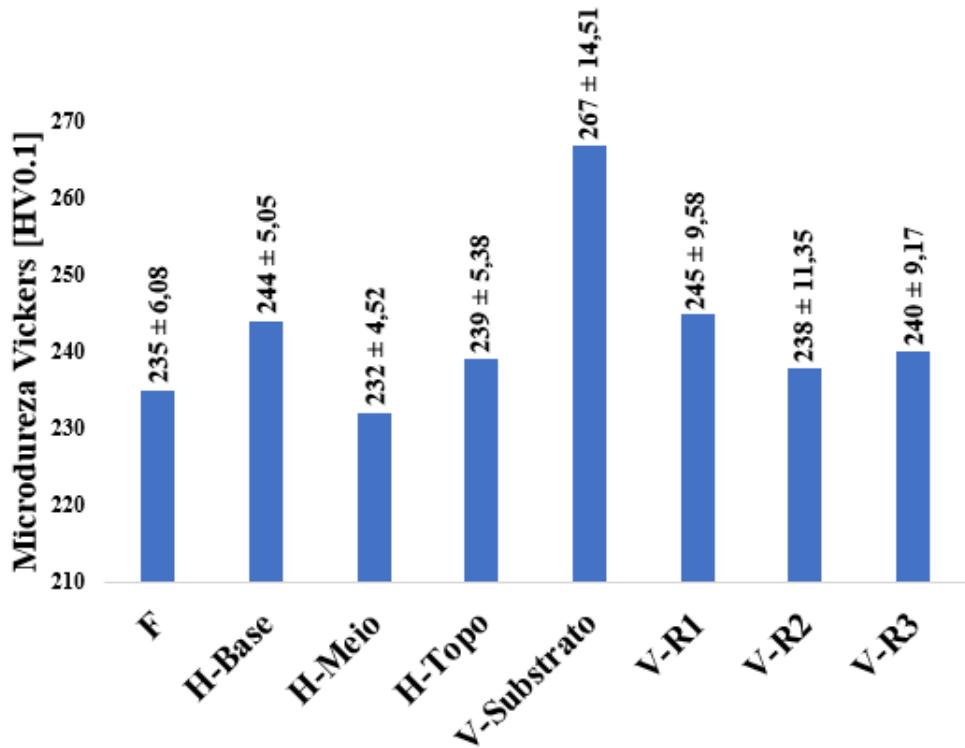


Figura 77. Média das durezas do forjado e das regiões da parede analisada na condição tratada termicamente.

4.3.2 Ensaio de tração sob baixas taxas de deformação

A partir dos ensaios de BTD realizados para as condições apresentadas na seção 3.2.2.2 deste estudo, foram obtidos os parâmetros de ductilidade e comparados os valores obtidos nos meios agressivos com o obtido em ambiente considerado inerte (ao ar), vide Figura 78 e Tabela 14.

Ao observar os resultados apresentados na Tabela 14 e na Figura 78, tem-se que o aço forjado (Figura 79a) apresentou maior perda de ductilidade nos ensaios de CST em meio de $H_2S + CO_2$ do que nos ensaios em água do mar, com valores de REP e RAR distantes de 1. O material WAAM vertical (Figura 79b) apresentou perda de ductilidade em função dos parâmetros REP e RAR inferior a obtida para o aço forjado na condição de ensaio em meio $H_2S + CO_2$. Para os testes em água do mar a diferença foi menos significativa. Contudo, um dos corpos de prova foi desconsiderado da análise por apresentar comportamento normal dúctil semelhante ao ar, mesmo sem alteração do potencial ou das condições de ensaio. Para o material WAAM horizontal (Figura 79c), a perda de ductilidade em função dos parâmetros REP e RAR foi inferior a obtida para o aço forjado na condição de ensaios $H_2S + CO_2$. As amostras nessa direção apresentaram uma dispersão nos resultados mais acentuada do que no sentido vertical. Os efeitos para cada condição ensaiada ficaram evidentes ao observar as curvas de Tensão *versus* Alongamento obtidas nos ensaios, vide Figura 79.

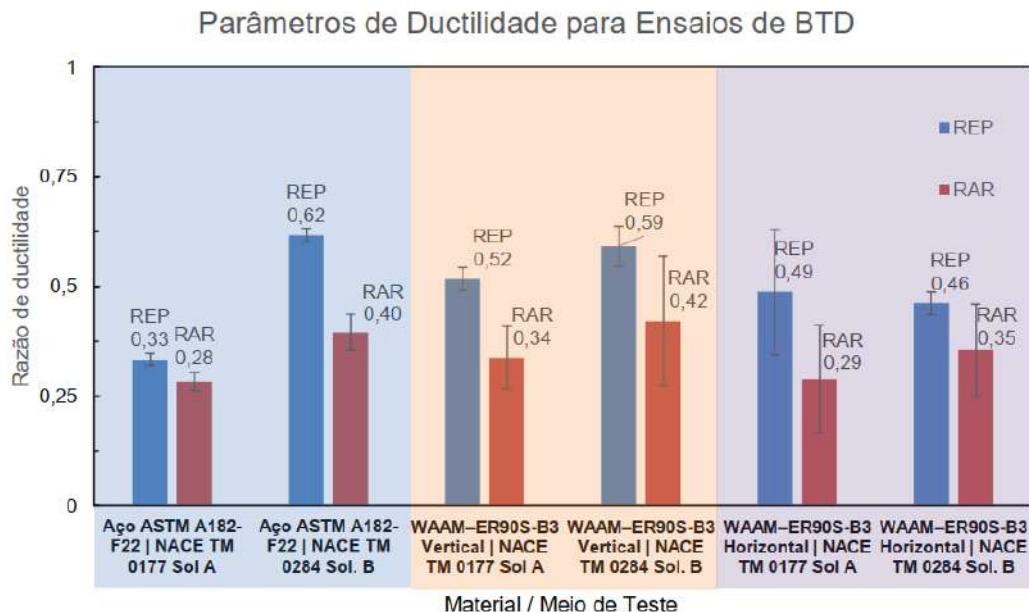


Figura 78. Resultados obtidos para os parâmetros de ductilidade REP e RAR nos ensaios de corrosão sob tensão em ambiente contendo H_2S e em solução de água do mar com polarização catódica.

A dispersão dos resultados na condição horizontal, conforme pontuado nos trabalhos de HADEN *et.al.* (2017) pode ser justificada devido a heterogeneidade microestrutural em função dos padrões de deposição realizados. Outro aspecto que influencia diretamente na dispersão dos resultados segundo RAFIEAZAD *et.al.* (2019), é a presença de descontinuidades e porosidades que podem atuar como concentradores de tensão.

Os resultados de alongamento plástico (EP) e um comparativo com o ar foram apresentados nas curvas Tensão vs. Alongamento. A redução de área ocorreu de forma mais significativa após o material alcançar a resistência à tração e iniciar a estrição, nas Figuras 80, 81 e 82 as quais caracterizou-se por estereoscopia a lateral dos corpos de prova observa-se um alto empescoçamento para os corpos de prova ensaiados ao ar e redução de área mínima nas amostras testadas ao meio para os três blocos ensaiados.

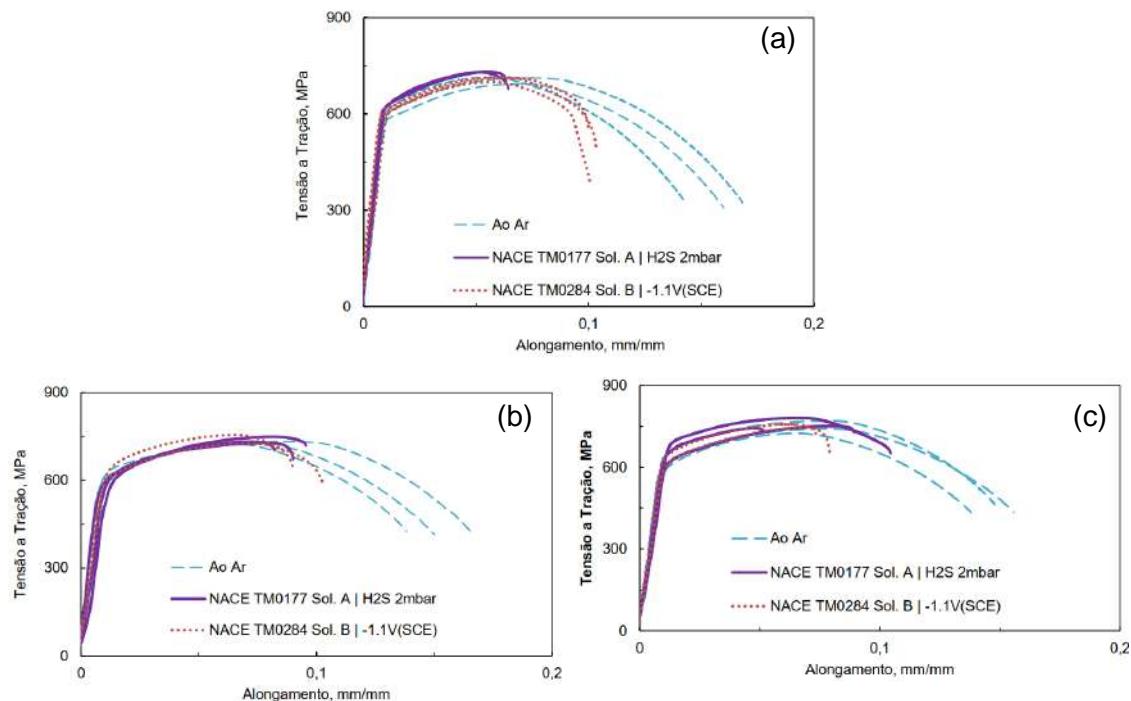


Figura 79. Curvas de tensão vs. Alongamento obtidas para (a) aço forjado, (b) WAAM – vertical e (c) WAAM - horizontal.

Tabela 14. Resultados obtidos nos ensaios de tração com carregamento a baixa taxa de deformação.

Material	Meio	Tensão na Falha (MPa)	Resistência ao Escoamento (MPa)	Resistência a Tração (MPa)	EP (%)	REP (%)	RA (%)	RAR (%)
Forjado	Ar	307	584	693	15,4	-	81	-
		322	615	712	16,1	-	80	-
		327	616	714	13,7	-	81	-
	H ₂ S	723	624	731	4,7	31	22	28
		702	622	732	5,2	35	21	26
		678	636	729	5,2	34	25	31
	Água do mar	386	606	699	9,4	62	31	38
		547	610	712	8,9	59	28	35
		487	614	714	9,6	64	37	46
WAAM Vertical	Ar	414	603	729	14,3	-	72	-
		439	621	723	13,1	-	70	-
		420	617	733	15,6	-	68	-
	H ₂ S	718	618	748	7,8	54	31	44
		674	608	728	7,6	53	-	-
		704	610	732	6,8	48	-	-
	Água do mar	429	589	715	13,9 *	97*	72*	103*
		584	608	726	9,1	64	40	57
		630	637	756	7,8	55	19	27
WAAM Horizontal	Ar	434	592	725	13,0	-	70	-
		462	648	770	14,0	-	69	-
		434	608	741	14,9	-	70	-
	H ₂ S	729	621	751	7,4	53	7	11
		731	651	744	3,8	27	-	-
		651	692	781	9,2	66	-	-
	Água do mar	711	610	746	6,1	44	17	25
		407	564	684	13,4 *	96*	70*	101*
		646	643	758	6,8	49	32	46

Nota: () Esses dois corpos de prova apresentaram comportamento atípico e não foram considerados nas análises comparativas.

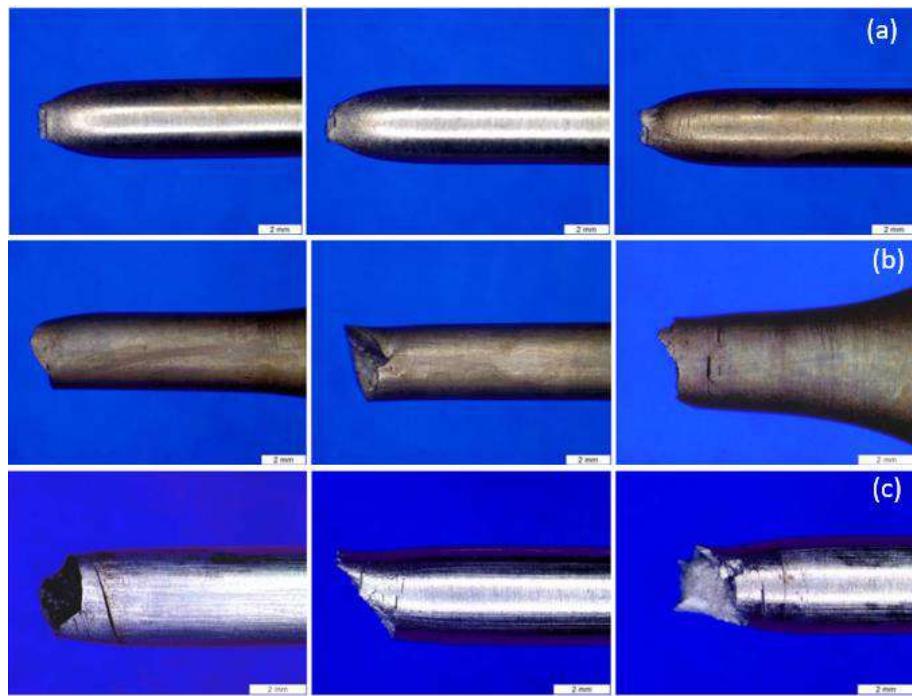


Figura 80. Seção longitudinal dos corpos de prova fraturados de aço forjado após ensaios de BTD (a) ao ar, (b) H₂S + CO₂ e (b) água do mar.

