

AVALIAÇÃO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO DO AÇO 9Ni EM FUNÇÃO DA MICROESTRUTURA RESULTANTE APÓS SIMULAÇÃO DE CICLOS TÉRMICOS

Leury Araújo Pereira

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

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Rio de Janeiro

Abril de 2016

AVALIAÇÃO DA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO DO AÇO 9Ni EM
FUNÇÃO DA MICROESTRUTURA RESULTANTE APÓS SIMULAÇÃO DE
CICLOS TÉRMICOS

Leury Araújo Pereira

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

Examinada por:

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

Prof. João da Cruz Payão Filho, Dr.-Ing.

Dr^a. Luciana Iglesias Lourenço Lima, D.Sc.

Dr. Eduardo Alencar de Souza, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2016

Pereira, Leury Araújo

Avaliação da fragilização pelo hidrogênio do aço 9Ni em função da microestrutura resultante após simulação de ciclos térmicos / Leury Araújo Pereira – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XIV, 101 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 97-101.

1. Aços 9% Ni. 2. Corrosão sob CO₂ e H₂S. 3. Corrosão sob tensão. 4. Fragilização pelo hidrogênio. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*Dedico à família cultivadora dos meus sonhos,
Viviane, Pedro e Felipe, sempre.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por me dar a oportunidade de realizar mais um sonho e por me dar a família maravilhosa que tenho. A prova da sua existência é a força que recebo todos os dias com sorrisos, memórias e até tristezas. Obrigado por me fazer persistir e caminhar.

Agradeço aos meus pais, Eliane e Carlinhos, que me ensinaram ter fé, ser sincero comigo mesmo, e sempre se esforçaram para me dar a melhor educação possível. Agradeço aos meus irmãos, Livia, Cintia e Guilherme e todos os meus sobrinhos e sobrinhas que fazem parte dessa família que cresce a cada dia...

Ao Professor Bastian e ao Professor Castrodeza que confiaram em mim e apoiaram a minha candidatura de mestrado.

À equipe da Vallourec, o “grande Silvestre”, Kalume e a Doutora Luciana Lima não somente pelas infindáveis discussões técnicas que direcionaram o meu estudo, mas principalmente pelo incentivo sempre positivo que me deram. Pessoas fantásticas que tive o prazer de conhecer e conviver. Um agradecimento especial a Doutora Luciana que aceitou fazer parte da minha banca examinadora e me direcionou, corrigiu com muito profissionalismo.

Ao professor Payão, “o intergaláctico”, pela sinceridade e confiança. Obrigado por me aturar batendo a sua porta para discutir milhões de idéias, iniciativas e orientações na tese de mestrado. Aprendi muito nessas “aulas particulares” que duravam horas. Não posso esquecer de agradecer ao Daniel Filho, meu amigo, dono de um humor refinado, que caminhou junto comigo desde o primeiro dia até a minha defesa de tese.

Ao professor Ponciano, meu orientador, que deu apoio incondicional à minha tese. Aprendi muito com este ser humano de fácil trato, sincero, correto, um verdadeiro *gentleman* !

Aos meus amigos acadêmicos da COPPE-RJ, que me ajudaram nas discussões e realizações dos ensaios Rodrigo, Jonas, Eduarda e Tatiane. Muito obrigado.

Ao SENAI CTS-S RJ, Maurício Ogawa e Lincoln Gomes pessoas de visão única na indústria do Rio de Janeiro que acreditam e incentivam a formação e desenvolvimento das pessoas. Com a competência de vocês o SENAI CTS está se tornando uma referência na área de soldagem do Brasil. Parabéns!

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

AVALIAÇÃO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO DO AÇO 9Ni EM FUNÇÃO DA MICROESTRUTURA RESULTANTE APÓS SIMULAÇÃO DE CICLOS TÉRMICOS

Leury Araújo Pereira

Abril/2016

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho tem o objetivo de estudar o efeito da fragilização pelo hidrogênio em diferentes microestruturas da ZTA do aço 9% Níquel simulado por ciclos térmicos de soldagem. As regiões da ZTA de diferentes microestruturas foram simuladas e tiveram suas microestruturas caracterizadas utilizando as técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica por varredura (MEV) e difração de elétrons retroespalhados (EBSD). Os efeitos da fragilização pelo hidrogênio foram avaliados pela redução da plasticidade utilizando ensaios de baixa taxa de deformação (BTD) no ar comparados com ensaios de BTD em solução de tiosulfato de sódio para cada região da ZTA simulada. Os resultados indicam qual microestrutura obteve maior efeito da fragilização pelo hidrogênio nos ensaios de BTD.

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

ASSESSMENT OF HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF 9Ni STEELS UPON
ITS HEATED AFFECTED ZONE MICROSTRUCTURE POST SIMULATION
OF THERMAL CYCLES

Leury Araújo Pereira

April/2016

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgy and Materials Engineering

This work aims to study the effect of Hydrogen embrittlement in different microstructures of Heated Affected Zone (HAZ) of 9% Nickel steels simulated by welding thermal cycles. HAZ Regions with different microstructure were simulated and characterized using the techniques of optical microscopy (OM), electronic microscopy (SEM) and electron back-scattering diffraction (EBSD). The effects of the embrittlement of Hydrogen were evaluated by the reduction of plasticity using Slow Strain Rates Tests (SSRT) in the air compared to SSRT in solution of sodium thiosulfate for each HAZ region simulated HAZ. The results indicate the microstructure that obtained greater effect of hydrogen embrittlement in SSRT tests.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	x
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Aços 9% Níquel	5
2.1.1 Aspectos gerais.....	5
2.1.2 Influência dos elementos de liga	7
2.1.2.1 Influência do teor de Níquel	9
2.1.2.2 Temperaturas de transformações de fase.....	10
2.1.3 Tratamentos térmicos e metalurgia física	11
2.1.4 Os efeitos da austenita revertida/retida nos aços 9%Níquel	16
2.2 Corrosão por CO ₂ e H ₂ S.....	18
2.2.1 Aspectos gerais da corrosão.....	18
2.2.2 Fragilização por hidrogênio	20
2.2.3 Fragilização por Hidrogênio nos aços 9% Ni	30
2.2.4 Avaliação da corrosão por CO ₂ / H ₂ S na Indústria de óleo e gás.....	36
2.3 Soldagem aço 9% Níquel	39
2.3.1 Aspectos gerais.....	39
2.3.2 Processos e parâmetros de soldagem para o Aço 9% Níquel	40
2.3.3 Zona termicamente afetada (ZTA).....	41
2.3.4 Modelos computacionais para simulação da ZTA.....	42
3. MATERIAIS E METODOS	46
3.1 Materiais	46
3.2 Simulação de ciclos térmicos de soldagem	47
3.2.1 Aspectos gerais.....	47
3.2.2 Sistemas Gleeble 3800.....	47
3.2.3 Definição das regiões da ZTA de interesse.....	48
3.2.4 Modelos de simulação dos ciclos térmicos da ZTA.....	49
3.3 Ensaio de BTM - Norma ASTM G129 (2006)	49
3.3.1 Procedimento e equipamentos	50
3.3.2 Solução de teste	51
3.4 Análise Microestrutural – MO, MEV e EBSD	51

3.5	<i>Micro dureza Vickers</i>	52
3.6	<i>Planejamento dos ensaios</i>	52
3.7	<i>Usinagem e dos corpos de prova</i>	53
4.	RESULTADOS	55
4.1	<i>Simulações do ciclo térmico com o modelo de Rikaly 3D</i>	55
4.2	<i>Caracterização Microestrutural MO e MEV e EBSD</i>	61
4.3	<i>Mapeamento das fases pela técnica de EBSD</i>	67
4.4	<i>Micro dureza e simulação de Rozenthal</i>	71
4.5	<i>Ensaio de BTDR</i>	72
5.	DISCUSSÃO	85
5.1	<i>Análise microestrutural e micro dureza</i>	87
5.2	<i>Ensaio BTDR</i>	92
6.	CONCLUSÕES.....	94
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Módulos do sistema de reinjeção de CO ₂ para 9%Ni (vermelho) (adaptado de [3]).	2
Figura 2 – Ensaios de Treseder para critério NACE 175 sobre limitação 1% Ni em ambientes agressivos [6].	4
Figura 3 – Transição dúctil-frágil para aço de baixa liga com diferentes percentuais de Níquel [9].	6
Figura 4 - Influência do teor de carbono nos (a) limites de escoamento e de resistência de aços 9% Ni e na (b) tenacidade ao impacto de aços 9% Ni adaptado de [14].	7
Figura 5 - Influência do teor de fósforo na (a) tenacidade ao entalhe de aços 9% Ni e na (b) tenacidade ao entalhe de aços 9% Ni para diferentes condições após soldagem adaptado de [14].	8
Figura 6 - Influência do teor de enxofre em (a) energia absorvida a -196 °C no ensaio de impacto Charpy-V adaptado de [14].	8
Figura 7 - Diagrama de equilíbrio Fe-Ni adaptado [10].	9
Figura 8 - Diagrama de transformação tempo-temperatura de aço 9%Ni [13].	12
Figura 9 - Diagrama de transformação tempo-temperatura de aço 9%Ni [10].	13
Figura 10 - Micrografia óptica de aço 9% Ni temperado e revenido [22].	16
Figura 11 - Porcentagem de Austenita retida em relação ao tempo de revenimento para aços 9%Ni (Adaptado de [24]).	17
Figura 12 - Esquema dos processos de dissolução do Hidrogênio e entrada no material adaptado [7, 28, 29].	21
Figura 13 - Esquema do dispositivo de teste para ensaios de permeação de H adaptado de [29].	24
Figura 14 - Curva fluxo vs. tempo de permeação apresentado por Gama (2105) [30].	25
Figura 15 - Sítios intersticiais em estrutura CCC [29].	26
Figura 16 - Desenho esquemático ilustrando que a energia de ativação para o Hidrogênio “saltar” está relacionada com a natureza e tipos de armadilhas [28].	27
Figura 17 - Defeitos na microestrutura do metal: a) átomos na superfície; b) átomos na subsuperfície; c) em sítios intersticiais; d) contornos de grão; e) discordâncias aresta; f) lacunas [31].	27
Figura 18 - Esquemática de modos de falha microscópicas observadas pelo hidrogênio em (a) a coalescência de micro cavidades; (b) quasi-clivagem; (c) fratura intergranular e (d) fratura intergranular assistida por uma pressão de hidrogênio adaptado [32].	29

Figura 19 - Efeito da pressão parcial de H ₂ S na tensão crítica [5].....	31
Figura 20 - Efeito do percentual de Níquel em aços carbono de baixa liga para suscetibilidade de trincamento de Hidrogênio (SSC) com a relação à dureza [5].....	31
Figura 21 - Micrografia óptica apresentando propagação de trinca ao longo dos contornos de ripas e deflexão nos contornos de Austenita prévia [34].....	34
Figura 22 - Mecanismo provável de fragilização por hidrogênio na presença de austenita entre as ripas de martensita [35].....	35
Figura 23 - Resultados de ensaios SSC para diferentes aços ao baixo Níquel [36].....	36
Figura 24 - Identificação do regime de corrosão de acordo com a razão CO ₂ /H ₂ S adaptado de [39].....	37
Figura 25 - Denominação das regiões da ZTA em junta soldadas associadas ao diagrama Fe-C [45].....	41
Figura 26 - Influencia da energia de soldagem na equação de Rozenthal para simulação de ciclos térmicos [47].....	43
Figura 27 - Parâmetros para simulação de ciclo térmico na ZTA de um passe solda [34].....	43
Figura 28 - Parâmetros para simulação de ciclo térmica na ZTA com multipasses de solda [34].....	44
Figura 29 - Simulação de ciclos térmicos para diferentes tempos de $\Delta t_{8/5}$ [50].....	45
Figura 30 - Dimensões das amostras recebidas.....	46
Figura 31 - Acoplamento do corpo de prova na Gleeble [68].....	48
Figura 32 - Foto da máquina de ensaio de BTB com célula eletroquímica.....	50
Figura 33 - Célula eletroquímica para ensaio BTB.....	51
Figura 34 - Esquemático para retirada dos corpos de prova.....	54
Figura 35 - Corpo de prova com padrão Gleeble escolhido para o teste de BTB [54].....	54
Figura 36 - Dimensional dos corpos de prova BTB tipo subsize ensaiados [55].....	55
Figura 37 - Ciclo térmico de 400 °C.....	56
Figura 38 - Ciclo térmico de 750 °C.....	57
Figura 39 - Ciclo térmico de 1000 °C.....	57
Figura 40 - Ciclo térmico de 1250 °C.....	58
Figura 41 - Ciclo térmico de 1450 °C.....	58

Figura 42 - Ciclos térmicos simulados na Gleeble.....	59
Figura 43 - Comparação dos ciclos térmicos da Gleeble com o diagrama TTT do aço 9% Níquel.....	60
Figura 44 - Comparação dos ciclos térmicos da Gleeble com o diagrama TTT do aço 9% Níquel.....	61
Figura 45 - Comparação do tamanho de grão entre Tps de 1000(A) e 750(B) e 400(C) °C (MO aumento de 1000X, Nital (2%)) [56].....	62
Figura 46 - Micrografia do corpo de prova 25, Tp de 1450 °C (aumento de 3000x MEV) [56].....	64
Figura 47 - Micrografia do corpo de prova 1, Tp de 1250 °C (aumento de 5000X MEV) [56].....	64
Figura 48 - Micrografia corpo de prova 7, Tp 1000 °C (aumento de 5000X MEV) [56].....	65
Figura 49 - Micrografia do corpo de prova 13 Tp750 °C (aumento de 5000X MEV) [56].....	65
Figura 50 - Micrografia do corpo de prova 25, Tp de 400 °C (aumento de 5000X MEV) [56].....	66
Figura 51 - Mapa e quantitativo das fases da ZTA RSC Tp=400°C [56].	68
Figura 52 - Mapa e quantitativo das fases da ZTA IC Tp=750°C [56]....	68
Figura 53 - Mapa e quantitativo das fases da ZTA GF e GG (Tp=1000°C e 1250°C) [56].....	69
Figura 54 - Mapa e quantitativo das fases da ZTA GG (Tp= 1450°C) [56].....	69
Figura 55 - Identificação da Austenita residual nas microestruturas (A, B, C, D e E correspondem as Tps de 400, 750, 1000, 1250 e 1450°C, respectivamente) [56].....	70
Figura 56 - Valores de microdureza por temperatura de pico [56].....	71
Figura 57 - Gráfico com o resultado da simulação da dureza e temperatura de pico ao na ZTA.....	71
Figura 58 - Gráfico mostra a simulação da dureza ao longo da ZTA [59].....	72
Figura 59 - Gráfico Tensão x Deformação dos ensaios BTB.....	73
Figura 60 - Curva Tensão x Deformação ensaio de BTB.....	74
Figura 61 - Curva Tensão x deformação ensaio de BTB.....	75
Figura 62 - Curva Tensão x deformação ensaio de BTB.....	76
Figura 63 - Curva Tensão x deformação ensaio de BTB.....	77
Figura 64 - Curva Tensão x deformação ensaio de BTB.....	78

Figura 65 - Medição da área de fratura após os ensaios BTB no ar e em solução. Tps 400, 750 e 1000 °C.....	79
Figura 66 - Medição da área de fratura após os ensaios BTB ao ar e em solução. Tps 1250, 1450 °C.....	80
Figura 67 - Análises da superfície de fratura após os ensaios BTB em solução, CP21, 450 °C.....	81
Figura 68 - Análises da superfície de fratura após os ensaios BTB em solução, CP14, 750°C.....	82
Figura 69 - Análises da superfície de fratura após os ensaios BTB em solução, CP11, 1000 °C.....	83
Figura 70 - Análises da superfície de fratura após os ensaios BTB em solução, CP05, 1250 °C.....	84
Figura 71 - Análises da superfície de fratura após os ensaios BTB em solução, CP29, 1450 °C.....	85
Figura 72 - Regiões da ISO 15156 parte 2 para avaliação de SSC em aços carbono de baixa liga adaptado [37].....	86
Figura 73 - Micrografia da Tp de 1450 °C mostra o contorno de grão como barreira da fase de martensita.....	89
Figura 74 - Micrografia da Tp de 1250 °C mostra uma fase de martensita como barreira.....	89
Figura 75 - Micrografia da Tp =750 com indicações da Austenita retida.	90
Figura 76 - Micrografia apresentada por Zeeman (2014) com indicações da austenita retida.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química e propriedades de fornecimento para chapas, forjados e tubos sem costura de aço 9% Ni adaptado de ZEMMAN A., EMYGDIO G. [13].....	6
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de tubos sem costura de aço 9%Ni [8].	13
Tabela 3 - Propriedades mecânicas de chapas e tubos sem costura de aço 9% Ni [11].....	14
Tabela 4 - Solubilidade e difusividade do H na austenita e na ferrita a temperatura ambiente [30].....	24
Tabela 5 - Composição química e propriedades do aço 9% Ni conforme recebido [51].....	46
Tabela 6 - Composição química e pH da solução de Na ₂ S ₂ O ₃ 10-3M.....	51
Tabela 7 - Planejamento da quantidade de corpos de prova.....	52
Tabela 8 - Tamanho médio de grão das regiões da ZTAs simuladas [56]..	61
Tabela 9 - Austenita residual medida por Nippes em ciclos térmicos de soldagem com diferentes Tp [49].....	69
Tabela 10 - Resultados do ensaio de BTB.....	73
Tabela 11 - Critérios de avaliação da perda de plasticidade conforme norma ASTM G129.....	92

1. INTRODUÇÃO

Os descobrimentos do pré-sal na bacia de Santos são provavelmente a maior descoberta de campos de petróleo em território brasileiro. Somente para a área de Lula, o qual é o campo mais conhecido entre vários outros do pré-sal, estima-se um volume recuperável em torno de cinco a oito bilhões de barris de óleo leve (28 a 30 graus API) [1]. Todavia, a Petrobras e seus parceiros reconhecem que o desenvolvimento do pré-sal representa um grande desafio em termos tecnológicos que demandarão um equilíbrio entre soluções tecnológicas inovadoras e soluções já comprovadas. BELTRÃO *et al.* [1] citam alguns principais desafios do pré-sal como águas ultra profundas (mais de 2000 metros), reservatórios de carbonatos profundos (mais de 5000 metros), alta razão gás/óleo (RGO em Lula maior do que m^3/m^3), alto teor de CO_2 (de 8 a 12% em Lula) com presença de H_2S , alta pressão e baixa temperatura e localização a 300 Km da costa em condições de mar mais severas do que a Bacia de Campos.

Dentre os desafios mencionados, pode-se destacar a importância do destino do CO_2 produzido com os hidrocarbonetos do pré-sal. O CO_2 ao ser separado do óleo e da água produzida deve ser injetado de volta nos reservatórios, primeiro para não aliviar CO_2 na atmosfera, reduzindo problemas ambientais envolvidos na produção, e segundo porque a Petrobras desenvolveu tecnologias para aumentar o fator de recuperação dos reservatórios com técnicas de reinjeção simultâneas de CO_2 e água em altas pressões. Assim, tecnologias de separação de contaminantes a bordo dos navios plataformas (FPSOs) e sua reinjeção através de dutos submarinos foram desenvolvidas. O sistema de reinjeção de CO_2 , vide Figura 1, precisa ter uma operação segura e eficiente durante a vida em serviço dos FPSOs. Se houver riscos de integridade no sistema de reinjeção de CO_2 a plataforma deve parar as atividades de produção, para não aliviar o CO_2 na atmosfera ou não contaminar o gás natural transportado para sistema de escoamento do Pré-sal da Bacia de Santos para os terminais de tratamento de gás *onshore*.

A operação de reinjeção do CO_2 nos reservatórios do Pré-sal é crítica, pois em meios úmidos, a corrosividade do CO_2 e o risco de falha por trincamento causado pelo hidrogênio, na presença de H_2S , tipicamente aumentam em altas pressões. Ainda, há cenários com interrupção momentânea da reinjeção e o CO_2 sofrerá uma expansão que pode ser adiabática, efeito conhecido como Joule-Thomson, sem a realização de

trabalho externo, propiciando uma grande variação de temperatura [2]. No caso da reinjeção de CO₂ no pré-sal, em um cenário de depressurização, estudos realizados pela Petrobras e seus parceiros indicaram a variação de temperatura de operação de 40 °C para até -96 °C, exigindo a seleção de materiais adequados para evitar fratura frágil em situações criogênicas e pressões de operação na ordem de 550 bar [3]. A presença de H₂S, pode ainda aumentar a suscetibilidade de fratura frágil nesta condição.

O aço liga 9% Níquel foi uma alternativa encontrada para atender à necessidade de baixas temperaturas e altas pressões dos sistemas de reinjeção de CO₂ nas plataformas do Pré-sal, pois apresenta em sua composição química um teor de níquel (entre 8.40% a 9.60%), o que na conjunção dos elementos de liga e tratamentos térmicos permitem ao mesmo tempo uma alta tenacidade e elevada resistência mecânica [4]. Essa característica possibilita o emprego de espessuras reduzidas para os equipamentos e tubulações fabricados com o aço 9% Níquel, condição altamente atrativa para emprego em equipamentos a bordo de estruturas *offshore*. Desta forma, o maior interesse na seleção do aço com 9% Níquel foi sua vantagem comparativa aos aços inoxidáveis austenítico e outras ligas de níquel e cromo, apresentando uma redução direta dos custos de materiais com a diminuição da espessura dos tubos, além de oportunidade de redução de custos com soldagem, transporte e *footprint* dos FPSOs [3].

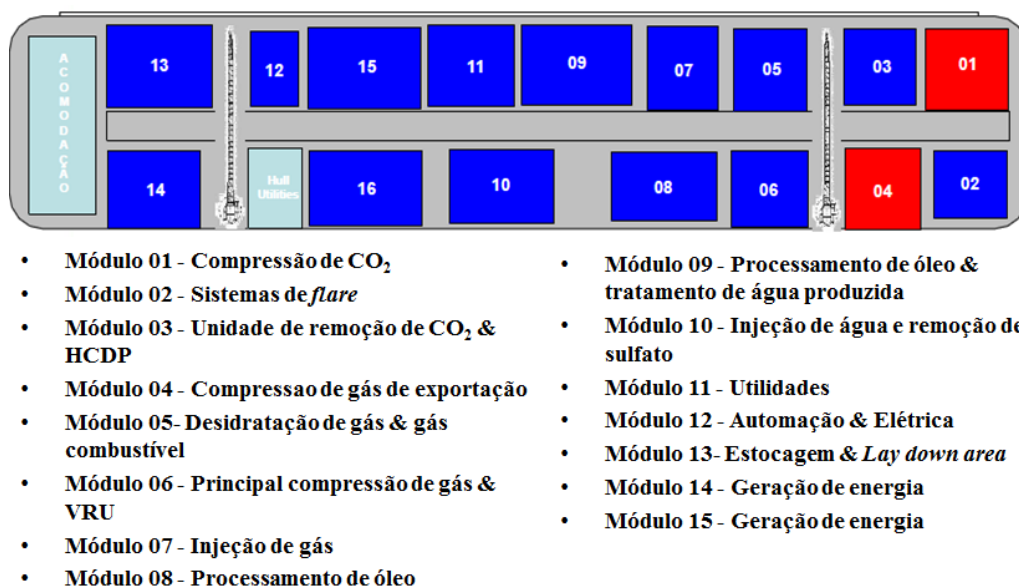


Figura 1 - Módulos do sistema de reinjeção de CO₂ para 9%Ni (vermelho) (adaptado de [3]).

Além do pioneirismo da utilização do aço 9% Níquel na Indústria Petrolífera Brasileira, um passo maior está sendo dado para utilização desse material em ambiente

com características corrosivas. A principal aplicação do aço 9% Níquel na indústria dá-se em transporte e armazenamento de gases em estados criogênicos, como o Gás Natural Liquefeito (GNL) e gases medicinais, onde esses se encontram tratados para comercialização e, portanto sem contaminantes [3]. A presença de H_2S na corrente de gás a ser reinjetado nos reservatórios do pré-sal classifica essa aplicação como “ambiente ácido”, o que exige uma qualificação dos materiais para verificação de suscetibilidade de trincamento causado pelo hidrogênio. Todavia, as normas aplicáveis, principalmente a norma internacional ISO15156/NACE MR0175 que determinam requisitos e recomendações para seleção de materiais na indústria de óleo em ambientes que contém H_2S , não pré-qualificam o aço 9% Níquel para utilização em ambientes com H_2S . Ainda, a parte 2 da Norma ISO15156/NACE MR0175, restringe a utilização de níquel em 1% em aços de baixa liga. Vale salientar que o aço 9% Níquel também não é considerado como uma liga resistente à corrosão (*CRA – corrosion resistance Alloy*) e, portanto a parte 3 da norma ISO15156/NACE MR0175, também não pode ser aplicada. Desta forma, a utilização do aço 9% Níquel no sistema de reinjeção do pré-sal somente é possível com o desenvolvimento de uma qualificação específica, que documente através de ensaios a adequação ao uso do aço 9% Níquel para aplicação de reinjeção de CO_2 com presença de H_2S .

Não se tem claro na literatura livre um histórico da utilização do aço 9% Níquel em um ambiente com a presença de CO_2 e H_2S . TUTTLE [5] cita que o níquel foi visto historicamente como uma adição prejudicial em aços carbono de baixa liga para ambientes com H_2S . TUTTLE menciona os estudos realizados por Treseder *et al.* entre as décadas de 50 e 60 que verificaram falhas por fragilização de hidrogênio em aços carbono de baixa liga quando os mesmos excediam o valor de níquel em 1%, mesmo com uma dureza abaixo de 22 HRC (vide Figura 2), fato não observado em outras ligas [5]. Esses resultados fizeram com que a norma ISO15156/NACE MR0175 especificasse um limite máximo de teor de níquel em torno de 1% [5, 6] em aços de baixa liga. SCHIMOLLER *et al.* [6] assim como KAPPES *et al.* [7] citam diversos resultados sugerindo que o níquel não afeta a suscetibilidade ao trincamento por hidrogênio, a não ser que fases suscetíveis ao trincamento estejam presentes na microestrutura final do aço, questionando assim os trabalhos de TRESEDER *et al.* que realizaram tratamentos térmicos excedendo a temperatura intercrítica de transformação

de fases (Ac_1), seguidos de taxa de resfriamento com condições para gerar microestruturas com alta suscetibilidade ao trincamento pelo hidrogênio [7].

Introdução de processos de soldagem aumentam as dificuldades no controle microestrutural adequado do aço 9% Níquel para serviço em ambientes com H_2S . A fabricação do aço 9% Níquel foi padronizada pela ASTM, portanto possui a metalurgia física controlada e definida. A introdução de ciclos térmicos de soldagem, muda a metalurgia do metal base (MB) e a microestrutura resultante da zona termicamente afetada (ZTA) pode apresentar maior suscetibilidade ao trincamento pelo hidrogênio.

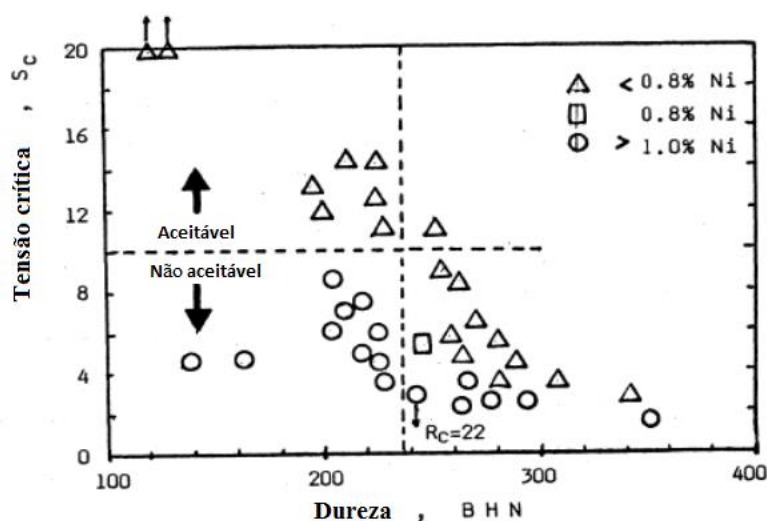


Figura 2 – Ensaios de Treseder para critério NACE 175 sobre limitação 1% Ni em ambientes agressivos [6].

A motivação desta dissertação de mestrado é estudar a zona termicamente afetada (ZTA) de tubos sem costura do aço 9% Níquel, fabricado pela especificação ASTM A333 grau 8, quando submetido a uma fonte de carregamento por hidrogênio. Este trabalho avalia o efeito da fragilização de hidrogênio em diferentes microestruturas da ZTA do aço 9% Níquel, simulada por ciclos térmicos de soldagem utilizando modelos matemáticos de fluxo de calor. Cinco regiões da ZTA foram simuladas e teve sua microestrutura caracterizada utilizando as técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica por varredura (MEV) e difração de elétrons retro espalhados (EBSD). Os efeitos deletérios do hidrogênio foram avaliados pela perda de plasticidade utilizando ensaios de baixa taxa de deformação (BTD) ao ar comparado com ensaios de BTD em solução de tiosulfato de sódio para cada região da ZTA simulada na Gleeble. Os resultados indicam qual microestrutura da ZTA obteve maior efeito da fragilização por hidrogênio através da perda de plasticidade nos ensaios de BTD.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Aços 9% Níquel

2.1.1 Aspectos gerais

Aços ferríticos criogênicos são normalmente de baixa liga contendo níquel para operar com segurança a temperaturas abaixo de 0 °C. Esses aços foram desenvolvidos no início da década de 40, pela *The International Nickel Company Inc.*, subsidiária americana do *The International Nickel Company of Canada Ltda.*, em temperaturas criogênicas com boas características de tenacidade, como ductilidade e resistência ao impacto [8]. Aços inoxidáveis austeníticos para criogenia também são geralmente encontradas nas indústrias de petróleo e gás onde são utilizados para a movimentação e armazenagem de Gás Natural Liquefeito (GNL) e na indústria de processamento para a produção e distribuição de gases, como tanques para armazenamento de gases liquefeitos, N₂, O₂ e CO₂ em temperaturas até cerca de -100 °C. No caso do aço 9% Níquel, a utilização em aplicações com temperaturas de até -196 °C podem ser consideradas [4, 8].

Os aços 9% Níquel são considerados aços carbono de baixa liga, com microestrutura final composta basicamente de martensita e austenita residual, podendo haver também bainita, ferrita e carbonetos de acordo com o tipo de tratamento térmico utilizado em sua fabricação [8, 9]. Pesquisa conduzida pela INCO com variação de níquel em aços carbonos de baixa liga mostrou a inexistência de transição dúctil-frágil para conteúdo de níquel acima de 13%, conforme pode ser visto na Figura 3 [9]. Estes aços foram padronizados pela ASTM para aplicações em chapas utilizadas em vasos de pressão e suas especificações são ASTM A353 e ASTM A553 [11], com tratamento térmico de dupla normalização e revenimento e têmpera e revenimento, respectivamente. A norma ASTM A333 grau 8 [12] padroniza a forma do produto com 9% Níquel em tubos sem costura, e é utilizada para estes aços também com ambos os tipos de tratamento térmico. Existem ainda normas específicas para forjados, como a ASTM A420 e A522. As normas ASTM especificam a forma do produto, a composição química, os tratamentos térmicos, as propriedades mecânicas requeridas entre outras especificações para os aços 9% Níquel conforme a Tabela 1.

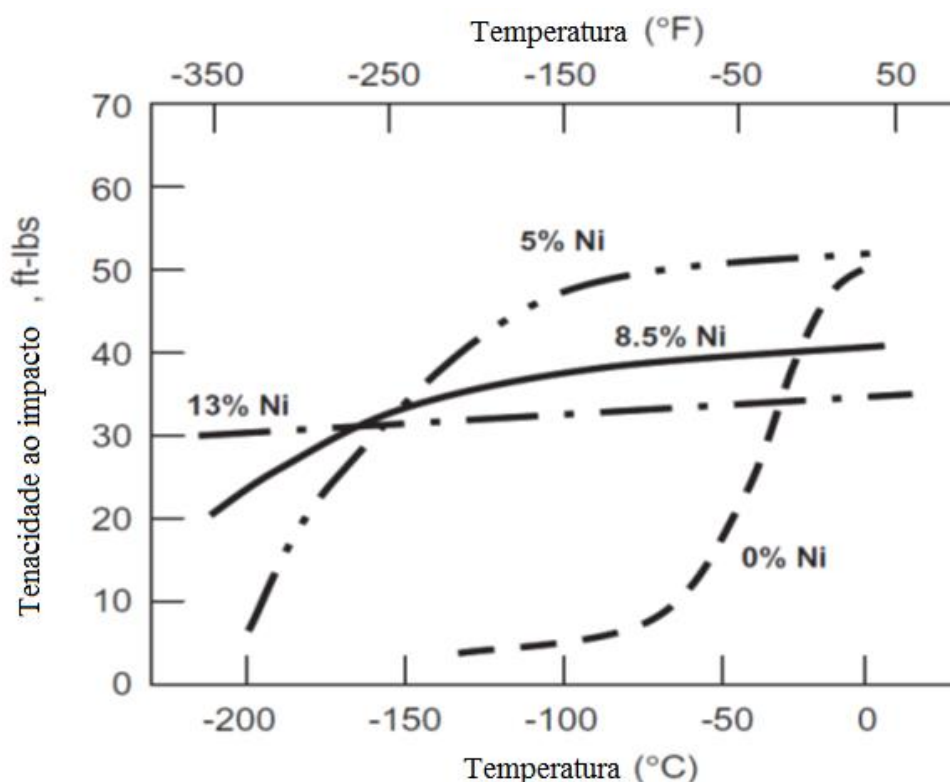


Figura 3 – Transição dúctil-frágil para aço de baixa liga com diferentes percentuais de Níquel [9].

Tabela 1 - Composição química e propriedades de fornecimento para chapas, forjados e tubos sem costura de aço 9% Ni adaptado de ZEMMAN A., EMYGDIO G. [13].

Matéria-Prima Limites Conforme Norma ASTM		A 333	A 420	A 522	A 353	A 553 Type I
Forma		Tubo	Forjado	Forjado	Chapa	Chapa
Composição Química (% em peso)	C	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
	Mn	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90
	Si	0,13-0,32	0,13-0,37	0,15-0,30	0,15-0,40	0,15-0,40
	Ni	8,4-9,6	8,5-9,6	8,5-9,5	8,5-9,5	8,5-9,5
	S	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04
	P	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04
Propriedades Mecânicas	LE (ksi)	75	75	75	75	85
	LR (ksi)	100	100-125	100	100-120	100-120
	Alongamento (%)	22	22	22	20	20
	Redução de Área (%)	-	-	45	-	-
	T Impacto (°C)	-195	-195	-195	-195	-195
Tratamentos Térmicos		T 800°C + R 565 - 605°C	TR	T 800°C + R 565 - 605°C	-	T 800°C + R 565 - 605°C
		N 900°C + N 790°C + R 565 - 605°C	NR	N 900°C + N 790°C + R 565 - 605°C	N 900°C + N 790°C + R 565 - 605°C	-
		-	N, Annealed	-	-	-
Alívio de Tensões		-	565 - 595°C	550 - 585°C	-	-

2.1.2 Influência dos elementos de liga

Cada fornecedor controla as quantidades dos elementos de liga de acordo com o seu tratamento térmico para fornecer o produto com a adequada propriedade requerida para a aplicação que é fornecida. Para as aplicações criogênicas que o aço 9% Níquel é normalmente destinado, a resistência mecânica e a tenacidade são as principais propriedades a serem controladas. SUZUKI *et al.* [14] realizaram estudos para verificar a influência dos elementos de liga em aços 9% Níquel para tanques de GNL. Dos seis elementos citados na Tabela 1, o teor de carbono é fixado normalmente obter a resistência mecânica desejada. O aumento dos teores de carbono, enxofre e fósforo diminuem a tenacidade em baixas temperaturas e devem ser mantidas em quantidades menores possíveis. A Figura 4 mostra como a quantidade de carbono e as temperaturas de revenimento influenciam na resistência mecânica e energia da tenacidade ao impacto, a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, para aços 9% Níquel fabricados pela norma ASTM A553 type I. As Figura 5 e Figura 6 indicam, respectivamente, a influência dos teores de fósforo e enxofre na energia de tenacidade ao impacto.

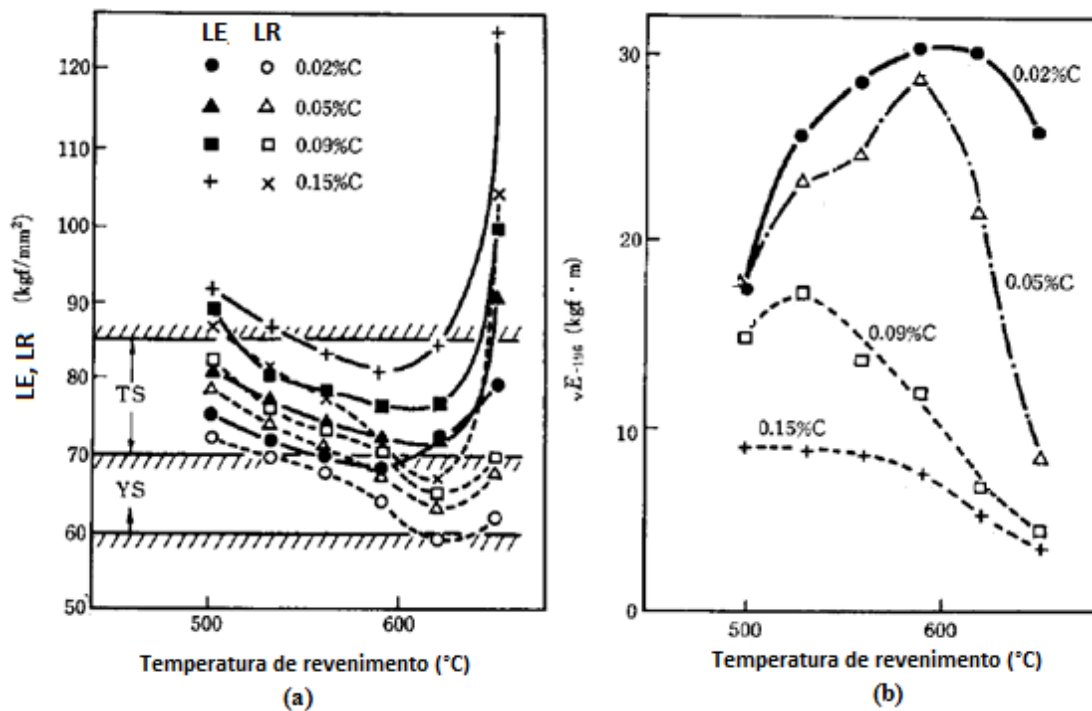


Figura 4 - Influência do teor de carbono nos (a) limites de escoamento e de resistência de aços 9% Ni e na (b) tenacidade ao impacto de aços 9% Ni adaptado de [14].

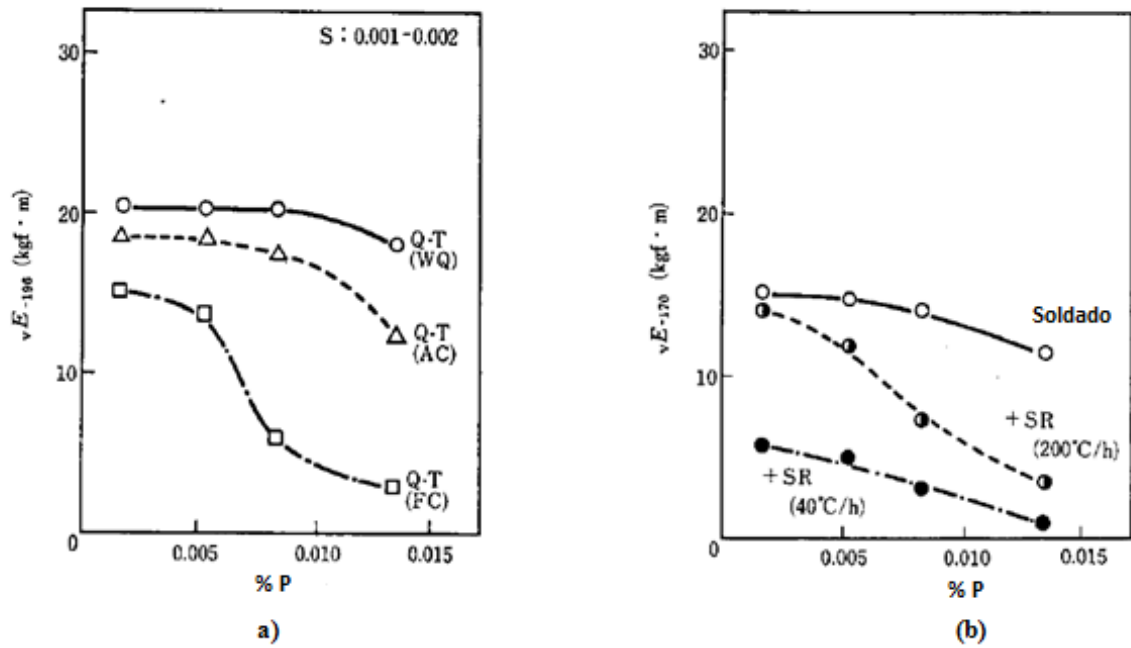


Figura 5 - Influência do teor de fósforo na (a) tenacidade ao entalhe de aços 9% Ni e na (b) tenacidade ao entalhe de aços 9% Ni para diferentes condições após soldagem adaptado de [14].

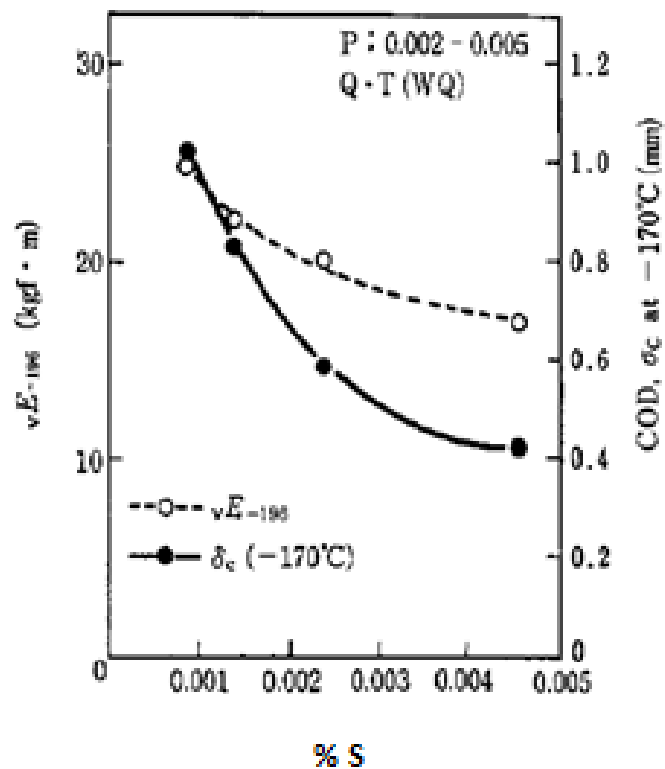


Figura 6 - Influência do teor de enxofre em (a) energia absorvida a -196 °C no ensaio de impacto Charpy-V adaptado de [14].

2.1.2.1 Influência do teor de níquel

O níquel é o principal elemento de liga do aço 9% Níquel. Observando o diagrama de fase Fe-Ni, Figura 7, verifica-se que o níquel se mantém em solução sólida na ferrita para quantidades em torno de 7%. PENSE e STOUT [10] mencionam que o níquel exerce um efeito de refinamento no grão ferrítico. Com o aumento do teor de níquel, a temperabilidade do aço aumenta e com isso o níquel suprime a formação de ferrita pró-eutetóide em favor da formação de estruturas martensíticas e bainíticas de maior tenacidade ao entalhe. O níquel em solução sólida também facilita a geração de discordâncias abaixando a tensão de escoamento relativa à resistência de coesão dos átomos e aumentando a tenacidade ao entalhe [10]. KAPPES *et al.* [7] cita o trabalho de JOLLEY (1968) e LESLIE *et al.* (1969) que também sugerem o níquel favorecendo deslizamentos cruzados, o que resulta em ganhos de tenacidade [7].

Como um elemento estabilizante da austenita, o níquel influencia diretamente na cinética das transformações de fase. Este efeito está associado ao refinamento do grão ferrítico, distribuição de carbonetos e retenção da austenita à temperatura ambiente [9]. PENSE e STOUT destacam o fato de que as transformações de fase em baixa temperatura acontecem de forma extremamente lenta, assim as condições de equilíbrio não são normalmente alcançadas [10].

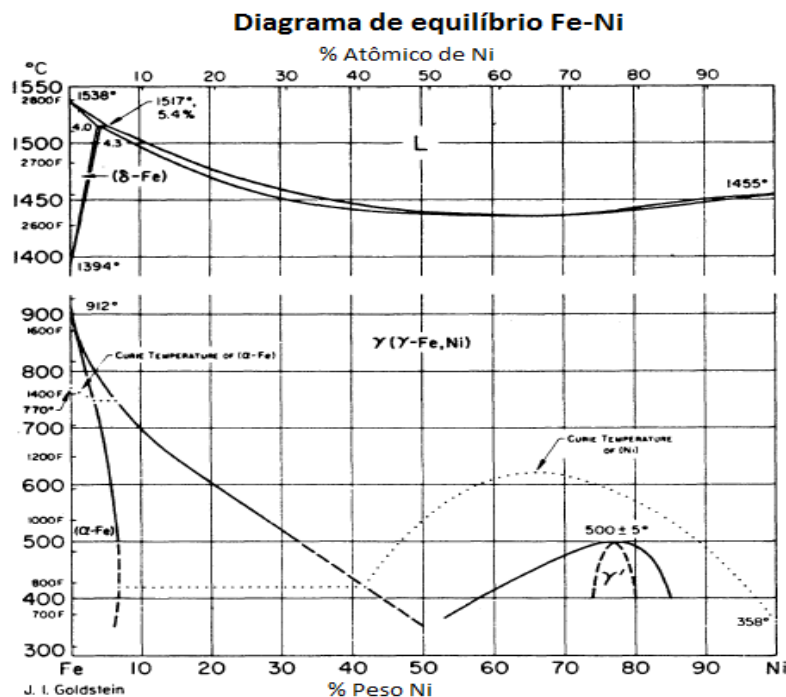


Figura 7 - Diagrama de equilíbrio Fe-Ni adaptado [10].

2.1.2.2 Temperaturas de transformações de fase

Os elementos de liga possuem influência direta na temperatura de transformação de fase. A transformação martensítica possui extrema relevância para a microestrutura do aço 9% Níquel. A martensita é uma fase metaestável e está ausente no diagrama Fe-Ni da Figura 7, pois em condições de equilíbrio abaixo de Ac_1 encontram-se duas fases estáveis: austenita e ferrita. Todavia, em condições que suprimem a transformação difusional, como altas taxas de resfriamento, a austenita (rede CFC) se transforma em martensita (rede tetragonal próxima a CCC) por transformação chamada não difusional [10, 15, 16, 17].

Os mecanismos da formação martensítica não são totalmente conhecidos na literatura [16, 17]. PORTER [16] sugere que a grande velocidade de formação e crescimento da martensita, que pode chegar a 1 km por segundo, dificulta o estudo experimental da martensita. REED-HILL [17] menciona que durante o resfriamento, a temperatura de equilíbrio de um metal suscetível à formação martensítica é ultrapassada gerando uma diferença de energia livre de Gibbs entre as duas fases. Esta diferença de energia livre é a força motriz para a transformação martensítica.

A temperatura de início da formação da martensita (M_i) é uma função da composição química da liga, podendo também ser influenciada pelas tensões externas aplicadas no material e define o modo o qual a rede cristalina se modifica para a formação da fase martensítica. [7, 16, 17]. Diversos autores propuseram equações para previsão de M_i utilizando coeficientes para os elementos presentes numa liga, como por exemplo, a equação segundo Gooch e Andrews, citado por LIPPOLD e KOTECKI [18] descrita abaixo pela Equação 1:

$$M_i = 539 - (423C + 30.4Mn + 17.7Ni + 12.1Cr + 7.5Mo), (\text{°C} / \% \text{ em peso}) \quad \text{Eq. (1)}$$

No exemplo desta equação, observa-se que quantidades maiores de elementos de liga diminuem a temperatura de início de formação da martensita. KAPPES [7] explica que a temperatura de M_i determina o tipo de martensita que se forma após o resfriamento (em ripas ou em placas). A martensita em ripas torna-se predominante geralmente quando $M_i > 315 \text{ °C}$, enquanto a martensita em placas é geralmente formada em temperaturas com $M_i < 205 \text{ °C}$. Uma mistura de ambos os tipos de martensita é obtido em temperaturas intermediárias [7].

NOVIKOV [15] menciona que o teor de carbono nem sempre é o mesmo no aço e na austenita, porque o carbono participa da composição de carbonetos. Assim, com a elevação da temperatura os carbonetos se dissolvem na austenita e eleva-se a concentração de carbono na mesma e o valor de M_i decresce.

Similarmente a definição de M_i , as temperaturas transformação críticas A_{c1} e A_{c3} podem ser definidas mediante os elementos de liga usando as Equações 2 e 3 abaixo [18]:

$$A_{c1}=723-10.7Mn-16.9Ni+29.1Si+16.9Cr+290As+6.38W, (\text{°C} / \% \text{ em peso}) \quad \text{Eq. (2)}$$

$$A_{c3}=910-203\sqrt{C}-15.2Ni+44.7Si+104V+31.5Mo+13.1W, (\text{°C} / \% \text{ em peso}) \quad \text{Eq. (3)}$$

ZEEMAN [13] apresenta um diagrama TTT para o aço 9% Níquel, com referência da British Steel Company “*Atlas of continuous cooling transformation diagrams for engineering steels*”, onde a temperatura M_i , M_f , A_{c1} e A_{c3} são definidas respectivamente como 340 °C, 135 °C, 520 °C e 720 °C, conforme Figura 8. Essas temperaturas de transformação são coerentes com diversos autores pesquisados, podendo haver pequenas variações de temperatura que são atribuídas aos diferentes tratamentos térmicos e composições dos elementos de liga permitidos pelas especificações da norma ASTM [7, 9]. Vale ressaltar que a temperatura abaixo de M_f não significa que toda a austenita se transforma em martensita e sim que se encerra a transformação martensítica. A austenita residual é encontrada em diversos aços, especialmente aços com alto teor de níquel [6, 8, 15].

2.1.3 Tratamentos térmicos e metalurgia física

Os aços com 9% de níquel possuem variados tipos de tratamentos térmicos que podem ser utilizados, dupla normalização seguida de revenimento, têmpera seguida de revenimento, ou normalização seguida de revenimento. Nesse trabalho serão discutidos os tratamentos térmicos e metalurgia física dos aços 9% Níquel padronizados para tubos sem costura, pela especificação A333 grau 8 da norma ASTM [12]. Conforme mostrado na Tabela 1, esses tratamentos térmicos são idênticos para as especificações A522 e A420 A553 *type 1*. As microestruturas e temperaturas críticas de transformação podem ser previstas pelos diagramas de equilíbrio e de

transformação tempo-temperatura que são apresentados nas Figura 7, Figura 8 e Figura 9.

Conforme citado anteriormente, pode-se observar pelos diagramas das Figura 7 e Figura 9 que a transformação da austenita em constituintes difusionais é reprimida e para condições de alta taxa de resfriamento não se espera grandes quantidades de ferrita em temperatura ambiente. Embora a temperatura de transformação final da austenita em martensita não aparece no diagrama da Figura 9, conforme verificado anteriormente esta temperatura M_f acontece aproximadamente em 135°C. O início da formação de martensita não pode ser evitado mesmo em baixíssimas taxas de resfriamento. Assim, os tratamentos térmicos são padronizados para temperaturas e tempos de revenimento que possam permitir um equilíbrio das fases constituintes do aço 9% Níquel, distribuídos entre martensita, austenita revertida/retida, ferrita e carbonetos [10].

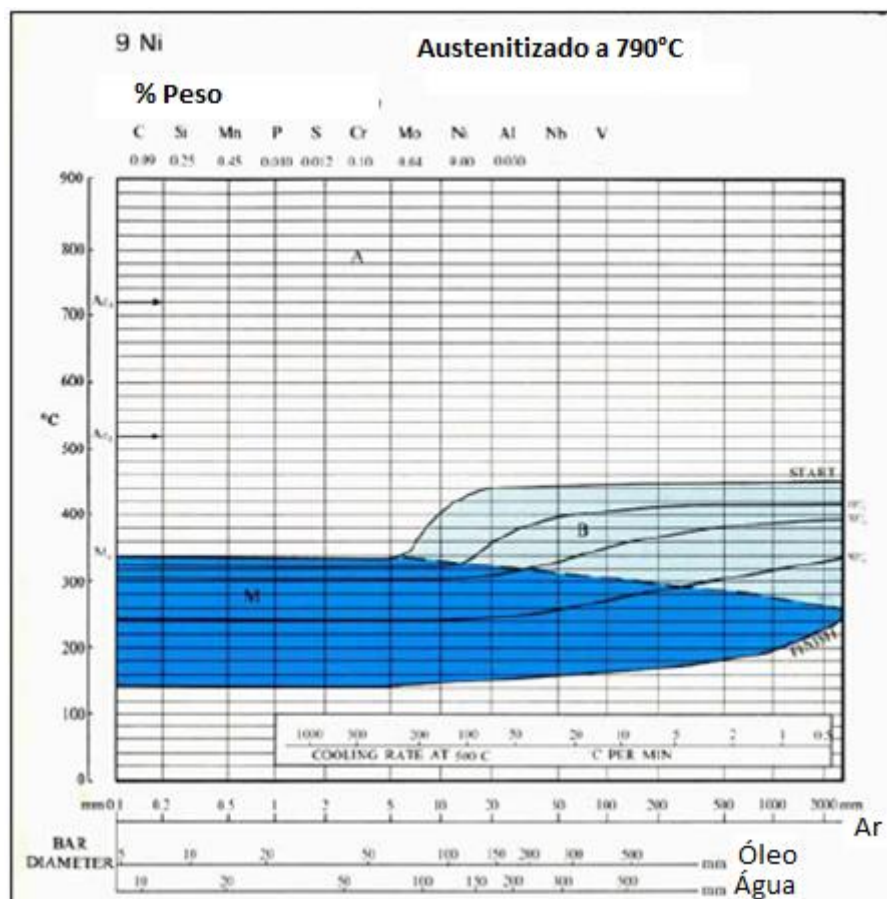


Figura 8 - Diagrama de transformação tempo-temperatura de aço 9%Ni [13].

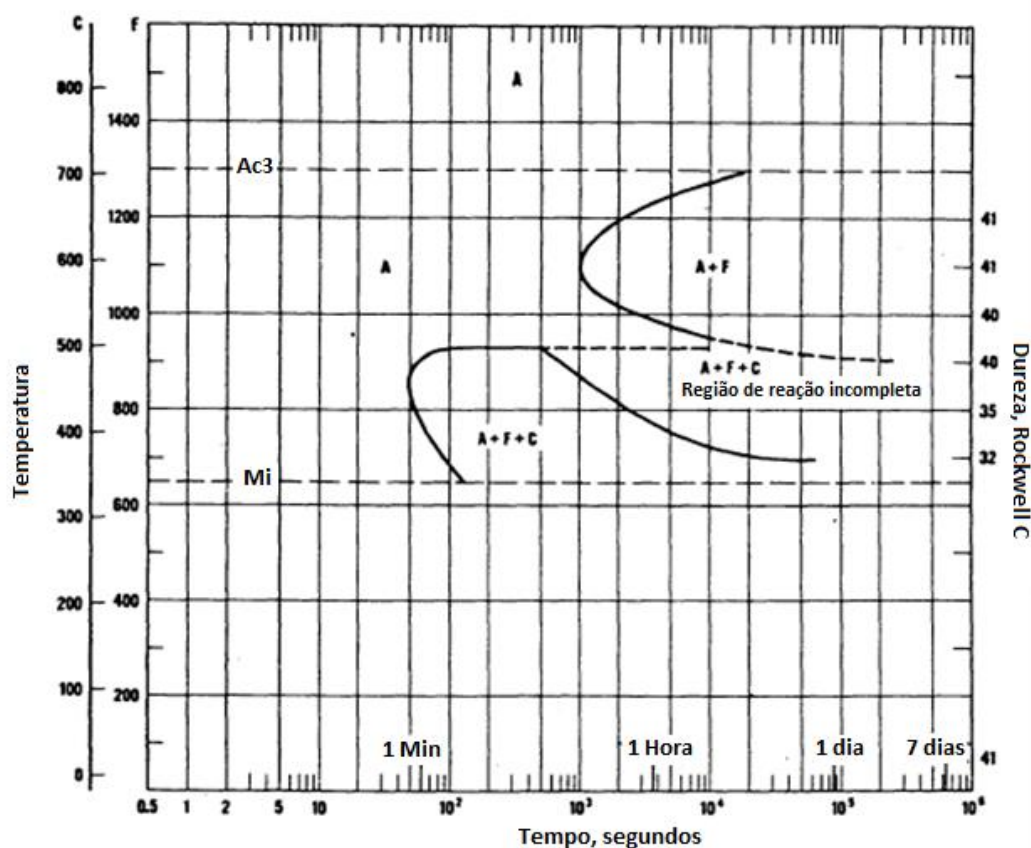


Figura 9 - Diagrama de transformação tempo-temperatura de aço 9%Ni [10].

2.1.3.1 Dupla normalização e revenimento

Os aços duplamente normalizados e revenidos possuem composição química, assim como as propriedades mecânicas definidas pela norma ASTM A353, conforme a tabela abaixo [8]:

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de tubos sem costura de aço 9%Ni [8].

Limite de Resistência, MPa [ksi]	690 - 825 [100 - 120]
Limite de Escoamento, mín, MPa [ksi]	515 [75]
Alongamento em 50 mm [2 in.], mín, %	20.0

Os requisitos para absorção de energia em teste de impacto Charpy são de 34 J para corpos de prova longitudinais e 27 J para corpos de prova transversais. E a expansão lateral deve ter no mínimo 0,381 mm[8].

A evolução microestrutural no tratamento térmico de dupla normalização e revenimento ocorrem da seguinte maneira: a primeira normalização a 900 °C tem como objetivo formar martensita e bainita [9, 19]. A segunda normalização a 790 °C

forma uma austenita refinada que se transformará em martensita e bainita. O revenimento a 565-610 °C causa a reversão de 10 a 15% da martensita em austenita, que é responsável pela alta tenacidade ao entalhe em temperaturas até -196 °C [8]. Estudos metalográficos citados por DUPONT. e LIPPOLD [9] demonstram que 565 °C está acima de AC_1 , assim os carbonetos são transformados em ilhas de ferrita e austenita fica rica em níquel, o qual se mantém estável em temperaturas de -195 °C. A aparência de uma estrutura “duplex” com martensita revenida em dispersas ilhas de austenita resultam em uma excelente tenacidade ao impacto e alta resistência mecânica [9].

BROPHY e MILLER [20] estudaram a microestrutura destes aços com o decorrer do tratamento térmico e observaram que após a normalização, a microestrutura era constituída de martensita, bainita e alguma austenita retida. Se um resfriamento mais abrupto fosse feito, a quantidade de martensita aumentaria em detrimento da ferrita. Aplicando um revenimento à temperatura abaixo de Ac_1 (550 °C) neste material, a martensita se decompõe, gerando microestrutura ferrítica com carbonetos.

Se o revenimento for feito em temperatura acima de Ac_1 , parte dos carbonetos seria convertida em austenita estável. A microestrutura seria então ferrita, austenita revertida e carbonetos. Se o revenimento for feito em temperatura em torno de 595 °C, então os carbonetos remanescentes iriam se converter em austenita, gerando microestrutura composta de matriz Ferrita com ilhas de austenita, e o aço experimentaria condição ótima de tenacidade à fratura [20].

2.1.3.2 Têmpera e revenimento

Os aços temperados e revenidos estão padronizados de acordo com a norma e apresentam a composição química assim como as propriedades mecânicas conforme a Tabela 3:

Tabela 3 - Propriedades mecânicas de chapas e tubos sem costura de aço 9% Ni [11].

Limite de Resistência, MPa [ksi]	690 - 825 [100 - 120]
Limite de Escoamento, min, MPa [ksi]	585 [85]
Alongamento em 50 mm [2 in.], min, %	20.0

Os requisitos para absorção de energia em teste de impacto Charpy-V são de 34 J para corpos de prova longitudinais e 27 J para corpos de prova transversais. E a expansão lateral deve ter no mínimo 0,381 mm [11].

O tratamento térmico é feito da seguinte maneira: o aço é aquecido à temperatura em torno de 800 °C, temperado em água e revenido à temperatura entre 565 e 610 °C. A microestrutura obtida ao final deste processo é martensita revenida e austenita reversa/retida [11]. Durante o tratamento de têmpera ocorre a precipitação de carbonetos que normalmente são dissolvidos na austenita durante o tempo de revenimento. NIPPES *et al.* [21] caracterizaram a microestrutura recebida do aço 9% Níquel (0,05% de carbono) com tratamento temperado e revenido e identificou a presença de martensita revenida, carbonetos e 5-10% de austenita retida [21]. A Figura 10 apresenta microestrutura tipicamente temperada e revenida.

SAITOH e AMURAOKA *et al.* [23] em estudos da Nippon Steel para chapas de 9% Níquel temperada e revenida, verificaram a influência da temperatura de revenimento na tenacidade das ligas 9% Níquel e chegaram à conclusão que existe uma faixa de temperatura ótima, em torno de 575 °C, para atingir altos valores de energia de Charpy-V, que estão associados a uma quantidade de austenita retida/revertida estável. A microestrutura associada a este tratamento foi caracterizada como carbonetos distribuídos próximos a austenita revertida no processo de revenimento e localizadas nos contornos de grão da austenita inicial e entre os contornos das ripas de martensita. Para temperatura abaixo de 550 °C, o autor descreve a ocorrência de fragilização ao revenimento. Esta fragilização está associada à segregação de elementos nos contornos de grão, como fósforo e manganês. Para temperaturas maiores que 600 °C, a quantidade de austenita formada no revenimento é maior, tornando este microconstituente instável, podendo gerar martensita quando a liga é resfriada a baixas temperaturas. Para temperaturas maiores que 625 °C, todos os carbonetos são dissolvidos na austenita retida/revertida. Este fato foi comprovado no estudo dos autores comparando as microestruturas revenidas com mesmo tempo de encharque a 575 °C e 625 °C [23].



Figura 10 - Micrografia óptica de aço 9% Ni temperado e revenido [22].

2.1.4 Os efeitos da austenita revertida/retida nos aços 9% Níquel

A austenita possui estrutura cristalina cúbica de face centrada e exerce um papel principal na excelente tenacidade ao impacto e alta resistência mecânica do aço 9% Níquel [16]. Como observado no capítulo anterior, os tratamentos térmicos e composição química são cuidadosamente planejados para retenção de certa quantidade de austenita estável à temperatura ambiente, ou uma reversão controlada da austenita retida em uma martensita estável de boas propriedades.

Conforme diagrama de equilíbrio apresentado na Figura 7, a formação da austenita ocorre em temperaturas acima de A_{c1} durante o aquecimento, onde microestruturas ricas em elementos austenitizantes, como o níquel, se transformam em austenita durante o tempo de revenimento. Se a rica composição química em elementos austenitizantes permitir a estabilização da austenita, esta será retida após o resfriamento. ZEEMAN e EMYGDIO [13] explica essas transformações e atribui o nome austenita revertida/retida ao fato da austenita ser revertida durante o aquecimento e retida durante o resfriamento [13].

Muitos autores pesquisaram as transformações da austenita nos aços 9%Níquel e condições de instabilização/estabilização que podem ocorrer. Um trabalho

interessante foi apresentado por STRIFE e PASSOJA [24] que mostraram a influência da temperatura de aquecimento e o tempo de revenimento na quantidade de austenita revertida/retida. Os autores identificaram as temperaturas A_{c1} e A_{c3} das amostras fornecidas (590 °C e 740 °C, respectivamente) e realizaram aquecimento até 900 °C, seguidos de diferentes tempos de revenimento. A austenita revertida/retida foi medida por técnicas de difração de raios X. Conforme Figura 11, a quantidade de austenita retida atinge um máximo para temperaturas um pouco acima de A_{c1} , variando entre 620 °C e 540 °C. No início da transformação austenítica, logo acima de A_{c1} , a austenita é rica em elementos de soluto que a estabilizam. Com o aumento do tempo de revenimento, a austenita continua a crescer e os elementos de soluto se redistribuem sobre um volume maior de austenita até um ponto ótimo onde a austenita se torna instável. Neste momento, se houver resfriamento, a austenita instável se transformará em martensita [13, 24].

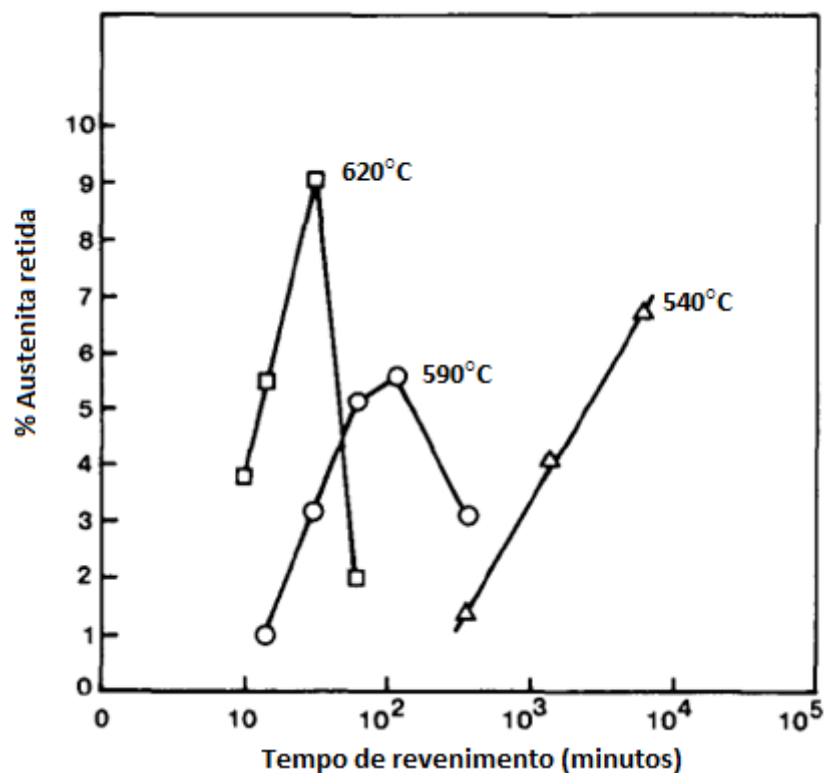


Figura 11 - Porcentagem de Austenita retida em relação ao tempo de revenimento para aços 9%Ni (Adaptado de [24]).

STRIFE e PASSOJA [24] estudaram ainda o efeito da temperatura de revenimento na microestrutura destes aços. Quando o revenimento foi feito a 540 °C, notou-se uma precipitação de carbonetos maior em relação ao revenimento a 600 °C. A

formação de maior quantidade de austenita neste tratamento causa uma menor quantidade de precipitação devido à retenção de elementos formadores de carbonetos e carbonitreto, como carbono e nitrogênio, na austenita. Os resultados citados anteriormente por SAITOH e AMURAOKA *et al.* [23] corroboram os resultados de STRIFE e PASSOJA [24] sobre o efeito das temperaturas de revenimento e respectivas microestruturas resultantes [23, 24]. YANG *et al.* [25] em trabalhos posteriores complementam as análises da quantidade de austenita retida/revertida verificando a influência das temperaturas de austenitização (acima de A_{c3}) para aços 9% Níquel com baixíssimo teor de carbono.

O efeito da temperatura de austenitização é bastante acentuado na fração volumétrica de austenita revertida após revenimento a 600 °C, e aumenta à medida que a temperatura aumenta de 750 °C para 900 °C, onde atinge seu máximo. YANG *et al.* [25] também identificou que para temperaturas de austenitização acima 900 °C, a tendência da quantidade de austenita retida é diminuir. Com o aumento de temperatura, parte da austenita torna-se instável e pode se transformar em martensita não-revenida durante o resfriamento. Neste momento, a microestrutura encontrada é formada microconstituintes de ripas grosseiras de martensita com austenita retida nos contornos das ripas de martensita.

A precipitação da austenita é facilitada com a diminuição da temperatura de austenitização, isto ocorre devido ao refino de grão austenítico e de “pacotes” de martensita, propiciando maior número de locais preferenciais para nucleação da austenita revertida [25]. Da mesma forma que STRIFE e PASSOJA, YANG e colaboradores observaram que a temperatura de revenimento com maior austenita revertida foi observado em temperaturas entre 570 °C-630 °C, onde a austenita se forma em contornos de grãos de austenita prévia e em contornos de pacotes de martensita. O estudo também mostrou que a austenita formada no revenimento em temperaturas abaixo de 600 °C apresentou maior estabilidade [25].

2.2 Corrosão por CO₂ e H₂S

2.2.1 Aspectos gerais da corrosão

NUNES [26] define a corrosão como sendo a deterioração de um material, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente podendo estar associada ou não a

esforços mecânicos. As reações básicas que determinam o processo de corrosão, podem ser divididas em duas partes [27]. A primeira parte é o processo de dissolução anódica no metal:



A segunda parte é uma reação catódica que consome os elétrons produzidos pelo processo anódico. Uma das principais reações catódica é a evolução de hidrogênio.



Segundo ROBERGE [27], sobre uma superfície de metal em processo de corrosão estas reações das Equações 4 e 5 ocorrerão simultaneamente. Em escala microscópica, áreas localizadas da superfície do metal terá comportamento anódica (dissolução metal) ou catódica (processo de evolução do hidrogênio), mas essa situação varia com o tempo de modo que uma taxa de corrosão média é vista através da superfície.

Diversos autores sugerem que as formas ou tipos de corrosão podem ser apresentados considerando-se a aparência ou a forma de ataque e as diferentes causas e seus mecanismos, conforme a seguir [26, 27]:

- Morfologia: por placas, uniforme, alveolar, puntiforme, intergranular, intragranular, filiforme, por esfoliação, gráfica em torno do cordão de solda e fragilização pelo hidrogênio.
- Causas ou mecanismos: por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão de fratura), em torno de cordão de solda, seletiva empolamento ou fragilização pelo hidrogênio.
- Fatores mecânicos: sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão.
- Meio corrosivo: atmosférica, pelo solo, induzida por microrganismos, pela água do mar, por sais fundidos, fontes de carregamento de hidrogênio, etc.
- Localização do ataque: pite, uniforme, transgranular, intergranular, etc.

A corrosão devida os mecanismos de fragilização por hidrogênio quando submetido a um meio corrosivo que permite a entrada de hidrogênio nos metais será detalhado a seguir.

2.2.2 Fragilização por hidrogênio

O hidrogênio pode estar presente em diversas maneiras no metal, incluindo sua rede cristalina, espaços vazios e outros defeitos de hidrogênio, onde átomos não são móveis, à temperatura ambiente. Após a entrada do hidrogênio no metal, sua função neste será particularmente determinada pela microestrutura do metal, que define a solubilidade, transporte e aprisionamento do hidrogênio [28]. Além disso, de acordo com os trabalhos realizados por TURNBULL [28], há evidências que nem todo o hidrogênio dentro dos metais irá contribuir para causar danos pela fragilização por hidrogênio. Estes conceitos são explicados a seguir.

2.2.2.1 Entrada do hidrogênio nos metais

A entrada de hidrogênio nos metais é o primeiro passo para o processo de fragilização. O ambiente é um dos fatores-chaves deste processo e as características desta variável podem ser bastante complexas. ROBERGE [27] alerta que para situações práticas é importante perceber que o meio ambiente pode mudar com o tempo e as condições. ROBERGE ainda menciona que é importante perceber que o ambiente que realmente afeta o metal está relacionado às condições microambientais que este metal experimenta localmente em sua superfície. Na verdade, são as reações localizadas no micro ambiente que irão determinar a cinética de interação H-metal.

Um experimento que investiga apenas a condição ambiental nominal, sem consideração de efeitos locais tais como o fluxo, pH em defeitos (pites e trincas), depósitos, filmes passivadores, precipitados, pressão, etc., não esgotam o entendimento para a previsão da integridade em serviço de um dado material [27]. A representação de tais microambientes em laboratório é complexa, todavia se o objetivo é analisar a integridade dos materiais em serviço essa representação deve ser considerada no planejamento, execução e na interpretação dos resultados. A Figura 12 sugere os fenômenos de corrosão e fragilização acontecendo simultaneamente [27].

A interação H-metal apesar de complexo é um consenso pelos pesquisadores estudados, e consiste em um processo compreendido por quatro etapas: adsorção física, adsorção química, absorção e difusão [7, 28, 29], conforme Figura 12. A adsorção física é um resultado das forças de Van der Waals entre a superfície e o gás adsorvido, em um processo reversível que ocorre quase que instantaneamente. Adsorção química é uma

reação química entre átomos da superfície, em um processo lento, com lenta ou nenhuma reversibilidade. A partir de uma molécula de gás, a absorção do hidrogênio na rede do metal deve ser precedida pelas etapas de adsorção da molécula na superfície [29]. A cinética de cada uma das etapas depende fortemente pressão interna do ambiente (pressões parciais dos gases), da textura superficial e da quantidade e distribuição das impurezas; em geral uma ou mais das etapas podem controlar a cinética global do processo de dissolução do hidrogênio no metal [7, 29].

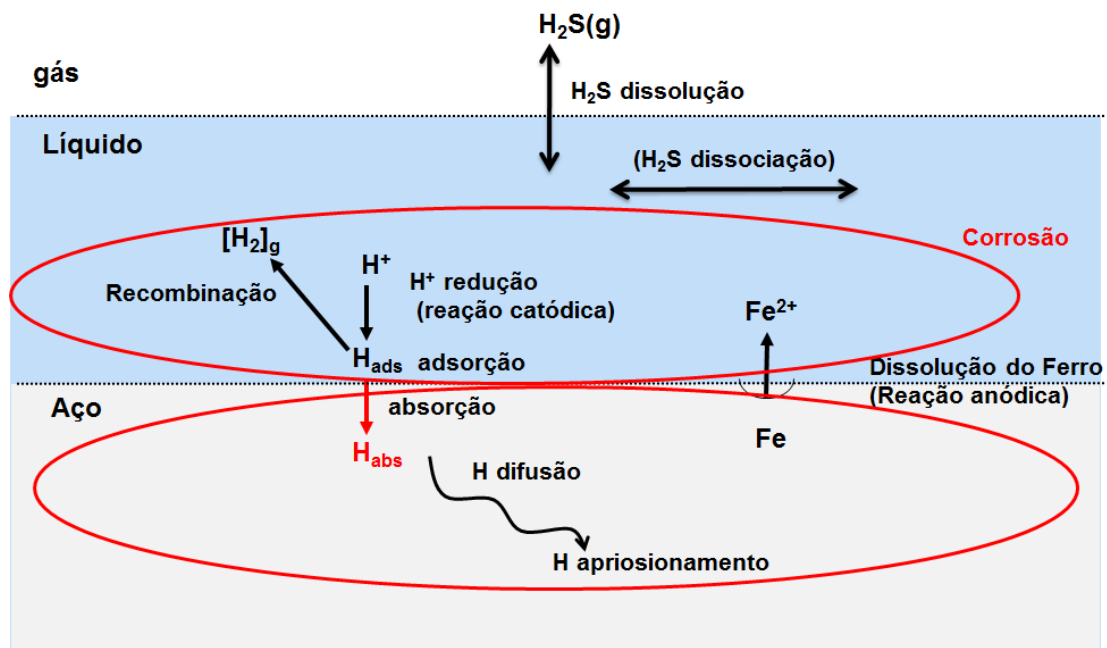


Figura 12 - Esquema dos processos de dissolução do Hidrogênio e entrada no material adaptado [7, 28, 29].