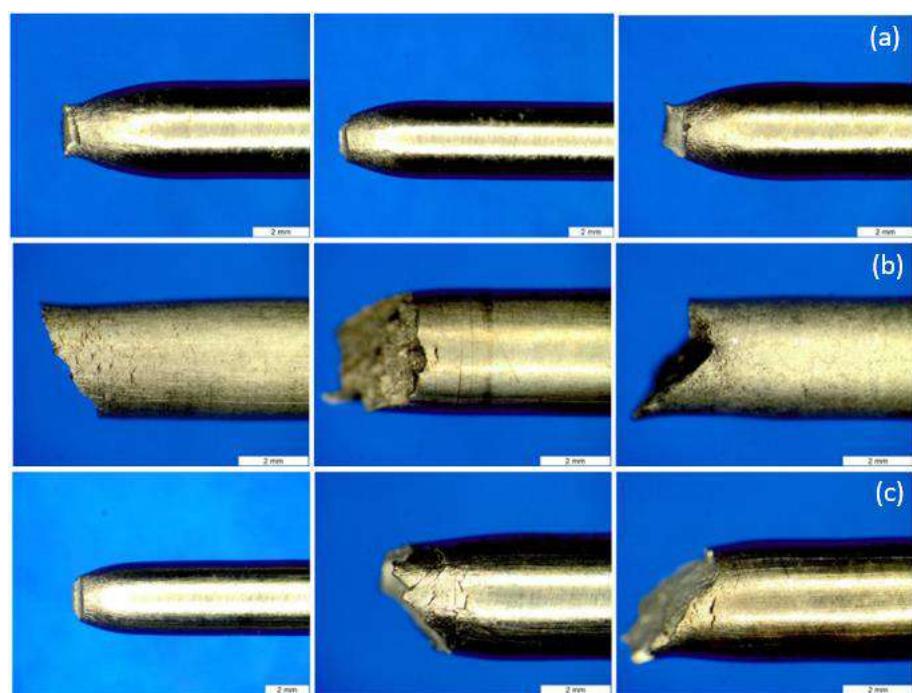


Figura 81. Seção longitudinal dos corpos de prova fraturados de aço WAAM vertical após ensaios de BTD (a) ao ar, (b) H₂S + CO₂ e (b) água do mar.

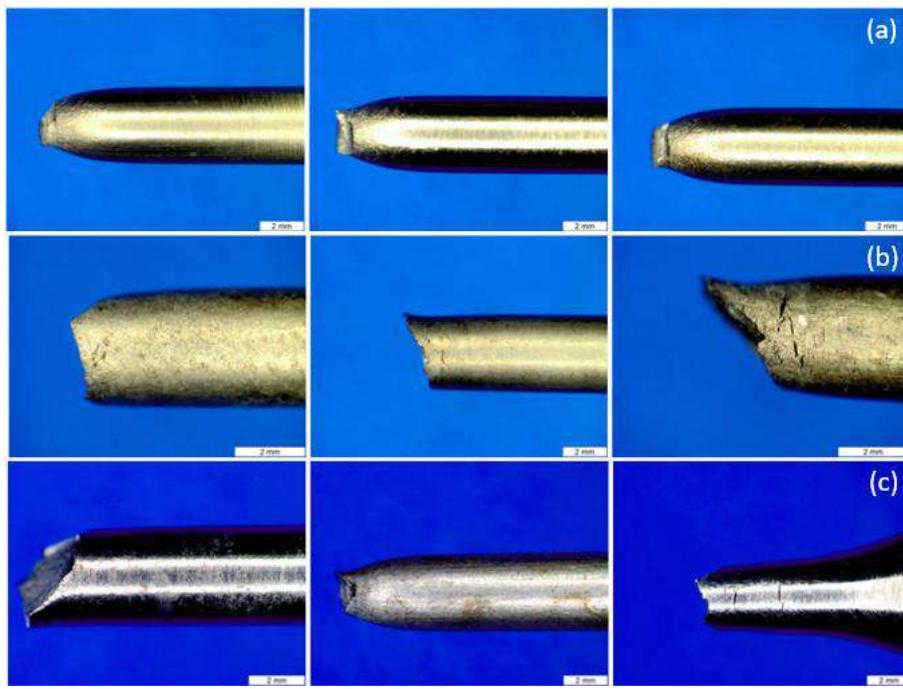


Figura 82. Seção longitudinal dos corpos de prova fraturados de aço WAAM horizontal após ensaios de BTD (a) ao ar, (b) $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ e (b) água do mar.

Além do efeito da fragilização do material na sua capacidade de se deformar plasticamente, tanto nos ensaios em água do mar quanto no meio de $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$, foi observado nas imagens laterais dos corpos de prova a presença de trincas secundárias partindo da superfície primária de fratura em quase todos os corpos de prova testados em meio agressivo, o que caracteriza corrosão sob tensão.

Segundo a norma NACE TM0198, a presença de trincas secundárias originárias e perpendiculares à superfície primária de fratura caracteriza evidência de corrosão sob tensão e o material deve ser classificado na classe mais severa atribuída ao ensaio (Classe 4). Por meio da análise das superfícies de fratura foi possível observar comportamento normal dúctil nas amostras ensaiadas ao ar e em regiões no centro das amostras testadas nos meios agressivos, enquanto que, próximo a borda dos corpos de prova ensaiados nos meios agressivos foi observada morfologia de fratura característica de fratura frágil. A seguir são apresentadas as imagens das fractografia, relevantes tanto para a caracterização do modo de fratura, quanto para análise da susceptibilidade à CST (Figuras 83-91).

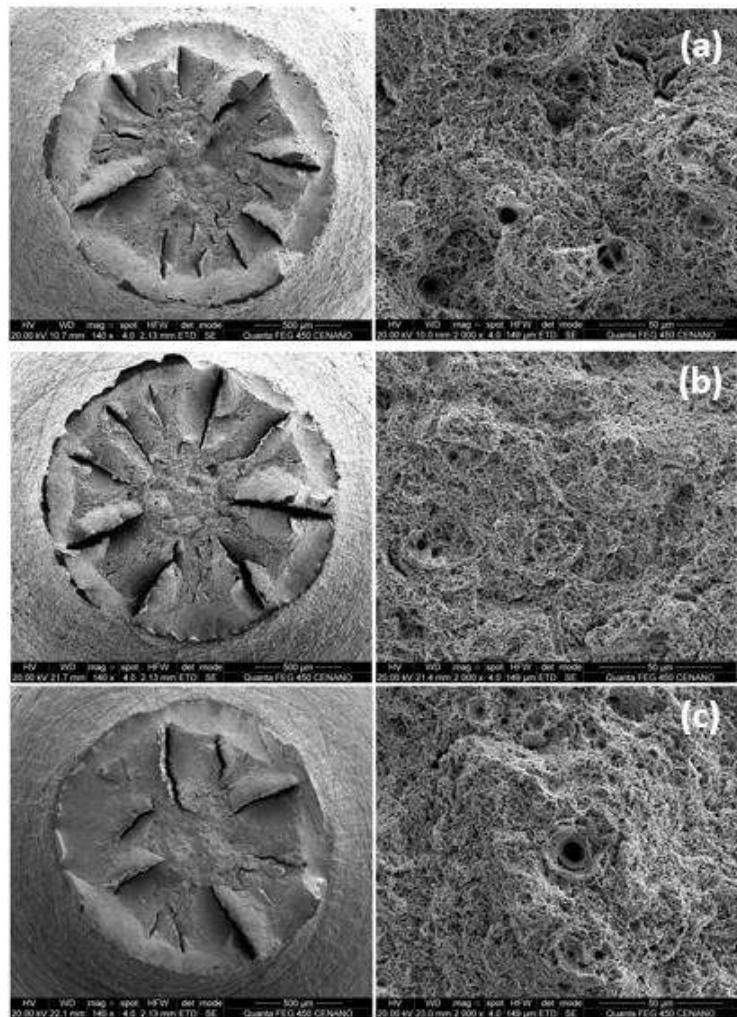
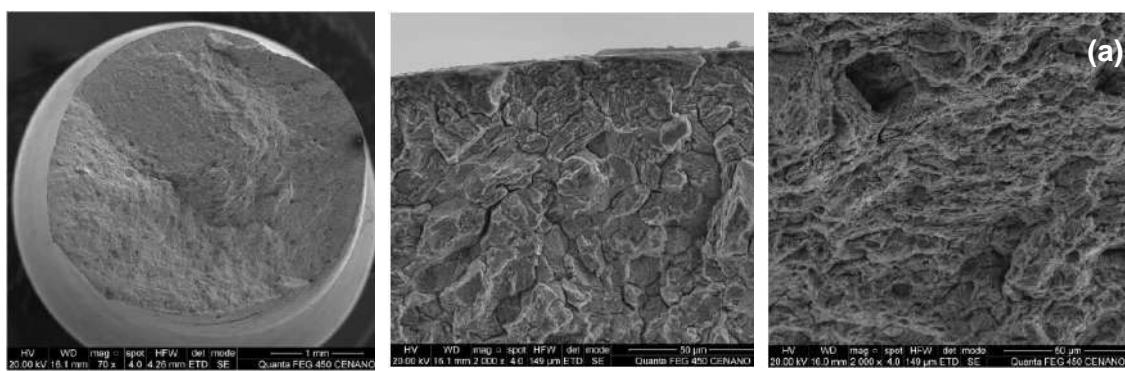


Figura 83. Análise da superfície de fratura do aço forjado após ensaio de BTD ao ar – Fratura com aspecto normal dúctil com presença de dimples (a) CP1; (b) CP2; (c) CP3.



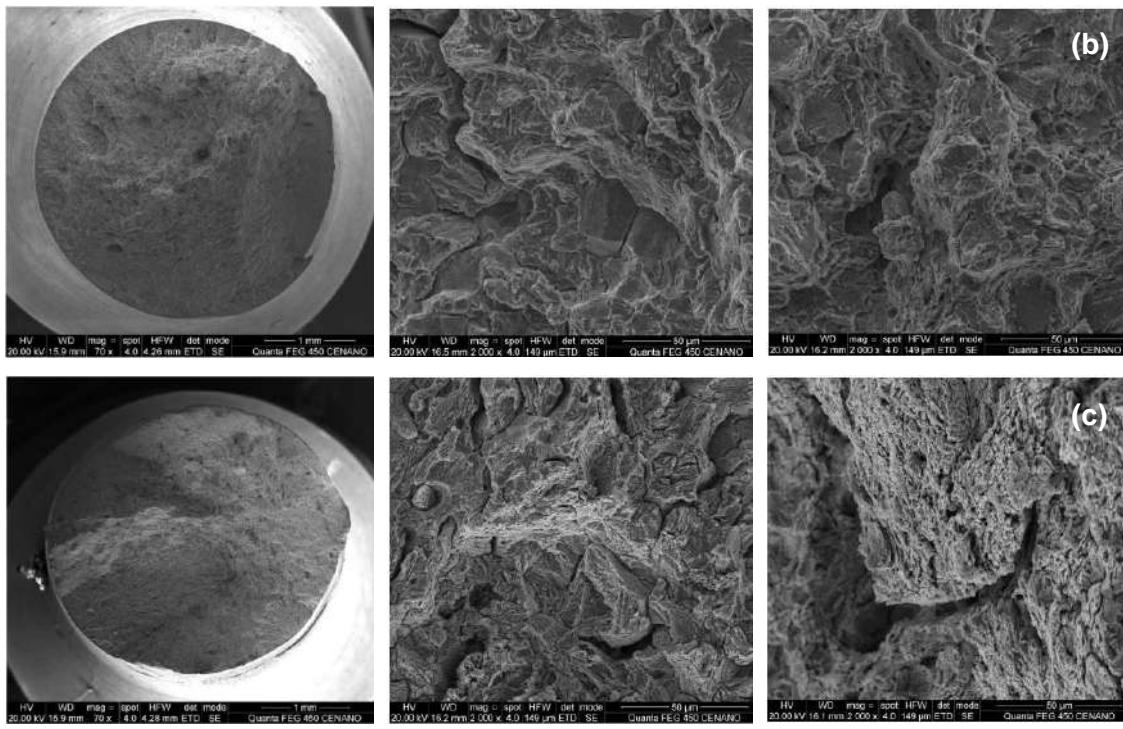
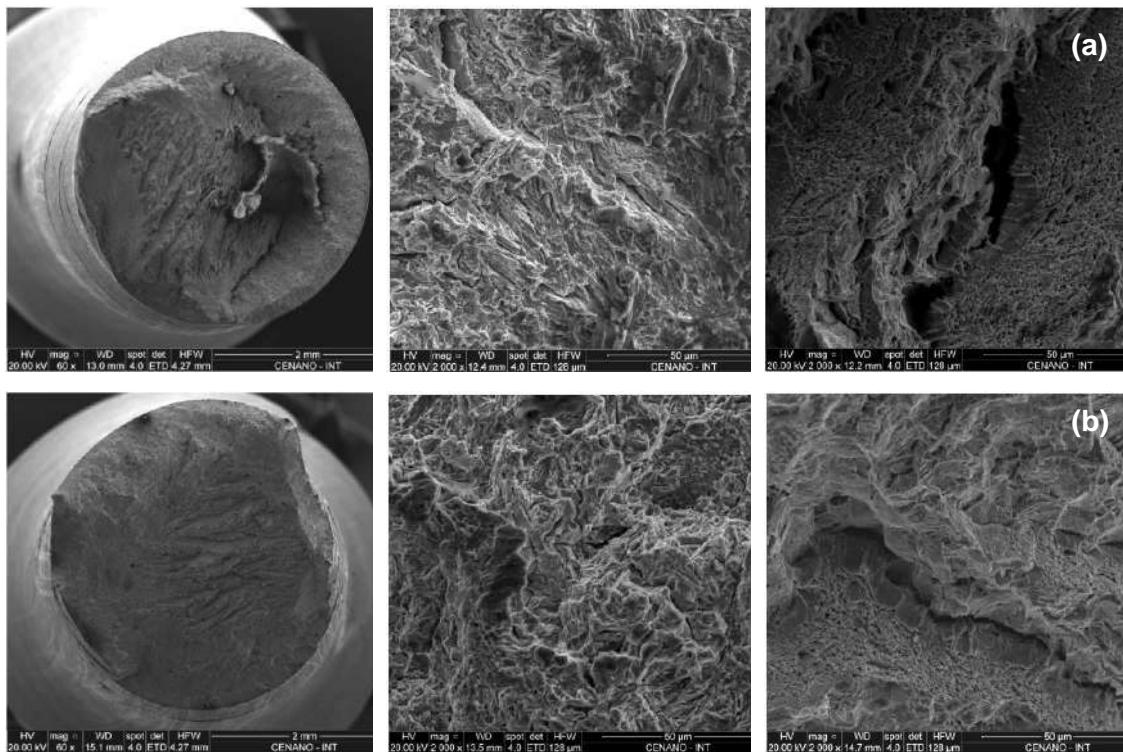


Figura 84. Análise da superfície de fratura do aço forjado após ensaio de BTD em meio $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ - Fratura com aspecto frágil, com regiões de fratura intergranular (imagens - centro) e *microdimples* (imagens - direita): (a) CP4; (b) CP5; (c) CP6.



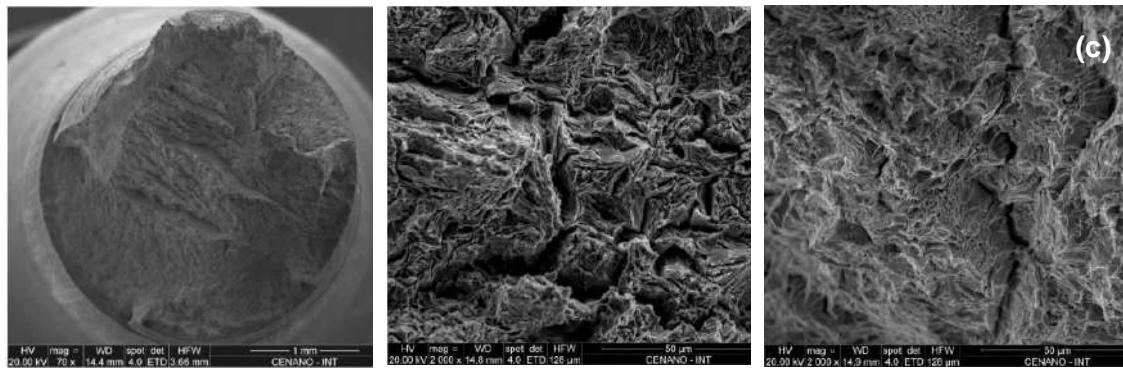


Figura 85. Análise da superfície de fratura do aço forjado após ensaio em água do mar: (a) CP7 – fratura frágil com região intergranular e transgranular (imagem - centro) e no centro (imagem - direita) por micro dimples; (b) CP8 - – fratura frágil com região intergranular e transgranular (imagem - centro) e região com micro dimples (imagem - direita); (c) CP9 - fratura frágil com região intergranular (imagem - centro) e região com dimples (imagem - direita).

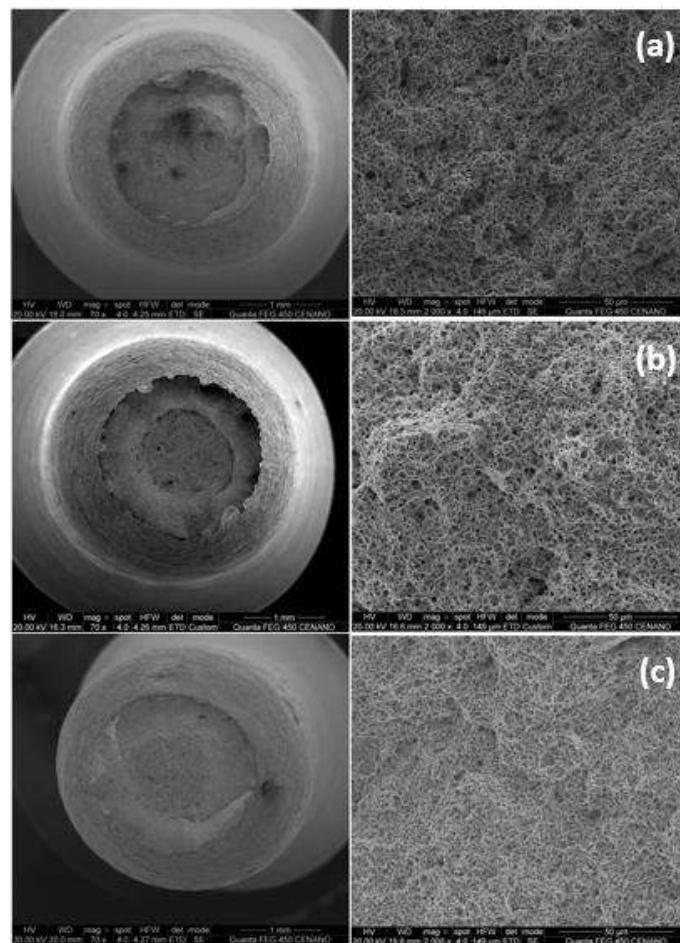


Figura 86. Análise da superfície de fratura do aço WAAM vertical após ensaio de BTD ao ar – Fratura com aspecto normal dúctil com presença de *dimples* (a) CP1; (b) CP2; (c) CP3.

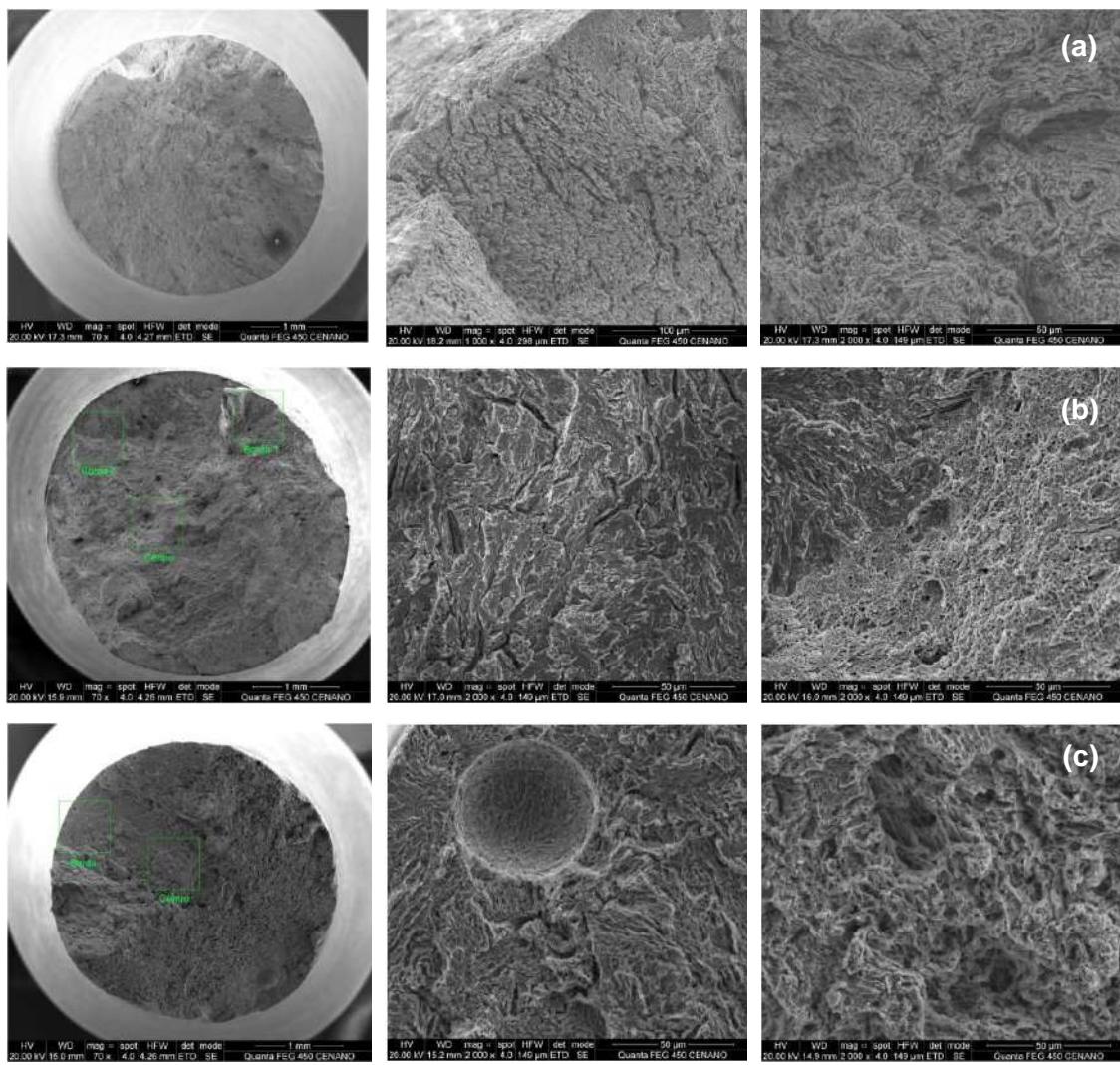
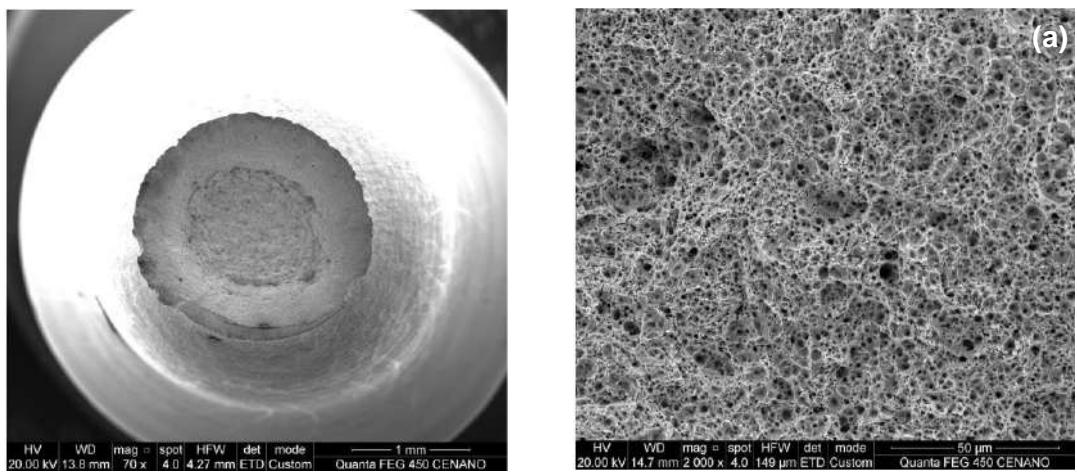


Figura 87. Análise da superfície de fratura do aço WAAM vertical após ensaio de BTD em meio $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ – fraturas com aspectos frágeis (a) CP4; (b) CP5 (c) CP6 – intergranular (imagem - centro) e micro dimples (imagem – direita).



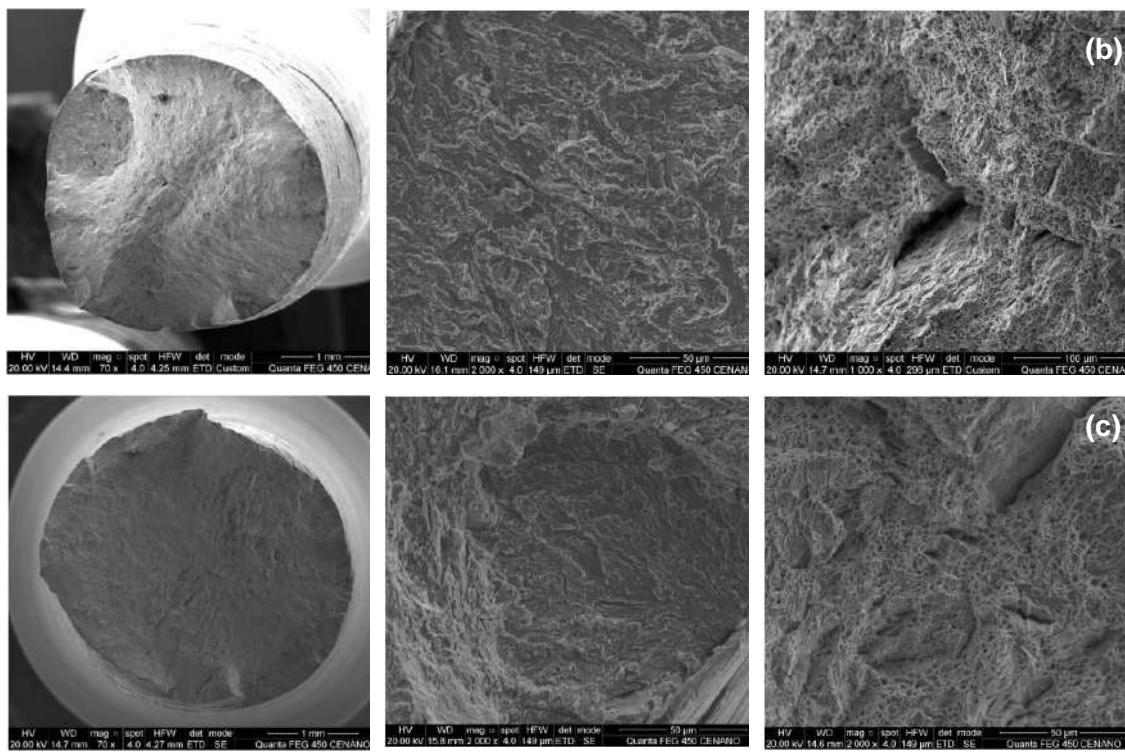


Figura 88. Análise da superfície de fratura do aço WAAM vertical após ensaio de BTD em água do mar: (a) CP7 – fratura dúctil semelhante ao ar – resultado desconsiderado; (b) CP8 - – fratura frágil com região quase-clevage (imagem - centro) e região com micro dimples (imagem - direita); (c) CP9 - fratura frágil com região quase-clevage (imagem - centro) e centro dúctil (imagem - direita).

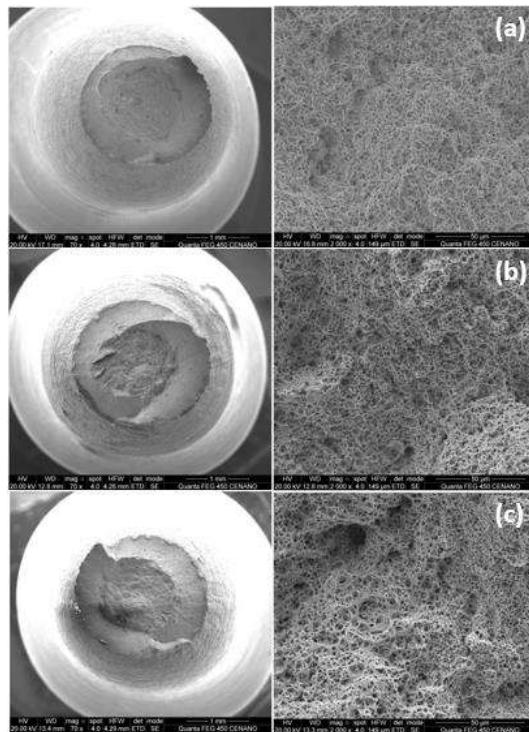


Figura 89. Análise da superfície de fratura do aço WAAM horizontal após ensaio de BTD ao ar – Fratura com aspecto normal dúctil com presença de *dimples* (a) CP1; (b) CP2; (c) CP3.