COTTIS *et al.* [29] apresenta as formulações das etapas acima. Na fase gasosa, as reações envolvidas são a adsorção de hidrogênio molecular, a dissociação da molécula de hidrogênio para produzir átomos de hidrogênio adsorvidos sobre a superfície, e a subsequente difusão dos átomos de hidrogênio absorvidos na estrutura do metal:



Na fase aquosa, a reação de produção eletroquímica de hidrogênio possui diversas etapas. Primeiro, é a transferência inicial de carga para produzir um átomo

adsorvido de hidrogênio. Em solução ácida, isto envolve a redução de íons de hidrogênio [29].



As próximas etapas, que normalmente ocorrem em paralelo, são a recombinação dos Hads e a entrada do Hads em seu estado atômico da superfície do metal para seu interior.



COTTIS sugere que quando o hidrogênio adsorvido é produzido a partir de uma fonte gasosa ou uma solução aquosa, a presença de átomos de hidrogênio distorce a estrutura de cristal do metal na sua superfície, gerando uma solubilidade na superfície superior que na estrutura. O nível dessa distorção não é claro, mas a zona distorcida pode desempenhar um papel importante na iniciação do processo de nucleação de trincas [29].

2.2.2.2 Transporte de hidrogênio: difusividade e permeabilidade

Em um nível atômico, o hidrogênio se difunde interticialmente em todos os metais [28, 29]. Consistente com esta característica, o hidrogênio é transportado ou difunde com elevada mobilidade no ferro e em particular em estruturas CCC como ferrita α . A mobilidade ou difusividade de hidrogênio em estruturas CFC (i.e. austenita γ) e HC é consideravelmente menor devido aos espaços dos sítios intersticiais menores nestas estruturas. A energia de ativação da difusão do hidrogênio está relacionada ao espaço entre os átomos dos sítios intersticiais, quanto maior é esta distância maior é a energia de ativação [28, 29].

PORTER [16] menciona que a difusão ocorre sempre para diminuir a energia livre de Gibbs. Assim a difusão é um processo normalmente relacionado à mobilidade dos átomos de regiões de alta concentração para regiões de baixa concentração, com o objetivo de reduzir o perfil de concentrações dos átomos dissolvidos no metal, e ainda como este perfil está relacionado com o tempo de reação. A difusão nos metais pode ser interpretada com as equações da primeira e segunda lei de Fick para a difusão, respectivamente [16, 17, 27, 28]. A primeira lei de Fick considera a relação entre o gradiente de concentração (Δc) e o fluxo de átomos transportados (J) [27,08].

$$J = -D \times \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \text{Eq. (10)}$$

A difusividade é um processo termicamente ativado e, portanto, segue uma relação com a temperatura do tipo de Arrhenius. Estes parâmetros podem ser expressos pela Equação 11, onde D_0 , a constante de difusão, e E_d , a energia de ativação da difusão:

$$D = D_0 \times e^{\left[-\frac{E_d}{RT} \right]} \quad \text{Eq. (11)}$$

A permeabilidade (φ), assim como a difusividade, é um processo termicamente ativado e, portanto segue uma equação do tipo de Arrhenius, sendo assim tal grandeza pode ser expressa como a Equação 12:

$$\varphi = \varphi_i \times e^{\left[-\frac{E_\varphi}{RT} \right]} \quad \text{Eq. (12)}$$

De acordo com a Equação 10, a força motriz que inicia o processo de difusão é o gradiente de concentração. A difusão é um processo dependente do tempo e nesta situação particular, o fluxo de difusão não muda com o tempo, são estabelecidas, portanto, condições de estado estacionário. No entanto, situações de difusão mais práticas não são estacionárias, implicando que o fluxo de difusão e o gradiente de concentração variam com o tempo, com um acúmulo resultante ou aprisionamento dos átomos que se difundem. Sob estas condições, a segunda lei de Fick é aplicada [17, 28]:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) = -D \times \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad \text{Eq. (13)}$$

Por outro lado, a solubilidade de hidrogênio de uma microestrutura específica determina níveis de concentração de hidrogênio no aço [28]. TURNBULL e diversos autores mencionam que a solubilidade do hidrogênio é maior na austenita do que ferrita, devido aos espaços intersticiais dessa estrutura. Como a permeabilidade é caracterizada pelo produto DS , a solubilidade (S) pode ser determinada a partir da razão entre medições diretas da permeabilidade e difusividade, como na Equação 14:

$$S = \left(\frac{\varphi_0}{D_0} \right) \times e^{\left[-(E_\varphi - E_D) / RT \right]} \quad \text{Eq. (14)}$$

O estudo do transporte de hidrogênio em aço é comumente realizado por meio de medições de permeação de hidrogênio. A permeação eletroquímica é utilizada para

determinar a difusividade aparente (D_{app}), a solubilidade aparente (S_{app}) e a permeabilidade do hidrogênio nos metais [29]. O ensaio consiste em utilizar uma amostra metálica como membrana entre dois compartimentos, conforme Figura 13. O carregamento é feito através da geração de hidrogênio na superfície da amostra no lado do compartimento de carga, aplicando uma corrente ou potencial catódico. Em sequência o hidrogênio será absorvido e permeará através da membrana. No compartimento de detecção da célula, um potencial fracamente anódico é aplicado, de tal forma que todo o hidrogênio que chega nesta superfície é oxidado. O fluxo de hidrogênio é proporcional à corrente de oxidação lida pelo potenciostato.

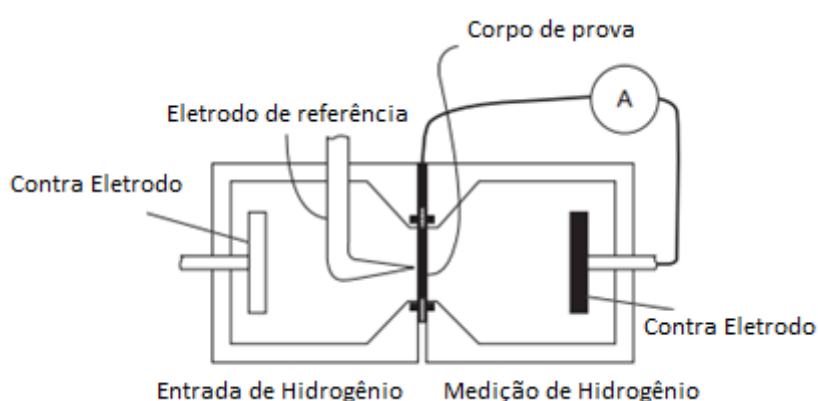


Figura 13 - Esquema do dispositivo de teste para ensaios de permeação de H adaptado de [29].

Tabela 4 - Solubilidade e difusividade do H na austenita e na ferrita a temperatura ambiente [30].

	Solubilidade (átomos H/He)	Difusividade (m ² /s)	S_{γ}/S_{α}	D_{γ}/D_{α}
Ferrita	$2,8 \times 10^{-8}$	$6,0 \times 10^{-12}$	$2,5 \times 10^3$	$5,5 \times 10^{-5}$
Austenita	$7,0 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-16}$		

GAMA [30] em seu trabalho para verificar os efeitos da fragilização de aço 9% Níquel com diferentes tratamentos térmicos seu realizou estudos de permeação para o aço 9% Níquel em solução de tiosulfato de sódio. Os resultados sugerem o aumento do fluxo de hidrogênio em função do tempo, fato o qual pode favorecer a fragilização por hidrogênio do aço 9% Níquel nas microestruturas estudadas. Todavia, GAMA menciona que estudos mais apurados para verificação da interação do hidrogênio com o aço 9% Níquel deve ser conduzido a fim de apresentar resultados conclusivos acerca das diferenças nos graus de permeação em função de variadas microestruturas em seu estudo [30].

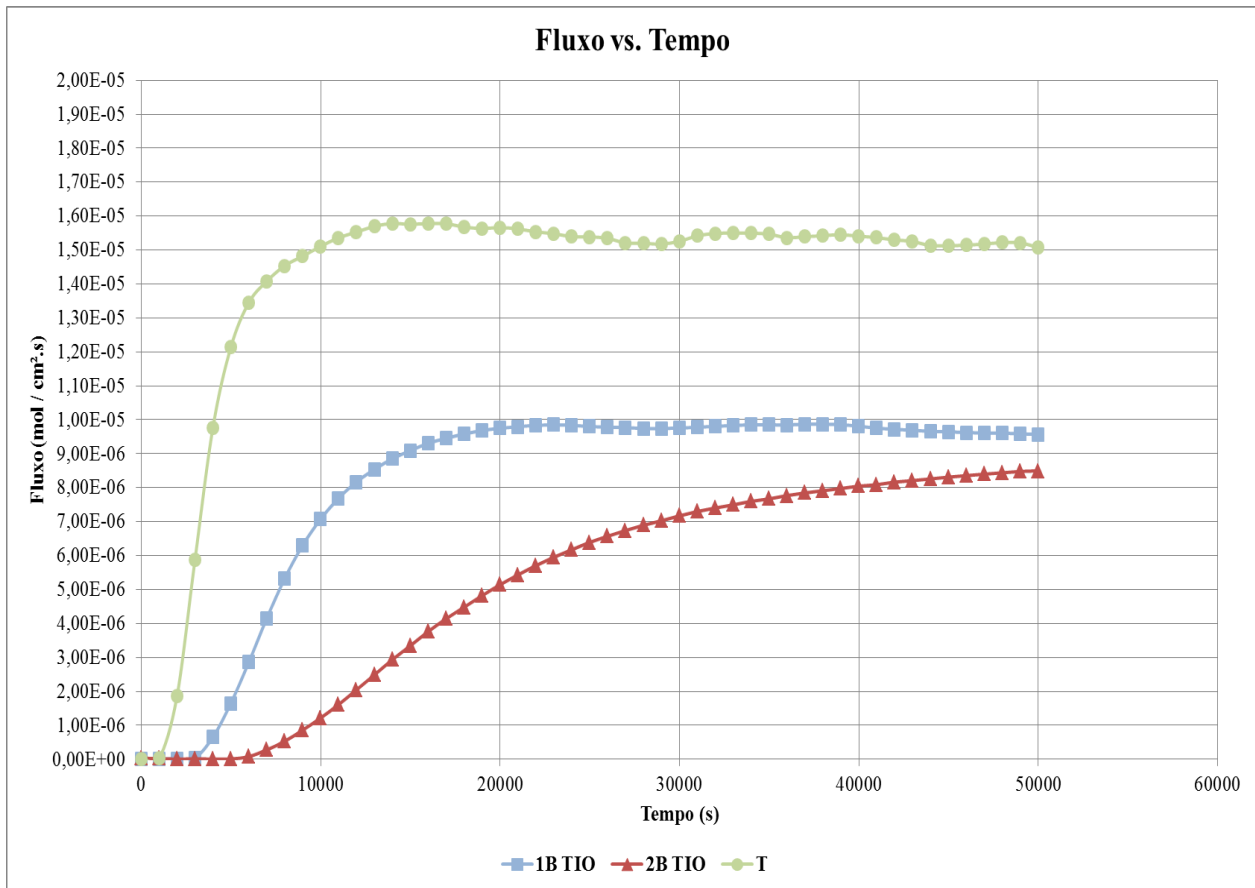


Figura 14 - Curva fluxo vs. tempo de permeação apresentado por Gama (2105) [30].

TURNBULL [28] menciona que para produzir fragilização por Hidrogênio não é necessário que as concentrações deste estejam em níveis acima dos limites de solubilidade das microestruturas em solução sólida. O autor sugere que a fragilização por hidrogênio pode ocorrer com concentrações relativamente mais baixas do que o nível médio de solubilidade de hidrogênio, pois o aprisionamento de hidrogênio em defeitos microestruturais são geralmente mais críticos para iniciação dos mecanismos de falhas por hidrogênio.

2.2.2.3 Aprisionamento do hidrogênio nos metais e ligas

O hidrogênio, na sua forma monoatômica, se difunde na rede cristalina e tende a se ocupar sítios intersticiais das estruturas cristalinas. TURNBULL [28] menciona que o sítio tetraédrico é preferencialmente ocupado pelo hidrogênio em estruturas CCC e HC, Figura 15, onde o site octaédrico é preferencial nas estruturas CFC dos metais.

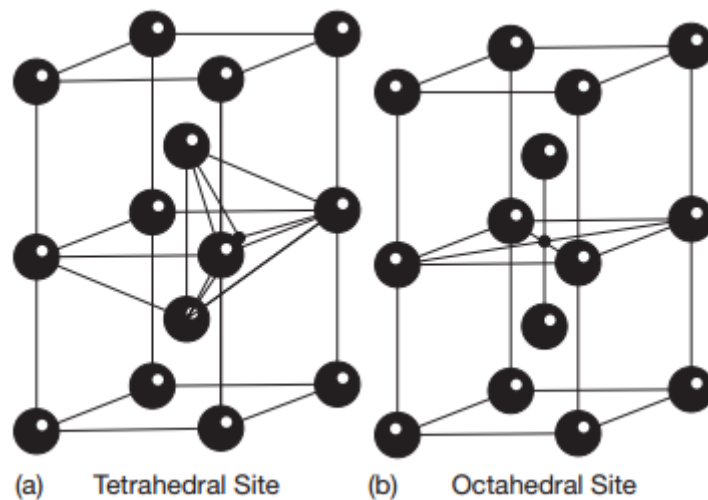


Figura 15 - Sítios intersticiais em estrutura CCC [29].

Ainda, átomos de hidrogênio são fortemente atraídos por defeitos do metal que são normalmente conhecidos como armadilhas. Armadilhas podem ser contornos de grãos, contornos de fase, discordâncias, lacunas, átomos de soluto. TURNBULL [28] comenta que para ocorrer à difusão do hidrogênio nos metais, os sítios dos defeitos do metal são mais importantes do que os sítios intersticiais, devido a maior energia para “aprisionar” o hidrogênio.

Para energias muito baixa, existe efetivamente nenhuma probabilidade de o hidrogênio “saltar” para fora do sítio na temperatura de interesse, e assim esses sítios são chamados de armadilhas irreversíveis. Alguns pesquisadores consideram que armadilhas irreversíveis não atuam diretamente no crescimento de trincas [28, 29]. Para validar esta afirmação, TURNBULL [28] apresenta um exemplo onde ensaios foram realizados em aços inoxidáveis martensíticos (AISI 410) primeiro com carregamento de hidrogênio no corpo de prova e em seguida a realização de teste no ar, em baixa taxa de deformação permitindo a saída do hidrogênio do corpo de prova. Assumindo que existe hidrogênio aprisionado nas armadilhas irreversíveis, não foi observado degradação nos corpos de prova.

Se o hidrogênio possui energia suficiente para sair das armadilhas ou entrar, ele é considerado reversível. Energia relacionada às armadilhas e tipos de defeitos é encontrada nas Figura 16 e Figura 17, respectivamente.

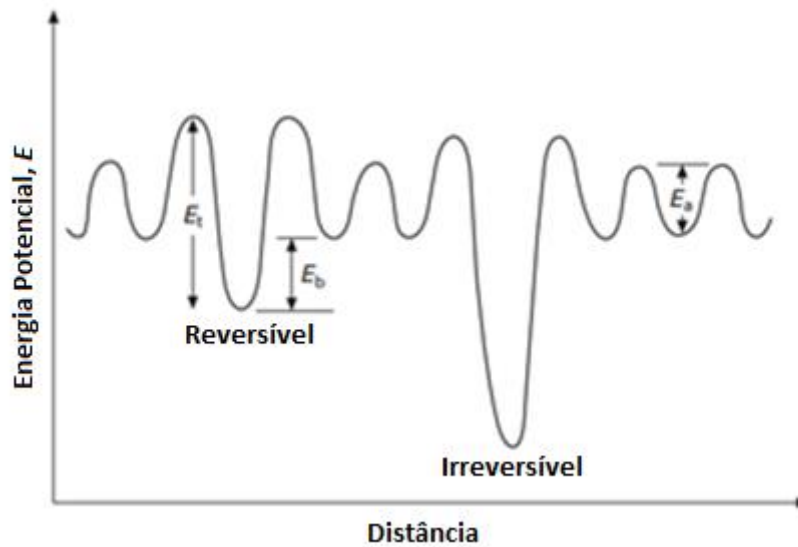


Figura 16 - Desenho esquemático ilustrando que a energia de ativação para o Hidrogênio “saltar” está relacionada com a natureza e tipos de armadilhas [28].

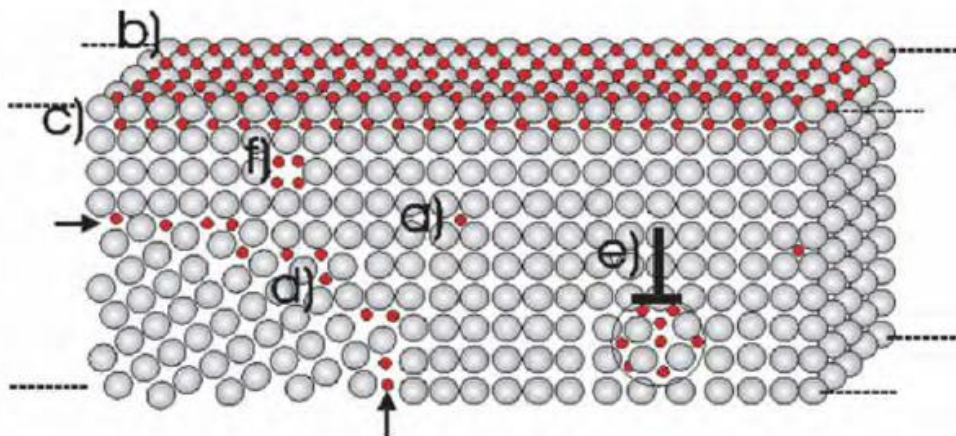


Figura 17 - Defeitos na microestrutura do metal: a) átomos na superfície; b) átomos na subsuperfície; c) em sítios intersticiais; d) contornos de grão; e) discordâncias aresta; f) lacunas [31].

Autores tem sugerido que o aprisionamento predominante com uma baixa energia de ligação correspondem às discordâncias, lacunas, interfaces de ripa de martensita e contornos de grãos da Austenita inicial para aços de baixo carbono à temperatura ambiente [28, 29].

2.2.2.4 Mecanismos de falha

A fragilização por hidrogênio é historicamente um dos principais mecanismos de falha em equipamentos que operam tanto na indústria naval e *offshore* quanto em refinarias. O fenômeno de fragilização por hidrogênio pode ser definido como a redução

da habilidade do material de absorver energia antes da fratura ou a redução da ductilidade em função da interação do hidrogênio atômico com a estrutura atômica do metal gerando condições de trincamento na estrutura cristalina sobre diversos mecanismos [29].

JARVIS e BULLOCH [32] mencionam os tipos de mecanismos para explicar a fragilização pelo hidrogênio. Sete mecanismos são mais conhecidos: i) teoria da pressão por expansão; ii) modelo de decoesão; iii) modelo de deslizamentos localizados; iv) redução de energia superficial (*stress-absorption model*); v) varredura de discordâncias; vi) formação de hidretos e vii) teoria do aprisionamento de discordâncias. JARVIS e BULLOCH descrevem esses mecanismos conforme abaixo [32]:

i) Teoria da pressão por expansão – acúmulo de hidrogênio como gás em defeitos internos. A tensão interna desenvolvida pela pressão de hidrogênio é somada à tensão total aplicada e, portanto diminui a tensão aparente para a fratura. Esse modelo vem sendo substituído pelos pesquisadores para o modelo de varredura de discordâncias.

ii) Modelo decoesão da ligação atômica: O modelo de decoesão foi proposto por TROIANO (1960) e mais tarde modificado por ORIANI (1972). Este modelo afirma que a força de coesão da matriz é reduzida com o hidrogênio dissolvido. Regiões próximas da ponta da trinca são plasticamente deformadas, permitindo assim que a concentração de hidrogênio localizada seja maior do que a concentração de equilíbrio. Estas concentrações elevadas diminuem a força de coesão das ligações entre os átomos de rede e, assim, reduzem a tensão necessária para propagação de trincas. O suporte para esta teoria vem da observação de que uma trinca pode ser interrompida através da redução da pressão de hidrogênio externa (força motriz) para as concentrações originais antes da propagação da trinca.

iii) Modelo de deslizamentos localizados: proposto por BEACHEM (1972) esse modelo sugere que hidrogênio absorvido facilita deslizamentos cruzados e geração de discordâncias. Este modelo indica que o hidrogênio difunde-se para a ponta da trinca auxilia qualquer que seja o tipo de deformação que a matriz permitirá. Assim os modos de fratura de coalescência de vazios, quase clivagem, intragranular ou intergranular podem ocorrer.

iv) Redução de energia superficial (*stress-absorption model*): É similar ao modelo de deslizamentos localizados, porém adsorção de hidrogênio reduz a energia na superfície ao invés do seu interior, o que facilita a formação de trincas.

v) Varredura de discordâncias: TIEN *et al.* (1980) identificaram que o modelo de varredura de discordâncias se relaciona ao transporte de hidrogênio pelas discordâncias e posterior acúmulo dos mesmos em algum defeito da rede.

vi) Formação de hidretos: GILMAN (1972) propôs o modelo hidreto formação o que envolve a formação de uma fase frágil de hidreto de que tem propriedades diferentes da matriz. Hidretos foram encontrados em superfícies de fratura, suportando este mecanismo.

vii) Teoria do aprisionamento de discordâncias: PRESSOUYRE (1980) desenvolveu a teoria aprisionamento de fragilização por hidrogênio. Ele propõe que vários locais em particular podem atuar como armadilhas para hidrogênio, onde alguns são reversíveis e outras não.

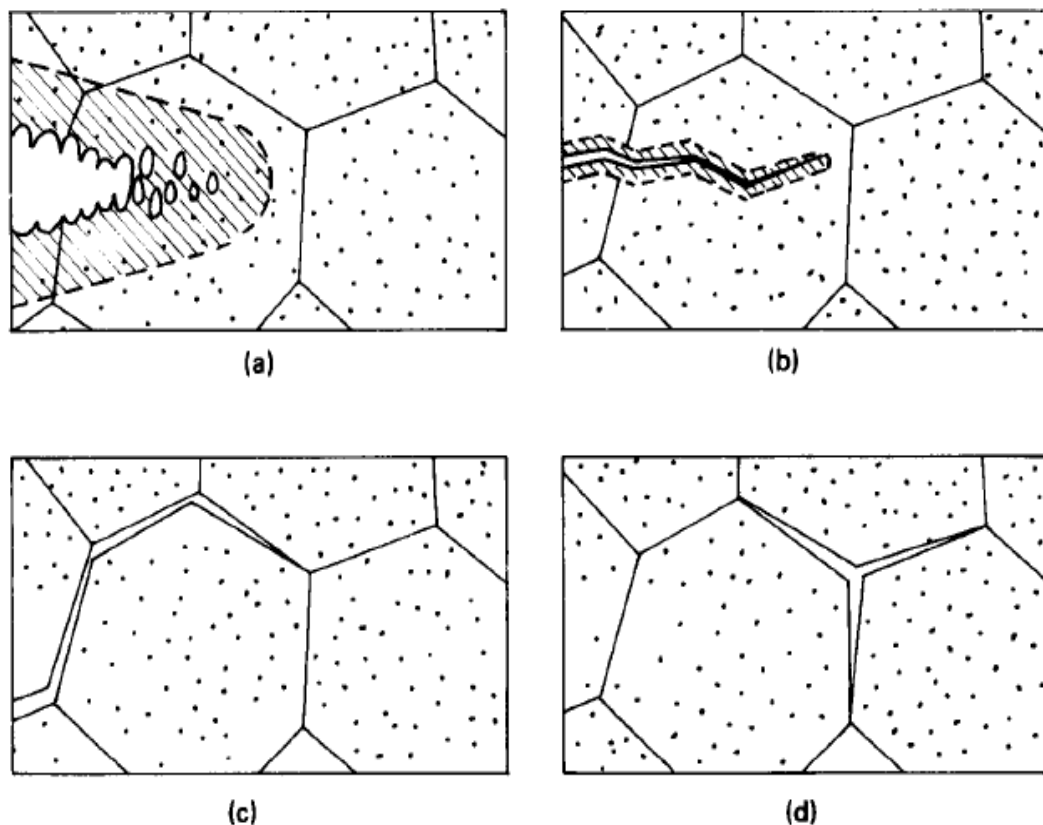


Figura 18 - Esquemática de modos de falha microscópicas observadas pelo hidrogênio em (a) a coalescência de micro cavidades; (b) quasi-clivagem; (c) fratura intergranular e (d) fratura intergranular assistida por uma pressão de hidrogênio adaptado [32].

2.2.3 Fragilização pelo hidrogênio nos aços 9% Ni

Ao longo dos anos de aplicação do aço 9% Níquel, poucos foram os registros literários que relatam o seu comportamento quando exposto a ambientes agressivos, principalmente em meio contendo H_2S . O americano TUTTLE [5] foi um dos pesquisadores que desenvolveu um estudo de corrosão em ambiente ácido com H_2S que incluiu o aço 9% Níquel, apesar de não trazer muitos detalhes acerca da composição química e tipo de tratamento deste aço, o autor menciona os trabalhos desenvolvidos pelos pesquisadores FRASER, ELDREDGE e TRESEDER (1958) e TRESEDER e SWANSON (1968) em testes realizados com a Shell Development Corporation.

Introduzindo o conceito de tensão crítica, (Sc – *Critical Stress*), onde o valor de tensão crítica é responsável por gerar 50% de probabilidade de falhas em solução de ácido acético a 0,5%, saturada por H_2S , em pressão e temperatura ambiente, os pesquisadores mencionados definiram um valor qualitativo que se mostrou um método conveniente para avaliação de corrosão sobtensão causado por sulfeto (SSC – *Sulfide Stress Corrosion*). Os aços que obtiveram valores de tensão crítica (SC) em torno de 10 ou mais apresentaram desempenho adequado em serviços ácidos com H_2S . O gráfico da Figura 19 apresenta os resultados obtidos para a tensão crítica em função da pressão parcial de H_2S no aço 9% Níquel [5], o que mostra uma contínua perda de resistência em comparação com o aço P110 (composição com menos de 1% de níquel) quando pressões parciais de H_2S são maiores que 0,01 atm.

TUTTLE [5] afirma que os trabalhos de TRESEDER E SWANSON (1968) sobre a suscetibilidade a corrosão sobtensão por sulfeto (SSC) para aços de baixa liga com mais de 1% de níquel, mesmo em níveis de dureza abaixo dos 22 HRC ou 248 Hv (fato que não foi observado em outras ligas), serviram de base para os limites de 1% de níquel sugeridos pela norma ISO 15156/NACE MR0175[33]. A Figura 20 é uma reprodução da Figura 1 com os resultados de TRESEDER E SWANSON (1968) [5].

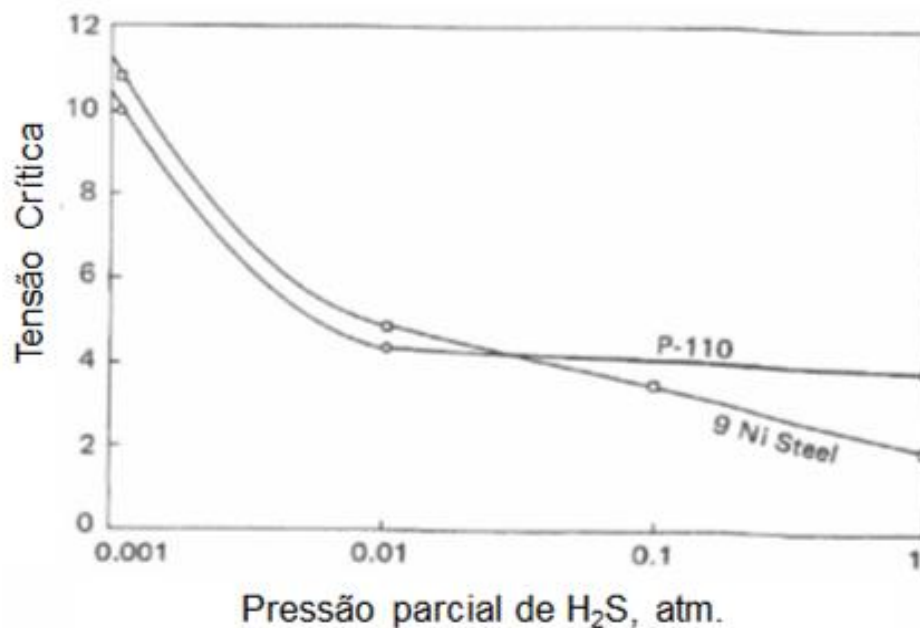


Figura 19 - Efeito da pressão parcial de H₂S na tensão crítica [5].

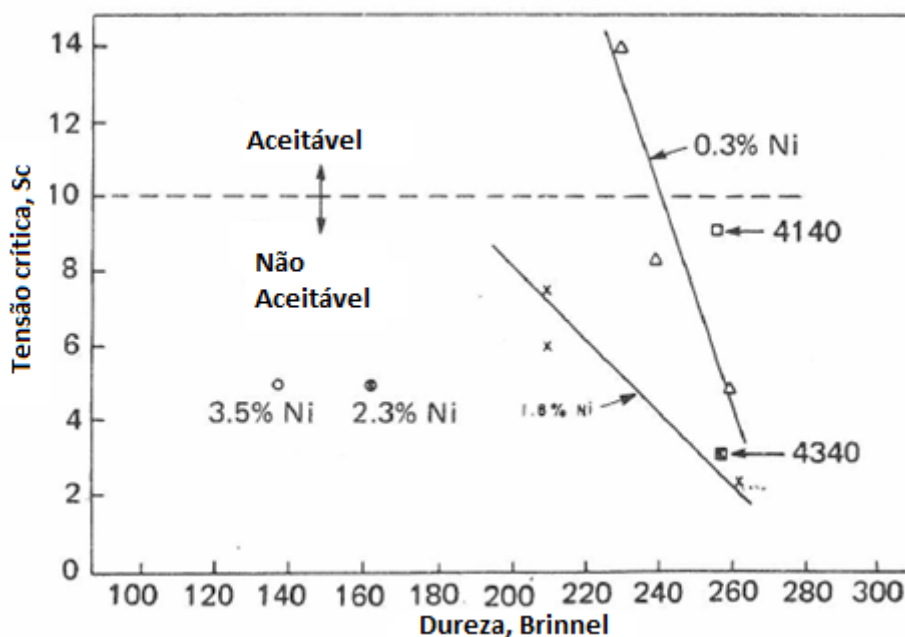


Figura 20 - Efeito do percentual de Níquel em aços carbono de baixa liga para suscetibilidade de trincamento de Hidrogênio (SSC) com a relação à dureza [5].

Em um trabalho posterior ao de TUTTLE [5], KIM e MORRIS [34] em meados da década de 80 avaliaram a influência da microestrutura de aços ferríticos com 5,5% de níquel, basicamente composta por austenita retida/revertida e martensita, na fragilização por hidrogênio. Esses autores utilizaram amostras com tratamentos térmicos de T+R e verificaram que havia um caminho preferencial para a fratura, o que geralmente seguia

os limites das ripas de martensita nas amostras que foram fragilizadas por hidrogênio [34]. Além disso, microtrincas na interface das ripas foi frequentemente encontrado nestas amostras. Assim, os autores sugerem que o mecanismo de fratura causada pelo hidrogênio na região tensionada a frente da trinca são as irregularidades da interface da ripa de martensita, onde as trincas se propagam e eventualmente se encontram, através de outras interfaces, até a fratura macroscópica da superfície [34].

Os autores apresentam diversas observações que confirmam a proposição desse mecanismo. Utilizando MET, os mesmos concluíram que os planos de clivagem preferenciais nas fraturas das amostras sem hidrogênio, a temperatura ambiente, foram de acordo com a literatura, $\{100\}$, porém nas amostras com hidrogênio o plano de clivagem seguiu o mesmo plano das interfaces das ripas, $\{110\}$, [34]. Esta foi uma forte evidência para confirmar o mecanismo proposto. Ainda, todas as técnicas de microscopia utilizadas (MO, MEV e MET) indicaram uma superfície de fratura na interface das ripas em todas as amostras. Os autores ainda sugerem que os resultados confirmam uma hipótese de que o hidrogênio estaria aprisionado nas regiões de alta densidade de discordâncias, o que seria a região da interface das ripas de martensita. Com os resultados, os autores propõem que o mecanismo de fragilização por hidrogênio do aço 5,5% níquel seria uma fratura transgranular com nucleação nas interfaces das ripas de martensita não revenida. Os autores concluem que esse mecanismo pode ser estendido para outros aços de baixa liga com mais de 1% de níquel que experimenta uma estrutura martensítica [34].

Em um trabalho posterior os pesquisadores KIM e MORRIS [35] trazem mais esclarecimentos sobre o mecanismo de fragilização por hidrogênio quando avaliam o efeito da austenita retida/revertida de diferentes tratamentos térmicos dos aços 5,5% níquel. Os tratamentos térmicos utilizados foram o de T+R e QLT (*quenching, lamellarizing and tempering*). O tratamento de QLT não foi discutido neste trabalho, mas basicamente consistem três estágios: primeiro é feito uma têmpera a partir da temperatura de austenitização, seguida de uma segunda têmpera, esta a partir de temperatura intercrítica entre Ac_1 e Ac_3 , e um revenimento ao final.

A têmpera intercrítica tem o objetivo de formar, além da martensita, uma microestrutura lamelar de ferrita e austenita que durante o revenimento se forma uma martensita mais dúctil e tenaz, com maior quantidade de austenita residual [35]. Vale ressaltar que os autores realizaram tratamentos térmicos nas amostras recebidas e

chegaram à quantidade de austenita residual nas amostras T+R e QLT de 1,8% e 8,5% respectivamente.

KIM e MORRIS mostraram que a microestrutura com maior quantidade de austenita retida apresentou maior queda de ductilidade em ensaios de tração realizados no ar comparado com ensaios em solução de tiosulfato de sódio [35].

Análises em MET indicaram que nos dois tipos de aços, os sítios para nucleação e propagação das trincas estariam localizados na interface das ripas de martensita. Todavia, os aços tratados por QLT apresentaram nos sítios de nucleação das trincas uma martensita formada a partir da austenita retida. Portanto, a presença de austenita retida contribuiu para a fragilização por hidrogênio, pois ela sofre transformação induzida por deformação e a martensita “fresca” gerada torna-se local preferencial para nucleação da fratura entre ripas.

A transformação da austenita promove um aumento de volume e este aumento de volume causa uma tensão perpendicular ao sentido dos contornos [35]. Mas a mudança de volume não causa trincamento como um efeito isolado, os autores citam que a transformação da austenita ocorre em diversas situações sem causar trincamento entre as fases em aços sem a presença de hidrogênio. KIM e MORRIS [35] mencionam que o mecanismo de fragilização de hidrogênio, acontece entre as ripas de martensita, todavia a transformação da austenita contribui para aumentar a deformação localizada das interfaces e criar um plano preferencial para fratura com mais facilidade.

Outro fato mencionado por KIM e MORRIS, e amplamente discutido por outros autores [7, 28, 29], é que a solubilidade do hidrogênio em microestruturas cúbicas de face centrada (CFC) é bem maior que em cúbicas de corpo centrado (CCC), e, portanto com a transformação da austenita, se tem uma martensita supersaturada em hidrogênio. Assim, o site mais provável para a difusão do hidrogênio seria os contornos das ripas de martensita, o que aumentaria a deformação localizada, permitindo a nucleação de microtrincas nesta interface [35].

A Figura 21 apresenta uma micrografia óptica que confirma o mecanismo proposto para a fratura seguindo os limites das ripas de martensita nas amostras fragilizadas por hidrogênio [34]. É importante destacar a característica transgranular da fratura, observando a deflexão da trinca nos contornos de grão, para seguir as interfaces dos pacotes de martensita [35]. Na Figura 22, KIM e MORRIS, apresentam

uma figura propondo mecanismo de fragilização por hidrogênio que ocorre entre as ripas de austenita e martensita [35].