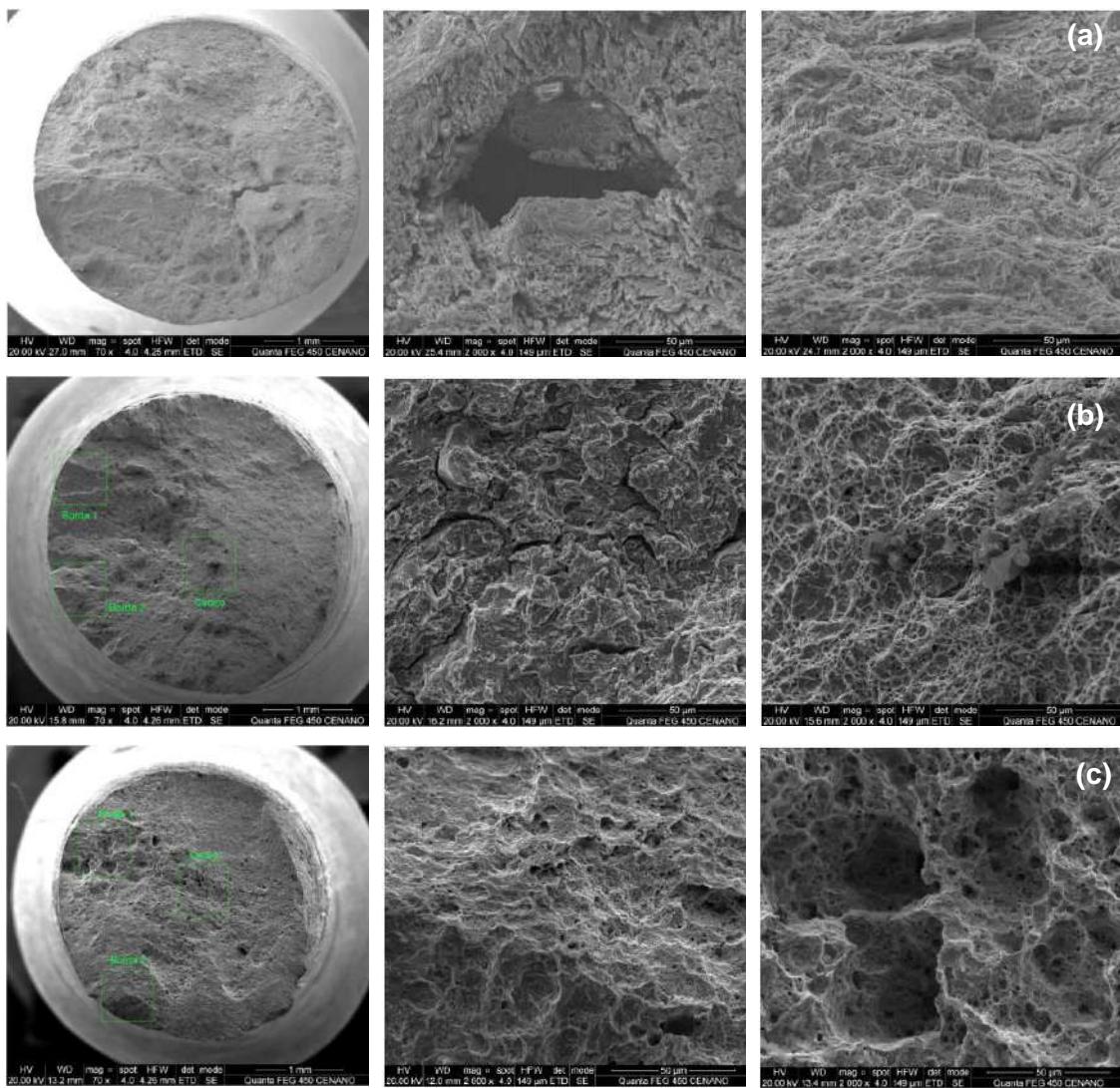
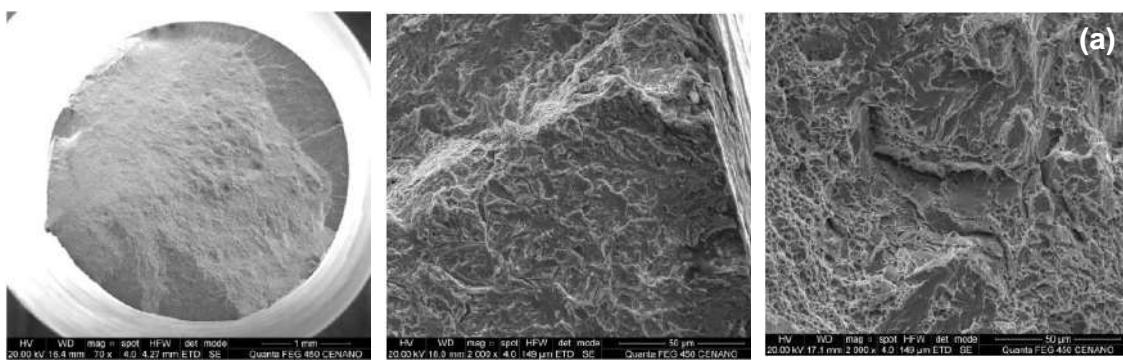


Figura 90. Análise da superfície de fratura do aço WAAM horizontal após ensaio de BTD em meio $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ – fraturas com aspectos frágeis (a) CP4; (b) CP5 – intergranular na borda (imagem - centro) e dúctil/dimples no centro (imagem - direita); (c) CP6 – micro dimples na borda (imagem - centro) e dimples no centro (imagem - direita).



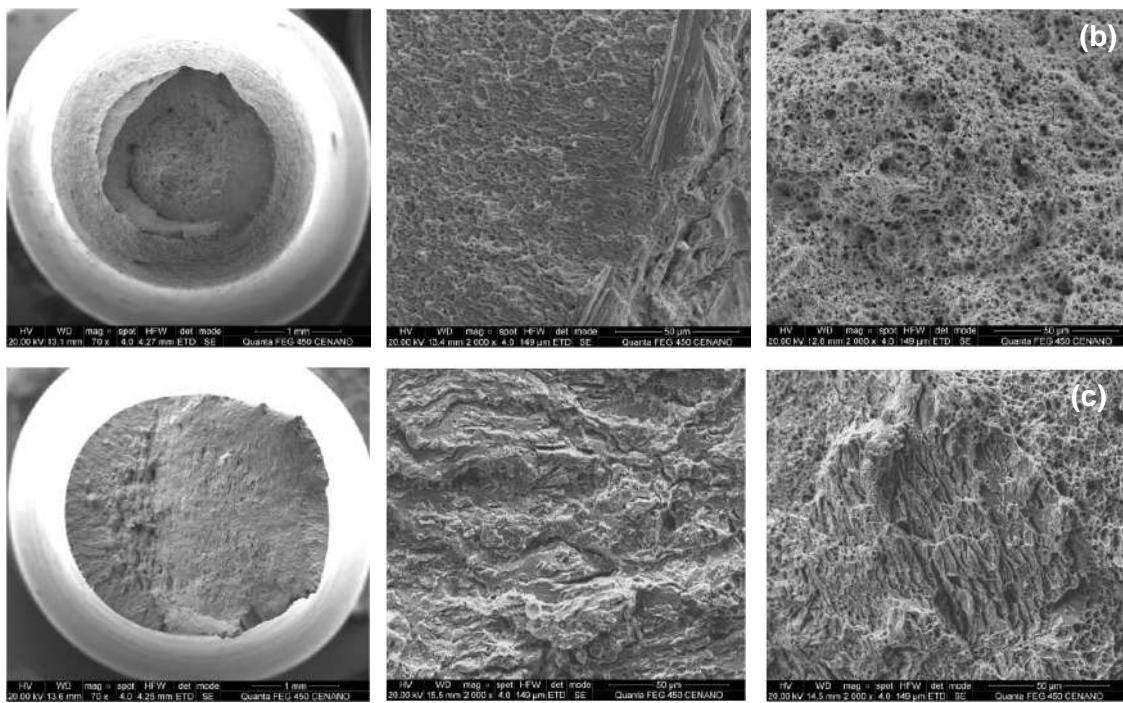


Figura 91. Análise da superfície de fratura do aço WAAM horizontal após ensaio de BTD em água do mar: fraturas com aspecto frágil (a) CP7 – borda quasi-clevage (imagem - centro) e centro da amostra com quasi-clevage + micro dimples (imagem - direita); (b) CP8 – borda - micro dimples (imagem - centro) e região central com dimples (imagem - direita); (c) CP9 – borda com quase-clevage (imagem - centro) e centro dúctil/dimples (imagem - direita).

A partir dos resultados obtidos comparando-se a performance dos dois materiais quanto a corrosão sob tensão por meio dos dois mecanismos distintos (fragilização pelo hidrogênio sob proteção catódica e corrosão sob tensão induzida por sulfetos), foi possível perceber perda de ductilidade superior a 20% com presença de trincas secundárias partindo da superfície primária de fratura nos três materiais testados para as duas condições de ensaio. Segundo a NACE TM0198, todos os testes foram classificados como Classe 4. O material WAAM apresentou melhor comportamento quanto a susceptibilidade à CST do que o material forjado em ambos os sentidos de retirada dos corpos de prova. Em relação aos meios ensaiados, o meio contendo H₂S fragilizou mais que o de polarização catódica para todos os materiais testados e de modo mais significativo para o material forjado.

A maior resistência da parede de WAAM para o ataque de hidrogênio (meio de água do mar), em conformidade com os estudos de MANNA (2004) justifica-se devido à alta estabilidade dos carbonetos de ferro e cromo formados que reduzem a taxa de crescimento das bolhas, uma vez que estes carbonetos aprisionam os átomos de carbono, que já não se fazem mais disponíveis para as reações de formação de metano. Quanto ao

molibdênio, a sua segregação nos contornos de grão, tende a reduzir a energia dos contornos de grãos da austenita prévia, dificultando a formação de novas superfícies livres.

4.3.2.1 Influência da direção de solicitação

A partir dos resultados obtidos para os três meios ensaiados (ao ar, H₂S + CO₂ e água do mar) e nas três condições (forjado, WAAM – vertical e WAAM - horizontal), vide Tabela 15, será discutido em mais detalhes os mecanismos envolvidos nos ensaios e a influência da direção de solicitação no desempenho mecânico e de resistência à corrosão para a composição química em questão.

Tabela 15. Propriedades mecânicas dos materiais ensaiados e comparação com a referência.

	Meio de ensaio	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Alongamento (%)
Forjado	Ar	605	706	15
	H ₂ S + CO ₂	627	731	5
	Água do mar	610	708	9,3
WAAM – Vertical	Ar	613	728	15
	H ₂ S + CO ₂	612	736	7
	Água do mar	622	732	8
WAAM - Horizontal	Ar	616	745	14
	H ₂ S + CO ₂	655	759	7
	Água do mar	627	729	6
Referência (API 6A – Classe 75 KSI)	Ar	517	655	15

As propriedades (Figuras 92, 93 e 94) serão avaliadas quanto ao material ensaiado ao ar, primeiramente, para que em seguida seja possível comparar a correlação entre os desempenhos dos materiais com os meios de ensaio.

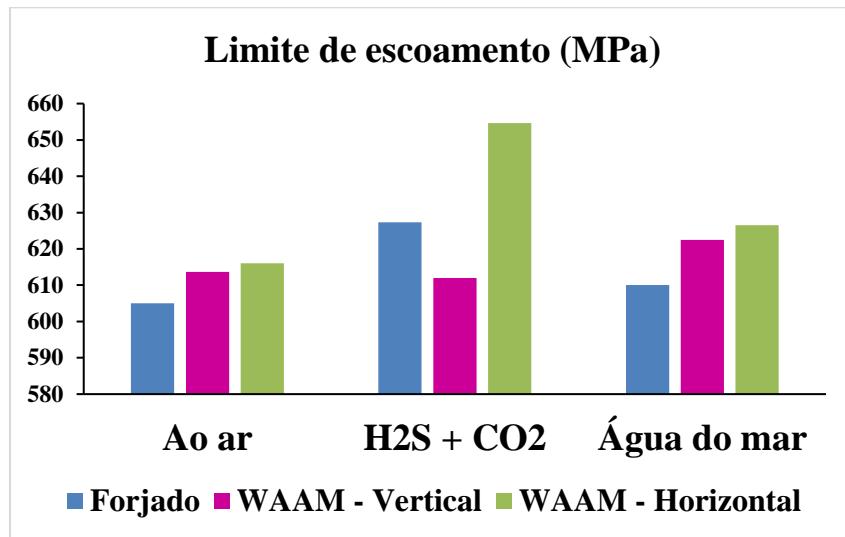


Figura 92. Limite de escoamento.

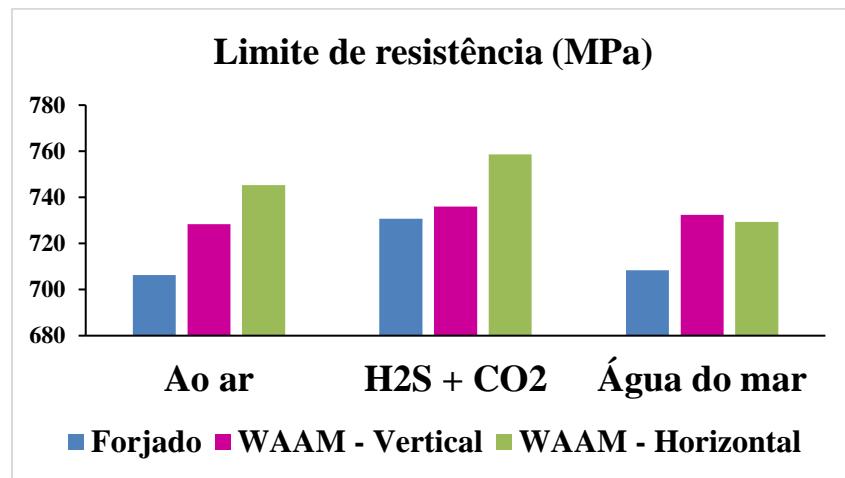


Figura 93. Limite de resistência.

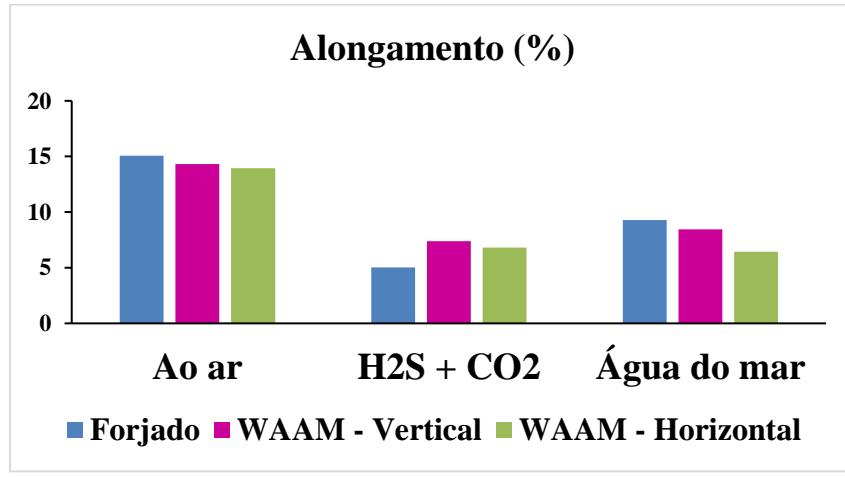


Figura 94. Alongamento.

Analisando o limite de escoamento (Figura 92) e o limite de resistência (Figura 93) das amostras para a condição ao ar, é possível perceber que a WAAM na condição horizontal foi o grupo que apresentou melhor desempenho. Quando comparado com os dados apresentados na literatura nos estudos de SUN *et.al.* (2020), o mesmo comportamento foi percebido pelos autores. Cujo mesmo, é explicado em função das heterogeneidades geradas no processo de deposição camada a camada, o qual produz regiões macias nas quais concentram-se tensões e consequentemente geram anisotropia no material. Conforme visualizado nas seções anteriores de caracterização microestrutural e de microdureza, este trabalho também apresenta heterogeneidade de valor em dureza, com regiões macias e regiões duras, bem como, microestruturalmente, tal aspecto foi confirmado devido a presença da região entre camadas, na qual há a ZTAGG e a ZTAGF e uma região de grãos colunares no centro da poça de fusão. As regiões macias, segundo os autores, nucleiam as trincas e, quando se observa as superfícies de fratura para os materiais ensaiados ao ar neste trabalho, em todos os corpos de prova tem-se uma fractografia com morfologia de *dimples* (Figuras 83, 86 e 89). Quanto ao alongamento, o comportamento foi inverso ao limite de resistência, tal qual esperado.

Comparando-se as propriedades mecânicas de ambas condições da WAAM com o material forjado no meio de ensaio ao ar, percebe-se que este último apresentou desempenho mecânico inferior, o que se explica pela diferença microestrutural das amostras, em que este último apresenta um maior teor de ferrita proeutetóide quando comparado ao material WAAM que apresenta microestrutura predominantemente bainítica. Tal diferença microestrutural influencia diretamente no maior alongamento que a amostra forjada alcança quando comparada com as duas condições de ensaio da WAAM.

Ao analisar os três materiais quando ensaiados em meio de $H_2S + CO_2$, o comportamento mecânico apresenta diferenças quando comparado aos ensaios ao ar. Neste contexto, uma nova variável é inserida ao ensaio com a finalidade de avaliar o real comportamento de tração da amostra em serviço – o meio pernicioso. Como ponto de partida, deve-se considerar a influência do hidrogênio que atua em dois momentos. A influência do hidrogênio se dá, inicialmente, em função da pré-hidrogenação por 24 horas para que inicie o ensaio com saturação de hidrogênio, para simular as variáveis envolvidas em ambiente de serviço. O segundo momento se dá em função das reações de dissociação

do H₂S, que gera HS⁻ e H⁺, conforme exibido na revisão teórica deste estudo. Bem como às reações entre o Fe e o H₂S que precipitam FeS e H₂.

Diante dos aspectos exibidos, tem-se que a amostra de WAAM na condição horizontal apresentou a melhor propriedade de limite de escoamento, enquanto que a vertical apresentou pior desempenho para esta propriedade, o alongamento para ambas foi igual. Tal aspecto, pode ser explicado pela influência do hidrogênio. Quando comparados os desempenhos da amostra na condição horizontal e vertical, percebe-se uma grande anisotropia na resistência à corrosão sob tensão. Ao se avaliar sob o ponto de vista dos sítios aprisionadores de hidrogênio (GARCIA, 2012), tem-se que a amostra na direção horizontal apresenta mais sítios. Segundo FRAPPART *et.al.* (2012), existem aprisionadores fracos, médios e fortes para o hidrogênio. Conforme já elucidado neste trabalho, o Cr e o Mo solubilizados na matriz e dispersos enquanto precipitados altamente refinados atuam como aprisionadores fracos para o hidrogênio. Os contornos de grãos da austenita prévia atuam como aprisionadores intermediários, mas, a combinação dos contornos de grãos da austenita prévia com a segregação de impurezas para estas regiões atua como aprisionadores fortes/irreversíveis para o hidrogênio. Conforme exibido no tópico que disserta acerca da segregação, foi possível perceber uma alta segregação de Mo para os contornos de grãos da austenita prévia, gerando regiões de fragilização para o material.

Somando-se aos aspectos mencionados, tem-se, ainda, as regiões moles e duras, citadas para as condições de ensaio ao ar, que atuam como concentradores de tensão para o material na condição vertical. Tal condição possui uma maior quantidade de ZTA e número de regiões entre camadas para a amostra na condição vertical foi, mais uma vez, o aspecto predominante para a redução do limite de escoamento para esta direção, uma vez que esta região é a primeira a se deformar e concentrar tensões. A influência dos contornos de grãos da austenita prévia com segregação de Mo contribuiu para maior limite de escoamento e limite de resistência para a condição horizontal. Na qual foi possível perceber um grande aumento da resistência, com proporcional redução no alongamento, indicando um material de menor tenacidade, o que fica evidente ao observar a superfície de fratura destes materiais que apresentaram um aspecto predominantemente de fratura intergranular (Figura 87), em consequência da fragilização por hidrogênio. Além disso, conforme elucidado nas análises de EBSD, os materiais, ainda que tratados termicamente, apresentaram um alto teor de contornos de grãos de ferrita de alto ângulo, o que tem como consequência para a metalurgia física, um alto teor de discordâncias, o

que atua, também, como aprisionadores fracos para o hidrogênio. Quanto ao material forjado, este último apresentou pior desempenho nas três propriedades avaliadas para os meios ricos em sulfetos, reiterando que apesar das problemáticas da soldagem, a microestrutura dos materiais de WAAM proporcionam melhor desempenho quando comparadas ao forjado de ferrita proeutétóide + bainita tratada termicamente.

Os ensaios em água do mar com proteção catódica apresentaram resultados próximos para as amostras de WAAM na condição horizontal e vertical, com um menor alongamento para a amostra na condição horizontal. A redução do alongamento para a amostra na condição horizontal é explicada em função da elevada quantidade de sítios aprisionadores de hidrogênio devido aos contornos de grãos de austenita prévia somados à segregação de Mo. Tal aspecto traz como consequência um elevado teor de fragilização por hidrogênio. Os reduzidos valores de limite de escoamento, limite de resistência e alongamento para as duas condições somados aos resultados de fractografia (Figuras 88 e 91) que exibiram para ambas direções de ensaio morfologia de quase-cleavage evidenciam que tais materiais apresentaram o mecanismo de fragilização por hidrogênio através da proteção catódica.

Apesar das amostras ensaiadas em água do mar não passarem pelo processo de pré-hidrogenação, o contato com o hidrogênio é bem mais expressivo, uma vez que a reação catódica na superfície do corpo de prova induz à redução da água do mar, formando-se hidrogênio atômico que é rapidamente adsorvido pela superfície e em sequência difundido para a rede cristalina do material, conforme pontua STROE (2006). Como a proteção catódica baseia-se na troca eletrônica entre o anodo e o catodo, quanto maior a intensidade desta troca, maior a geração de hidrogênio atômico e maior o nível de fragilização do material.

Foi percebido que o material forjado apresentou piores propriedades de limite de escoamento e limite de resistência, mas seu alongamento foi consideravelmente maior que os materiais fabricados via manufatura aditiva para o meio de ensaio em água do mar. Tal aspecto se faz coerente com a literatura, uma vez que as trincas a frio e fragilização por hidrogênio em materiais soldados são fenômenos que ocorrem em função das suas zonas afetadas pelo calor e da microestrutura que é formada, conforme elucida LIPPOLD (2015). O alto teor de hidrogênio em amostras fabricadas com arame e arco elétrico, por meio dos processos difusivos proporciona a fragilização destes materiais e seu trincamento precoce (KOU, 2003). Já o material forjado em seu processo de fabricação não possui o mesmo contato com hidrogênio que as amostras de WAAM, além de sua

microestrutura com um teor de fases de ferrita proeutetóide que solubiliza mais hidrogênio que a microestrutura majoritariamente bainítica das amostras de WAAM, com teor mínimo de ferrita poligonal.

Nas amostras ensaiadas em água do mar, o contato com o hidrogênio atômico é mais intenso e o processo de formação de moléculas de hidrogênio ocorre de maneira mais rápida, reduzindo as propriedades mecânicas neste meio, quando comparados ao meio em $H_2S + CO_2$. Além dos aspectos citados em relação à fragilização por hidrogênio sob proteção catódica, é importante destacar que os demais mecanismos citados tanto para os ensaios ao ar quanto para os ensaios em meio de $H_2S + CO_2$ se fazem presentes no meio com água do mar. O que torna este meio o mais deletério de todos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos aspectos expostos na revisão teórica deste estudo e na apresentação dos resultados dos ensaios realizados é importante destacar que a utilização da amostra de aço 2,5Cr-1,0Mo fabricado via WAAM para a indústria de óleo e gás se faz de grande eficiência. Partindo da perspectiva de que estas amostras são aplicadas em campo com revestimento, a sua caracterização sem essa proteção possibilitou compreender seu desempenho em caso os revestimentos percam sua eficiência. Mas no que concerne à resistência mecânica do material, sem considerar sua resistência à corrosão sob tensão, as amostras possuem desempenho superior à sua condição forjada e superior aos requisitos necessários na norma API – 6A.

O refino microestrutural que a amostra de WAAM apresenta, proporcionou um excelente desempenho mecânico para a peça, isto se deve aos controles dos processos de soldagem, consequência do seu modo de solidificação, da composição química e da geometria de cordão e trajetória escolhidos neste estudo. As amostras na condição forjada são caracterizadas com microestrutura de ferrita proeutetóide + bainita tratada termicamente, enquanto que as amostras de WAAM, possuem uma microestrutura de bainita com carbonetos dispersos ao longo da matriz e algumas regiões com ferrita de segunda fase alinhada, não alinhada e ferrita poligonal.

Mesmo com os processos de deposição da amostra de WAAM, o material não apresentou textura cristalográfica, os grãos de austenita prévia possuem um formato de grão colunar. Mas por se tratar de uma liga transformável, a solidificação da ferrita mais os carbonetos de ferro dentro destes grãos não apresentaram textura cristalográfica preferencial. As diferenças de propriedade se deram, principalmente em função das zonas termicamente afetadas que em uma região muito pequena entre camadas, alterou as fases presentes dentro destas regiões de grãos refinados e grosseiros. As caracterizações das amostras antes do tratamento térmico possibilitaram perceber que a WAAM forma o microconstituente MA, mas que este é facilmente solubilizado com um curto tratamento térmico de alívio de tensões.

As análises de misorientação de grãos e de tamanho de grãos da austenita prévia e tamanho de grão da ferrita, em conjunto com as análises de microscopia óptica e de varredura permitiram comprovar as simulações termodinâmicas preliminares realizadas no início do estudo. Além disso, ao se compreender os mecanismos de segregação e os sítios aprisionadores de hidrogênio, pôde-se explicar em detalhes as propriedades

mecânicas das amostras e a sua resistência à corrosão sob tensão para o meio de aplicação, simulando-se tanto a região de dentro da tubulação (meio com H₂S + CO₂) quanto a região externa (água do mar sintética). Os resultados de resistência à CST exibiram que o material apresenta melhor desempenho que os materiais tradicionais e reitera a necessidade de uso de proteção de revestimento para o material (aspecto já vigente nos flanges e tubulações dos materiais em campo para a composição química investigada neste trabalho), uma vez que a proteção catódica com corrente impressa também fragiliza o material em questão.

5.1 CONCLUSÕES

Com base nas simulações, ensaios realizados e resultados apresentados neste estudo, conclui-se que:

- A composição de 2,5Cr-1,0Mo é altamente estabilizante da microestrutura bainítica;
- O material de WAAM não apresenta textura cristalográfica preferencial;
- Os materiais apresentam pequeno teor de segregação de Mo nos contornos de grãos de da estrutura bruta de solidificação, o que contribui para os mecanismos de fragilização por hidrogênio e de susceptibilidade à CST em ambientes contendo sulfetos;
- As amostras de WAAM ensaiadas na direção horizontal apresentaram melhores desempenhos mecânicos e de resistência à CST e fragilização por hidrogênio que as amostras na direção vertical devido à não influência das regiões intercamada compostas por ZTAGG e ZTAGF nesta direção de solicitação;
- O baixo controle da propriedade de microdureza da amostra WAAM pode ter colaborado para uma diminuição das propriedades de susceptibilidade à CST das amostras de WAAM tanto nas direções vertical quanto horizontal;
- As amostras de WAAM na direção horizontal e vertical apresentaram melhor desempenho mecânico e de susceptibilidade à CST e fragilização por hidrogênio que as amostras na condição forjada;
- A WAAM para esta composição química não é limitada mediante as condições ambientais, apresentando propriedades superiores ao material na condição forjada, aspecto diferente do que acontece com ligas de níquel e alumínio.

- A manufatura com arame e arco para aços de alta resistência e baixa liga é um processo de fabricação mais eficiente que os processos de fabricação tradicionais com melhores propriedades mecânicas e de resistência à CST e fragilização por hidrogênio.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aprofundamento nas análises de simulações computacionais e inclusão de estudos de simulações físicas de ciclos múltiplos de soldagem, com a finalidade de uma análise mais aprofundada da evolução microestrutural;
- Aprofundamento das análises de WDS para compreensão da distribuição das segregações ao longo do material;
- Análise com microscopia de transmissão para avaliar como se dá a dispersão dos precipitados finamente dispersos no material e traçar uma melhor compreensão dos mecanismos de fragilização por hidrogênio e susceptibilidade à CST;
- Alteração no tratamento térmico para um maior controle da dureza para valores menores que 250HV em todas as regiões, pois tal aspecto influencia diretamente na resistência à corrosão.
- Alteração no tratamento térmico para homogeneização microestrutural e consequentemente, eliminação das regiões moles e duras do material e maior controle da dureza.
- Investigação das tensões residuais da peça fabricada por WAAM.