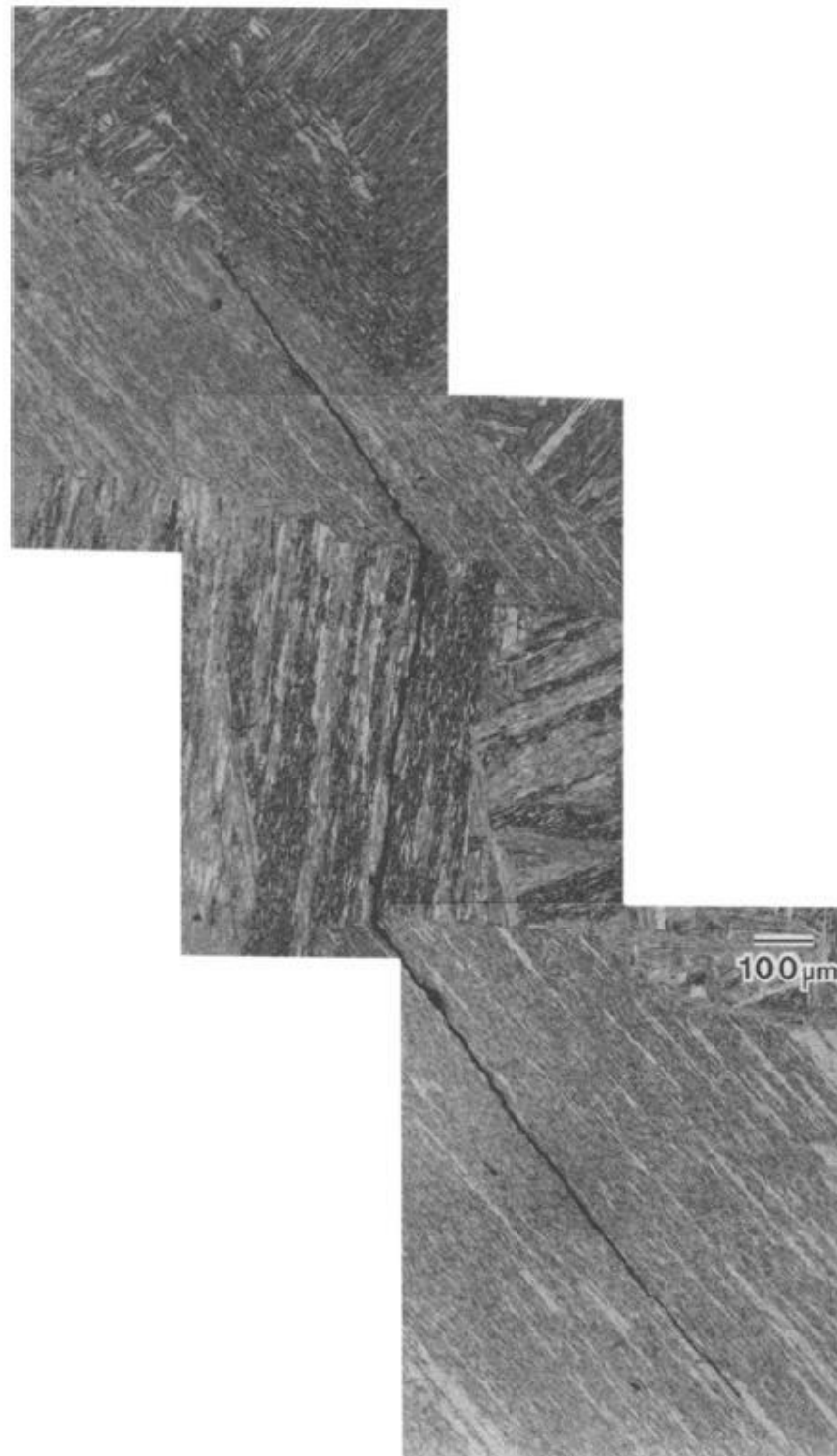


Figura 21 - Micrografia óptica apresentando propagação de trinca ao longo dos contornos de ripas e deflexão nos contornos de Austenita prévia [34].

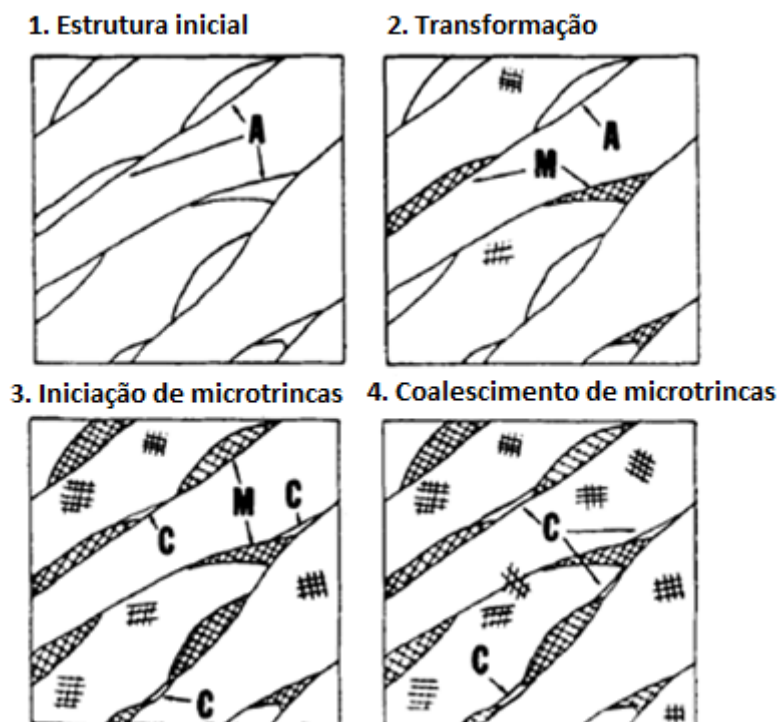


Figura 22 - Mecanismo provável de fragilização por hidrogênio na presença de austenita entre as ripas de martensita [35].

PAYER *et al.* [36] comparam os resultados obtidos em ensaios de corrosão sob tensão por sulfeto (SSC) para aços contendo de 1 a 3% Ni com aço de baixo percentual de níquel AISI 4130 (0,11%) utilizando diferentes tratamentos térmicos. Os aços tiveram dureza abaixo de 22 HRC e os ensaios foram realizados de acordo com norma NACE TM 0177 [37] para carregamento constante (tensão crítica – S_c) e DCB (*Double-cantilever beam*). Os resultados estão apresentados na Figura 23. Os resultados apresentados por PAYER *et al.* corroboram para as discussões anteriores de que um tratamento térmico adequado, pode diminuir a fragilização de hidrogênio mesmo em aços com teor de níquel maior que a limitação da NACE de 1%.

Na Figura 23, as amostras 7, 8 e 9 (4340-4, 4340-5 e HY-100, respectivamente) tiveram um tratamento térmico de duplo revenimento com o intuito de reverter ainda mais a martensita e diminuir a quantidade de austenita retida/revertida. Essas amostras, mesmo com uma quantidade de níquel acima de 1%, tiveram uma maior resistência à fragilização por hidrogênio que outras amostras com percentual menor de níquel (amostras 1 e 2). Os autores sugerem que esse desempenho superior se dá a microconstituintes mais estáveis e retenção da austenita retida. Vale destacar que outras

amostras com mais de 1% de Níquel que tiveram um tratamento de T+R, com uma maior quantidade de martensita fresca e austenita instável tiveram menos resistência à fragilização por hidrogênio, caso das amostras 3, 4, 5 e 6 da Figura 23.

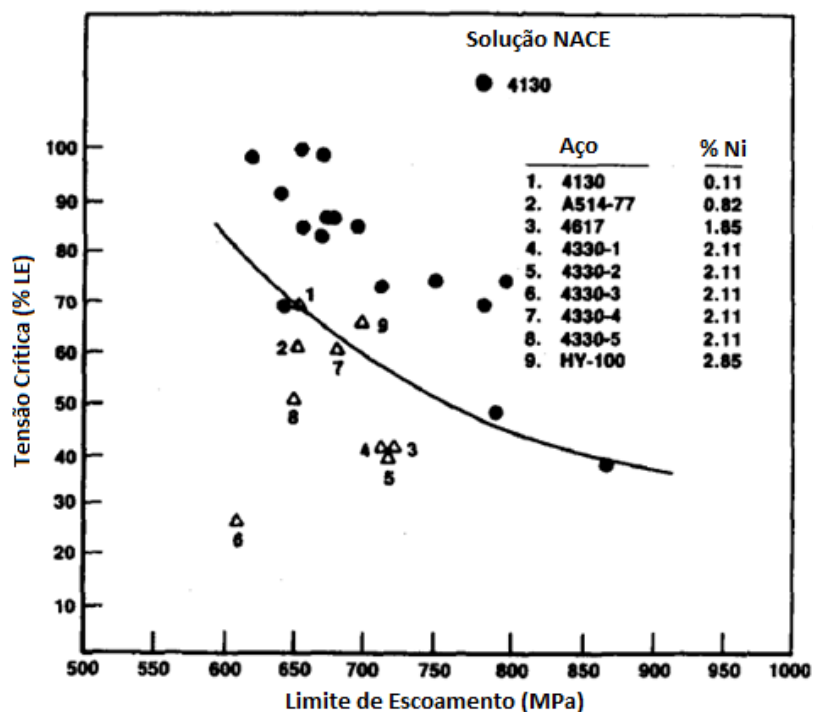


Figura 23 - Resultados de ensaios SSC para diferentes aços ao baixo Níquel [36].

Embora os autores mencionem que claramente a presença de martensita revenida e/ou diminuição de uma austenita instável diminui a suscetibilidade de trinca por hidrogênio, as microestruturas presentes em cada amostra são resultados de pequenas variações nos tratamentos térmicos [34, 36], o que sugere o difícil controle para a microestrutura mais adequada do aço 9% Níquel e traz uma atenção maior aos ciclos térmicos impostos durante a soldagem.

2.2.4 Avaliação da corrosão por CO₂/H₂S na indústria de óleo e gás

Os mecanismos de corrosão em metais para ambientes com CO₂ e H₂S normalmente variam entre corrosão generalizada, localizada e trincamento por hidrogênio [38, 39]. Para mitigação das falhas associadas ao trincamento de hidrogênio, a indústria de óleo e gás segue geralmente os requerimentos bem estabelecidos e amplamente aceitos da norma ISO 15156/NACE MR 0175. Para mecanismos de corrosão generalizada e corrosão localizada, não existe uma norma a ser seguido, muito menos um consenso dos mecanismos predominantes para diferentes concentrações e

pressões parciais de CO_2 e H_2S [39, 40]. Embora a corrosão generalizada e localizada do aço 9% Níquel não é o objetivo principal deste trabalho, a revisão abaixo tem o objetivo de levantar a discussão sobre a avaliação da integridade do aço 9% Níquel além do efeito de fragilização por Hidrogênio em microestruturas da ZTA. A revisão apresentada aqui servirá de base para proposição de projetos futuros para avaliação da integridade do aço 9% Níquel.

2.2.4.1 Efeito da razão de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ nos mecanismos de corrosão

A cinética do processo corrosivo em ambientes úmidos com CO_2 e H_2S irá depender das variáveis que controlam a formação e a estabilidade dos filmes de corrosão gerados e sua capacidade de proteger ou não o metal [38]. A razão do CO_2 em relação H_2S é um parâmetro essencial ao considerar os mecanismos de corrosão predominantes. Existe um consenso da indústria que três regimes de corrosão podem existir: 1) corrosão doce; 2) corrosão mista e 3) corrosão ácida. Diversos autores estudaram em laboratório e discutiram esses regimes gradualmente ao longo de mais de 50 anos de operação campos com a presença de H_2S [39, 40 e 41].

O desafio na avaliação é determinar qual o regime deve ser usado para avaliações de corrosão. BONIS *et al.* revisaram os regimes dominantes propostos em diversos trabalhos na literatura, com diferentes razões de $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$, incluindo dados de campos da TOTAL e da Shell e propuseram os seguintes limites da Figura 24 [39].

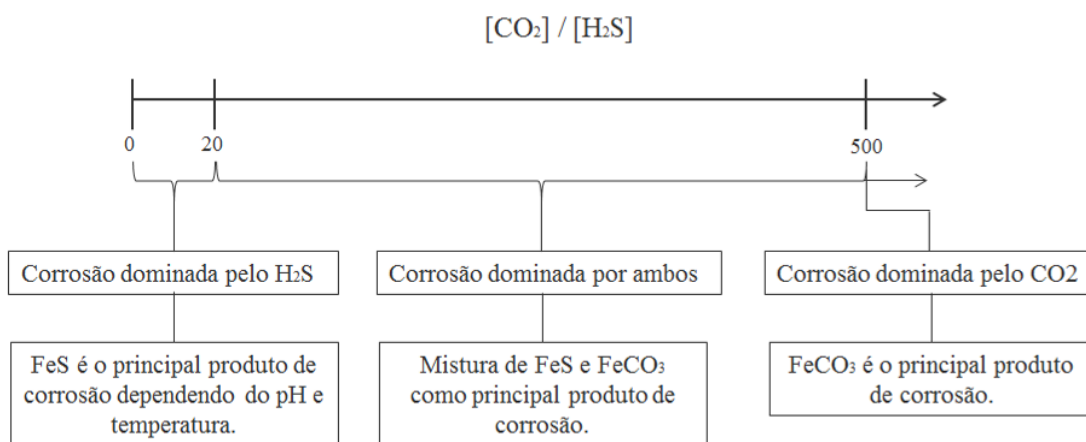


Figura 24 - Identificação do regime de corrosão de acordo com a razão $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ adaptado de [39].

Assim, com as informações das pressões parciais de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ pode-se identificar o regime de corrosão, ou seja, identificação do mecanismo de corrosão predominante para propor um modelo para avaliação da taxa de corrosão. De acordo com DUGSTAD

[40] modelos de corrosão por CO₂ foram extensivamente estudados durante mais de 60 anos, mas somente após a publicação dos trabalhos WAARD e MILLIAMS na década de 70 que houve um avanço e um consenso de modelos utilizados para a taxa de corrosão dominada por CO₂ que hoje é adaptada para taxas de corrosão dominada por H₂S. Uma versão modificada do modelo de WAARD e MILLIAMS foi publicada pela primeira vez no início da década de 90 e consiste:

$$\text{Log CR} = 8,3 - \frac{2320}{t+273} - 0,0055 * t + 0,67 * \log (p\text{CO}_2) \quad \text{Eq. (15)}$$

Onde, CR é a taxa de corrosão em mm/ano, t é a temperatura em °C, e pCO₂ é a pressão parcial de CO₂ em bar.

A Equação 15 fornece uma taxa de corrosão para meios com pH entre 3.9 e 4.1 e, portanto, não se considera a formação de filme protetores [40]. DUGSTAD menciona que a partir deste modelo conservativo, fatores de correção são introduzidos para verificar os efeitos de inibidores, corrosividade do fluido (“oil wetting”), filmes protetores, carbonato de ferro (FeCO₃) e sulfeto de ferro (FeS), entre outros [40].

NYBORG [41] apresenta um trabalho onde avalia 14 modelos de corrosão para ambientes com CO₂/H₂S utilizados por operadores de óleo e gás e prestadores de serviços. O autor menciona que os modelos de taxa de corrosão variam consideravelmente, principalmente para regimes de corrosão onde a razão CO₂/H₂S é menor do que 500, (regime misto e regime dominado por H₂S). As taxas de corrosão divergem não somente entre os 14 modelos estudados, mas também do que é medido nos campos de petróleo [41]. NYBORG atribui a este fato que a Eq. (16) de WAARD E MILLIAMS usado nos modelos estudados foi desenvolvida com regime dominado pelo CO₂ (CO₂/H₂S > 500), onde FeCO₃ são formados ao em vez de FeS. Assim para regimes que FeS tende a ser dominante, ou seja, CO₂/H₂S < 500, o modelo diverge e precisa aplicar fatores de correção [40, 41].

NYBORG [41] ainda pondera que diferentes resultados de previsão de corrosão mediante a corrosão real demonstram que é necessária uma avaliação caso a caso, compreendendo as particularidades dos regimes dominantes com os fatores de cada modelo para a aplicação requerida. Em ambientes complexos para formação e estabilidade de filmes protetores de corrosão é altamente recomendado um programa experimental específico para evitar a utilização de taxas de corrosão muito altas ou

muito baixas que trazem risco à integridade do material ou aumento o custo desnecessariamente.

2.2.4.2 Análise pela norma ISO15156 / NACEMR0175

Conforme citado anteriormente, a norma ISO15156 / NACEMR0175 sempre limitou o teor de níquel em aço de carbono de baixa liga e respectivos consumíveis de solda em no máximo 1%. BUSH [42] menciona que a principal intenção da restrição era limitar a utilização do níquel em revestimentos de tubo e equipamento de cabeça de poço de alta resistência. BUSH, assim como demais autores citados neste trabalho, também questiona a validade do conceito de "efeito de níquel" na resistência SSC de um aço de SSC, todavia o autor sugere que a limitação da NACE tem um viés prático em favor da segurança e integridade muito útil na seleção dos materiais para ambientes ácidos com H_2S [42].

A revisão da ISO15156 / NACE MR0175 de setembro de 2015, determina que uma qualificação específica pode ser desenvolvida para seleção de um dado material desde que os valores de dureza da norma sejam respeitados e que seja reproduzido o ambiente de aplicação deste material em testes de qualificação adequados para caracterização das condições que este material possa falhar em ambientes com H_2S .

Todavia, a Norma ISO15156 / NACE MR0175 não especifica quais são os testes de qualificação adequados para cada tipo de material e sua respectiva aplicação, o qual fica a critério do usuário definir e documentar os testes necessários. Com essa nova abordagem, encerra-se as discussões sobre as limitações de aços de baixa liga com teor maior do que 1% de níquel e se criam mais oportunidades para a utilização desses aços em ambientes com a presença de H_2S mediante a uma qualificação específica.

2.3 Soldagem aço 9% Níquel

2.3.1 Aspectos gerais

O aço 9%Ni apresenta boa soldabilidade. Esse fato pode ser explicado quando analisamos as equações de carbono equivalente (CE) que são normalmente utilizados para verificar o efeito dos elementos de liga na dureza e microestrutura da ZTA de aços estruturais, sua tendência ao trincamento pelo hidrogênio e também para as temperaturas finais de transformação de fase. Mesmo verificando diferentes equações

de CE mencionado por várias fontes, o níquel tem um efeito muito menor em relação aos outros elementos de liga como Cr, Mo, Si, V, Cu, Mn.

Portanto, aços ao níquel podem ser soldados por diversos processos de soldagem existentes, desde que alguns cuidados importantes para cada processo sejam considerados, no tocante aos aportes térmicos [8, 9, 10]. Estudos realizados em aços 9%Ni temperados e revenidos mostraram que a zona afetada pelo calor mostra uma pequena perda de tenacidade em regiões onde houve crescimento de grão, fenômeno comum em procedimentos de soldagem, mas devido a excelente tenacidade desse aço os limites de energia de impacto no ensaio Charpy-V requerido pela norma ASME B31, são facilmente atendidos [9].

2.3.2 Processos e parâmetros de soldagem para o Aço 9% Níquel

Devido à boa soldabilidade, vários processos são utilizados comercialmente para soldagem de aços 9% Níquel, como o SMAW, GMAW (pulsado e curto-circuito) e SAW [9]. É possível obter soldas de ótima qualidade com GTAW também, porém o processo não é muito produtivo. Um parâmetro de grande importância metalúrgica é a energia de soldagem, pois juntamente com as características geométricas da junta e com o nível de pré-aquecimento, é determinante nos ciclos térmicos impostos ao material e, portanto nas possíveis transformações microestruturais e no comportamento da junta [43].

Aporte térmico, ou "*heat input*" é a quantidade de calor adicionada a um material, por unidade de comprimento linear, e cuja unidade usual é em kJ/mm, sendo também apresentada em kJ/cm ou J/mm [43]. As características do processo de soldagem dependem de ajustes de parâmetros de soldagem como, por exemplo, tensão (U), corrente (I), velocidade de soldagem (v), gás de proteção utilizado, composição química e bitola do eletrodo, tipo de junta, entre outros. A combinação destes fatores influencia inúmeros fenômenos no processo de soldagem, tais como: comprimento do arco, penetração da solda, geometria da solda, modo de transferência de metal e outros [43].

JANG *et al.* [44] mencionam que o aço 9% Níquel pode ser soldado facilmente com os processos SMAW e SAW com aporte de calor 2,8 e 2,3 kJ/mm, respectivamente. Porém, ZEEMAN [13] menciona que para melhor controle de grãos

grosseiros na ZTA e respectiva queda de tenacidade, o aporte de calor deve ser controlado entre 2,0 e 1,5 kJ/mm [13]. Baixos aportes podem ser obtidos utilizando processos de soldagem como GMAW e GTAW [43].

2.3.3 Zona termicamente afetada (ZTA)

A ZTA é caracterizada pela região não fundida do metal base que teve suas propriedades e microestruturas alteradas pelo processo de soldagem. As regiões da ZTA normalmente são caracterizadas por região de grãos grosseiros, grãos finos, intercrítica e subcrítica. A Figura 25 apresenta um diagrama da ZTA característica para um aço Fe-C [45]. Quanto mais uma zona da ZTA se distancia da zona fundida, menor será a temperatura de pico que essa zona vai obter no processo de soldagem, a modo que existirá uma área a certa distância que não sofrerá mudança em relação ao metal base. A Figura 25 apresenta um esquema que relaciona as zonas da ZTA e respectivas temperaturas de pico, com o diagrama Fe-C. Sugerindo as transformações de fase que possam ocorrer.

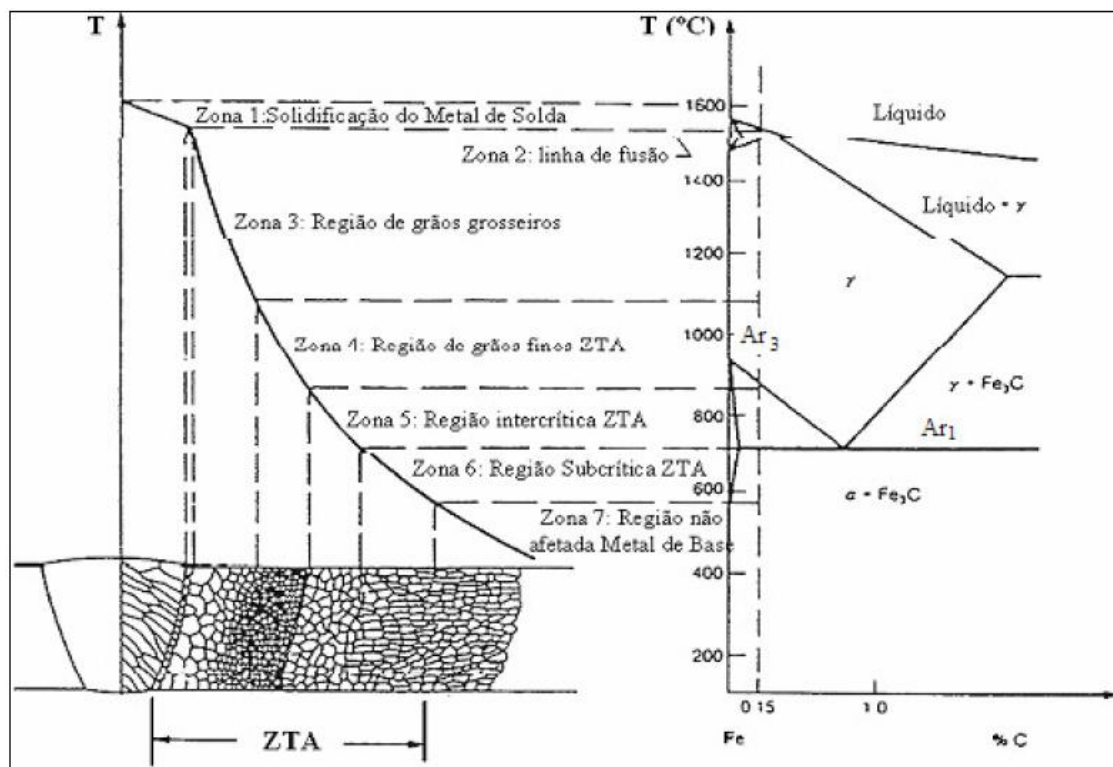


Figura 25 - Denominação das regiões da ZTA em junta soldadas associadas ao diagrama Fe-C [45].

2.3.4 Modelos computacionais para simulação da ZTA

O estudo do ciclo térmico causado pela soldagem visa, através da análise das condições térmicas nas regiões próximas ou no próprio metal de solda, a compreensão e o controle dos eventos metalúrgicos no processo de soldagem. São pontos de interesse os valores e a distribuição dos picos de temperatura na zona termicamente afetada, os tempos de permanência acima de temperaturas críticas de transformação metalúrgica e as taxas de resfriamento no metal de solda e na zona termicamente afetada. Os ciclos térmicos em processos de soldagem a arco atingem picos elevados de temperatura, gradientes de temperatura da ordem de 1000 °C/mm e flutuações de temperatura da ordem de 1000 °C/s [47].

GOLDAK e AKHLAGHI [46] mencionam que a simulação de ZTA em corpos de prova em pequena escala possui diversas vantagens práticas. Destaca-se a fácil reprodução de corpos de prova de uma determinada região da ZTA. GOLDAK e AKHLAGHI apresentam que a teoria de base do fluxo de calor para simulações de ciclos térmicos de soldagem foi desenvolvida por Fourier e aplicado a fontes de calor que se deslocam por Rosenthal e Rykalin no final de 1930 e ainda e o método analítico mais popular para calcular a distribuição térmica em soldas [46].

GOLDAK e AKHLAGHI [46] mencionam que os modelos de fonte pontual ou calor linha de Rosenthal estão sujeitos a um erro para temperaturas na zona de fusão ou muito próximas a linha de fusão. A temperatura infinita da fonte de calor que se assume neste modelo e a sensibilidade à temperatura das propriedades térmicas do material aumenta o erro quando uma fonte de calor é abordada, mesmo assim o modelo de Rosenthal é amplamente utilizado e se apresenta adequado para simulação da ZTA em diversas situações [46].

HIBINO [47] menciona os trabalhos de DU TOIT e NAUDÉ (2009) que aplicaram a equação de Rosenthal no estudo da sensitização ZTA em aços ao cromo. No tocante a influencia da energia de soldagem na simulação pela equação de Rosenthal, pode-se observar que a soldagem com maior energia permitiu um intervalo de tempo maior em altas temperaturas, principalmente entre as temperaturas críticas Ac_3 e Ac_1 que possuem mais relevância nas transformações de fase [47].

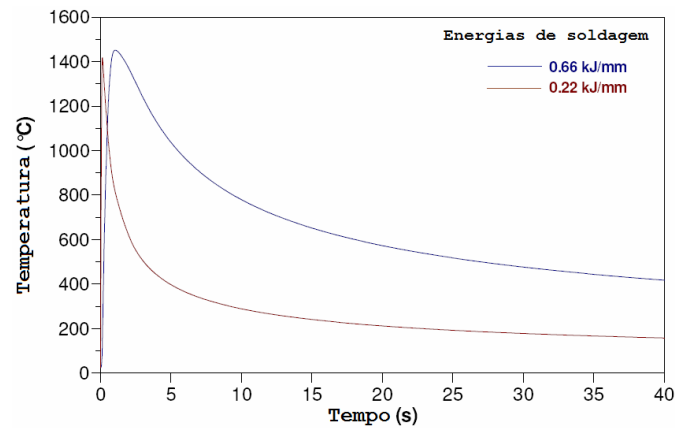


Figura 26 - Influência da energia de soldagem na equação de Rozenthal para simulação de ciclos térmicos [47].

HIBINO [47] cita um parâmetro usado nos estudos de ciclo térmico é o tempo de resfriamento entre duas temperaturas, normalmente entre 800° C e 500° C, representado por $\Delta t_{8/5}$. HIBINO [47] menciona outros autores que calcularam o tempo de resfriamento entre 1200° C e 800° C, ou seja, $\Delta t_{12/8}$, derivado do $\Delta t_{8/5}$ (tempo de resfriamento entre 800 e 500 °C) para aço inoxidável duplex, para obter parâmetros de resfriamento relativos à formação de ferrita delta durante a soldagem deste aço [47].

Um trabalho interessante foi apresentado por THAULOW *et al.* [48] no estudo da tenacidade de diferentes zonas da ZTA em aços de baixa liga micro ligados. O autor descreve seu desenvolvimento experimental para a definição dos parâmetros de simulação para ciclos térmicos de um e dois passes de solda [48]. As Figura 27 e Figura 28 descrevem as temperaturas de pico para as diferentes regiões da ZTA.

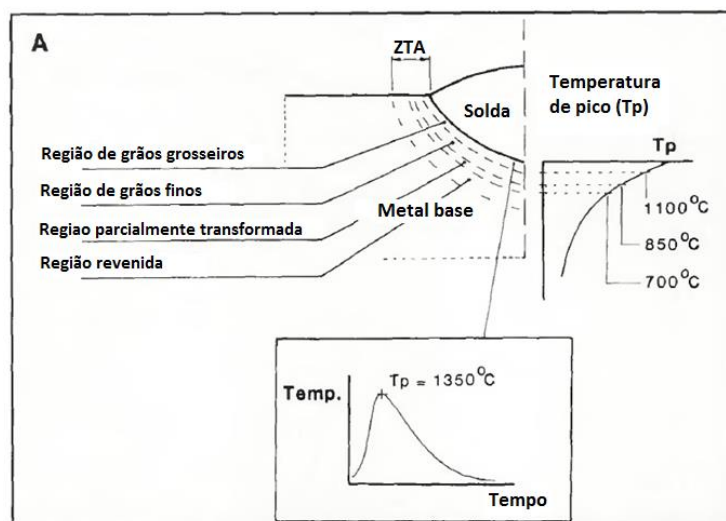


Figura 27 - Parâmetros para simulação de ciclo térmico na ZTA de um passe solda [34].

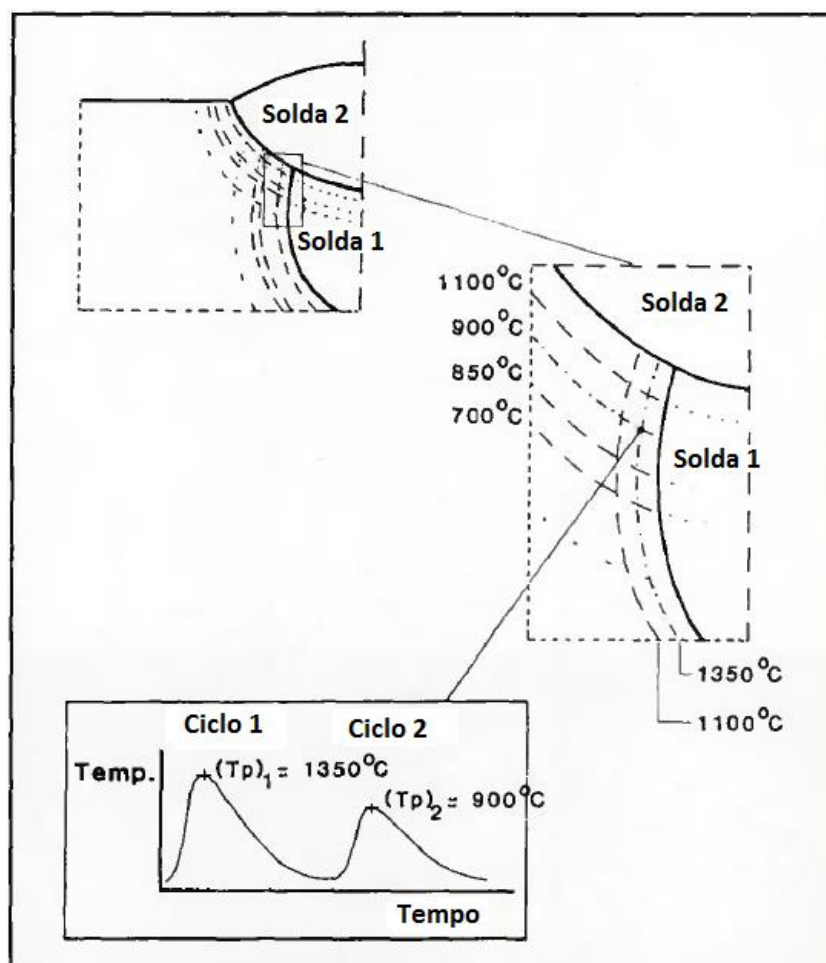


Figura 28 - Parâmetros para simulação de ciclo térmica na ZTA com multipasses de solda [34].

THAULOW *et al.* [48] utilizou os diagramas de equilíbrio dos aços de seu estudo para definição das temperaturas de pico (T_p) nas áreas de interesse da ZTA. O autor menciona que a definição das temperaturas de pico em seu estudo fornece uma indicação da microestrutura resultante da simulação de cada região da ZTA, uma vez que essas microestruturas dependem da composição química dos aços e dos parâmetros de soldagem. Para simulação do ciclo térmico o autor utilizou o parâmetro de $\Delta t_{8/5} = 12$ seg, simulado em software Smitweld TS1405 [48].

Estudos da ZTA por simulação de ciclos térmicos para o aço 9% Níquel foram encontrados na literatura nos trabalhos de NIPPES e BALAGUER [49] e WANG *et al.* [50]. WANG [50] avaliou a tenacidade da região de grãos grosseiros (RGG) por diferentes aportes de calor utilizando a Gleeble 3500 com o modelo de Rikalyin-2D. O parâmetro $\Delta t_{8/5}$ foi escolhido, com variações de 6 a 100 segundos, isto é WANG utilizou diferentes tempos de resfriamento entre as temperaturas 800 e 500 para

verificar a tenacidade das microestruturas resultantes. WANG conclui que os ciclos térmicos de soldagem com um tempo maior na relação $\Delta t_{8/5}$ são favoráveis para a tenacidade do aço 9% Níquel do que tempos menores. Os resultados da simulação dos ciclos térmicos de WANG estão apresentados na Figura 29 [50].

Temperatura

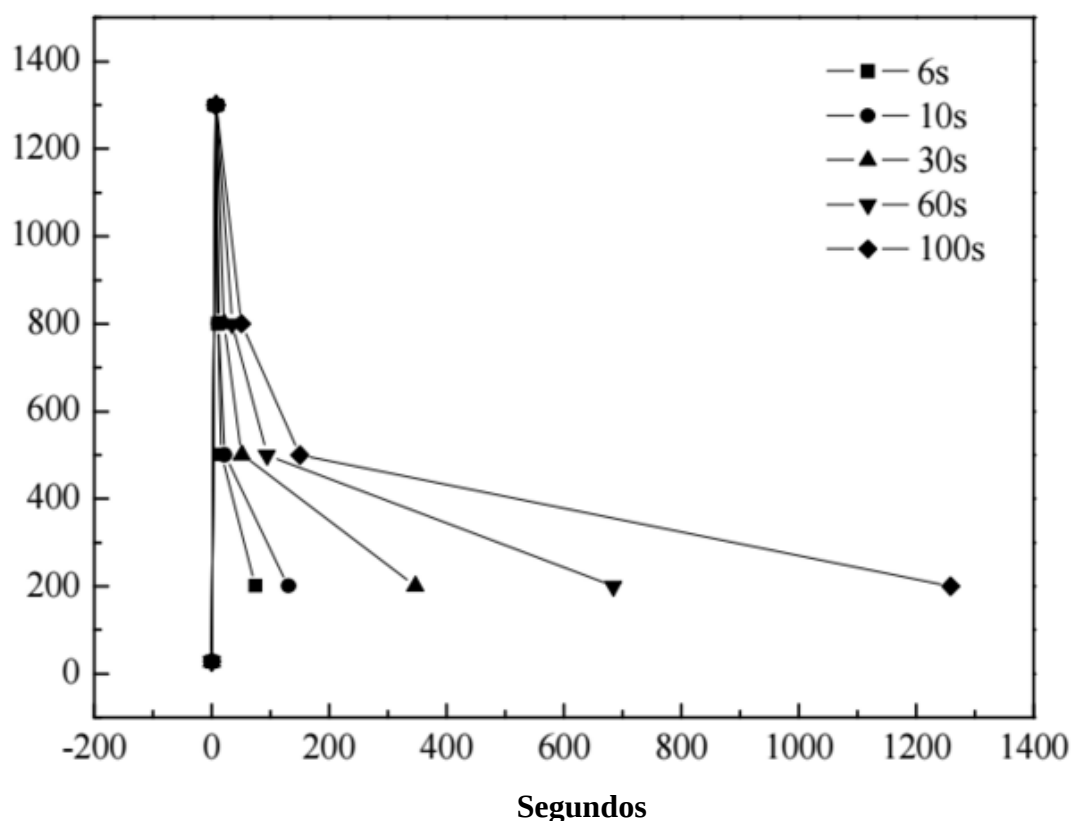


Figura 29 - Simulação de ciclos térmicos para diferentes tempos de $\Delta t_{8/5}$ [50].

WANG [50] menciona que o critério de $\Delta t_{8/5}$ utilizado em diversos tempos representa variações de aporte de calor. Todavia, o autor não menciona em seu estudo os aportes de calor, ou processos, que estaria relacionado a cada tempo de $\Delta t_{8/5}$ [50].

NIPPES [49] também utiliza a simulação de ciclos térmicos para verificar a tenacidade de diferentes microestruturas, porém este também não apresenta muitos detalhes sobre o desenvolvimento experimental para a simulação dos ciclos térmicos [49]. No entanto, os trabalhos desenvolvidos por esses autores trazem importantes resultados em relação à simulação de microestruturas da ZTA utilizando modelos matemáticos em substituição da execução de processos de soldagem. Esses resultados serviram de base para a proposta desse trabalho no tocante à simulação da ZTA.

3. MATERIAIS E METODOS

3.1 Materiais

As amostras de tubo sem costura do aço 9% Níquel utilizadas nesse trabalho foram fornecidas por uma grande empresa do mercado brasileiro sob norma ASTM A333 grau 8 na condição de temperado e revenido (T+R). A Tabela 5 abaixo apresenta a composição química e as propriedades mecânicas do aço 9% Níquel fornecido nesta condição.

Tabela 5 - Composição química e propriedades do aço 9% Ni conforme recebido [51].

Amostras 9Ni - Corrida 125887					
Análise Química					
C	Mn	P	S	Si	Ni
0.04	0.59	0.011	0.003	0.27	8.99
Propriedades Mecânicas					
Ensaio de Tração					
	Área(mm)	LE(MPa)	RT(MPa)	Al(%)	
	123.7	686	730	26	
Ensaio de Dureza - HRC					
19					
Ensaio de Impacto - Charpy					
Energia Absorvida(J)			Expansão Lateral(mils)		
153	146	140	69	67	71
Energia Absorvida med(J)			Expansão Lateral med (mils)		
146			69		

As amostras de tubo foram fornecidas com comprimento (l) de 300 mm, espessura (E) 31,75 mm e diâmetro externo ($\varnothing_{\text{externo}}$) de 219,1 mm, conforme a Figura 30 abaixo.

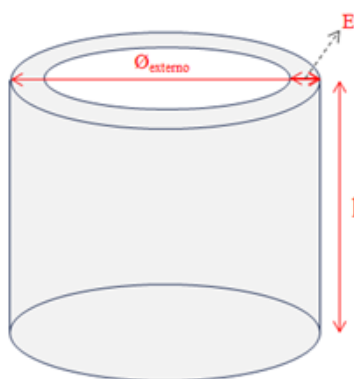


Figura 30 - Dimensões das amostras recebidas.

É importante notar que o aço 9% Níquel fornecido possui quantidades de carbono reduzidas sem degradação das propriedades mecânicas requeridas pela norma. O objetivo

foi fornecer um material com dureza reduzida para adequação ao ambiente ácido com H_2S sem perda da resistência mecânica.