REFERÊNCIAS

AHN, D.G. "Directed Energy Deposition (DED) Process: State of the Art". **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology** v. 8, pp. 703–742, Fev. 2021.

ALBERTI, E.A.; SILVA, L.J.; D'OLIVEIRA, A.S.C.M. "Additive Manufacturing: the role of welding in this window of opportunity". **Soldagem e Inspeção** v. 30, n. 6, pp. 190-198, Fev. 2014.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API 571: **Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry**. United States, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F2792:12a: **Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies**. United States, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G129: **Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking..** United States, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F3187: **Standard Guide for Direct Energy Deposition of Metals**. United States, 2016.

ANAND, M., DHANBAD, I.I.T., BISHWAKARMA, H. *et.al.* "Fabrication of multilayer thin wall by WAAM technique and investigation of its microstructure and mechanical properties". **Materials Today: Proceedings** v. 56, n. 2, pp. 927-930, Abr. 2022.

ANDRÉN, H.O, CAI, G., SVESSON, L.E. "Microstructure of heat resistant chromium steel weld metals". **Applied Surface Science** v. 87, n. 88, pp. 200-206, Ago. 1995.

ASM HANDBOOK. **Volume 13B: Corrosion: Materials**. 10 ed. Houston, Materials Park, USA, 1992.

BABU, S.S.; BHADESHIA, H.K.D.H. "Stress and the acicular ferrite transformation". **Materials Science and Engineering A** v. 156, n. 1, pp. 1-9, Jan. 1992.

BABU, S.S. "In pursuit of optimum welding system design for steels". **Science and Technology of Welding and Joining** v. 16, n. 4, pp. 306–312, Jan. 2011.

BAEK, G.Y., SHIN, G.Y., LEE, E.M. *et al.* "Mechanical Characteristics of a Tool Steel Layer Deposited by Using Direct Energy Deposition". **Met. Mater. Int.** v. 23, n. 4, pp. 770-777, Set. 2017.

BAKER, R.G., NUTTING, J. "The tempering of 2.25%Cr-1%Mo steel after quenching and normalizing". **Journal of the Iron and Steel Institute** v.192, n. 7, pp. 257-268, 1959.

BALLESTEROS, A.F., 2018, *AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA DE JUNTAS SOLDADAS CIRCUNFERENCIAIS DE AÇO API 5L X-80 À CORROSÃO SOB TENSÃO NA PRESENÇA DE SULFETOS E SUSCEPTIBILIDADE À FRAGILIZAÇÃO POR*

HIDROGÊNIO. Tese de D.Sc, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BEACHEM. “Trans.” **ASM**, v. 60, pp.325, 1967.

BEIDOKHTI, b.; DOLATI, A.; KOUKABI, A.H. “Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking”. **Materials Science and Engineering A** v. 507, pp. 167-173, Nov. 2008.

BELTRÃO, R.L.C., SOMBRA, C.L., LAGE, A.C.V.M *et.al.* “Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil”. In: **Offshore Technology Conference**, pp. 4-7. Houston, Mai. 2009.

BERTOLDI, D.B. 2016, *Trincamento induzido por hidrogênio em aços inoxidáveis supermartensíticos modificados pela ação de boro para aplicação em exploração de petróleo em águas profundas*. Dissertação de M.Sc, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.

BHADESHIA, H.K.D.H, EDMONDS, D.V. “The bainite transformation in a silicon steel”. **Metallurgical Transactions A** v. 10, n. 7, pp. 895-907, Jul. 1979.

BHADESHIA, H.K.D.H. “The lower bainite transformation and the significance of carbide precipitation”. **Acta Metallurgica** v. 28, n. 8, pp.1103-1114, Jan. 1980.

BHADESHIA, H., L.E. SVENSSON., B. GRETOFT. “A model for the development of microstructure in low-alloy steel (Fe-Mn-Si-C) weld deposits”. **Acta Metallurgica** v. 33, n. 7, pp. 1271-1283, Dez. 1985.

BHAVAR, V., KATTIRE, P., PATIL, V. *et.al.* “A review on powder bed fusion technology of metal additive manufacturing”. In: **4th International conference and exhibition on Additive Manufacturing Technologies**, Bangalore, Set. 2014.

BOES, N.; ZUCHNER, H. “Eletrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals”. **Journal of the Less Common Metals** v. 49, pp. 223-240, Out. 1976.

BOURELL, D.L.; LEU, M.C.; ROSEN, D.W. **Roadmap for Additive Manufacturing**, University of Texas at Austin, Austin TX, 2009.

BRASIL, F. 2003, *Estudo de Corrosão Sob Tensão em tubos de aço inoxidável AISI L, aspergidos termicamente com alumínio por arco elétrico*. Dissertação de M.Sc, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.

CARROLL, B.E.; PALMER, T.A.; BEESE, A.M. “Anisotropic tensile behavior of Ti-6Al-4V components fabricated with directed energy deposition additive manufacturing”. **Acta Materialia** v. 87, pp. 309–320, Jan. 2015.

CHAKRABARTI, D., DAVIS, C., STRANGWOOD, M. “Development of bimodal grain structures in Nb-containing high-strength low-alloy steels during slab reheating”. **Metallurgical and Materials Transactions** v.39, n. 8, pp.1963-1977, Ago. 2008.

CHUA, C.K.; LEONG, K.F. **Rapid Prototyping: Principles and Applications in Manufacturing.** 2 ed. New York, Wiley, 2003.

COELHO, P.P.S. 2013, *ESTUDO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO EM ATMOSFERA DE H₂S DAS ARMADURAS DE TRAÇÃO DE DUTOS FLEXÍVEIS*. Dissertação de M.Sc, CEFET, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

COLPAERT, H. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns.** 4 ed. São Paulo, E. Blucher, 2008.

CUNNINGHAM, C. R., FLYNN, J. M., SHOKRANI, A. *et.al.* “Invited review article: Strategies and processes for high quality wire arc additive manufacturing”. **Additive Manufacturing** v. 22, pp. 672-686, Jun. 2018.

CZYRYCA, E.J., LINK, R.E., WONG, R.J. *et.al.* “Development and Certification of HSLA - 100 Steel for Naval Ship construction”. **Naval Engineers Journal** v.102, n. 3, pp. 63-82, Mai. 1990.

DE GARMO, E.P.; BLACK, J.T; KOHSER, R.A. **Materials and Processes in Manufacturing.** 12 ed. Hoboken, John Wiley & Sons, 2011.

DEBROY, T., WEI, H.L., ZUBACK, J.S. *et.al.* “Additive manufacturing of metallic components - Process, structure and properties”. **Progress in Materials Science** v. 92, pp. 112-224, Mar. 2018.

DING, D, PAN, Z., CUIURI, D. *et.al.* “Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests”. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology** v. 81, n. 4, pp.465-481, Mar. 2015.

DIRISU, P., GANGULY, S., MEHMANPARAST, A. *et.al.* “Analysis of fracture toughness properties of wire+ arc additive manufactured high strength low alloy structural steel components”. **Materials Science and Engineering: A** v. 765, pp. 138285, Ago. 2019.

DU, X.S., SU, Y.J., LI, J.X. *et.al.* “Stress corrosion cracking of A537 steel in simulated marine environments”. **Corrosion Science** v. 65, pp.278-287, Ago. 2012.

FALS, C.H.D., 1999, *Proposta de um Ensaio para Avaliação das Trincas Induzidas por Hidrogênio em Juntas Soldadas Assistida por Emissão Acústica*. Tese de D.Sc, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.

FARIA, R.B.; SILVA, A.L.C.; SOUZA, J.V.C. *et.al.* “SOLDAGEM DE TUBOS FABRICADOS A BASE DE Cr-Mo-V PELO PROCESSO GTAW”. **21º CBECIMAT**, 2014.

FARIAS, F.W.C., PAYÃO FILHO, J.C., OLIVEIRA, V.H.P.M. “Prediction of the interpass temperature of a wire arc additive manufactured wall: FEM simulations and artificial neural network”. **Additive Manufacturing A** v .48, pp. 102387, Dez. 2021.

FERNANDES, J.C., 2010, *Desenvolvimento de um Dispositivo Tipo Carga Constante para Avaliação da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão de Aço Inoxidável Austenítico*. Dissertação de M.Sc, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, MG, Brasil.

FERREIRA, G.L.M., 2003, *Estudo da Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão e à Corrosão - Fadiga do Aço API X65 Aspergido Termicamente Utilizado em Componentes Offshore*. Dissertação de M.Sc, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

FERREIRA, M.H.M. *et.al.* “Microestruturas do Metal de Solda do Aço API X-70 Soldado Com Arame Tubular AWS E81T1-Ni1”. *Consolda*, 34, São Paulo, São Paulo, Brasil, 2001.

FLAVIEN, V., ASDIN, A., CÉDRIC, B. *et.al.* “Mobility and trapping of hydrogen in high-strength steel”. *Eurocorr*, Estoril, Portugal, Mai. 2014.

FOLENA, M.C., 2017, *ESTUDO DA PERMEAÇÃO DE HIDROGÊNIO E FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO DE UM AÇO API 5L X80*. Dissertação de M.Sc, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FRAPPART, S., FEAUGAS, X., CREUS, J. *et.al.* “Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe-C-Cr martensitic steel under various mechanical stress states”. **Materials Science and Engineering** v. 534, pp. 384-393, Jan. 2012.

FRAZIER, W.E. “Metal Additive Manufacturing: A Review”. **Journal of Materials Engineering and Performance** v. 23, pp.1917-1928, Abr. 2014.

FU, L.; FANG, H. “Formation Criterion of Hydrogen-Induced Cracking in Steel Based on Fracture Mechanics”. **Metals** v.8, n. 11, pp. 940 – 958, Nov. 2018.

GARCIA, M.A., RODRIGUES, J.G., CASALES, M. *et.al.* “Effect of heat treatment on H₂S corrosion of a micro-alloyed C-Mn steel”. **Corrosion Science** v. 51, n. 10, pp. 2380-2386, Jun. 2009.

GARCIA, D.C.S., 2012, *Estudo da correlação entre corrosão sob tensão e permeação de hidrogênio em aço carbono utilizando técnicas eletroquímicas para verificação da influência do H₂S no aço utilizado*. Dissertação de M.Sc, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.

GARET, M., BRASS, A.M., HAUT, C. *et.al.* “Hydrogen trapping on non metallic inclusions in Cr-Mo low alloy steels”. **Corrosion Science** v. 40, n. 7, pp.1073-1086, Jan. 1998.

GE, J, LIN, J., FU, H. *et.al.* “A spatial periodicity of microstructural evolution and anti-indentation properties of wire-arc additive manufacturing 2Cr13 thin-wall part”. **Materials and Design** v. 160, pp.218-228, Set. 2018.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3 ed., Rio de Janeiro, LTC, 1996.

GIBSON, I.; STUCKER, B.; ROSEN, D. W., **Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing**. 1 ed. New York, Springer, 2010.

GINGEL, A. **A Bibliographical Study of Hydrogen Trapping and Embrittlement in Line Pipe Steels**. IRSID – UNISOR SALICOR, Rapport Intern, 1997.

GLADMAN, T. **The Physical Metallurgy of Microalloyed Steel.** 1 ed. London, The Institute of Materials, 1999.

GODEFROID, L.B., CANDIDO, L.C., TOFFOLO, R.V.B., *et.al.* "Microstructure and mechanical properties of two API steels for iron ore pipelines". **Materials research** v. 17, n. 1, pp. 114-120, Mar. 2014.

HADEN, C.V., ZENG, G., CARTER, F.M. *et.al.* "Wire and arc additive manufactured steel: Tensile and wear propertie". **Additive Manufacturing** v.16, pp.115-123, Ago. 2017.

HARA, T.; ASAHI, H.; OGAWA, H. "Conditions of Hydrogen-Induced Corrosion Occurrence of X65 Grade Line Pipe Steels in Sour Environments". **Corrosion** v. 60, n. 12, pp.1113-1121, Mar. 2004.

HERNANDES-ESPEJEL, A., PARDAVE, MP., SIERRA, R.C. *et.al.* "Kinetics and mechanisms of the electrochemical formation of iron oxidation products on steel immersed in sour acid media". **The journal of physical chemistry: B** v. 115, n. 8, pp.1833-1841, Fev. 2011.

HERZOG, D., SEYDA, V., WYCISK, E. *et.al.* "Additive manufacturing of metals". **Acta Materialia** v. 117, pp. 371-392, Set. 2016.

HONNIGE, J.R., WILLIAMS, S., ROY, M.J. *et.al.* "Residual Stress Characterization and Control in the Additive Manufature of Large Scale Metal Structures". In: *Residual Stresses*, v. 2, *Material Research Proceedings*, Materials Research Forum LLC, pp. 455-460, 2016.

HÖNNIGE, J. R., COLEGROVE, P. A., AHMAD, B., *et.al.* "Residual stress and texture control in Ti-6Al-4V wire+ arc additively manufactured intersections by stress relief and rolling". **Materials & Design** v. 150, pp. 193-205, Mar. 2018.

HUANG, F., LIU, S., LIU, J. *et.al.* "Sulfide stress cracking resistance of the welded WDL690D HSLA steel in H₂S environment". **Materials Science & Engineering A**, v. 591, pp. 159-166, Jan. 2014.

HUANG, J.Y.; QIU, Y.B.; GUO, X.P. "Analysis of electrochemical noise of X70 steel in Ku'erle soil by cluster analysis". **Materials and Corrosion** v. 60, n. 7, pp. 527-535, 2009.

HULKA, K; HEISTERKAMP, F. "Weldability Considerations in the Development of Structural Steels". In: **Third International Conference on HSLA Steels**. pp.543-551, 1995.

IIW Sub-Commission IXJ. **Guide to the light microscope examination of ferritic steel weld metals.** IIW Doc. IX-1533-88, 1988.

IMRIE, A. "Industrial Applications for Additive Manufacturing". In: **Offshore Technology Conference**, 2017.

JACOBS, T. **3D Printing in the Oil Field Kicks Into Production Mode.** JPT, 2016.

JIN, W., ZHANG, C., JIN, S. *et.al.* “Wire arc additive manufacturing of stainless steels: a review”. **Applied Sciences** v. 10, n. 5, pp. 1563, Fev. 2020.

JOSHI, S.; SEMETAY, C.; PRICE, J.W.H. *et.al.* “Weld-induced residual stresses in a prototype dragline cluster and comparison with design codes”. **Thin-Walled Structures** v. 48, n. 2, pp.89-102, Jan. 2010.