3.2 Simulação de ciclos térmicos de soldagem

3.2.1 Aspectos gerais

Os parâmetros para simulação dos ciclos térmicos teve como base o trabalho realizado por THAULOW [48]. Foi definido que as regiões da ZTA seriam simuladas utilizando um único passe de solda, onde somente um ciclo térmico é realizado, conforme a Figura 27. Além da praticidade experimental deste da simulação de um passe de solda, vale ressaltar que uma simulação mais aproximada da soldagem multipasses na prática depende intrinsecamente de um procedimento de soldagem, o qual não se tem disponível para este trabalho. Ainda, é necessária uma elaboração apurada do desenvolvimento experimental para uma simulação multipasse que consiga representar um procedimento de soldagem de forma confiável. As temperaturas de pico que determinam as regiões de interesse da ZTA foram definidas, onde cinco regiões alvo foram escolhidas para a simulação dos ciclos térmicos.

3.2.2 Sistemas Gleeble 3800

Para simulações dos ciclos térmicos foi utilizado o sistema Gleeble 3800 disponível no SENAI-CTS. O sistema de Gleeble 3800 utiliza aquecimento de resistência direta que pode aquecer corpos de prova com taxas de até 10000 °C/segundo, com a possibilidade de manter temperaturas de equilíbrio em estado estacionário. Garras de alta condutividade térmica são usadas para fixar os corpos de prova, e usando um sistema de arrefecimento a Gleeble 3800 é capaz de executar taxas de resfriamento elevadas com velocidades superiores a 10000 °C/segundo na superfície útil da amostra. Termopares instalados no centro da amostra forneceram sinais para o controle das temperaturas durante o aquecimento e resfriamento.

A amostra simulada na Gleeble 3800 possui um volume útil, conhecido como *free span*, que deve experimentar uma homogeneidade microestrutural, tanto no comprimento quanto na espessura, ou seja no sentido longitudinal e transversal à seção da amostra, onde o centro da amostra possui a melhor condição de homogeneidade. As extremidades do contato garra com a amostra não experimentam o ciclo térmico

imposto e devem ser descartadas para os ensaios posteriores. A Figura 31(A) apresenta um desenho esquemático do acoplamento do corpo de prova com descrição dos seus principais elementos e a Figura 31(B) apresenta uma foto da simulação de ciclo termico com uma amostra na Gleeble. A seta indicada na Figura 31(B), mostra a instalação do termopar que mede as temperaturas na amostra durante a simulação.

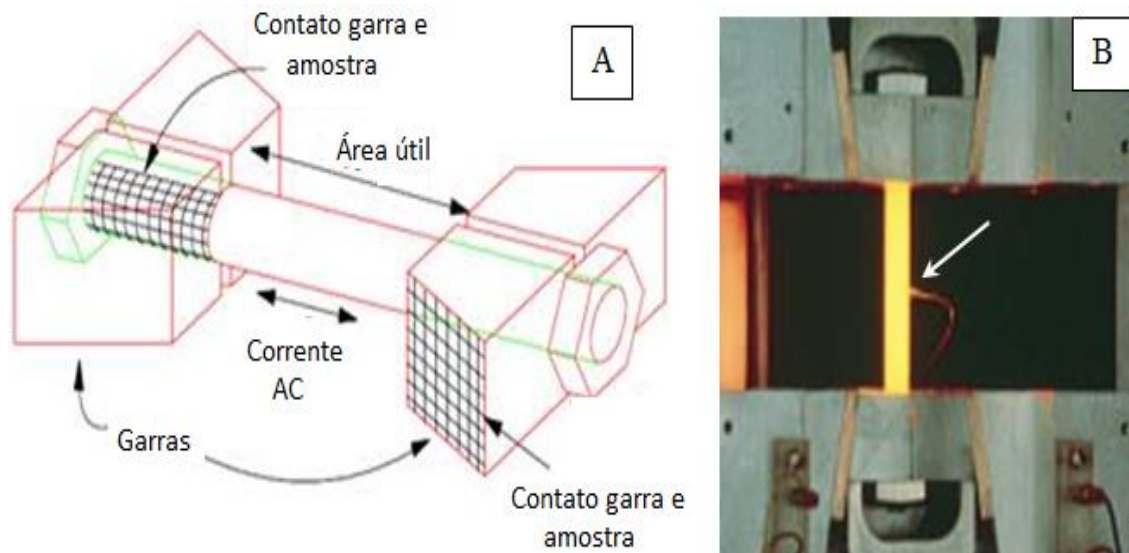


Figura 31 - Acoplamento do corpo de prova na Gleeble [68].

3.2.3 Definição das regiões da ZTA de interesse

Como a temperatura de pico diminui à medida que a região da ZTA se distancia da zona fundida do metal de solda, o objetivo foi escolher temperaturas de pico que pudessem simular cinco regiões de interesse da ZTA conforme apresentadas na Figura 25. O critério foi atribuir diferentes temperaturas de pico utilizando como referência o diagrama de equilíbrio ferro-níquel apresentado na Figura 7 e as temperaturas de transformação de fase estimadas para Ac_3 e Ac_1 . Vale ressaltar que a simulação das regiões da ZTA de interesse depende necessariamente das temperaturas de transformação de fase que as amostras do aço 9% Níquel possuem na prática, principalmente entre temperaturas de transformação críticas Ac_1 e Ac_3 . As regiões da ZTA alvo e respectivas temperaturas de pico foram definidas conforme abaixo:

- Região próxima à linha de fusão (RLF) - $T_p = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Região de grãos grosseiros (RGG) - $T_p = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Região de grãos finos (RGF) - $T_p = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$;

- Região Intercrítica (RIC) - $T_p = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Região subcrítica (RSC) - $T_p = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.4 Modelos de simulação dos ciclos térmicos da ZTA

Uma vez definido os ciclos térmicos para um passe de solda e respectivas temperaturas de pico para as regiões de interesse da ZTA, é necessário à utilização dos modelos matemáticos de fluxo de calor para definição da curva de resfriamento, que é uma variação da temperatura em função do tempo, a ser dada para cada temperatura de pico. Para simulação das curvas de resfriamento foi escolhido o modelo matemático de Rikalyn 3D utilizando o programa *QuikSimTM Software Heat Affected Zone* de interface com a Gleeble 3800. Ainda, foi utilizado o modelo de Rozenthal para obter as distâncias de cada região da ZTA, em relação à linha de fusão. As formulações para os modelos de Rikalyn 3D e Rozenthal podem ser encontradas no manual do programa *QuikSimTM Software Heat Affected Zone* [52].

Para o ciclo térmico foi adotado um aporte de calor de 2,5 kJ/mm baseado nos trabalhos de JANG *et al.* [44], com taxa de aquecimento constante de 150 $^{\circ}\text{C/s}$ e tempo de permanência na temperatura de pico de um segundo. As propriedades do aço 9% Níquel solicitado pelos modelos matemáticos, condutividade térmica, calor específico e densidade pode ser encontrada na referencia [53].

3.3 Ensaio de BTM - Norma ASTM G129 (2006)

Com o objetivo de verificar o efeito do hidrogênio nos aços 9% Ni, foram realizados ensaios de tração em baixa taxa de deformação (BTM) ao ar e em soluções contendo tiosulfato de sódio 10^{-3} M sob polarização catódica, para cada região da ZTA conforme Tabela 5. Os ensaios ao ar e em solução são comparados com intuito de verificar a perda de plasticidade seguindo os critérios estabelecidos pela norma ASTM G129. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Corrosão da Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ.

3.3.1 Procedimento e equipamentos

Antes do início do teste, aplica-se uma pré-carga de 50 kgf (~ 490 N), para uma acomodação da amostra no ensaio BTB e zeragem do relógio comparador que mede o alongamento da amostra durante o ensaio através do deslocamento relativo de apoio fixo na máquina de BTB. A partir deste momento o ensaio se inicia com a medição do tempo, da força aplicada e do alongamento da amostra. Uma taxa de deformação constante é aplicada no corpo de prova no valor de $4,9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ até a completa ruptura. No momento da ruptura, as medições são cessadas e o tempo final de ensaio, força e alongamento.

Em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3} M foi aplicado o potencial de $950 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ em uma célula eletroquímica de três eletrodos, com o aço 9% Níquel de como eletrodo de trabalho, o fio de platina como contra eletrodo e o ECS como eletrodo de referência. A taxa de deformação e o potencial catódico escolhido para o ensaio em solução teve como critério repetir os parâmetros dos estudos realizados por GAMA [30] para comparação dos resultados. A máquina de teste e a célula eletroquímica utilizada estão apresentados nas Figura 32 e Figura 33 [30].

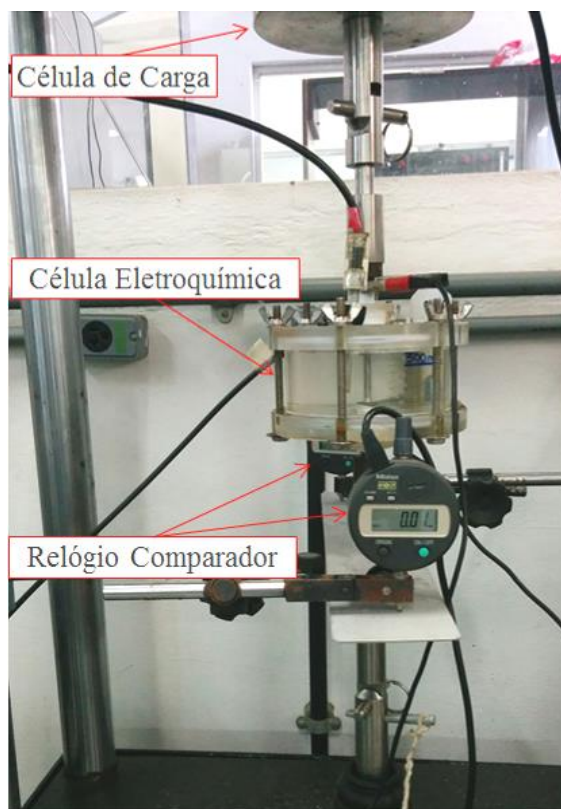


Figura 32 - Foto da máquina de ensaio de BTB com célula eletroquímica.

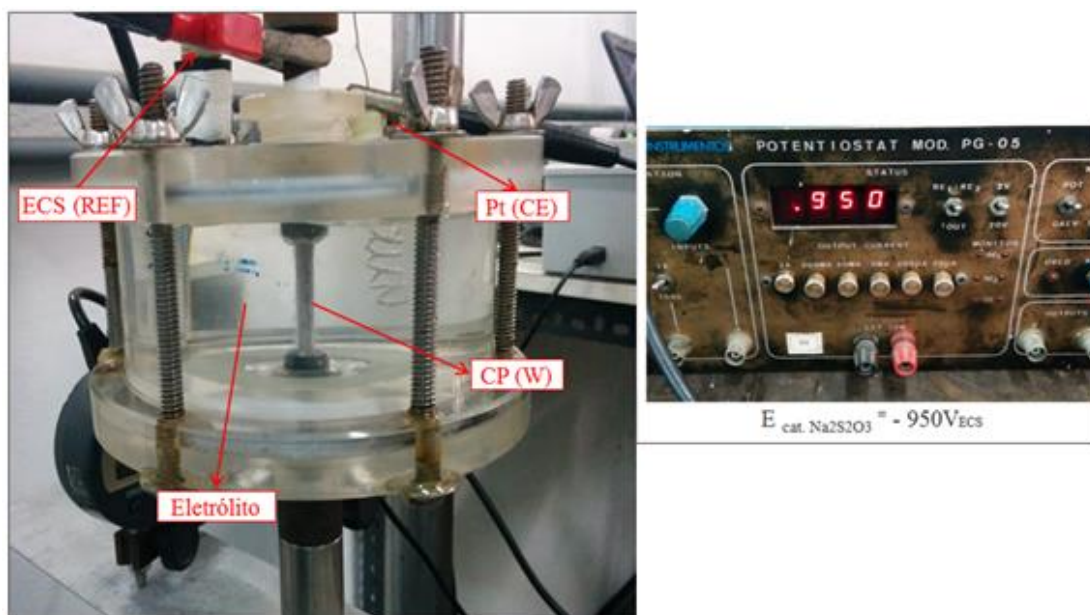


Figura 33 - Célula eletroquímica para ensaio BTB.

3.3.2 Solução de teste

A composição química e o pH da solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 10^{-3} M são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição química e pH da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 10-3M.

Componentes	Concentração (% / mol.L^{-1})	pH
Cloreto de sódio (NaCl)	5%	3,7
Tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	10^{-3}M	
Ácido acético (CH_3COOH)	0,5%	

3.4 Análise microestrutural – MO, MEV e EBSD

Os corpos de prova simulados na Gleeble tiveram ataque químico de Nital (2%) para caracterização das microestruturas. As micrografias foram realizadas no SENAI-CTS em microscópio ótico (MO), modelo Olympus GX51 com o *software* Analysis Five, microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo FEI Quanta 450 e a técnica de difração de elétrons retro espalhados (EBSD-electron back-scattering diffraction) utilizando o equipamento EBSD – Bruker e⁺ Flash com o *software* Esprit 2.0.

Após a realização dos testes de BTM, as regiões da fratura foram evidenciadas através de microscópio eletrônico de varredura (MEV) na COPPE-RJ e na PUC-RJ, modelos Jeol JSM6460LV e Jeol JSM6510LV, respectivamente.

3.5 Micro dureza Vickers

Os ensaios de micro dureza Vickers (Hv) foram realizados no SENAI-CTS, utilizando penetrador tipo diamante (136°) e carga de 0,2 Kg no micro durômetro modelo Shimadzu HMV-G. Os corpos de prova selecionados para os ensaios de dureza foram cortados após simulação Gleeble e lixados até 600 mesh e verificados em microscópio ótico a fim de garantir a homogeneidade superficial. Cinco medidas foram realizadas na direção transversal ao sentido de laminação para consideração de valores médios.

3.6 Planejamento dos ensaios

De forma a aumentar a confiabilidade nos resultados para verificar a fragilização por hidrogênio (ensaios BTM), foi discutido que pelo menos dois ensaios seriam realizados no ar e em solução de tiosulfato de sódio, portanto quatro corpos de prova para os ensaios BTM de cada região da ZTA de interesse. Para realização de caracterização metalúrgica (MEV e MO) e ensaio de microdureza foi definido que um corpo de prova para cada região da ZTA seria suficiente. Também foi previsto um corpo de prova sobressalente que durante os experimentos foi utilizado nos ensaios de BTM em solução. A Tabela 7 mostra a previsão dos 30 corpos de prova para simulação dos ciclos térmicos na Gleeble, sendo retirados do tubo do 9% Níquel fornecido.

Tabela 7 - Planejamento da quantidade de corpos de prova.

Região da ZTA & temperatura de Pico	Numero CP#	Descrição do ensaio previsto
Região da linha de fusão RLF & Tp = 1450°C	CP25	MEV, MO e Micro dureza
	CP26	BTM-Ar
	CP27	BTM-Tiosulfato de sódio
	CP28	BTM-Tiosulfato de sódio
	CP29	BTM-Tiosulfato de sódio
	CP30	BTM-Ar
Região de Grão Grosseiro RGG &	CP01	MEV, MO e Micro dureza

Tp = 1250°C	CP02	BTD-Ar
	CP03	BTD-Tiosulfato de sódio
	CP04	BTD-Tiosulfato de sódio
	CP05	BTD-Tiosulfato de sódio
	CP06	BTD-Ar
	CP07	MEV, MO e Micro dureza
Região de Grão Fino RGF & Tp = 1000°C	CP08	BTD-Ar
	CP09	BTD-Tiosulfato de sódio
	CP10	BTD-Tiosulfato de sódio
	CP11	BTD-Tiosulfato de sódio
	CP12	BTD-Ar
	CP13	MEV, MO e Micro dureza
Região Intercrítica RIC & Tp = 750°C	CP14	BTD-Tiosulfato de sódio
	CP15	BTD-Tiosulfato de sódio
	CP16	BTD-Tiosulfato de sódio
	CP17	BTD-Ar
	CP18	BTD-Ar
	CP19	MEV, MO e Micro dureza
Região Subcrítica RSC & Tp = 400°C	CP20	BTD-Ar
	CP21	BTD-Tiosulfato de sódio
	CP22	BTD-Tiosulfato de sódio
	CP23	BTD-Tiosulfato de sódio
	CP24	BTD-Ar

3.7 Usinagem e dos corpos de prova

Todos os corpos de prova foram usinados pelo SENAI – CTS. Para os ensaios de BTD, a usinagem ocorreu em duas etapas: 1) corpos de prova padronizados de acordo com as dimensões da Gleeble SMR012, e após simulações 2) corpo de prova com as dimensões da norma ASTM G129 (2006) - *Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking*, para os ensaios de BTD.

Na primeira usinagem, os corpos de prova foram retirados das amostras do tubo de 9% Níquel fornecido no seu sentido de laminação, conforme Figura 34. A Gleeble padroniza os corpos de prova em seções retangulares ou circulares com comprimentos

variados. O corpo de prova circular SMR012 de padrão Gleeble foi escolhido, pois melhor atendia as dimensões do corpo de prova da norma ASTM G129 para o ensaio BTB. O desenho do corpo de prova SMR012 é apresentado na Figura 35. Após a simulação dos ciclos térmicos na Gleeble, os corpos de prova *subsize* utilizados nos ensaios BTB foram usinados conforme a Figura 36.

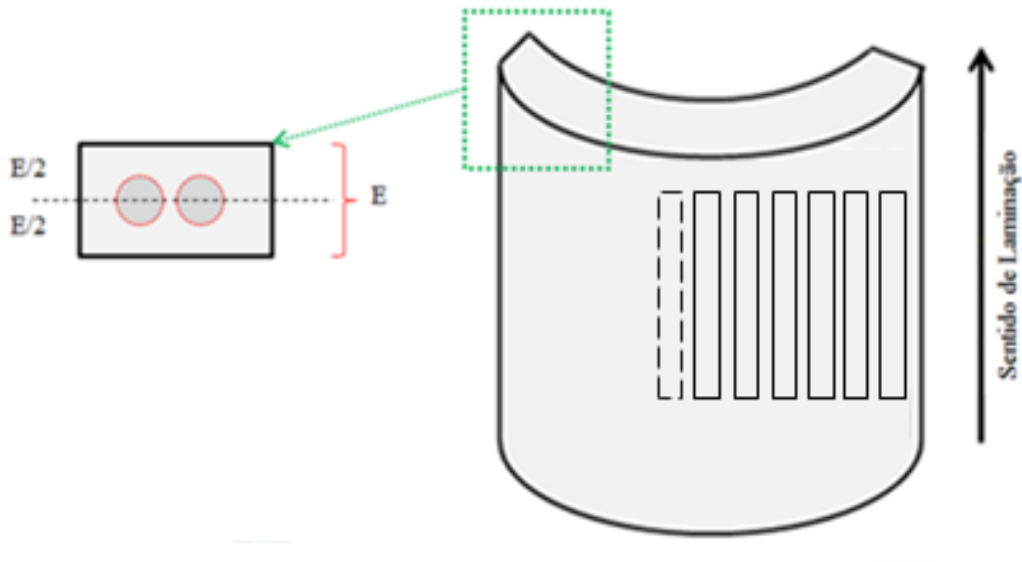


Figura 34 - Esquemático para retirada dos corpos de prova.

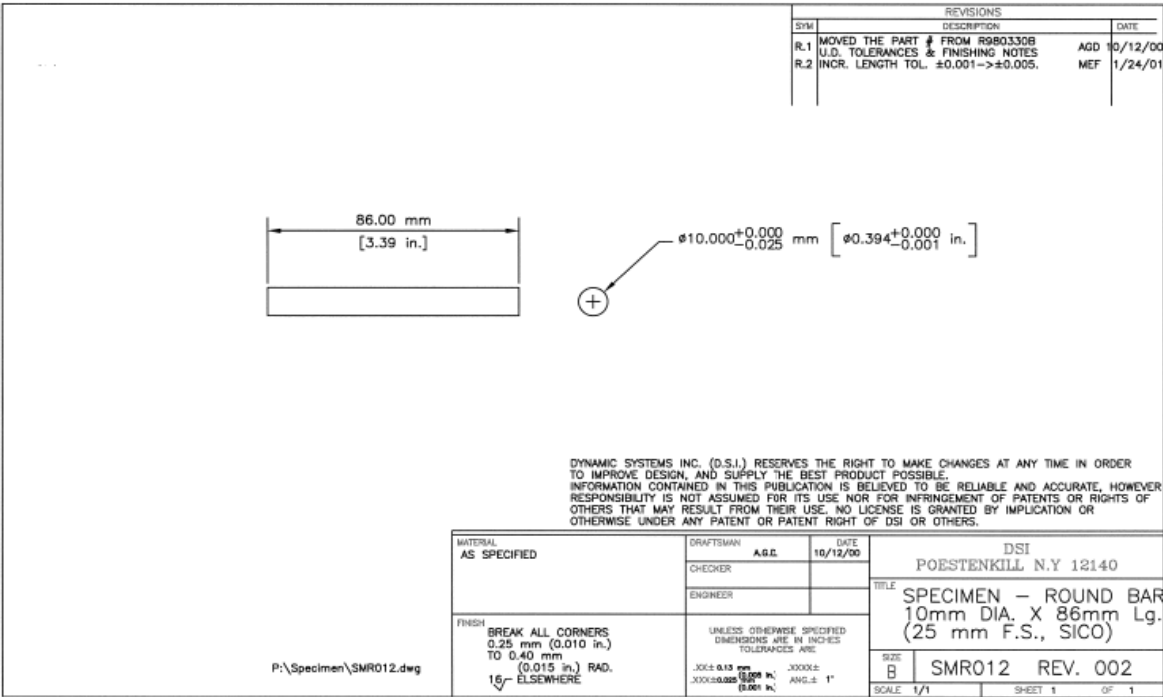
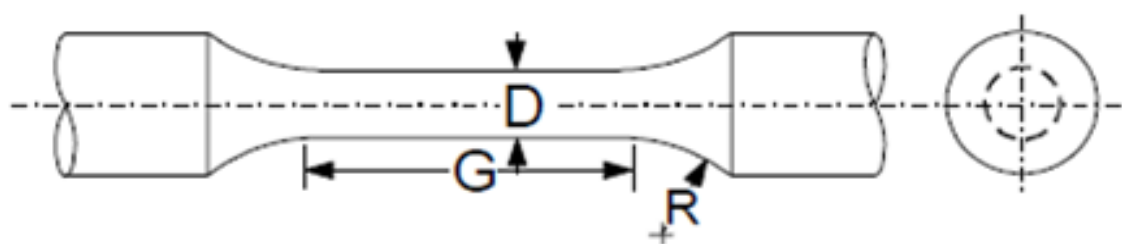


Figura 35 - Corpo de prova com padrão Gleeble escolhido para o teste de BTB [54].



Tipo "Subsize"	
Diâmetro (D)	$3,81 \pm 0.05 \text{ mm}$
Comprimento Útil (G)	15 mm
Raio min. (R)	15 mm

Figura 36 - Dimensional dos corpos de prova BTDC tipo subsize ensaiados [55].

Para caracterização metalúrgica, os corpos de prova simulados na Gleeble foram cortados no centro da amostra e preparados para MEV, MO, EBSD e microdureza, respectivamente.

4. RESULTADOS

4.1 Simulações do ciclo térmico com o modelo de Rikaly 3D

Muitas são as opções de corpos de prova disponíveis pela Gleeble 3800. O padrão SMR012 escolhido neste trabalho está entre as menores dimensões de corpo de prova que a Gleeble 3800 pode simular. O SMR012 possui área útil com comprimento de 25 mm e diâmetro de 10 mm o que teoricamente atende com segurança as dimensões requeridas para os ensaios de BTDC para corpos de prova *subsize* de $G = 15 \text{ mm}$ e $D = 3,81 \text{ mm}$ (vide Figura 36). Durante a realização das micrografias, foi verificado que os corpos de prova apresentaram homogeneidade microestrutural em toda seção transversal do corpo de prova simulado na Gleeble. A seção longitudinal não foi avaliada, porém como a Gleeble propõe uma homogeneidade microestrutural no volume útil, (*free span*), que no caso foi maior que o volume útil do teste de BTDC, acredita-se que os ensaios de BTDC foram realizados com corpos de prova apresentando uma microestrutura homogênea.

Os gráficos das Figura 37 e Figura 38 indicam que as temperaturas de pico de 400 °C e 750 °C apresentaram boa correlação entre o modelo teórico e a simulação real da

Gleeble medida pelos termopares. Houve um pequeno desvio nos ciclos térmicos simulados de T_p igual a 1000 °C, 1250 °C e 1450 °C, todos aproximadamente na mesma temperatura, conforme indicado pelas setas nas Figura 39, Figura 40 e Figura 41. Esse desvio foi mais acentuado com $T_p = 1450$ °C, por volta de 12 °C, enquanto com $T_p = 1250$ °C e $T_p = 1000$ °C ficaram em torno de 9 °C e 5 °C, respectivamente. Analisando o gráfico da Figura 41 pode-se dizer que a amostra com $T_p = 1450$ °C apresentou uma simulação com desvio acentuado do modelo de Rikaly 3D, conforme indicação pela chave (}) na Figura 41. Este desvio chegou a mais de 100 °C entre os tempos de 17 a 23 segundos.

Na T_p de 1450°C houve um desvio de somente 6 °C, o que indica que a dificuldade de seguir a taxa de resfriamento calculado pelo modelo de Rikaly 3D nesta condição, seja pela própria simulação ou por alguma imprecisão que possa ter ocorrido na medição das temperaturas. Na Figura 40, observa-se que a amostra com $T_p = 1250$ °C também apresentou comportamento similar, porém com um desvio menor, em torno de 25 °C.

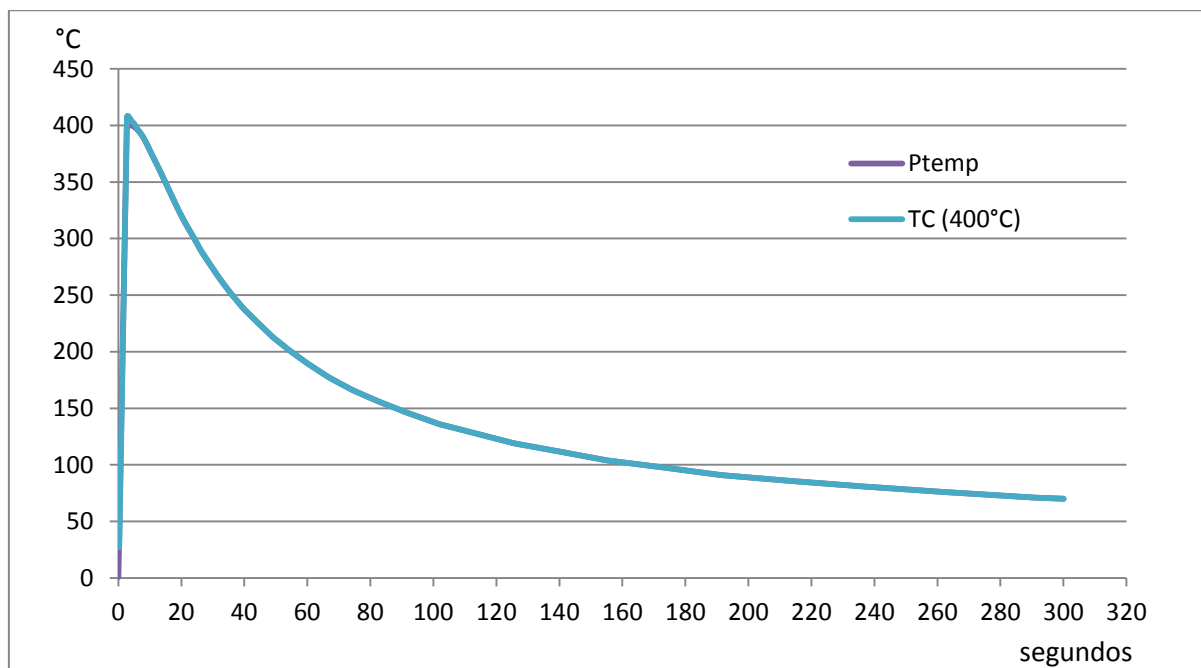


Figura 37 - Ciclo térmico de 400 °C.

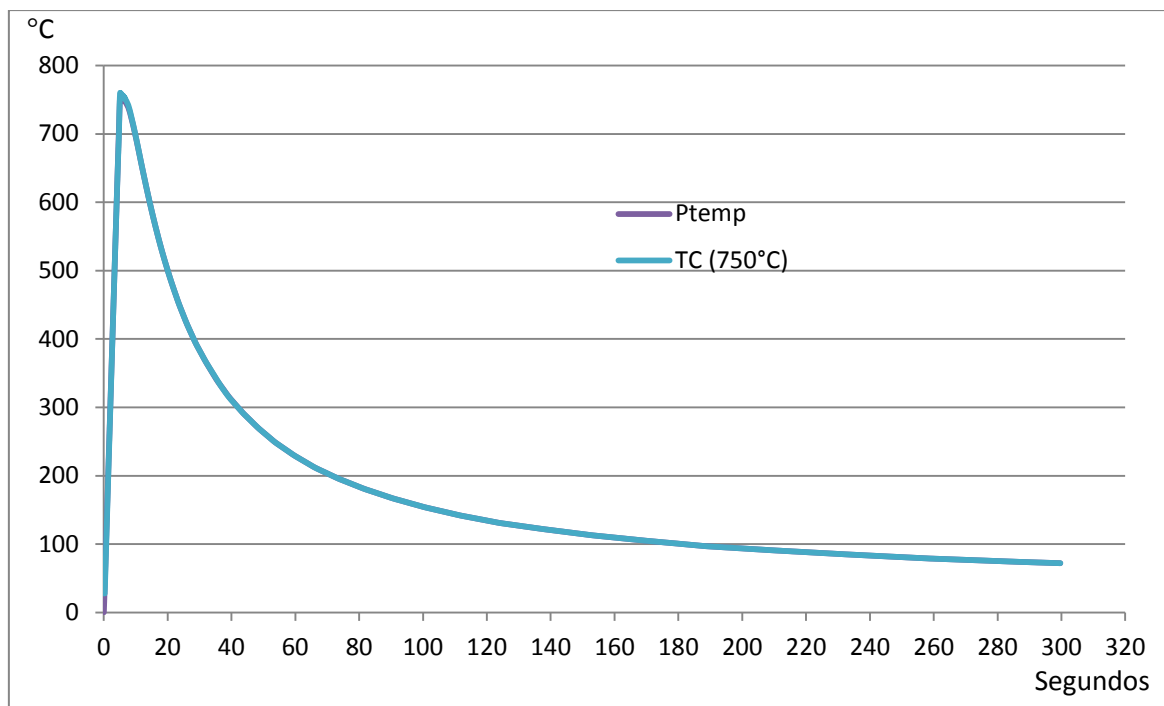


Figura 38 - Ciclo térmico de 750 °C.

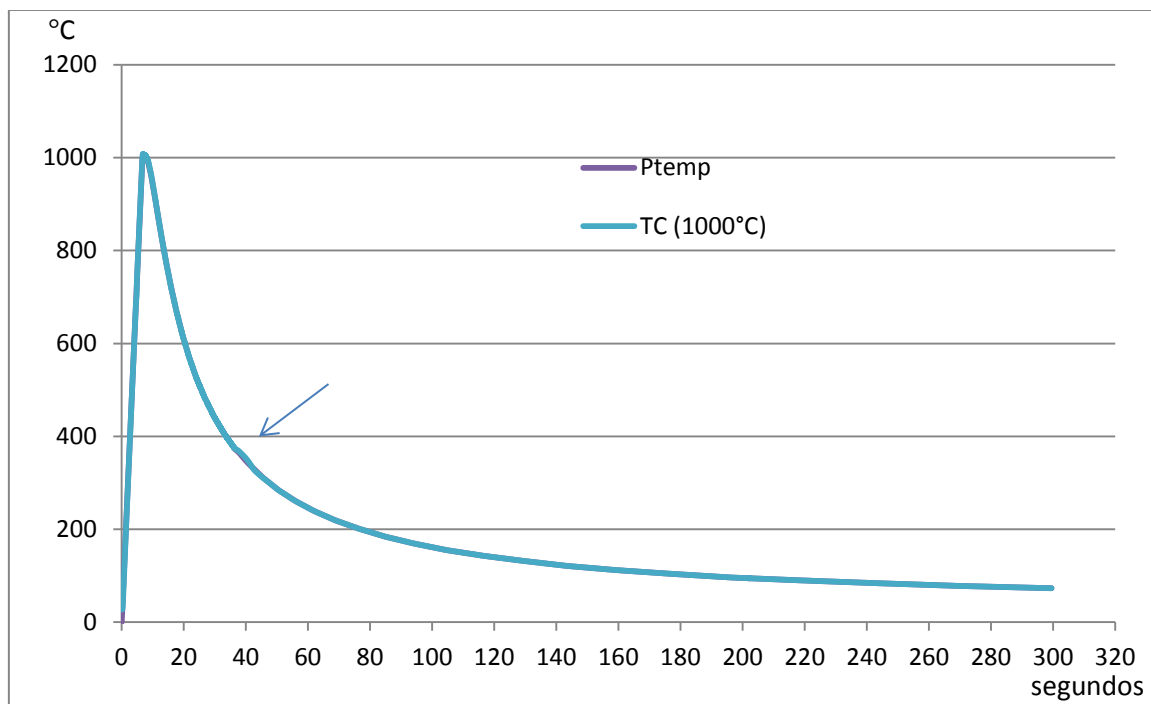


Figura 39 - Ciclo térmico de 1000 °C.

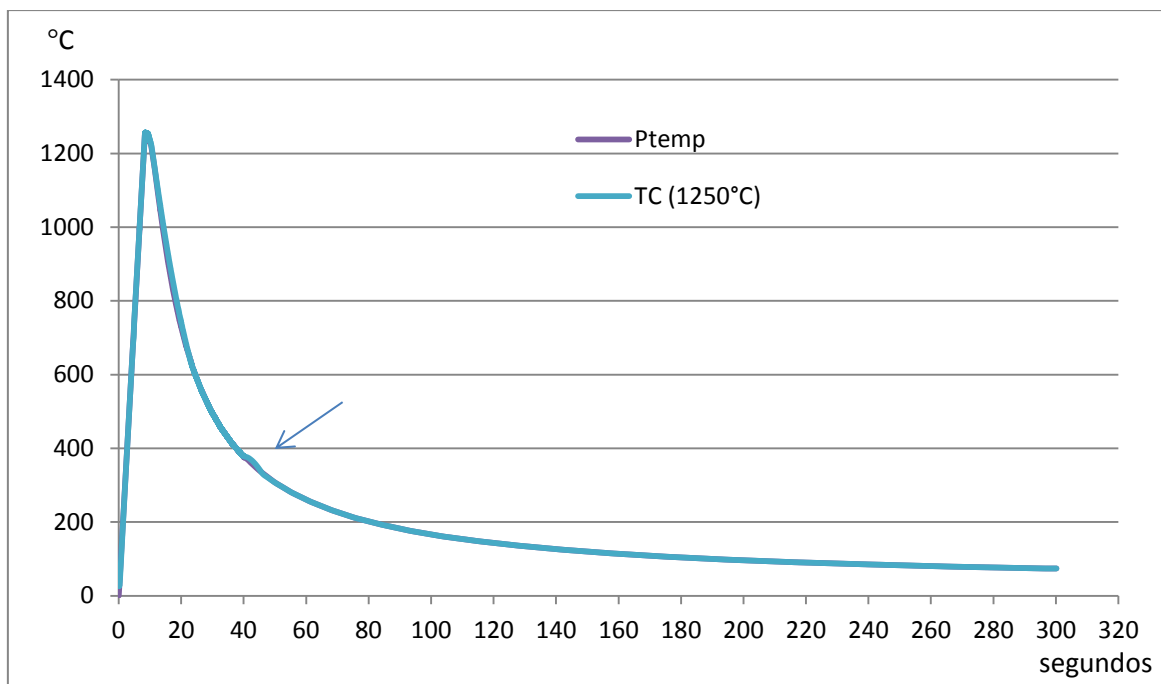


Figura 40 - Ciclo térmico de 1250 °C.

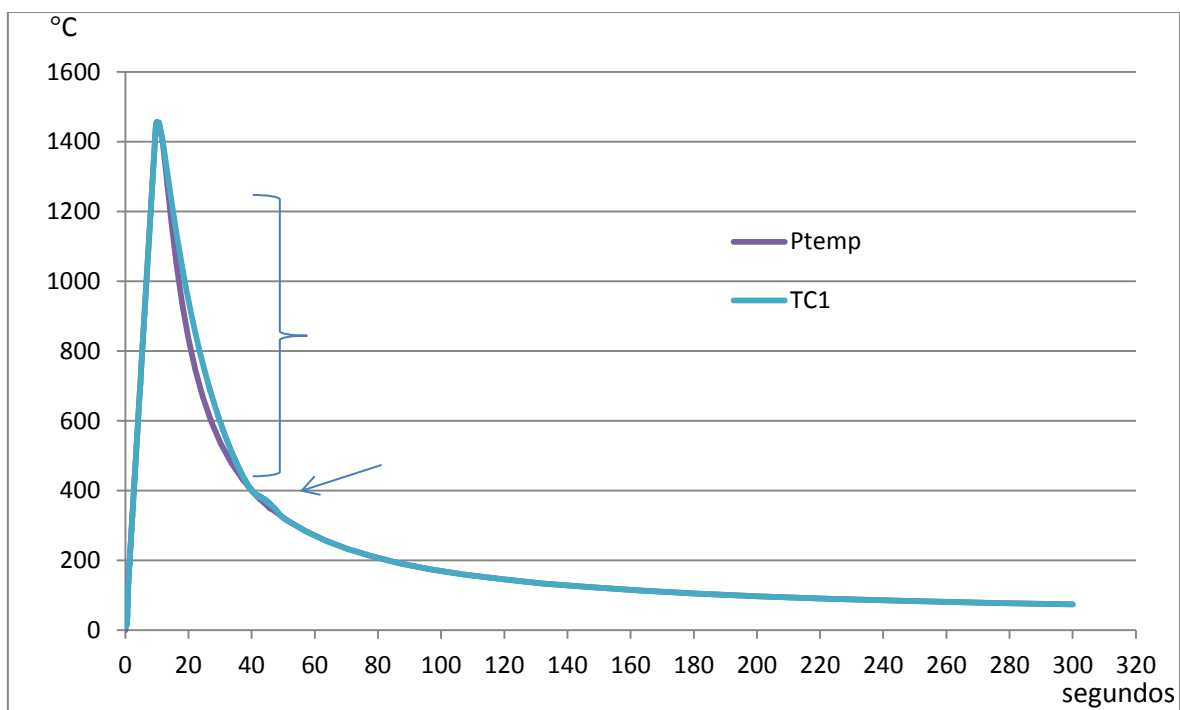


Figura 41 - Ciclo térmico de 1450 °C.