KAH, P, HAMIDREZA, L, SUORANTA, R. *et.al.* “Usability of arc types in industrial welding”. **International Journal of Mechanical and Materials Engineering** v. 9, n. 1, pp. 15-27, 2014.

KIM, N.J. “The physical metallurgy of HSLA linepipe steels: a review”. **Journal of Metals** v. 35, n. 4, pp. 21–27, Abr. 1983.

KLUEH, R.L. “Chromium-molybdenum steels for fusion reactor first walls – a review”. **Nuclear Engineering and Design** v. 72, n. 3, pp.329-344, Jun. 1982.

KOCH, G.H. “Tests for Stress-Corrosion Cracking”. **Advanced Materials & Processes** v. 159, n.8, Ago. 2001.

KOMENDA, J., SADSTROM, R. “Assessment of perlite banding using automatic image analysis: application to hydrogen-induced cracking”. **Materials Characterization** v.31, n. 3, pp.143-153, Out. 1993.

KOSEKI, T. S. OHKITA, N. YURIOKA. “Thermodynamic study of inclusion formation in low alloy steel weld metals”. **Science and Technology of Welding and Joining** v. 2, n. 2, pp. 65–69, 1997.

KOU, S. **Welding Metallurgy**. 2 ed., New Jersey, John Wiley & Sons, 2003.

KUMAR, M.B; SATHIYA, P. “Methods and materials for additive manufacturing: A critical review on advancements and challenges”. **Thin-Walled Structures** v.159, pp.107-228, Jan. 2021.

KUSHIBA, T.; KUDO, T. **Corrosion Engineering**. p.799-899, 1992.

LADINO, D.H.; FALLEIROS, N.A. “TRINCAMENTO INDUZIDO POR HIDROGÊNIO EM AÇOS MICROLIGADOS”. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, pp.1-12, 2015.

LAN, L.Y., QUI, C.L., ZHAO, D.W. *et.al.* “Microstructural characteristics and toughness of the simulated coarse grained heat affected zone of high strength low carbon bainitic steel”. **Materials Science and Engineering A** v. 529, pp. 192-200, Set. 2011.

LEDERMUELLER, C., PRATIWI, H.I., WEBSTER, R.F.*et.al.* “Microalloying effects of Mo versus Cr in HSLA steels with ultrafine-grained ferrite microstructures”. **Materials & Design** v. 185, pp.108278, Jan. 2020.

LIENERT, T.; SIEWERT, T.; BABU, S.; ACOFF, V. “Solid-State Transformations in Weldments”. In: **ASM: Handbook, Volume 6A**, Welding Fundamentals and Processes, 2011.

LINCOLN ELETRIC. **LINCOLN ER90S-B3 Data Sheet**. 2017.

LIPPOLD, J.C. **WELDING METALLURGY AND WELDABILITY**. 1 ed. New Jersey, Wiley, 2015.

LIU, Z.Y., WANG, X.Z., DU, C.W. *et.al.* “Effect of hydrogen-induced plasticity on the stress corrosion cracking of X70 pipeline steel in simulated soil environments”. **Materials Science and Engineering:A** v. 658, pp.348-354, Fev. 2016.

LIU, C., REVILLA, R.I., LIU, Z. *et.al.* “Effect of inclusions modified by rare earth elements (Ce, La) on localized marine corrosion in Q460NH weathering steel”. **Corrosion Science** v. 129, pp. 82-90, Out. 2017.

LOPES, J.G., MACHADO, C.M., DUARTE, V.R. *et.al.* “Effect of milling parameters on HSLA steel parts produced by Wire and Arc Additive Manufacturing (WAAM)”. **Journal of Manufacturing Process** v. 59, pp. 739-749, Out. 2020.

LYNCH, S. “Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms”. **Corrosion** v. 30, pp. 90-130, 2012.

LU, Q., WANG, L., XIN, J. *et.al.* “Corrosion evolution and stress corrosion cracking of E690 steel for marine construction in artificial seawater under potentiostatic anodic polarization”. **Construction and Building Materials** v. 238, n. 30, pp.117763, Mar. 2020.

MA, H.Y., CHENG, X., LI, G. *et.al.* “The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions”. **Corrosion Science** v. 42, n. 10, pp. 1669-1683, Nov. 2000.

MA, H.C., LIU, Z.Y., DU, C.W. *et.al.* “Stress corrosion cracking of E690 steel as a welded joint in a simulated marine atmosphere containing sulphur dioxide”. **Corrosion Science** v. 100, pp. 627-641, Ago. 2015.

MAINIER, F.B., SANDRES, G.C., TAVARES, S.S.M. “CORROSÃO POR SULFETO DE HIDROGÊNIO (H_2S) E SUAS IMPLICAÇÕES NO MEIO AMBIENTE E NA SEGURANÇA INDUSTRIAL”. In: **8º Congresso Ibero Americano de Ingeniería Mecánica**, 2007.

MANNA, G., 2004, *Factors limiting the in-service lifetime of CrMoV steels and weldments for pressure equipment*. Dissertação de PhD, University of Wales Swansea, United Kingdom.

MARQUES, S.C., 2018, *INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA DA LIGA DE ALTA ENTROPIA $Fe_{38}Mn_{25}Ni_{24}Co_5Cr_2Al_4Ti_2$ ENDURECÍVEL POR PRECIPITAÇÃO*. Dissertação de M.Sc, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MARTINA, F., J. MEHNEN, S.W. WILLIAMS, P. *et.al.* “Investigation of the benefits of plasma deposition for the additive layer manufacture of Ti-6Al-4V”. **Journal of Materials Processing Technology** v. 212, n. 6, pp. 1377–1386, Fev. 2012.

MARTINA, F.; WILLIAMS, S. **Wire+Arc Additive Manufacturing vs.Traditional Machine From Solid: A Cost Comparison.** In: Welding Engineering and Laser Processing Centre, Cranfield University, 2015.

MCANDREW, A., ROSALES, M.A., COLEGROVE, P. *et.al.* “Interpass rolling of Ti-6Al-4V wire + arc additively manufactured features for microstructural refinement”. **Additive Manufacturing** v. 21, pp. 340–349, Mar. 2018.

MODENESI, P.J. **Soldabilidade dos Aços Transformáveis.** Material Didático. Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

MILEWSKI, J.O. **Additive Manufacturing of Metals.** Spring Series in Materials Science: Bucher, v.258, 2017.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES. **PORTARIA N° 1.122.** Edição 57, Seção 1, Página 19. 24/03/2020.

MMS. Appraisal and Development of Pipeline Defect Assessment Methodologies. Minerals Management Service Contract N°1435-01-CT-99-50001, Final Report, Washington, 172p.

MURR, L.E., MARTINEZ, E., AMATO, K.N. *et.al.* “Fabrication of Metal and Alloy Components by Additive Manufacturing: Examples of 3D Materials Science”. **Journal of Materials Research and Technology** v. 1, n. 1, pp. 42-54, Abr. 2012.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. NACE MR0175-2015/ISO15156-1:2015: **Petroleum and Natural Gas Industries - Materials for use in H₂S-containing Environments in Oil and Gas Production.** United States, 2015.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. NACE TM0198. **Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service.** NACE Standard, 2004.

NEWMAN, R.C., PROCTER, R.P.M. **Stress corrosion cracking: 1965-1990.** British Corrosion Journal, 1990.

NIESSEN, F., NYSSONEN, T., GAZDER, A.A. *et.al.* “Parent grain reconstruction from partially or fully transformed microstructures in MTEX”. **Journal of Applied Crystallography** v. 55, n. 1, pp. 180-194, Fev. 2022.

NIKAM, P.P., ARUN, D., RAMKUMAR, K.D. *et al.* “Microstructure characterization and tensile properties of CMT-based wire plus arc additive manufactured ER2594”. **Materials Characterization** v.169, pp. 110671, Set. 2020.

NYSSONEN, T., ISAKOV, M., PEURA, P. *et.al.* “Iterative Determination of the Orientation Relationship Between Austenite and Martensite from a Large Amount of Grain Pair Misorientations”. **Metallurgical and Materials Transactions A** v. 47, pp. 2587-2590, Abr. 2016.

OJO, O.O.; TABAN, E. “Microstructure, Mechanical and Corrosion Behavior of Additively Manufactured Steel: A Review (Part 1)”. **Materials Testing** v. 62, n. 5, pp. 503-516, 2020.

ORR, J., BECKITT, F.R., FAWKES, G.D. **The physical metallurgy of chromium-molybdenum steels for fast reactor boikers.** Ferritic steels for fast reactor steam generators, p.91-109, London, UK: British Nuclear Energy Society, 1978.

OLIVEIRA, B.F., 2014, *EFEITO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS SOBRE A MICROESTRUTURA E AS PROPRIEDADES DE UM AÇO ARBL MICROLIGADO COM ESTRUTURA BRUTA DE SOLIDIFICAÇÃO*. Dissertação de M.Sc, Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

OLIVEIRA, J.P., B. CRISPIM, Z. ZENG, T. *et.al.* “Microstructure and mechanical properties of gas tungsten arc welded Cu-Al-Mn shape memory alloy rods”. **Journal of Materials Processing Technology** v. 271, pp. 93–100, Mar. 2019.

ONYEJI, L., MOHAMMED, S., KALE, G. “Electrochemical response of micro-alloyed steel under potentiostatic polarization in CO₂ saturated brine”. **Corrosion Science** v. 138, pp.146-153, Abr. 2018.

PARVATHAVARTHINI, N.; SAROJA, S.; DAYAL, R.K.; *et.al.* “Studies on hydrogen permeability of 2.25% Cr – 1% Mo ferritic steel: correlation with microstructure”. **Journal of Nuclear Materials** v. 288, n. 2, pp. 187-196, Jan. 2001.

PERINI, F.G., 2008, *Propriedades mecânicas e microestruturais de aços de alta resistência e baixa liga soldados*. Dissertação de M.Sc, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil.

QIAO, Q., LU, L., FAN, E. *et.al.* “Effects of Nb on stress corrosion cracking of high-strength low-alloy steel in simulated seawater”. **International Journal of Hydrogen Energy** v. 44, pp. 27962-27973, Ago. 2019.

QUINTANA, M. A., BABU, S. S., MAJOR, J., DALLAM, C., & JAMES, M. “Weld Metal Toughness: Sources of Variation”. In: **International Pipeline Conference**, Vol. 44212, pp. 599-608, 2010.

RAFIEAZAD, M., GHAFARI, M., NEMANI, A.V., NASIRI, A. “Microstructural Evolution and mechanical properties of low-carbon low-alloy steel produced by wire arc additive manufacturing”. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, Out. 2019.

RAJA, V.S.; SHOJI, T. **Stress corrosion cracking: Theory and practice**. 1 ed. Cambridge, Woodhead Publishing, 2011.

RODRIGUES, P.C.M.; PERELOMA, E.V.; SANTOS, D.R. “Mechanical properties of an HSLA bainitic steel subjected to controlled rolling with accelerated cooling”. **Materials Science and Engineering A** v. 283, n. 2, pp.136-143, Mai. 2000.

RODRIGUES, T. A., DUARTE, V., MIRANDA, R. M. *et.al.* “Current Status and Perspectives on Wire and Arc Additive Manufacturing (WAAM)”. **Materials** v. 12, n. 7, pp. 1121, Abr. 2019.

RON, T., LEVY, G.K, DOLEV, O. *et.al.* “Environmental Behavior of Low Carbon Steel Produced by a Wire Arc Additive Manufacturing Process”. **Metals** v. 9, n. 8, pp. 888, Ago. 2019.

RON, T., LEVY, G.K., DOLEV, O. *et.al.* “The Effect of Microstructural Imperfections on Corrosion Fatigue of Additively Manufactured E005270S-6 Alloy Produced by Wire Arc Deposition”. **Metals** v. 10, n. 1, pp. 98, Jan. 2020.

RON, T., DOLEV, O., LEON, A. *et.al.* “Effect of Phase Transformation on Stress Corrosion Behavior of Additively Manufactured Austenitic Stainless Steel Produced by Direct Energy Deposition”. **Materials** v. 14, n. 1, pp. 55, Jan. 2021.

ROSLI. N.A., ALKAHARI, M.R., ABDOLLAH, M.F.B. *et al.* “Review on effect of heat input for wire arc additive manufacturing process”. **Journal of Materials Research and Technology** v.11, pp.2127- 2145, Fev. 2021.

SANTA-AHO, S., KIVILUOMA, M., JOKIAHO, T. *et.al.* “Additive Manufactured 316L Stainless-Steel Samples: Microstructure, Residual Stress and Corrosion Characteristics after Post-Processing”. **Metals** v. 182, Jan. 2021.

SASTRI, V.S.; GHALI, E., ELBOUJDAINI, M. **Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions.** 1ed. Inglaterra, Wiley, 2007.

SEGURA C, E., RAMIREZ C, E., ROBLES, J.A.S. *et.al.* “Permeability Study of Austenitic Stainless Steel Surfaces Produced by Selective Laser Melting”. **Metals** v. 7, n. 12, pp. 521, Nov. 2017.

SHAMS, N. “Fracture toughness in niobium treated steels”. **Journal of Metals** v. 40, n. 3, pp.14-17, 1988.

SILVA, A.L.V.C. *et.al.* “Modelos para a solubilidade de precipitados relevantes para a laminação a quente de aços”. In: **2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais**, ABM: São Paulo, 1997.

SILVA, B.H.S., 2020, *Avaliação e aplicabilidade de arame ultrafino em manufatura aditiva por deposição a arco (MADA)*. Dissertação de M.Sc, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, Brasil.

SILVA, B.L. **Influência do meio na falha de materiais.** Material didático, UFRN, MTR 0455 - Mecanismos de Fratura e Análise de Falhas, 2018.

SILVA, E.P., 2010, *CARACTERIZAÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE DE UM AÇO ARBL DA CLASSE S700MC*. Dissertação de M.Sc, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

SILVA, L. *et.al.* Gerenciamento Térmico via Resfriamento Ativo por Quase-imersão Aplicado à Manufatura Aditiva por Fusão-Deposição a Arco. In: **CONSOLDA**, 11p., 2018.

SILVA, S. C., 2015. *Mecanismo de Trincamento de aços API 5LX em presença de CO₂ e H₂S*. Qualificação de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SILVA, V.G., 2012, *Avaliação da Susceptibilidade a Corrosão Sob Tensão do Aço Inoxidável Superduplex UNS S32750 Soldado pelo Processo TIG Orbital em Meios*

Contendo Cl⁻, CO₂ e H₂S. Dissertação de M.Sc, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SINGH, S.R., KHANNA, P. “Wire arc additive manufacturing (WAAM): A new process to shape engineering materials”. **Materials Today: Proceedings**, Ago. 2020.