A Figura 42 apresenta no mesmo gráfico todos os ciclos térmicos simulados para cada temperatura de pico utilizados neste trabalho. As temperaturas de transformações de fase também foram apresentadas neste gráfico conforme discutido na revisão bibliográfica, item 2.1.2.2. As temperaturas de transformação M_i , M_f , A_{c1} e A_{c3} foram definidas como 340 °C, 135 °C, 520 °C e 720 °C, respectivamente. Pode-se observar, pelo gráfico da Figura 42, que todas as taxas de aquecimentos foram iguais a 150 °C/s. As temperaturas de pico mais elevadas tiveram uma curva de resfriamento mais acentuada. Ainda as Tps iguais a 1450 °C, 1250 °C, 1000 °C e 750 °C se encontram acima de A_{c3} e, portanto foram austenitizadas completamente. A temperatura de pico 400 °C, não sofre transformações de fase acima de A_{c1} , porém esta se encontra acima de M_i .

Mais informações dos resultados podem ser obtidas utilizando o diagrama TTT para analisar os ciclos térmicos simulados. A Figura 42 apresenta as curvas de resfriamento dos ciclos térmicos a partir de cada temperatura de pico. O diagrama TTT da Figura 9 foi adicionado na Figura 43.

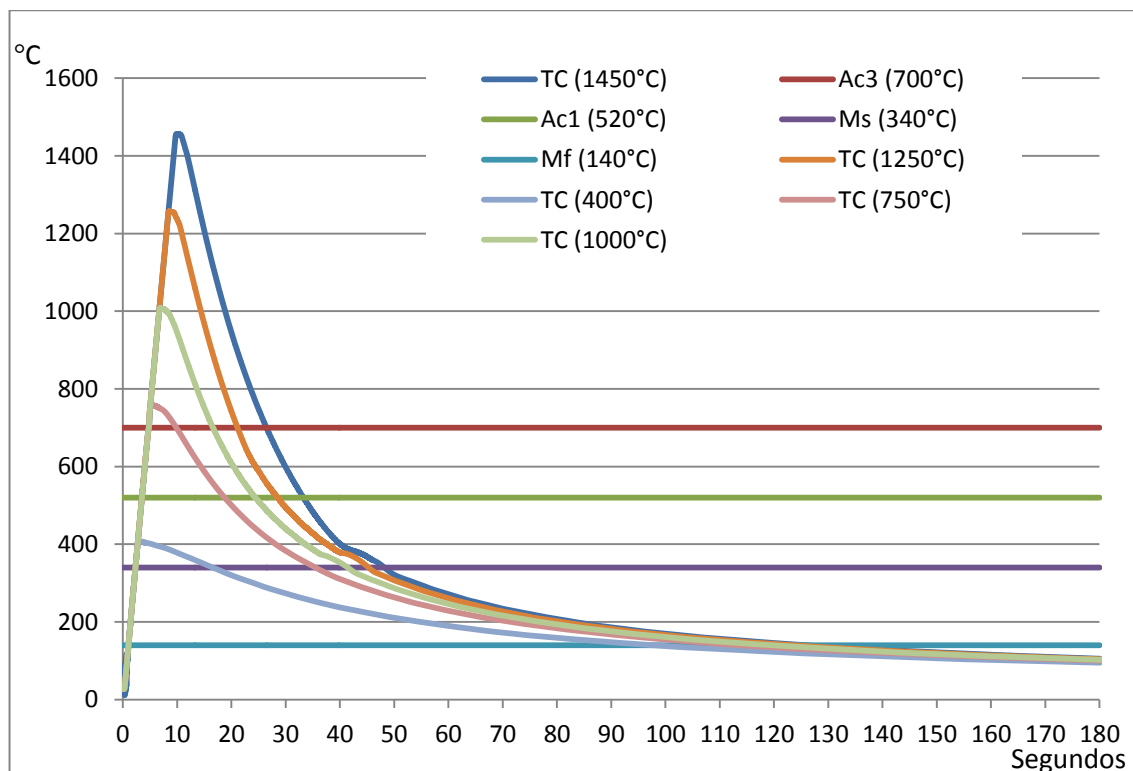


Figura 42 - Ciclos térmicos simulados na Gleeble.

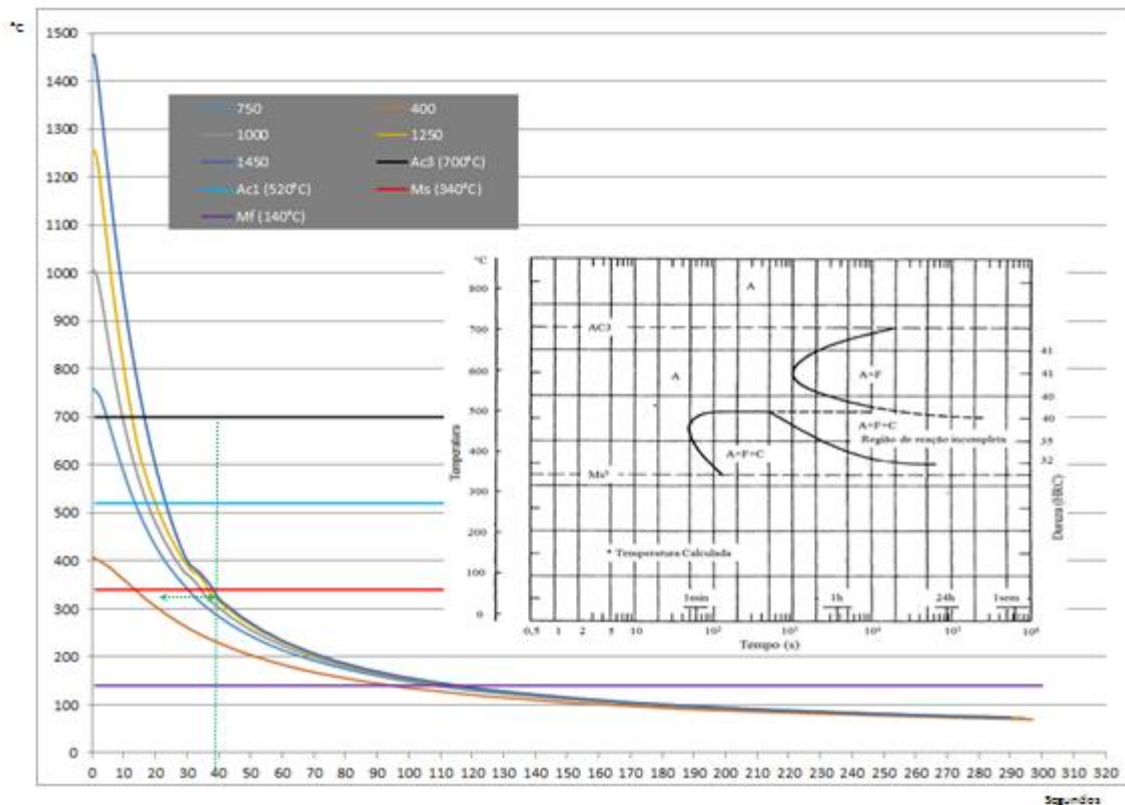


Figura 43 - Comparação dos ciclos térmicos da Gleeble com o diagrama TTT do aço 9% Níquel.

Como podem ser observados na Figura 43 através das indicações em verde (seta e linha pontilhada), todos os ciclos térmicos das microestruturas passam por M_i entre 40 e 50 segundos. Fato que caracteriza predominância de microestrutura martensítica, para os ciclos de completa austenitização com T_p acima de A_{c3} , pois durante o resfriamento esses ciclos não tocam a linha que caracteriza as microestruturas com austenita, ferrita e carbonetos ($A+F+C$), o que acontece por volta de 500 °C após 60 segundos durante o resfriamento. Assim, as regiões da ZTA simuladas acima de A_{c3} são diferenciadas pela morfologia e comprimento das ripas da martensita de acordo com o tamanho de grão da austenita obtida no início do resfriamento para cada temperatura de pico de 1450 °C, 1250 °C, 1000 °C e 750 °C [15, 16].

A simulação com a temperatura de pico de 400 °C apresenta uma característica diferente, pois como não ultrapassa A_{c1} , teoricamente não apresenta mudança considerável em sua microestrutura. NIPPES [49] realizou simulação a ZTA de aços 9% Níquel com tratamentos T+R, e verificou que a $T_p = 500^\circ\text{C}$ não apresentou mudança em sua microestrutura em relação às amostras recebidas.

4.2 Caracterização microestrutural MO e MEV e EBSD

As análises microestruturais foram realizadas para cada temperatura de pico de acordo com os corpos de prova da Tabela 7. As análises de MO e MEV indicaram uma homogeneidade microestrutural em toda a extensão dos corpos de prova. As micrografias apresentaram certa coerência com a literatura para as regiões da ZTA de RGG, RGF, RIC e RSC, quando comparamos as medições de tamanho de grão calculadas pela técnica de EBSD. A simulação com temperatura de pico a 750 °C, região intercrítica, obteve menor tamanho de grão. A Tabela 8 apresenta o tamanho médio dos grãos calculados pelo EBSD para cada temperatura de pico simulada.

Tabela 8 - Tamanho médio de grão das regiões da ZTAs simuladas [56].

Região da ZTA & temperatura de Pico	Numero CP#	Tamanho médio do grão (μm)
RLF & $T_p = 1450^{\circ}\text{C}$	25	18,1
RGG & $T_p = 1250^{\circ}\text{C}$	1	25,2
RGF & $T_p = 1000^{\circ}\text{C}$	7	10,3
RIC & $T_p = 750^{\circ}\text{C}$	13	3,62
RSC & $T_p = 400^{\circ}\text{C}$	19	15,0

Como uma análise qualitativa, os resultados da microscopia mostram resultados semelhantes do EBSD para o tamanho do grão. Esse fato foi observado com micrografias de diferentes aumentos utilizando MO e MEV. Comparando as Figura 44 e Figura 45, todas as micrografias com MO e aumento de 1000X, podemos perceber que a região da linha de fusão e de grãos grosseiros indica um maior tamanho de grão (vide linha pontilhada em amarelo na Figura 44).

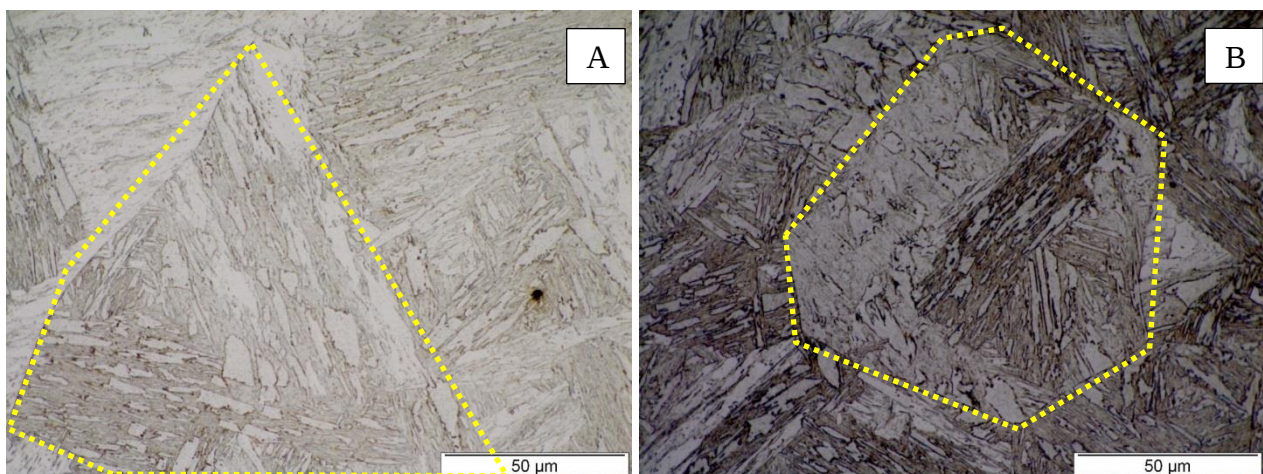


Figura 44 - Comparação dos ciclos térmicos da Gleeble com o diagrama TTT do aço 9% Níquel.

Na Figura 45, podem-se observar tamanhos de grãos menores para as Tps de 1000, 750 e 400 °C. Os contornos de grão não são muito claros nas regiões simuladas com Tps de 1000 °C e 750 °C utilizando aumento de 1000X, devido ao tamanho de grão inferior em relação às outras regiões.

Conforme discutido anteriormente avaliando as curvas de resfriamento e o diagrama de TTT do aço 9% Níquel [10], a estrutura predominante em todas as amostras é a martensita. NOVIKOV [15] informa que existe uma orientação cristalográfica regular da rede de martensita em relação à rede de austenita, onde abaixo M_i , martensita cresce na velocidade de 1 km/s, até atingir o limite do contorno de grão da austenita prévia. Assim, a quantidade de martensita com o resfriamento contínuo não aumenta com o crescimento das agulhas formadas, este aumento se deve ao surgimento de cada vez mais agulhas novas. Pacotes podem ser formados com aglomerado de agulhas que podem se transpor durante seu crescimento[15].

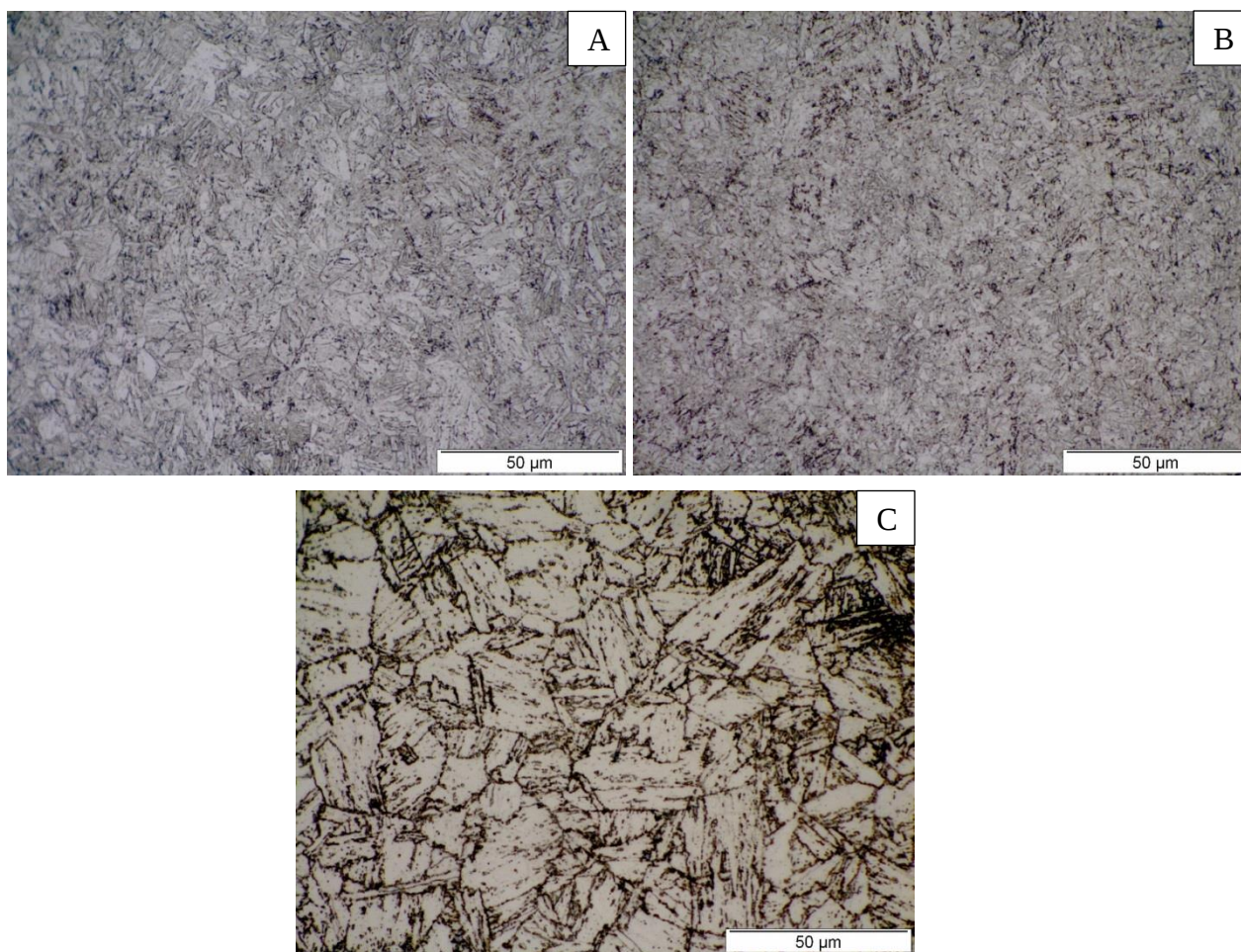


Figura 45 - Comparação do tamanho de grão entre Tps de 1000(A) e 750(B) e 400(C) °C (MO aumento de 1000X, Nital (2%)) [56].

Na transformação martensítica se forma um relevo característico na superfície polida da amostra [15]. Essa descrição de NOVIKOV pode ser observada nos corpos de prova utilizando microscopia eletrônica por varredura (MEV). As micrografias das Figura 46 e Figura 47, em simulações que tiveram T_p s acima de A_{c3} , sugerem a presença de martensita na forma de pacotes que cresceram a partir do contorno de grão da austenita.

Os contornos de grão (CG) e os pacotes de martensita (M) foram assinalados em amarelo nessas figuras. A amostra com T_p de 1000 °C da Figura 48, também sugere a presença de martensita. NIPPES [49] menciona que as amostras simuladas em seu trabalho com a mesma T_p de 1000 °C obteve uma microestrutura com grande quantidade de martensita, o que estaria de acordo com as verificações das características martensíticas verificadas nas micrografias da T_p de 1000 °C realizadas neste trabalho.

A Figura 49, com MEV para o corpo de prova com T_p de 750 °C, indica a presença de martensita em pacotes com uma aleatoriedade maior do que nas outras temperaturas de pico (fato também observado com T_p 1000 °C). Devido ao grão menor, o comprimento da martensita atinge rapidamente o seu máximo. Assim, o crescimento de novas agulhas acontece de forma mais aleatória, o que aumenta a tensão elástica da rede [15, 16].

As simulações da região subcrítica (RSC T_p de 400 °C), não sofreram transformações acima de A_{c1} , e teoricamente não devem apresentar mudanças consideráveis em sua microestrutura. As micrografias sugerem (marcados em vermelho na Figura 50) a precipitação de carbonetos no contorno de grão e agulhas muito finas caracterizadas pela formação bainita, fato que foi verificado com a análise de EBSD.

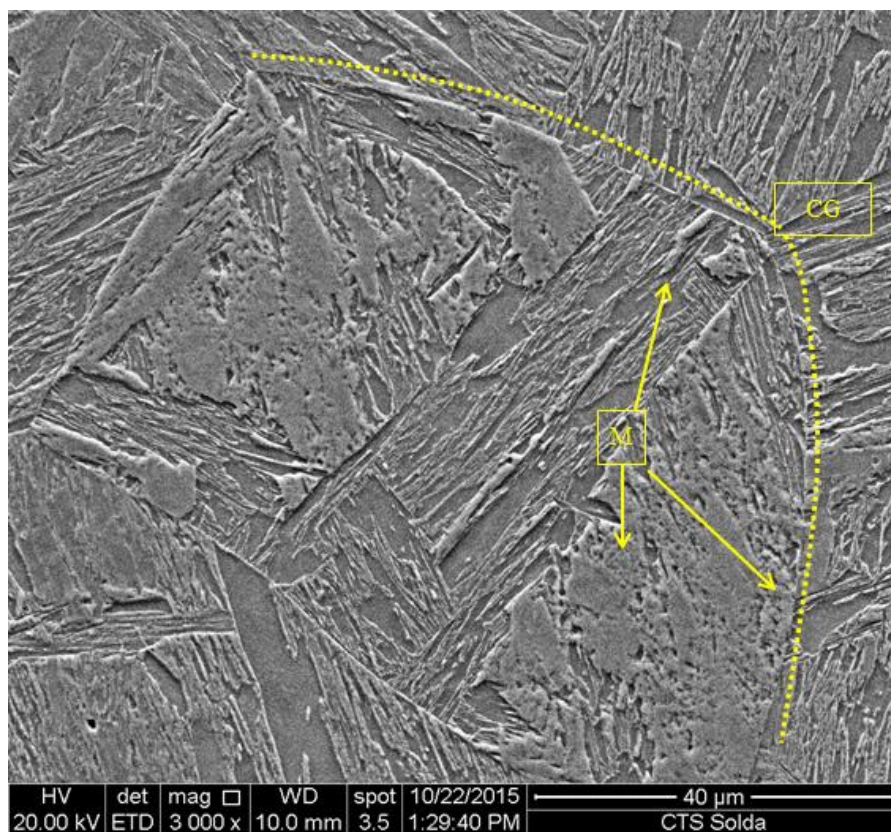


Figura 46 - Micrografia do corpo de prova 25, Tp de 1450 °C (aumento de 3000x MEV) [56].

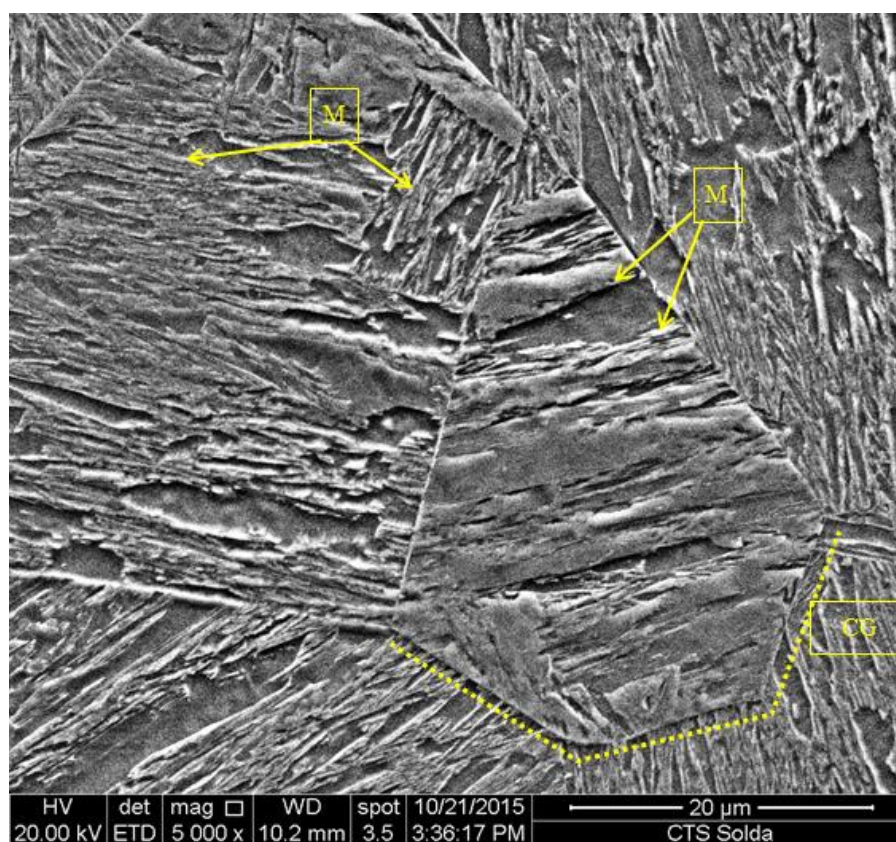


Figura 47 - Micrografia do corpo de prova 1, Tp de 1250 °C (aumento de 5000X MEV) [56].

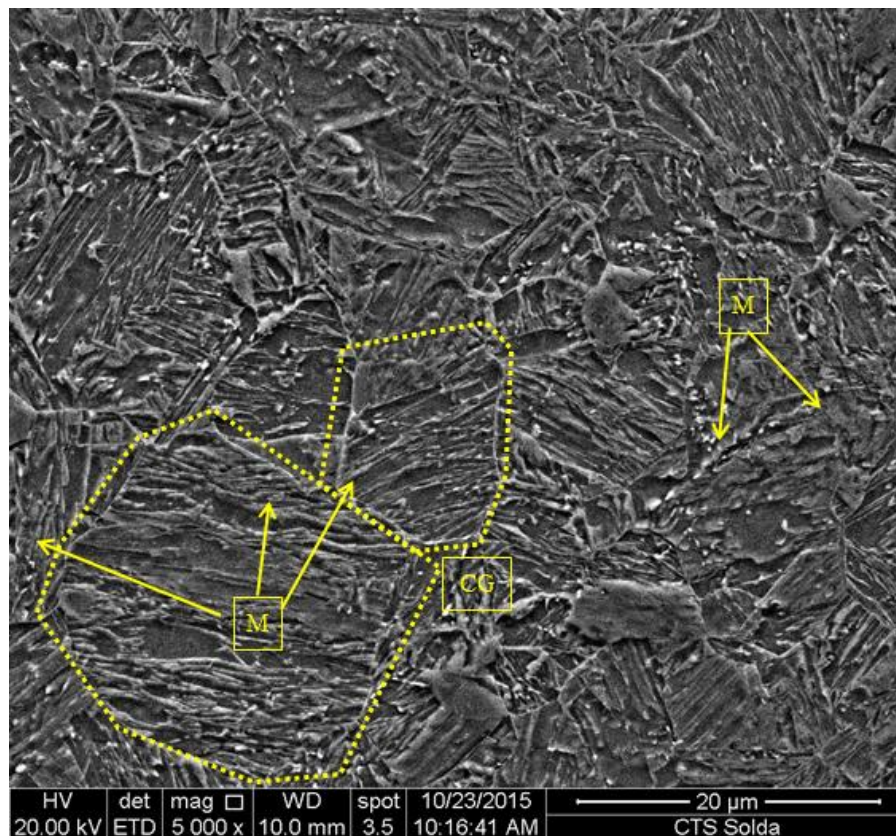


Figura 48 - Micrografia corpo de prova 7, Tp 1000 °C (aumento de 5000X MEV) [56].

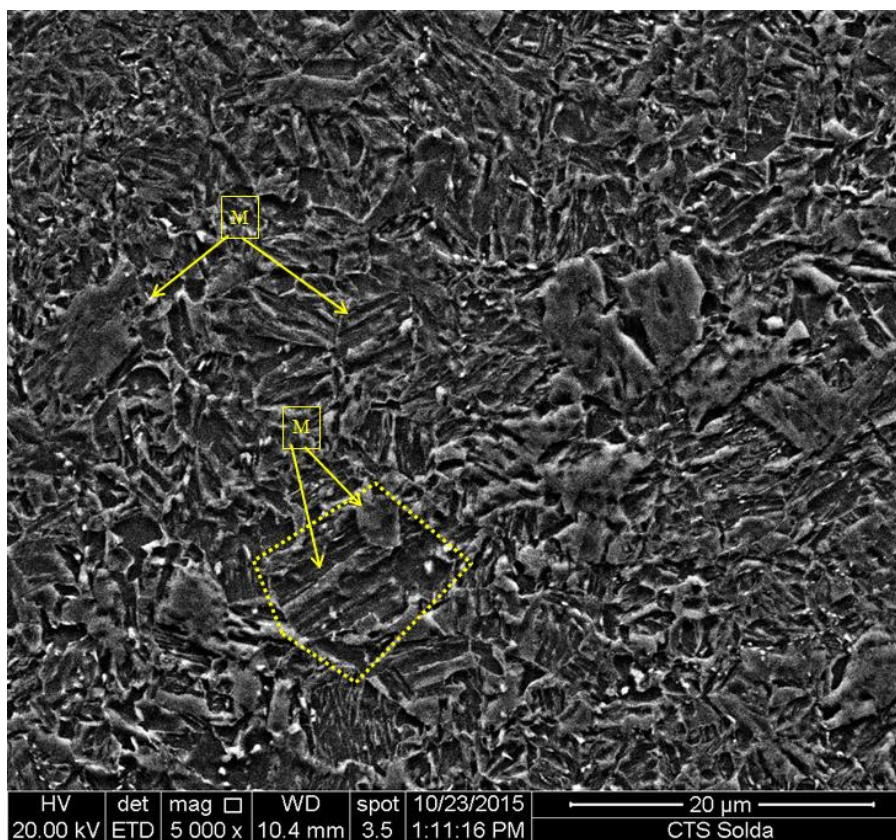


Figura 49 - Micrografia do corpo de prova 13 Tp750 °C (aumento de 5000X MEV) [56].

Vale ressaltar que o material de base não foi caracterizado neste trabalho e, portanto, as microestruturas sugeridas para a simulação da região subcrítica devem ser mais bem analisadas. Os pontos mais claros da Figura 50 podem também ser a indicação de austenita residual, provenientes do metal de base, principalmente aqueles que indicados com a letra A em vermelho, que sugerem aparecer entre as ripas de martensita. NIPPES [49] verificou a microestrutura dos corpos de prova simulados com Tp de 500°C e identificou a presença de austenita residual e martensita.

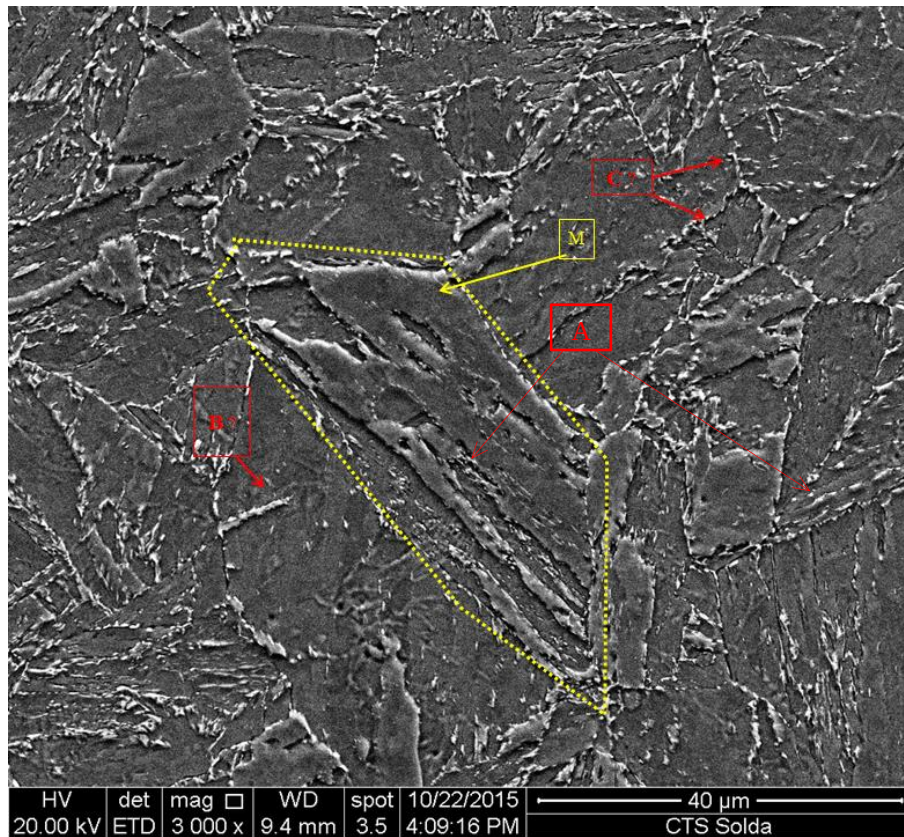


Figura 50 - Micrografia do corpo de prova 25, Tp de 400 °C (aumento de 5000X MEV) [56].

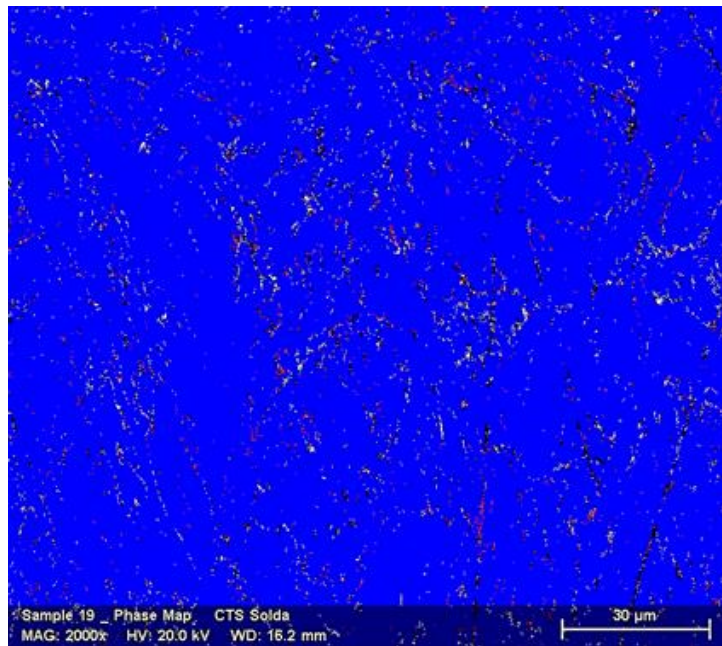
4.3 Mapeamento das fases pela técnica de EBSD

Mapas de fase foram realizados utilizando a técnica de EBSD. Vale ressaltar que houve dificuldades na interpretação dos dados de EBSD. Como pode ser verificado nos resultados, o EBSD não conseguiu diferenciar a ferrita da martensita no mapeamento das fases. A rede tetragonal da martensita é muito próxima da rede da ferrita de CCC. Para tal diferenciação, é preciso que os parâmetros de rede da martensita estejam corretamente configurados no programa de análise utilizado pelo EBSD. Porém, como a austenita possui uma rede cristalina FCC, esta consegue ser diferenciada da martensita e da ferrita e, portanto, ser quantificada mais facilmente, sem necessidade de configurações adicionais no EBSD.

Ainda, os resultados de austenita medidos neste trabalho estão de acordo com aqueles encontrados na literatura e ilustrados na Tabela 9. Assim foi decidido utilizar os mapas de fases gerados pelo EBSD, em relação à quantificação da austenita retida pela extrema relevância nesse trabalho. As Figura 51 e Figura 52, indicam que as temperaturas de pico 400 e 750 °C apresentaram austenita residual nas quantidades de 1,6% e 2,8%, respectivamente. As temperaturas de pico 1450, 1250 e 1000 °C tiveram percentual de austenita residual menor do que 1%, conforme ilustrado nas Figura 53, Figura 54 e Figura 55.

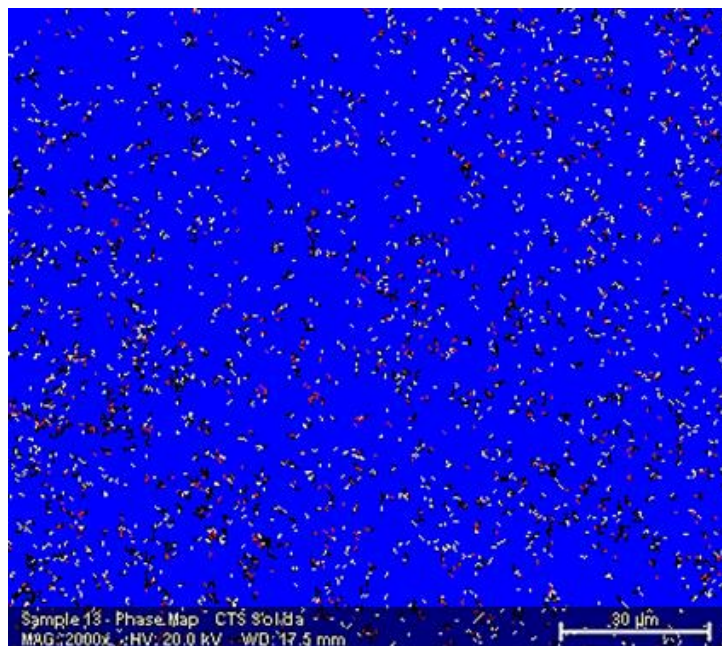
Comparando os quantitativos de austenita residual medidos neste trabalho com aqueles apresentados por NIPPES [49] na Tabela 9, podemos dizer que os resultados do EBSD tiveram coerência. Todavia, NIPPES identificou no corpo de prova de Tp 1300 °C uma quantidade de austenita de 2,9% onde neste trabalho a Tp de 1250 °C apresentou uma quantidade de austenita bem inferior a 1,0%.

Analisando as micrografias das Tps 1250 °C e 1450 °C (vide Figura 55(D,E)), de fato não se percebe a presença da austenita em nenhum dos aumentos realizados. Por outro lado, as micrografias com Tps de 400 °C, 750 °C e 1000 °C (vide Figura 55(A,B,C)) sugerem a presença da austenita, conforme marcações em amarelo na Figura 55.



Phase Name	Raw	Norm.
Bainite(upper)	1,09%	1,12%
Ferrite,bcc(New)	95,3%	97,3%
Austenite, fcc (New)	1,57%	1,6%
Zero solutions	2,01%	

Figura 51 - Mapa e quantitativo das fases da ZTA RSC Tp=400°C [56].



Phase Name	Raw	Norm.
Bainite(upper)	0,917%	0,969%
Ferrite,bcc(New)	91,1%	96,3%
Austenite, fcc (New)	2,62%	2,77%
Zero solutions	5,33%	

Figura 52 - Mapa e quantitativo das fases da ZTA IC Tp=750°C [56].

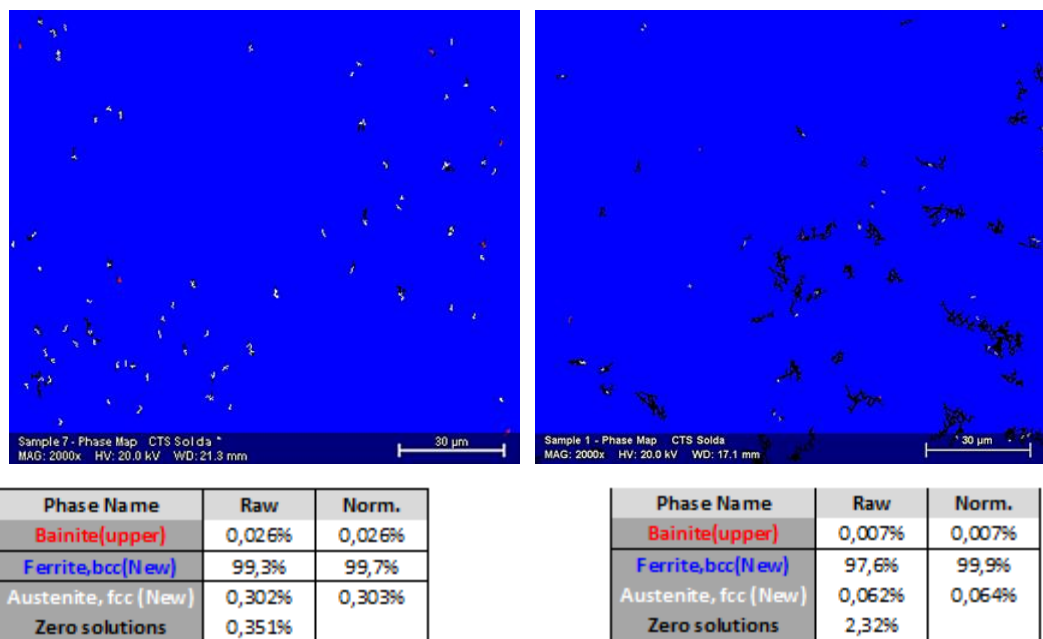


Figura 53 - Mapa e quantitativo das fases da ZTA GF e GG ($T_p=1000^{\circ}\text{C}$ e 1250°C) [56].

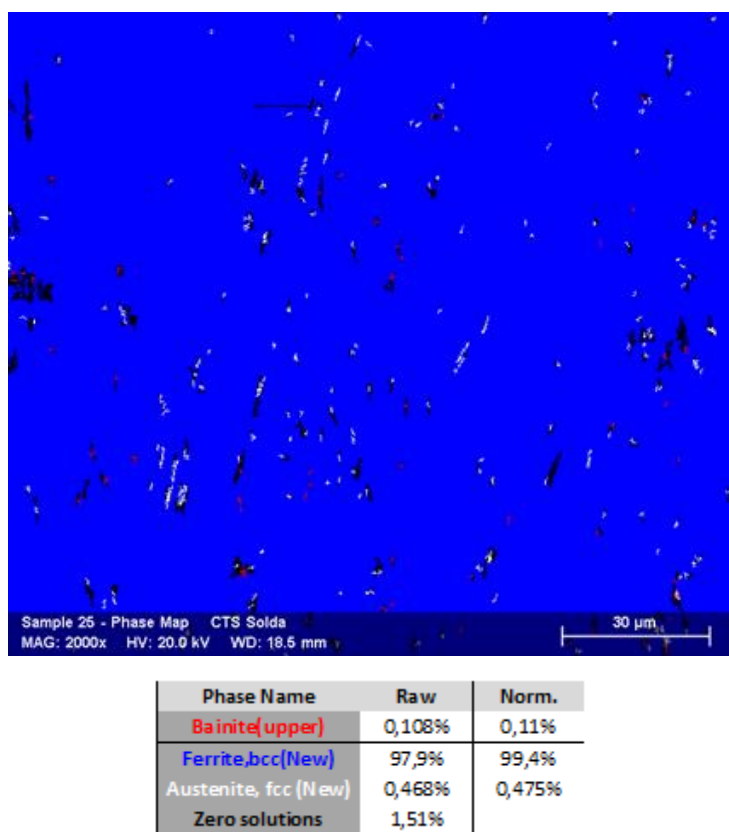


Figura 54 - Mapa e quantitativo das fases da ZTA GG ($T_p=1450^{\circ}\text{C}$) [56].

Tabela 9 - Austenita residual medida por Nippes em ciclos térmicos de soldagem com diferentes T_p [49].

Austenita residual	T+R conforme recebido	500°C	1000°C	1300°C
Nippes (1986) [49]	9,4%	3,9%	< 1,0%	2,9%

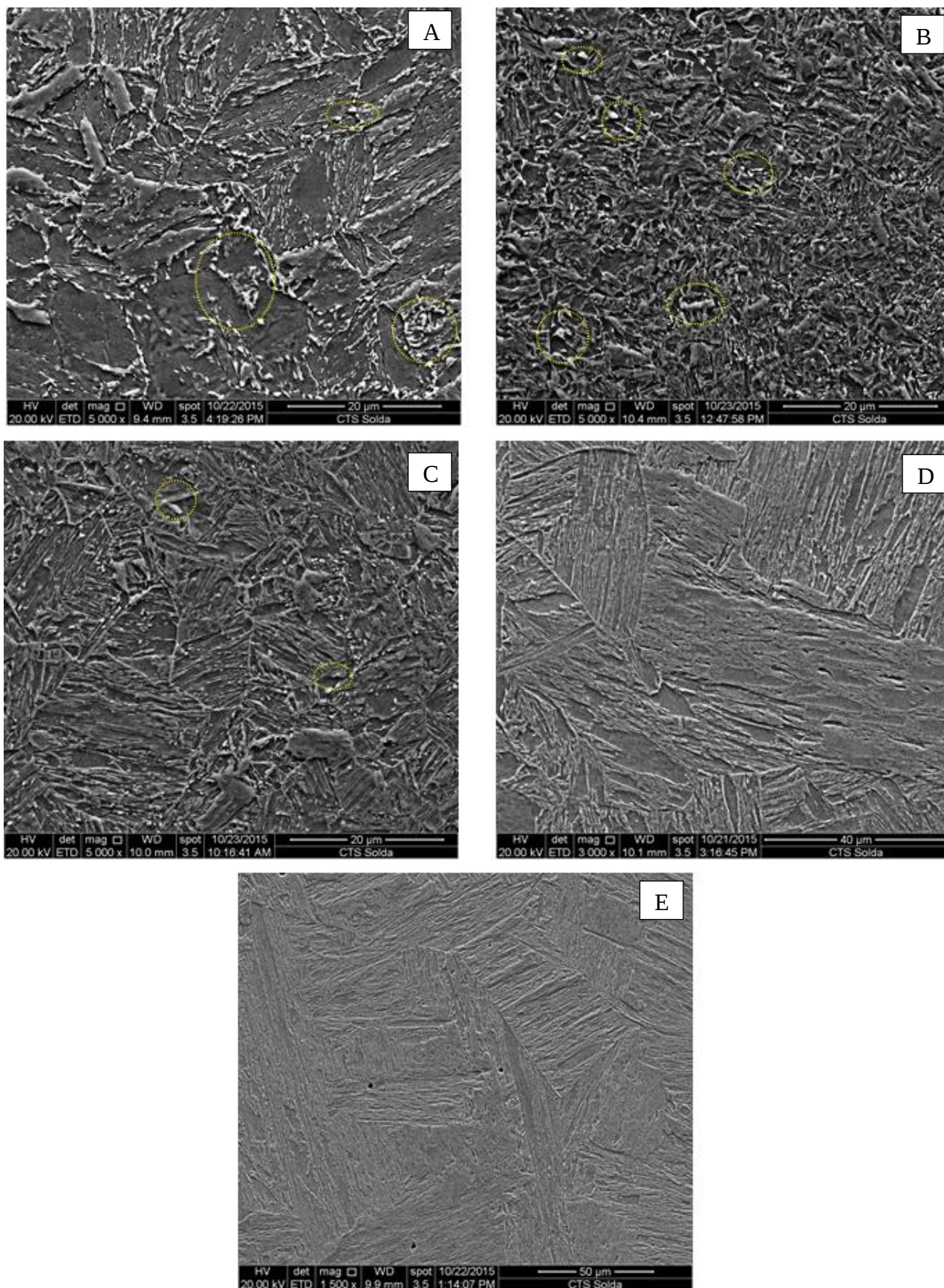


Figura 55 - Identificação da Austenita residual nas microestruturas (A, B, C, D e E correspondem as Tps de 400, 750, 1000, 1250 e 1450°C, respectivamente) [56].

4.4 Microdureza e simulação de Rozenthal

Os valores de microdureza foram medidos para cada T_p , e valores médios foram obtidos de acordo com a temperatura de pico mostrados na Figura 56.

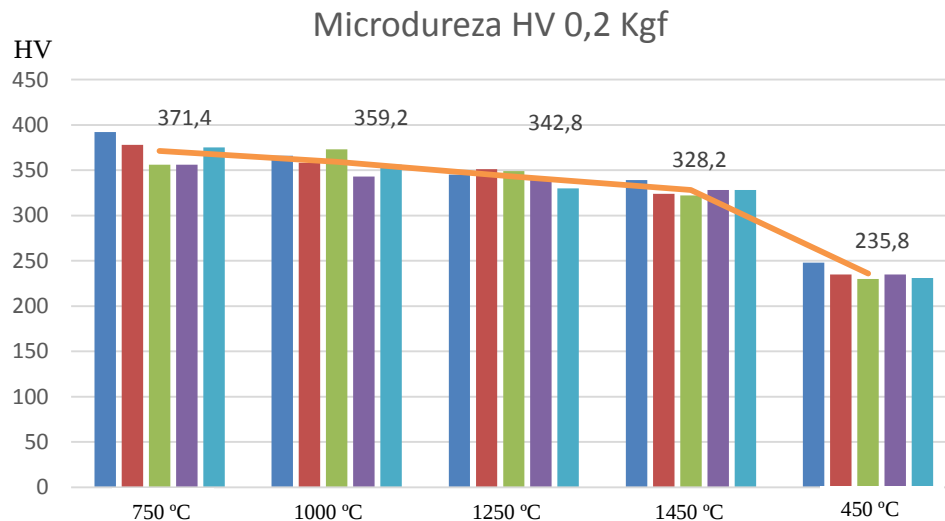


Figura 56 - Valores de microdureza por temperatura de pico [56].

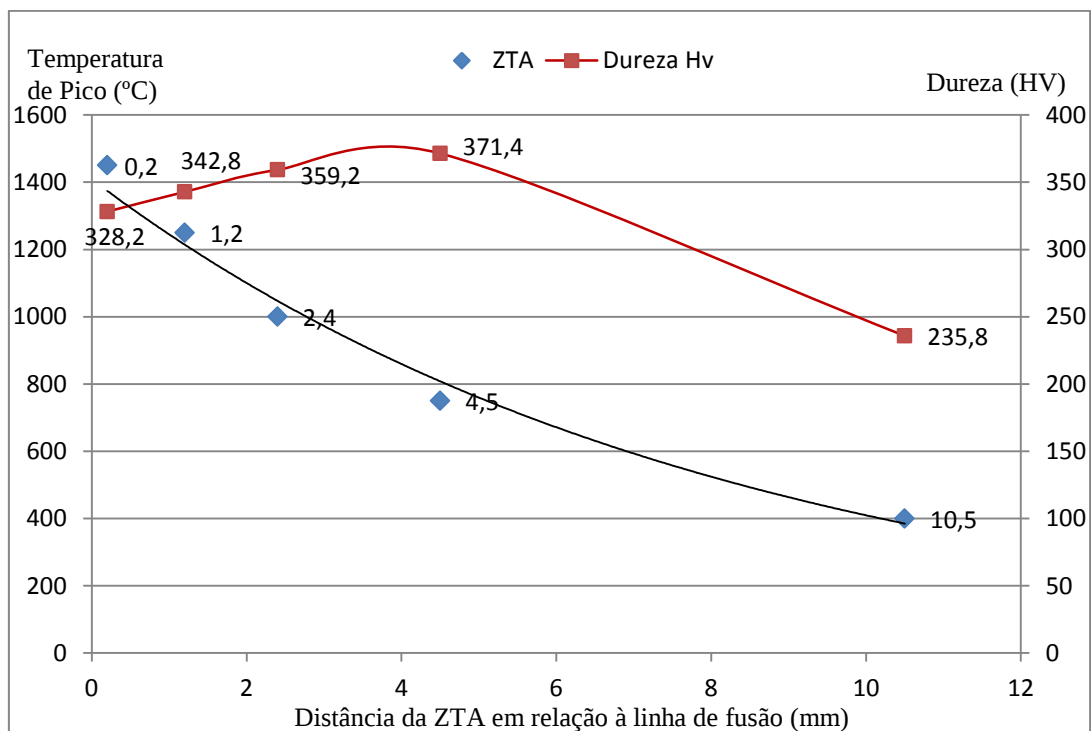


Figura 57 - Gráfico com o resultado da simulação da dureza e temperatura de pico ao na ZTA.

Utilizando a simulação de Rozenthal podemos associar as microdurezas com as distâncias das regiões da ZTA simuladas em relação à linha de fusão da solda para cada temperatura de pico simulada na Gleeble, conforme apresentado na Figura 58. Percebe-

se que a temperatura de pico de 750 °C possui maior microdureza e na simulação de Rozenthal para este trabalho está a uma distancia de 4,5 mm em relação à linha de fusão. O perfil de micro dureza da ZTA deste trabalho apresentou coerência com o perfil esquemático da microdureza da ZTA de NIPPES [49] é apresentada na Figura 58. NIPPES, nesse estudo, não relacionou a distância das regiões da ZTA com as regiões simuladas em cada temperatura de pico e dureza. Ainda este autor não simulou Tps entre 1000 °C e 500 °C, onde forneceria uma referência para comparar os resultados não esperados de alta dureza da região de intercrítica (Tp de 750 °C), que possui os grãos mais finos de todas as simulações de ZTA realizadas.

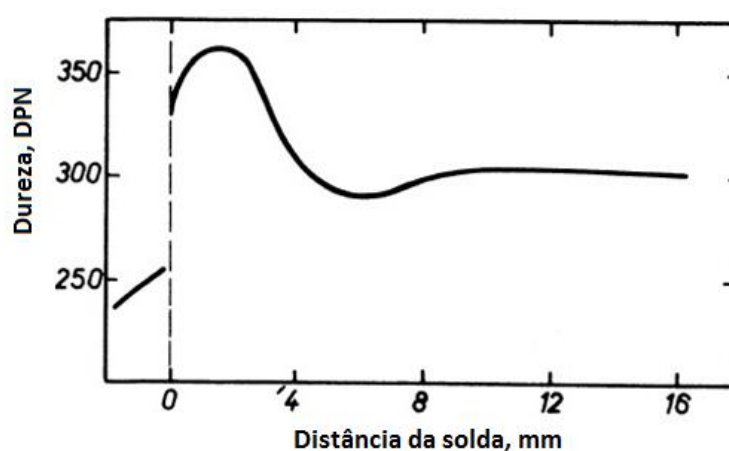


Figura 58 - Gráfico mostra a simulação da dureza ao longo da ZTA [59].

4.5 Ensaios de BTB

Os ensaios de BTB ao ar e com polarização catódica em solução tiosulfato de sódio 10^{-3} M foram realizados de acordo com a Tabela 7. Os resultados apresentados na Tabela 10 são os valores médios dos ensaios realizados. Conforme esperado, os resultados da Tabela 10 indicam uma perda de plasticidade dos ensaios realizados no ar comparado com os ensaios em solução nos critérios de tempo de ruptura, tensão máxima na ruptura e deformação do corpo de prova, que foi calculado de com a área da fratura. Vale destacar que a tensão de ruptura dos corpos de prova após simulação de ciclos térmicos nos ensaios realizados no ar não se encontra com valores muito abaixo da tensão de ruptura verificado nas amostras do material base de tubo conforme recebido (vide Tabela 5). O que indica que os ciclos térmicos tiveram pouca influência no limite de resistência neste caso. Porém, nos ensaios de BTB em solução, as tensões de ruptura aconteceram próximas aos valores do limite de escoamento do material

fornecido. A perda de plasticidade causada pelo hidrogênio aliado às baixas temperaturas de serviço pode aumentar a suscetibilidade de fratura frágil.

Tabela 10 - Resultados do ensaio de BTd.

Tp	Tempo de ruptura ar	Tempo de ruptura Solução	Tensão Max ruptura Ar (Mpa)	Tensão Max ruptura Solução (Mpa)	Deformação % (ar)	Deformação % (Tiosulfato)
400	11:30:17	05:32:40	714.3	696.1	18.63%	11.14%
750	08:26:30	03:25:00	700.5	690.0	18.64%	6.76%
1000	08:16:01	03:04:20	709.6	689.8	16.81%	5.45%
1250	08:34:04	04:33:20	723.2	706.9	17.15%	9.63%
1450	07:57:30	04:17:00	724.7	689.1	15.64%	8.71%

A Figura 59 apresenta a gráfica tensão x deformação dos ensaios BTd realizados em solução e no ar para diferentes corpos de prova. Percebe-se o efeito da perda de plasticidade nos corpos de prova em solução de tiosulfato comparados com ar, em todas as temperaturas de pico. Os gráficos das Figura 60, Figura 61, Figura 62, Figura 63 e Figura 64 apresentam os resultados da curva Tensão x Deformação por região da ZTA simulada (temperatura de pico).

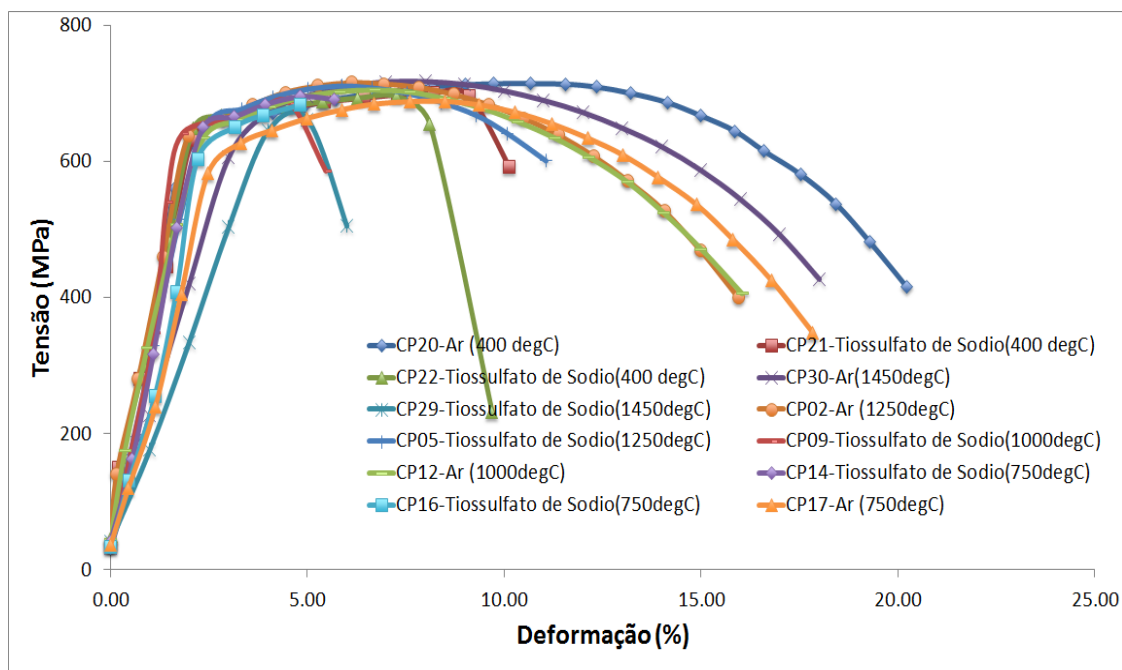


Figura 59 - Gráfico Tensão x Deformação dos ensaios BTd.

As Figura 60, Figura 61, Figura 62, Figura 63e Figura 64 apresentam uma micrografia realizada em MEV para as fraturas ao ar e em solução, onde se percebe que

os corpos de prova realizados ao ar apresentaram fratura por cisalhamento com aspecto do tipo taça e cone bastante familiar de fraturas do tipo dúctil para corpos de prova cilíndricos carregados em tração uniaxial [57, 58]. Essas fraturas apresentam região fibrosa no centro da amostra e percebem-se os “lábios de cisalhamento” em planos inclinados 45° aproximadamente, no sentido ao eixo de tração. Nas amostras em solução, o tipo de fratura frágil é verificado pelas características da fratura por clivagem, apresentando uma superfície relativamente plana [58].

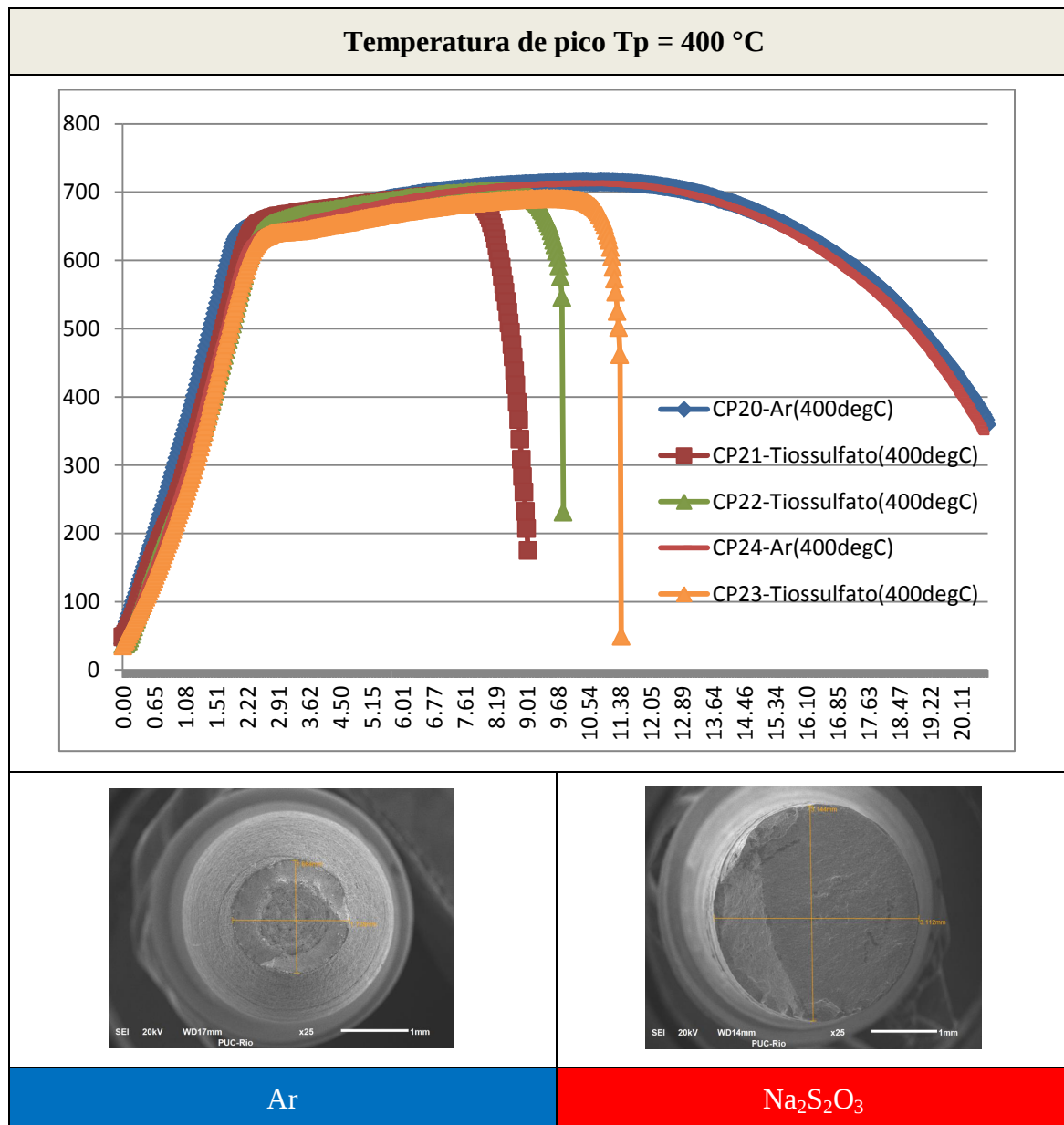


Figura 60 - Curva Tensão x Deformação ensaio de BTB.

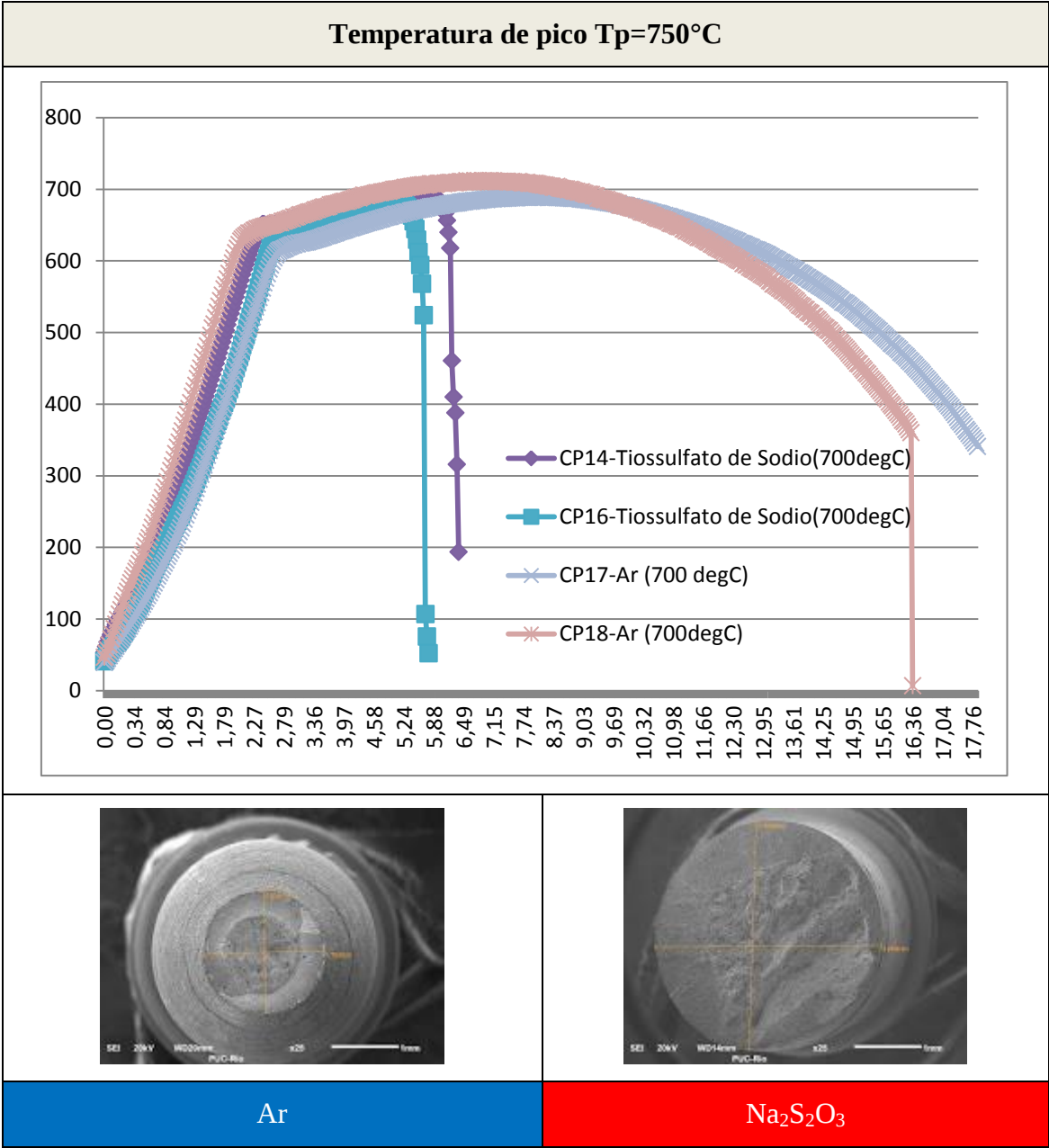


Figura 61 - Curva Tensão x deformação ensaio de BTd.

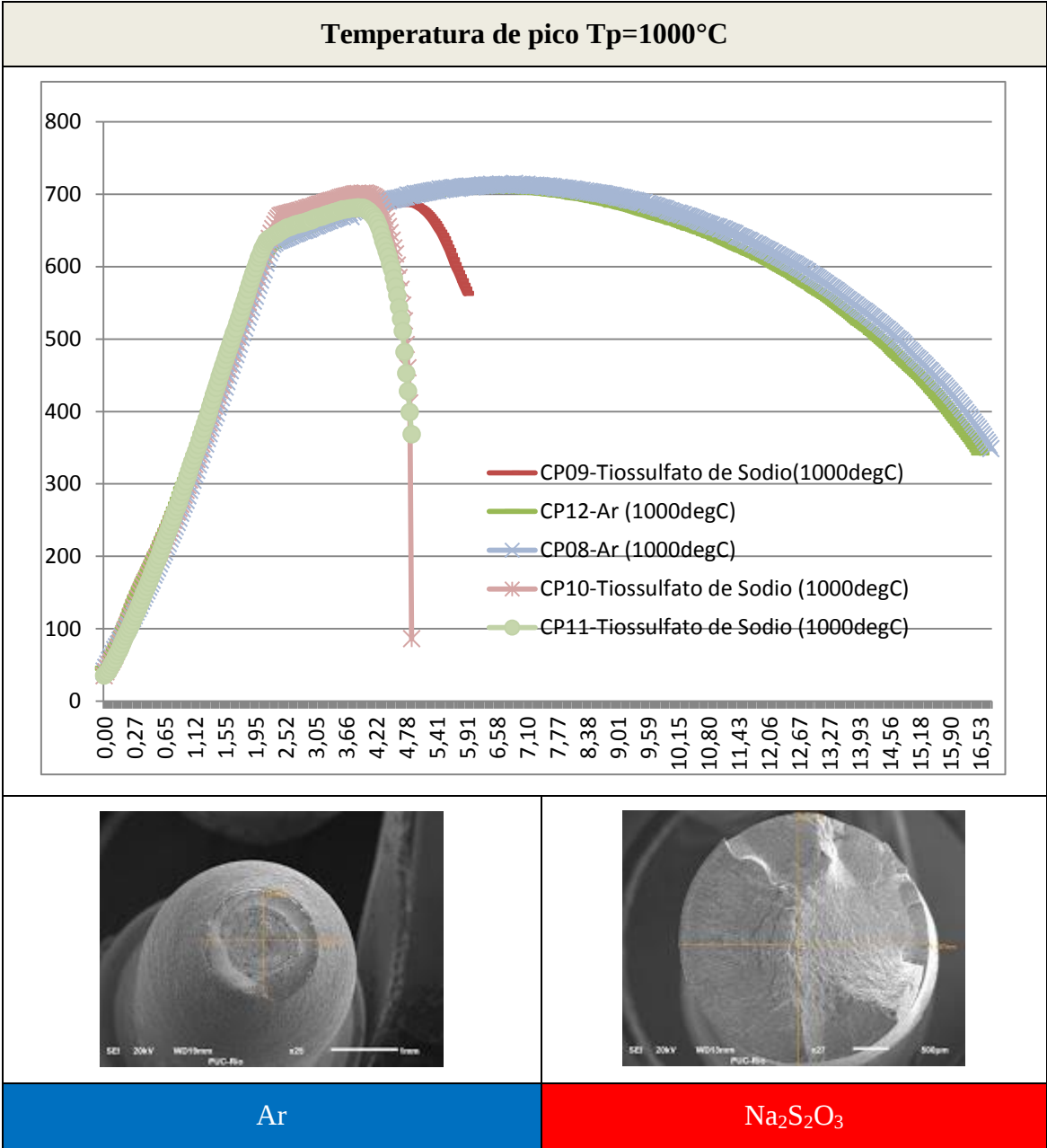


Figura 62 - Curva Tensão x deformação ensaio de BTB.

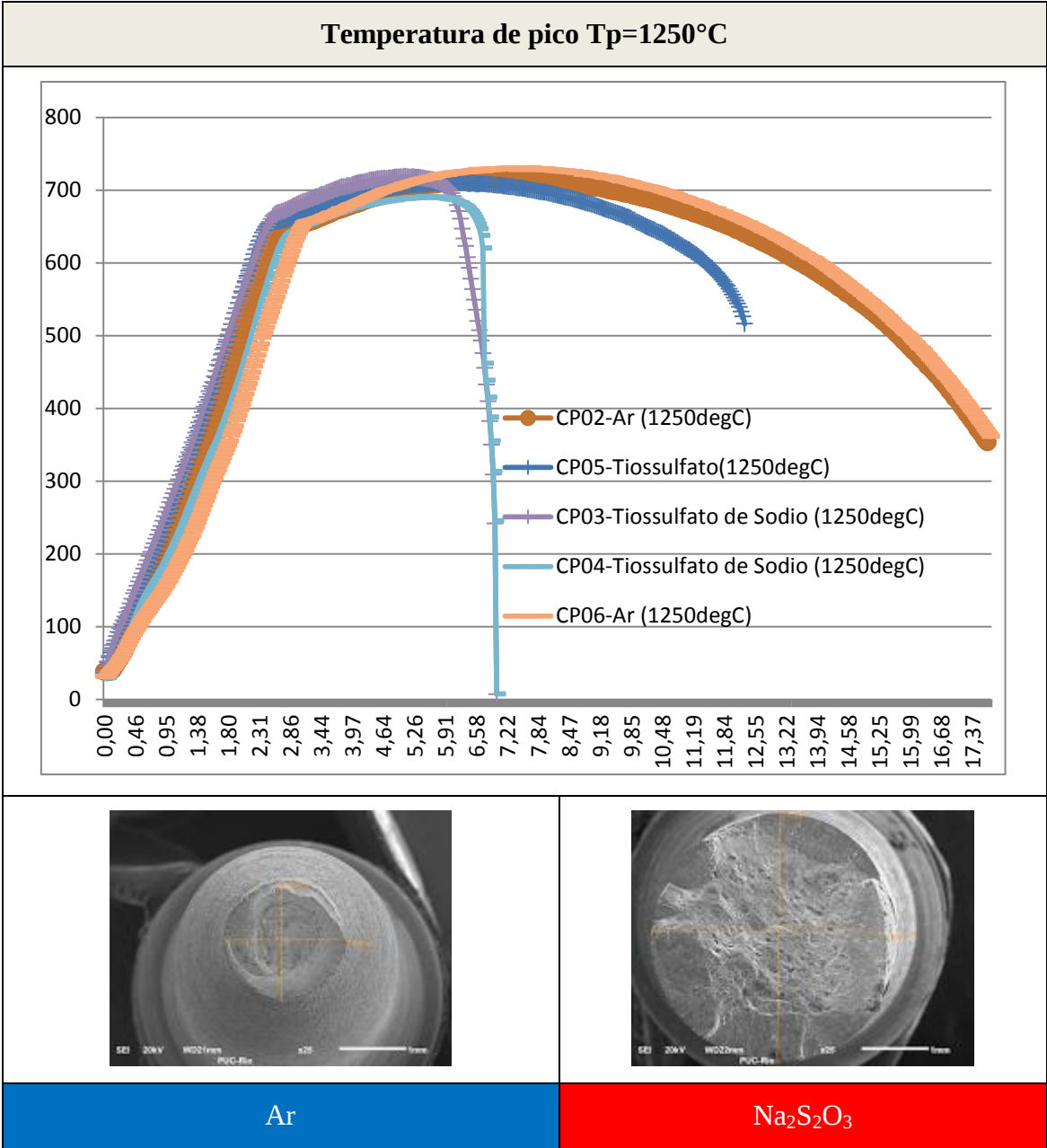


Figura 63 - Curva Tensão x deformação ensaio de BTd.