SINGH, S., SHARMA, S. K., RATHOD, D. W. “A review on process planning strategies and challenges of WAAM”. **Materials Today: Proceedings**, Fev. 2021.

SIREESHA, M., LEE, J., KIRAN, A.S.K. *et.al.* “A review on additive manufacturing and its way into the oil and gas industry”. **Royal Society of Chemistry Advances** v. 8, n. 40, pp.22460-22468, Jun. 2018.

SONG, H.Y., G.M. EVANS, S.S. BABU. “Effect of microstructural heterogeneities on scatter of toughness in multi-pass weld metal of C–Mn steels”. **Science and Technology of Welding and Joining** v. 19, n. 5, pp. 376-384, Jan. 2014.

SONG, R., PONGE, D., RAABE, D. “Improvement of the work hardening rate of ultrafine grained steels through second phase particles”. **Scripta Materialia** v. 52, pp.1075-1080, Mar. 2005.

SOLARI, M.J.A. “Metalurgia del Metal de Soldadura”. In: **Comission Nacional de Energia Atomica**, Buenos Aires, 1981, pp. 55-73.

SOFRONIS, P. *et.al.* **Phys. Solids**. Vol.43, nº1, p.49-90, 1995.

SRIDHARAN, N, NOAKES, M.W., NYCZ, A. “On the toughness scatter in low alloy C-Mn steel samples fabricated using wire arc additive manufacturing”. **Materials Science and Engineering: A** v. 713, pp.18-27, Jan. 2018.

STAEHLE, R.W. “Estudo da Correlação Microestrutura-Propriedades Mecânicas de Aço da Classe API X80”. In: **National Association Corrosion Engineers**, Huston, Texas, p.4, 1969.

STROE, M.E., 2006, *Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials*. Tese de D.Sc, Université Libre de Bruxelles, Bruxelas, Bélgica.

STRIDSKEV, C. A., 2013, *Sulfide Stress Corrosion Cracking Resistance of Modified ASTM A694 F60 Low Alloy Steel for Subsea Applications*. Dissertação de M.Sc, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Sør-Trøndelag, Norway.

SUDHANSU, R.S.; KHANNA, P. “Wire and additive manufacturing (WAAM): A new process to shape engineering materials”. **Materials Today: Proceedings**, Ago. 2020.

SUN, L., JIANG, F., HUANG, R. *et.al.* “Microstructure and Mechanical Properties of Low-Carbon High-Strength Steel Fabricated by Wire and Arc Additive Manufacturing”. **Metals** v. 10, n. 2, pp. 216, Fev. 2020 (a).

SUN, L., JIANG, F., HUANG, R. *et.al.* “Anisotropic mechanical properties and deformation behavior of low-carbon high-strength steel component fabricated by wire and arc additive manufacturing”. **Materials Science and Engineering: A** v. 787, pp. 139514, Mai. 2020 (b).

SURYAKUMAR, S., KARUNAKARAN, K.P., BERNARD, A. *et.al.* “Weld bead modeling and process optimization in Hybrid Layered Manufacturing”. **Computer-Aided Design** v. 43, n. 4, pp. 331-344, Jan. 2011.

SYED, W. U. H; PINKERTON, A. J.; LI, L. “A comparative study of wire feeding and powder feeding in direct diode laser deposition for rapid prototyping”. **Applied Surface Science** v. 247, n. 1-4, pp. 268-276, Fev. 2005.

SZOST, B.A., VEGTER, R.H., RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, P.E.J. “Hydrogen Trapping Mechanisms in Nanostructured Steels”. **Metallurgical and Materials Transactions A** v. 44, n. 10, pp. 4542-4550, Mai. 2013.

TARASOV, S.Y, FILIPPOV, A.V., SHAMARIN, N.N. *et.al.* “Microstructural evolution and chemical corrosion of electron beam wire-feed additively manufactured AISI 304 stainless steel”. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 803, pp. 364-370, Jun. 2019.

TIAN, H., WANG, X., CUI, Z. *et.al.* “Electrochemical corrosion, hydrogen permeation and stress corrosion cracking behavior of E690 steel in thiosulfate-containing artificial seawater”. **Corrosion Science** v. 144, pp.145-162, Ago. 2018.

TIAN, H., XIN, J., LI, Y. *et.al.* “Combined effect of cathodic potential and sulfur species on calcareous deposition, hydrogen permeation, and hydrogen embrittlement of a low carbon bainite steel in artificial seawater”. **Corrosion Science** v.158, Jul. 2019.

TORRES, L.F.L., 2011, *Influência da microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1,0Mo envelhecido*. Tese de D.Sc, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

TOWNSEND, A., SENIN, N., BLUNT, L. *et.al.* “Surface texture metrology for metal additive manufacturing: a review”. **Precision Engineering** v. 46, pp. 34-47, Jul. 2016.

TROIANO, A.R. “The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals”. **Metallography, Microstructure, and Analysis** v. 5, n. 6, pp. 557-569, Nov. 2016.

USIMINAS. **Data sheet de chapa ASTM A36-08.** 2012.

VAHEDI N, A; GHAFFARI, M; NASIRI, A. “On the Post-Printing Heat Treatment of a Wire Arc Additively Manufactured ER70S Part”. **Materials** v. 13, n. 12, pp. 2795, Jun. 2020.

VENDRA, L.; ACHANTA, A. “METAL ADDITIVE MANUFACTURING IN THE OIL AND GAS INDUSTRY”. In: **Solid Freeform Fabrication Symposium - An Additive Manufacturing Conference**, pp. 454-460, 2018.

VDI-Guidline 3404. **Additive fabrication - Rapid technologies (rapid prototyping) - Fundamentals, terms and definitions, quality parameters, supply agreements.** Engl. VDI-Gesellschaft Produktion und Logistik, 2009.

WANG, F.; WILLIAMS, S.; RUSH, M. “Morphology investigation on direct current pulsed gas tungsten arc welded additive layer manufactured Ti6Al4V alloy”. **Int. J. Adv. Manuf. Technol.** v.57, pp. 597-603, Abr. 2011.

WANG, F., WILLIAMS, S., COLEGROVE, P. *et.al.* “Microstructure and mechanical properties of wire and arc additive manufactured Ti6Al4V”. **Metallurgical and Materials Transactions** v. 44, n. 2, pp. 968-977, Fev. 2013.

WANG, L; XUE, J; WANG, Q. “Correlation between arc mode, microstructure, and mechanical properties during wire arc additive manufacturing of 316L stainless steel”. **Materials Science and Engineering: A** v. 751, pp. 183-190, Fev. 2019.

WILLIAMS, S.W., MARTINA, F., ADDISON, A.C. *et.al.* “Wire + arc additive manufacturing”. **Materials Science Technology** v. 32, n. 7, pp. 641–647, Fev. 2016.

WU, B., DING, D., PAN, Z. *et.al.* “Effects of heat accumulation on the arc characteristics and metal transfer behavior in Wire Arc Additive Manufacturing of Ti6Al4V”. **Journal of Materials Processing Technology** v. 250, pp. 304-312, Jul. 2017.

WU, B., PAN, Z., DING, D. *et.al.* “A review of the wire arc additive manufacturing of metals: Properties, defects and quality improvement”. **Journal of Manufacturing Processes** v. 35, pp. 127–139, Ago. 2018.

XIE, K.Y., YAO, L., ZHU, C. *et.al.* “Effect of Nb Microalloying and Hot Rolling on Microstructure and Properties of Ultrathin Cast Strip Steels Produced by CASTSTRIP Process”. **Metallurgical and Materials Transactions A** v. 42, pp. 2199-2206, Fev. 2011.

YAN, W., SHAN, Y., YANG, K. “Influence of TiN inclusions on the cleavage fracture behavior of low-carbon microalloyed steels”. **Metallurgical and Materials Transactions A** v. 38, n. 6, pp.1211-1222, Jun. 2007.

YEHOROV, Y., 2018, *Exploring Solutions to Mitigate Unidirectional Grain Growth and to Set Operational Envelop for Wire + Arc Additive Manufacturing of Aluminium Alloys*. Dissertação de M.Sc, Universidade Federal de Uberlândia, MG, Brasil.

ZHANG, X., LV, Y., TAN, S. *et.al.* “Microstructure and corrosion behaviour of wire arc additive manufactured AA2024 alloy thin wall structure”. **Corrosion Science** v. 186, pp. 109453, Abr. 2021.

ZHANG, X., WEI, W., CHENG, L. *et.al.* “Effects of niobium and rare earth elements on microstructure and initial marine corrosion behaviour of low-alloy steels”. **Applied Surface Science** v. 475, n. 1, pp.83-93, Mai. 2019.

ZHANG, Z., SUN, C., XU, X. *et.al.* “Surface quality and forming characteristics of twin-wall aluminium alloy parts manufactured by laser assisted MIG arc additive manufacturing”. **International Journal of Lightweight Materials and Manufacture** v.1, pp.89-95, Mar. 2018.

ZHAO, M.C, TANG, B., SHAN, Y.Y. *et.al.* “Role of microstructure on sulfide stress cracking of oil and gas pipeline steels”. **Metallurgical and Materials Transactions: A** v.34, n. 5, pp.1089-1096, Mai. 2003.

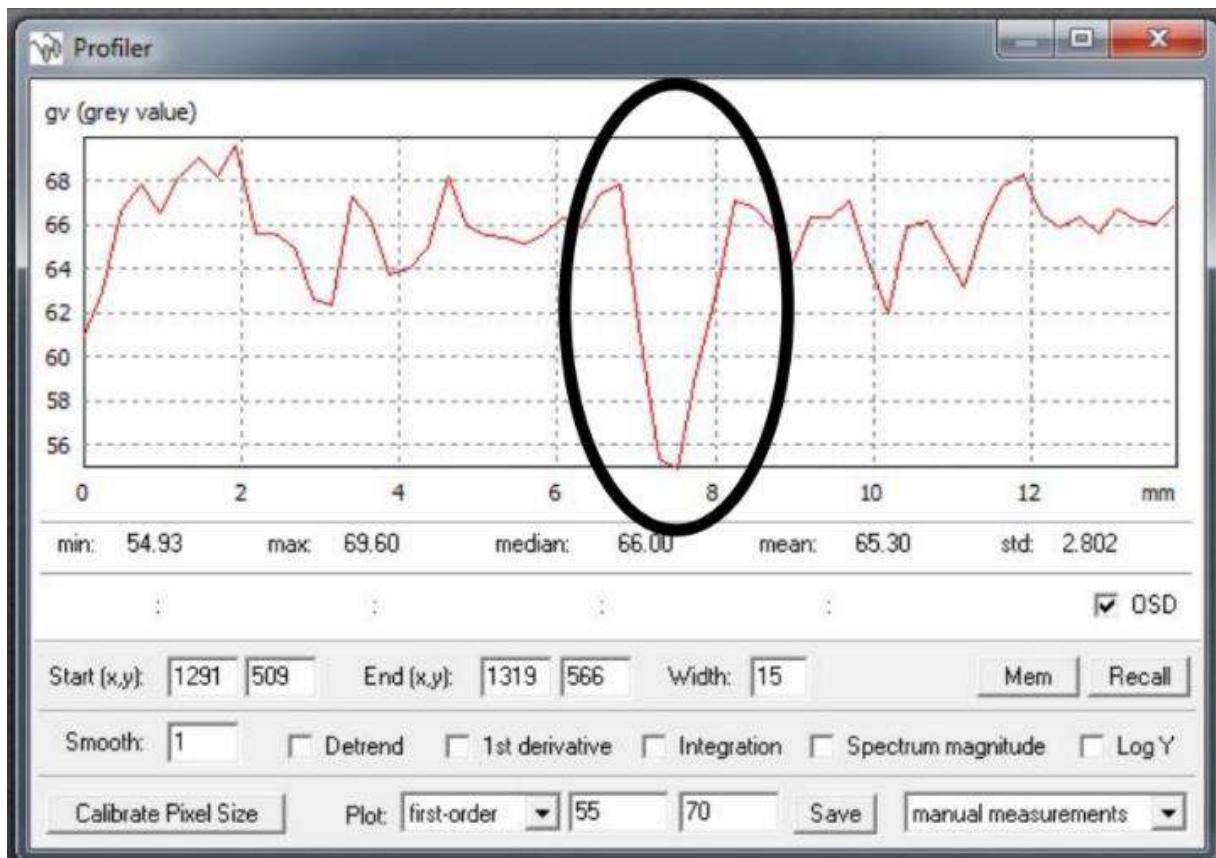
ZHAO, Q., FAN, E., WANG, S. *et.al.* “Understanding the Effect of Nanosized NbC Precipitates on the Stress Corrosion Cracking of High-Strength Low-Alloy Steel in a Simulated Deep-Sea Environment”. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 30, pp.2159-2173, Fev. 2021.

ZHU, Y., TIAN, X., LI, J. *et.al.* “The anisotropy of laser melting deposition additive manufacturing Ti6.5Al3.5Mo1.5Zr0.3Si titanium alloy”. **Materials & Design** v.67, pp. 538-524, Jan. 2015.

ANEXOS

ANEXO A

Resultado da análise de raio X indicando defeito superficial advindo da fresa.



ANEXO B

Código em Matlab do cálculo do tempo de hidrogenação em função da espessura do corpo de prova e difusibilidade do material.

```
%  
clear all  
close all  
clc  
  
C0=14.9; %solubilidade do material [(molH)*(m^(-3))]  
L=0.001905; %espessura da amostra/2 [m]  
N=10; %número da série de potências  
D=5.19e-11; %difusibilidade do aço [(m^2)*(s^(-1))]  
  
Min=0;  
Max=0.001905;  
Passo=0.00001;  
  
T=[10800;21600;32400;43200;86400;]; %tempo de hidrogenação [s]  
  
figure,hold;  
  
for i=1:size(T,1),  
    C=zeros(round((Max-Min)/Passo+1),1);  
    t=T(i,1);  
    for x=Min:Passo:Max,  
  
        Soma=0;  
        for n=0:N,  
            Soma=Soma+((((-1)^n)/(2*n+1))*exp((-  
                (2*n+1)^2)*((pi^2)/4)*((D*t)/L^2))*cos(((2*n+1)/2)*pi*x/L));  
        end  
        C(round((x-Min)/Passo+1),1)=C0*(1-((4/pi)*Soma));  
  
    end  
    plot(Min:Passo:Max,C);  
end  
ylabel('Teor de Hidrogênio [% em massa]');  
xlabel('Distância [m]');
```