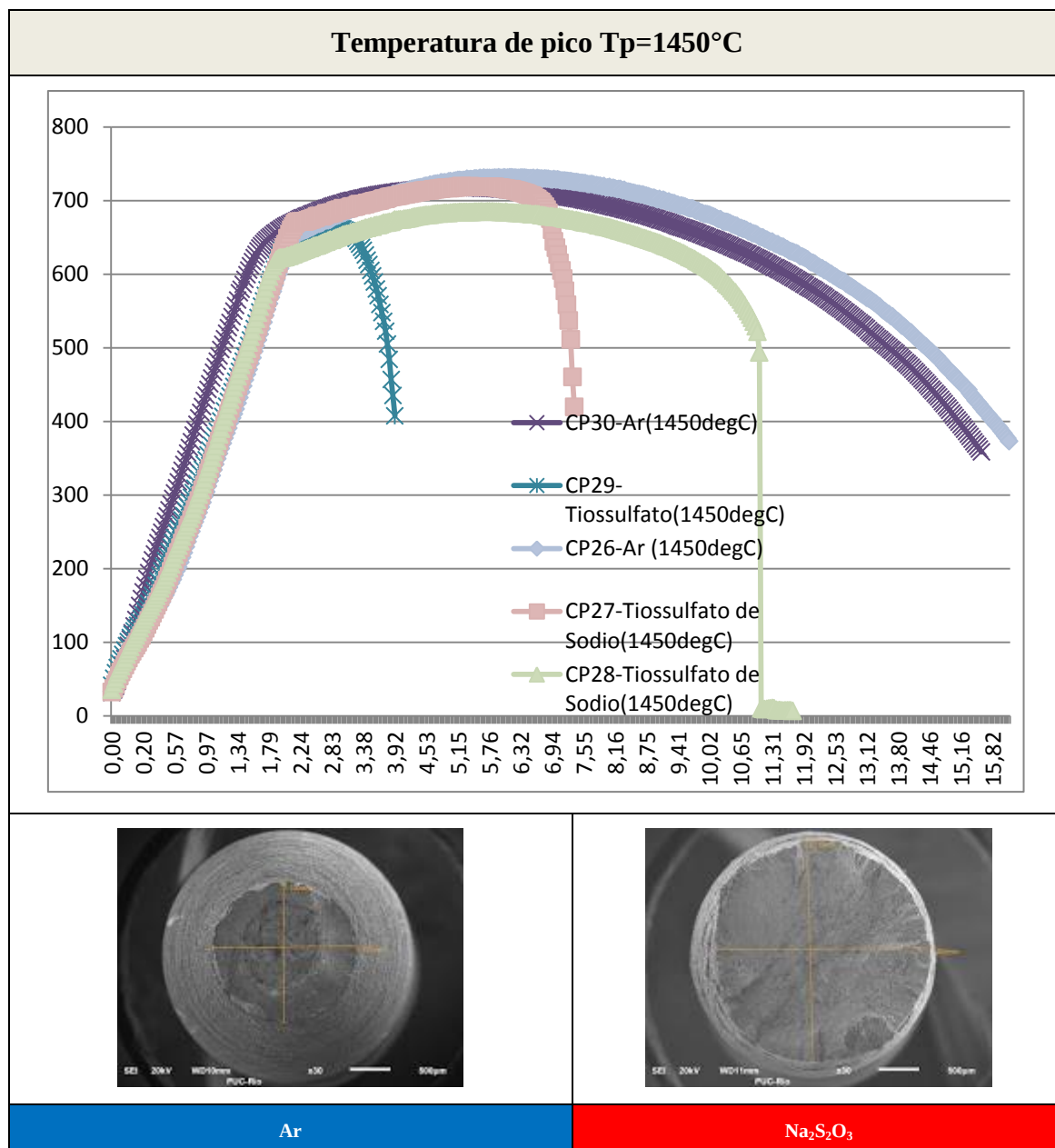


Figura 64 - Curva Tensão x deformação ensaio de BTB.

As Figura 65 e Figura 66 trazem as medições das áreas de fratura após os ensaios de BTB ao ar e em solução de alguns corpos de prova. Utilizando maiores aumentos com MEV, foi observado que os corpos de prova em solução apresentaram microcavidades rasas, Figura 67, Figura 68, Figura 69, Figura 70 e Figura 71, sugerindo mecanismos mistos de fratura, (*quasi clivage*) [57], o que está de acordo com os mecanismos citados por KIM e MORRIS [34, 35] nos ensaios de BTB realizados, para o aço 9% Níquel por este autor.

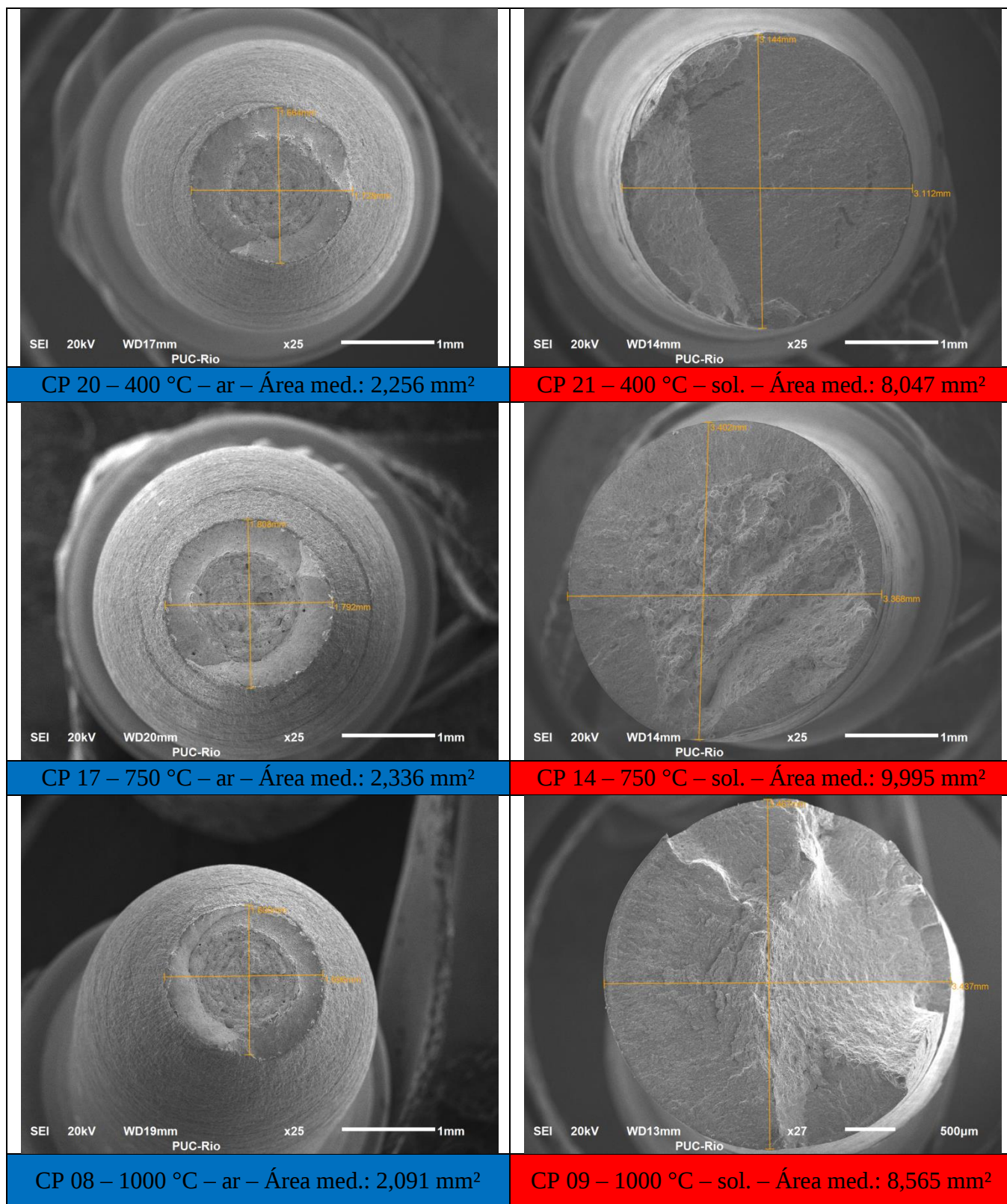


Figura 65 - Medição da área de fratura após os ensaios BTB no ar e em solução. Tps 400, 750 e 1000 °C.

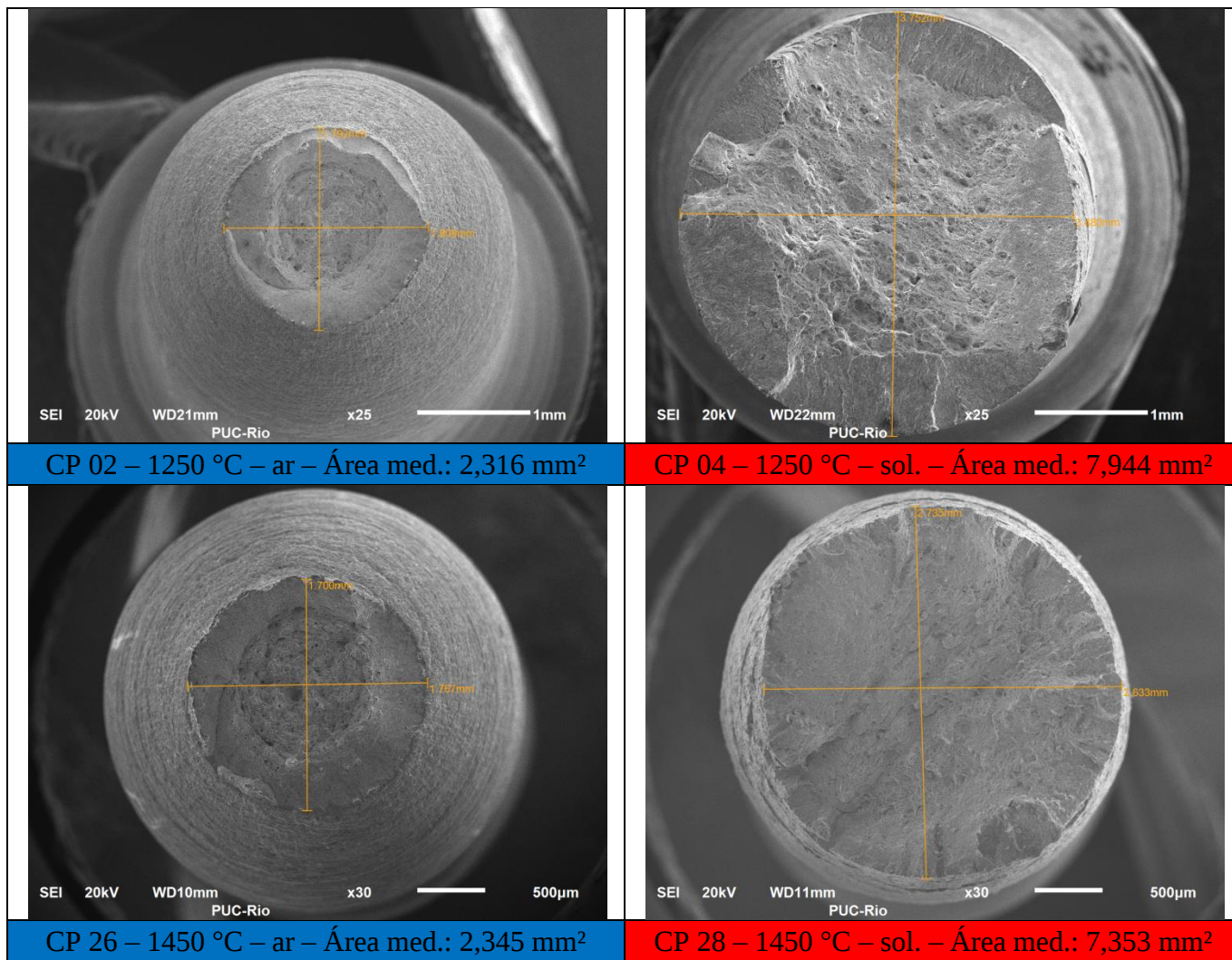


Figura 66 - Medição da área de fratura após os ensaios BTB ao ar e em solução. Tps 1250, 1450 °C.

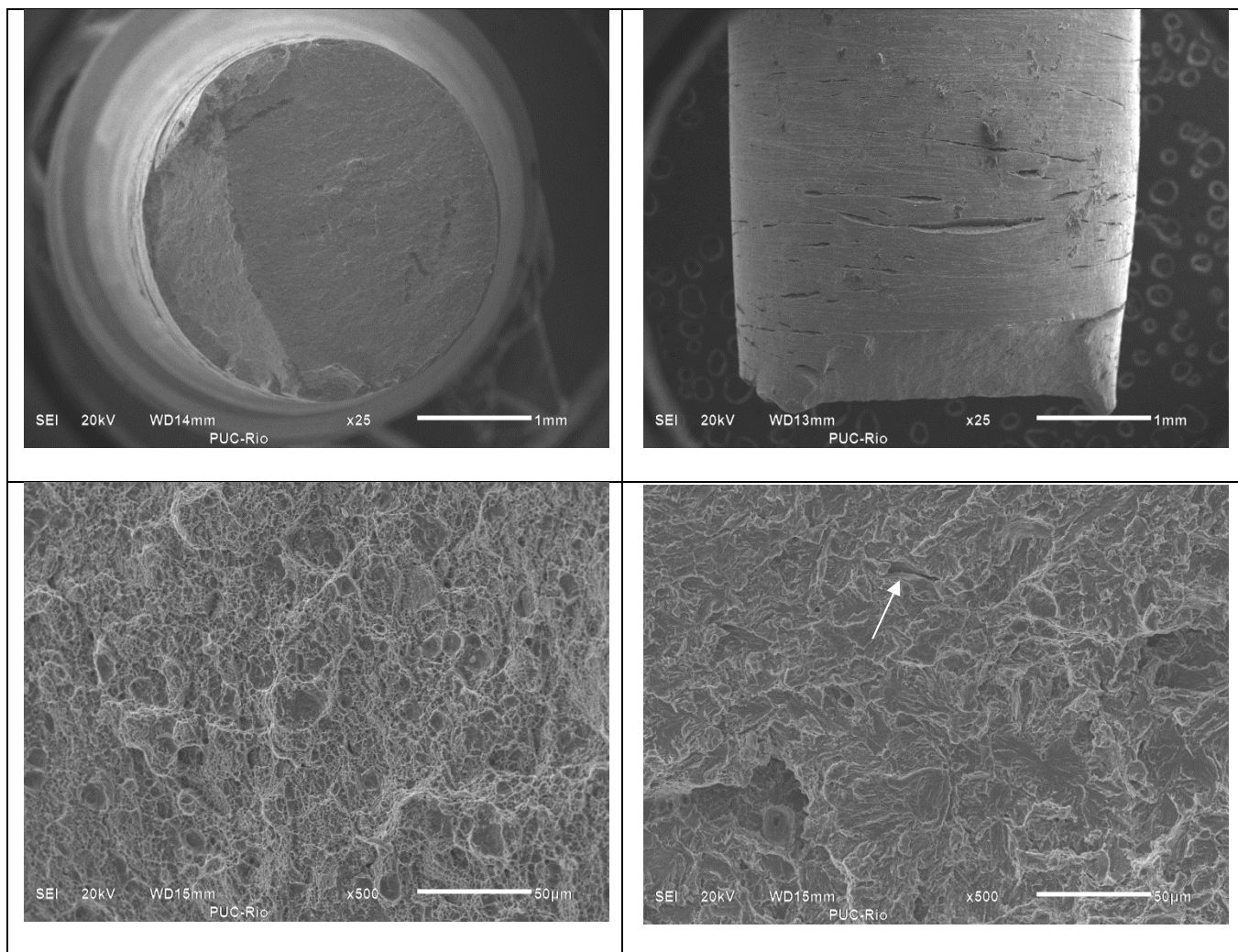


Figura 67 - Análises da superfície de fratura após os ensaios BTDC em solução, CP21, 450 °C.

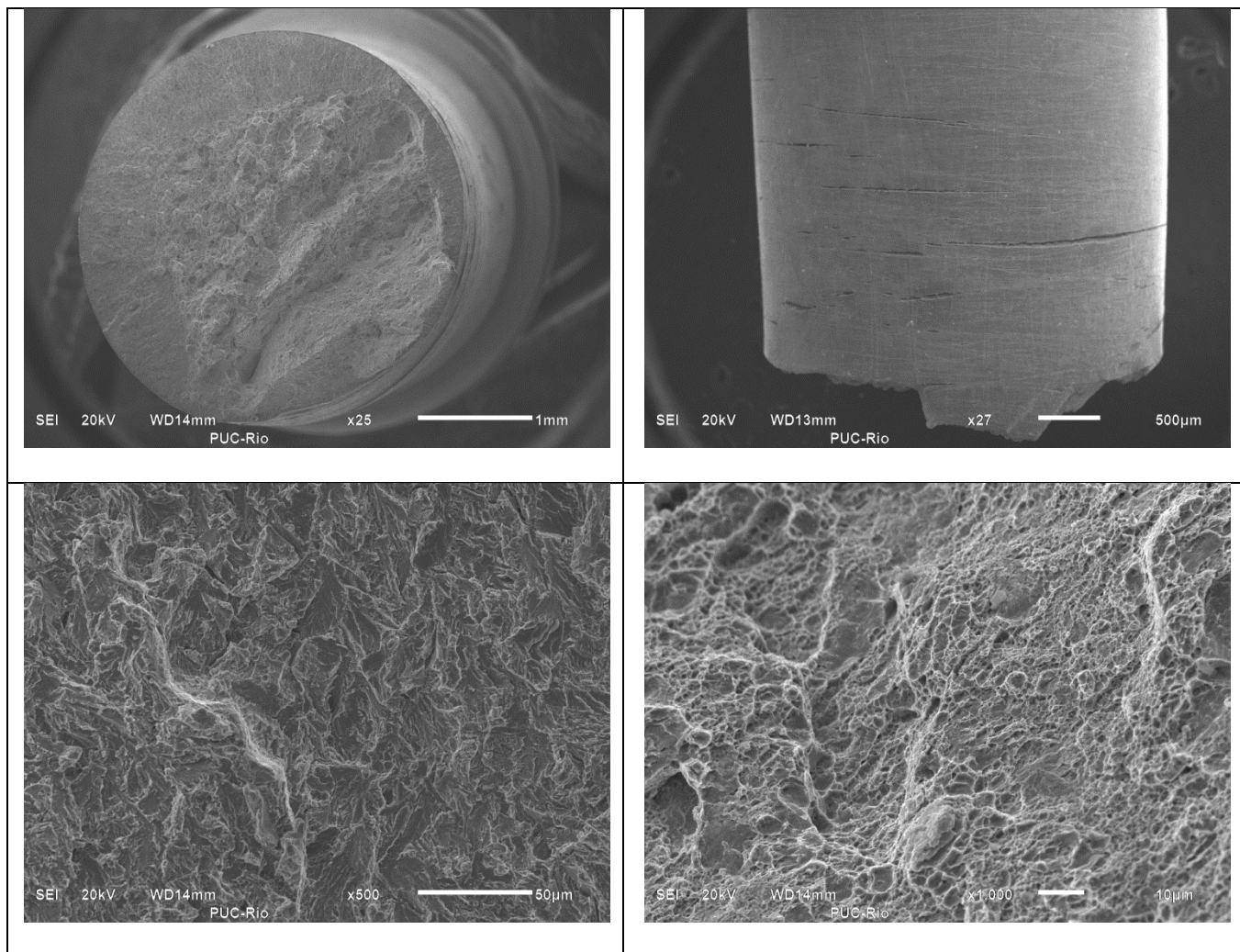


Figura 68 - Análises da superfície de fratura após os ensaios BTDC em solução, CP14, 750°C.

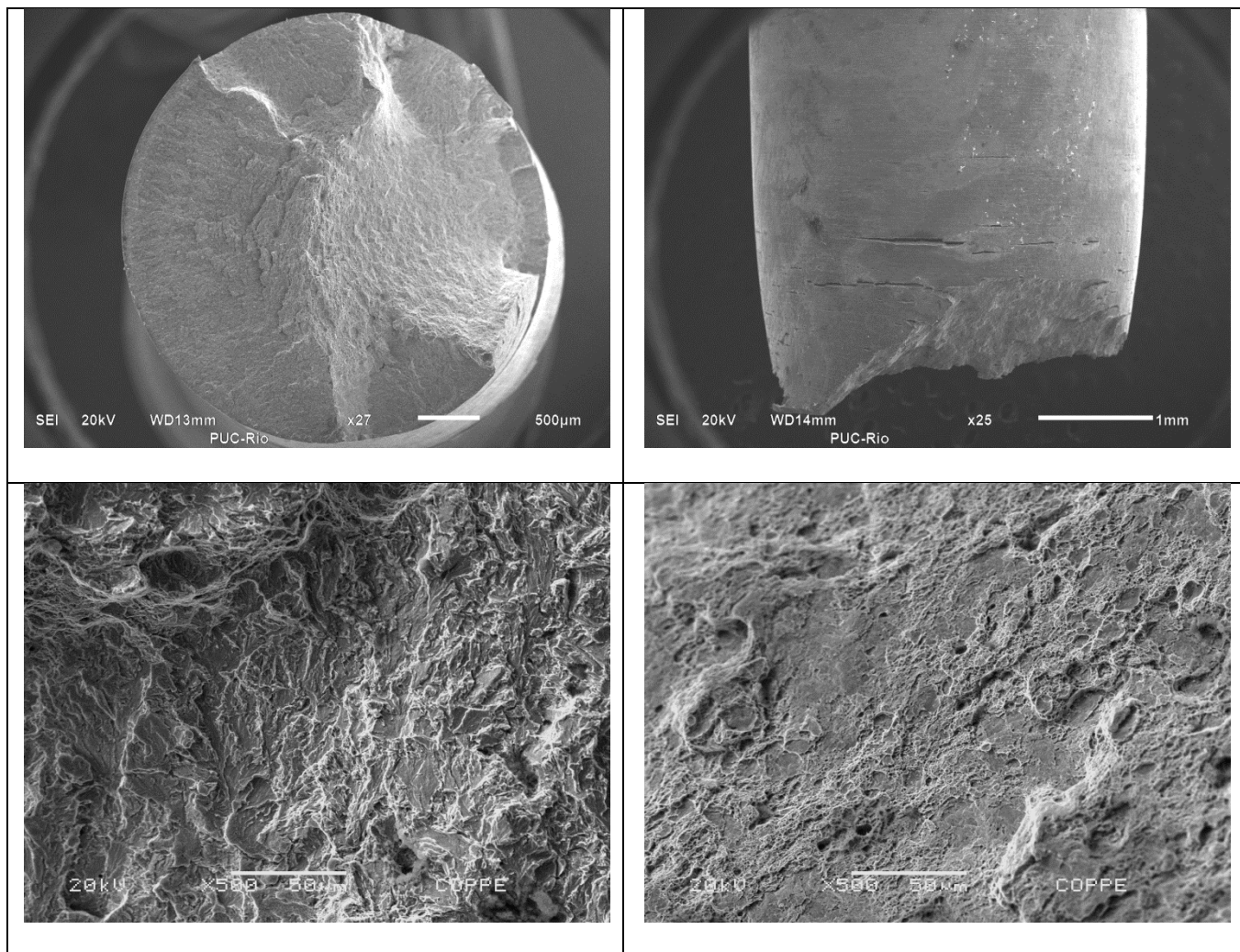


Figura 69 - Análises da superfície de fratura após os ensaios BTDC em solução, CP11, 1000 °C.

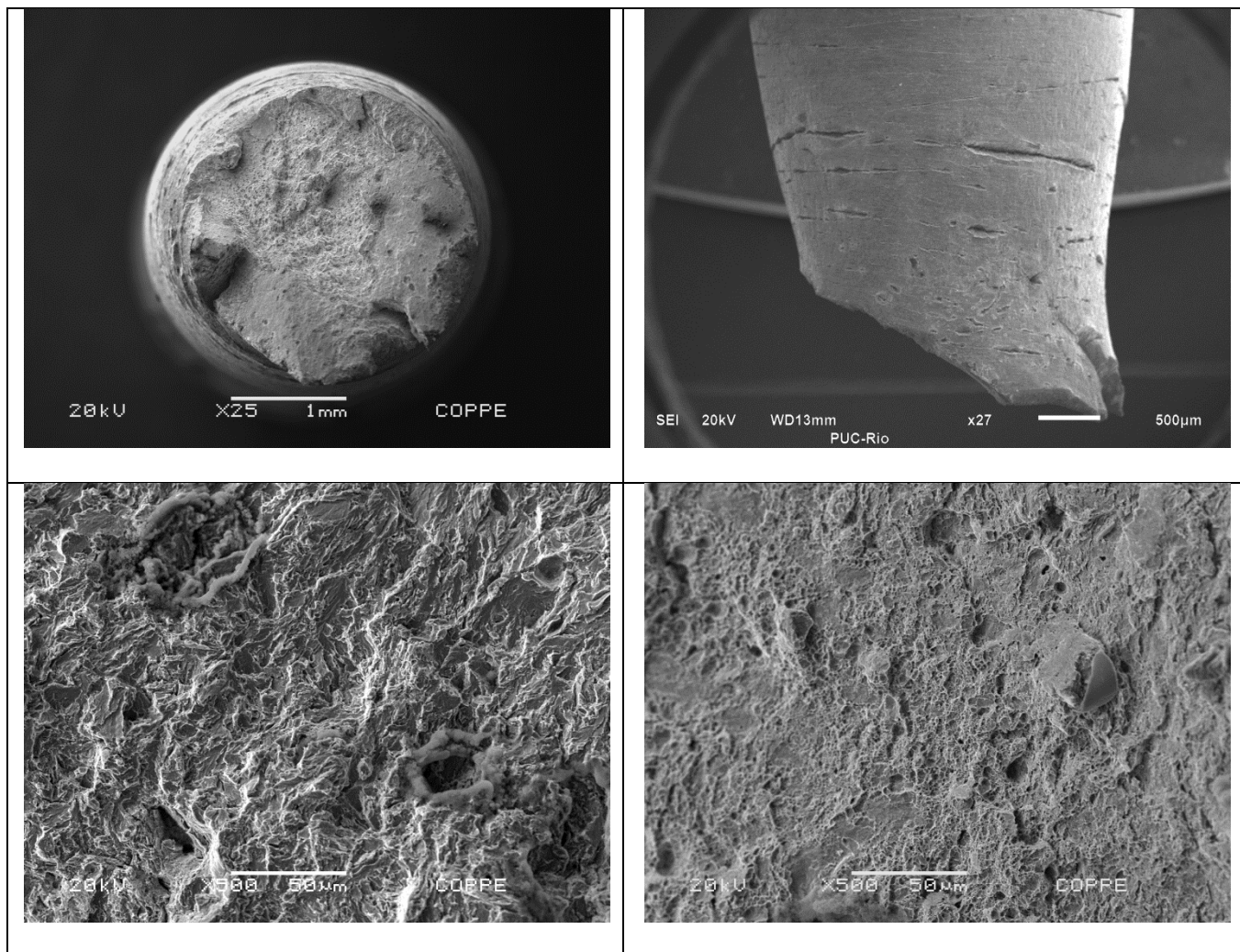


Figura 70 - Análises da superfície de fratura após os ensaios BTDC em solução, CP05, 1250 °C.

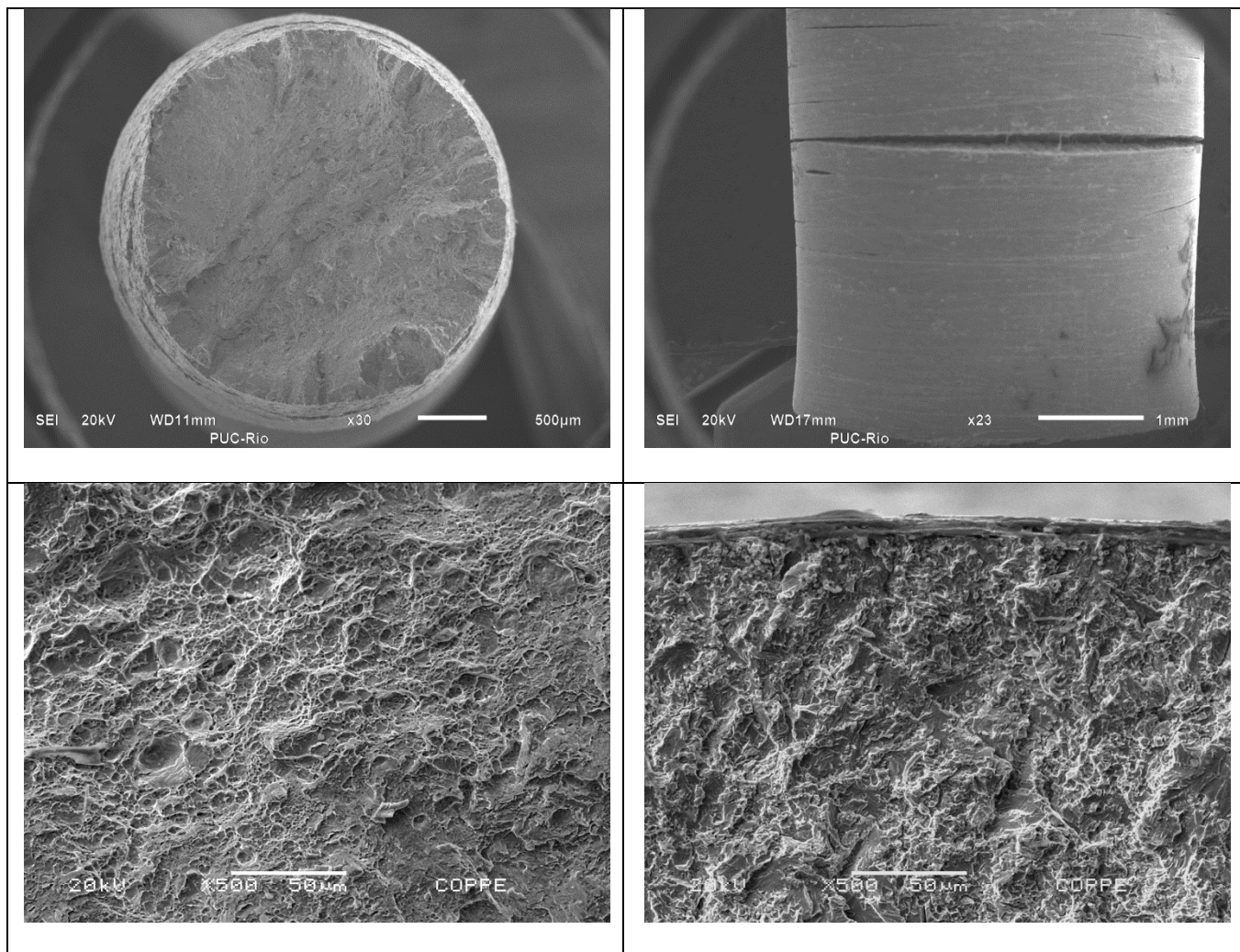


Figura 71 - Análises da superfície de fratura após os ensaios BTB em solução, CP29, 1450 °C.

As Figura 67, Figura 68, Figura 69, Figura 70 e Figura 71 também indicam que as fraturas ocorreram por mecanismo de clivagem e mecanismo de formação de microcavidades rasas. Regiões com presença de microcavidades são alternadas com regiões facetadas. Esta é uma característica de materiais fragilizados por hidrogênio [35]. Trincas secundárias são observadas nas regiões laterais dos corpos de prova.

5. DISCUSSÃO

A corrente de CO₂ é reinjetado nos reservatórios do pré-sal com pressões em torno de 550 bar e a porcentagem de CO₂ nesta corrente, após separação da produção, pode chegar a 75% [3]. Dados de projeto disponíveis para este trabalho indicam que a quantidades de H₂S na corrente de CO₂ a ser reinjetado a ser considerada é de

200 ppm, e o pH simulado para a mesma condição de corrente, na presença de água, é 2,9. Não há previsão de cloretos [3].

Utilizando os dados acima, podemos calcular as pressões parciais CO_2 e H_2S , e a razão $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ na corrente a ser reinjetado nos poços do pré-sal e igual a 37,5. Portanto, de acordo com a proposta de BONIS [39], esta corrente se encontra em um regime misto de corrosão por CO_2 e H_2S , com competição de filmes protetores de FeCO_3 e FeS . Embora as taxas de corrosão possam ser obtidas com diversos modelos disponíveis, com atenção nas recomendações de DUGSTAD [40] e NYBORG [41] sobre verificação das características desse regime misto para utilizar os fatores de correção necessários, vale ressaltar que a reinjeção de CO_2 nas plataformas do pré-sal é uma operação isenta de água, com eficiência operacional acima de 95%, o que não impõem risco à integridade do aço 9% Níquel em relação às taxas de corrosão nesta aplicação.

Todavia, o trincamento pelo hidrogênio é um fenômeno que pode ocorrer em curto espaço de tempo e merece uma análise mais detalhada, onde está a motivação deste trabalho. Analisando os dados de projeto para a aplicação de 9% Níquel na reinjeção de CO_2 dos FPSOs, perante a norma ISO15156/NACE MR0175 parte 2, podemos dizer que os tubos de aço 9% Níquel se encontram na região 3 da Figura 72.

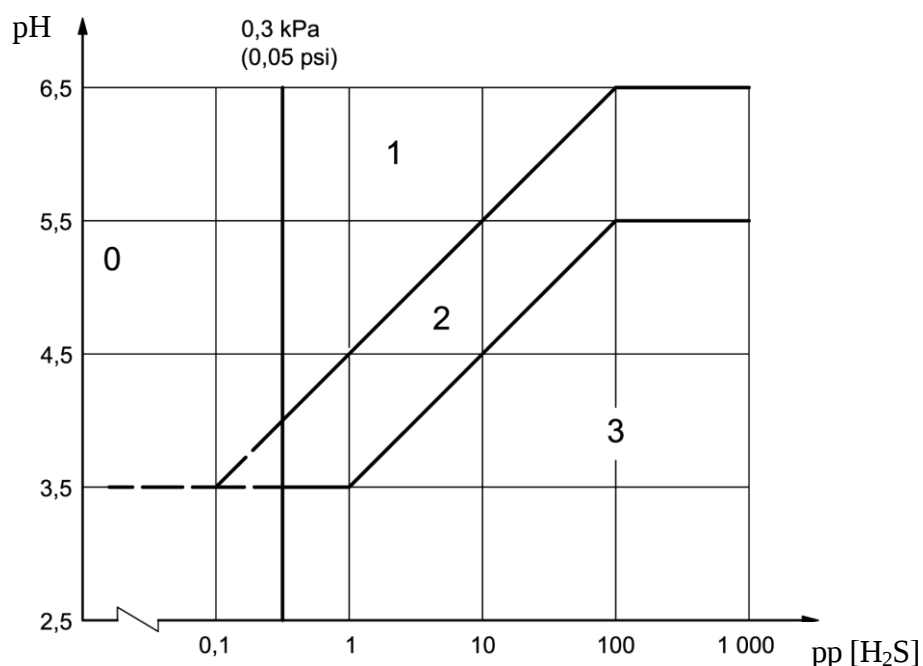


Figura 72 - Regiões da ISO 15156 parte 2 para avaliação de SSC em aços carbono de baixa liga adaptado [37].

A região 3 é a região de maior severidade em relação ao trincamento por hidrogênio (SSC) da norma da ISO 15156 Parte 2, e os requerimentos para seleção de materiais do metal de base e da junta soldada devem seguir as recomendações do anexo A.2 da norma. Conforme discutido na revisão bibliográfica, a revisão de setembro de 2015 da ISO15156 / NACE MR0175[37] determina que uma qualificação específica possa ser desenvolvida para seleção de um dado material em meios úmidos com H₂S desde que os valores de dureza da norma (22 HRC para solda, ZTA e MB) sejam respeitados e que seja reproduzido o ambiente de aplicação deste material em testes de qualificação adequados para caracterização das condições que este material possa falhar em ambientes com H₂S.

A norma ISO 15156 recomenda diferentes métodos e solução para a realização dos ensaios, normas NACE TM 0177 e TM 0198 [52, 53], mas a definição do melhor método é de responsabilidade do usuário do material, onde baseado nos resultados da qualificação irá definir os requerimentos para fabricação do material de base e os procedimentos de soldagem. O objetivo deste trabalho não é qualificar a região da ZTA do aço 9% Níquel para aplicação de H₂S na reinjeção de CO₂ das plataformas do pré-sal, e sim avaliar em termos gerais qual microestrutura de regiões da ZTA possui maior suscetibilidade de trincamento por hidrogênio no aço 9% Níquel, com os parâmetros de ciclos térmicos e condições de ensaios de BTDC utilizados neste trabalho. Mesmo assim, espera-se fornecer dados relevantes para avaliação e seleção do aço 9% Níquel em aplicações de regime úmido com H₂S. Os resultados que suportam essa avaliação são discutidos a seguir.

5.1 Análise microestrutural e microdureza

Todos os trabalhos apresentados na literatura apontam para uma microestrutura predominantemente martensítica para o aço 9% Níquel em todos os tipos de tratamento térmico com certa quantidade de austenita residual [8, 9, 15, 16, 17, 18]. Os autores, PENSE [10], KIM e MORRIS [35, 36], NIPPES [49], WANG [50], entre outros, apresentaram evidências de que a austenita residual estável e a martensita revenida, como resultado dos requerimentos de tratamentos térmicos das normas ASTM, são os principais responsáveis para a elevada tenacidade do aço 9% Níquel.

Esses autores observaram, que quando um ciclo térmico é introduzido, como por exemplo, resultado do processo de soldagem, as propriedades do aço 9% Níquel vão depender sensivelmente da microestrutura final resultante, onde a formação de uma martensita e austenita retida instáveis é prejudicial às propriedades desse aço. SAITOH [23], STRIFE e PASSOJA [24] e YANG [25], demonstraram que essas microestruturas “indesejáveis” dependem principalmente da temperatura máxima durante o aquecimento, curva e tempo de resfriamento. KIM e MORRIS [35, 36] e NIPPES [49] dentre os autores pesquisados trouxeram evidências de que a martensita não-revenida e austenita retida, esta última mesmo em pequenas quantidades, alteram substancialmente as propriedades dos aços 9% Níquel com tratamentos de T+R.

Analizando as microestruturas através de MO e MEV e EBSD pode-se perceber as indicações da martensita e a austenita residual apresentadas nos trabalhos citados. A Figura 43 mostra que todos os ciclos térmicos não cruzam a linha com austenita, ferrita e carbonetos (A+F+C), do diagrama TTT e, portanto é esperada a predominância da martensita na estrutura final. Porém, o diagrama TTT utilizado para análise de resfriamento de cada ciclo térmico, não foi gerado de acordo com a composição química da liga de aço 9% Níquel utilizada neste trabalho. Esperam-se algumas variações nas temperaturas de transformação de fase deste diagrama TTT, fato que possa explicar a presença de austenita retida identificado nos corpos de prova. Ainda, NOVIKOV [15] e PORTER [16], informam que a M_f , não está relacionada à temperatura de transformação que obtém 100% de martensita, e sim a temperatura que encerra a transformação martensítica. Portanto se houver austenita retida até M_f , a amostra terá uma quantidade de austenita residual à temperatura ambiente.

Como foram apresentadas nos resultados, as características da martensita foram fortemente evidenciadas nas micrografias em MO e MEV. De fato as temperaturas de pico 1450 °C, 1250 °C e 1000 °C apresentam as características da estrutura martensítica citadas por NOVIKOV [15] com maior clareza, como a orientação cristalográfica regular da rede com crescimento das ripas a partir do contorno de grão, vide Figura 46 e Figura 47. Essas características também podem ser verificadas nas micrografias das Figura 73 e Figura 74, onde a fase de martensita tem como barreira o contorno de grão ou outra ripa de martensita.

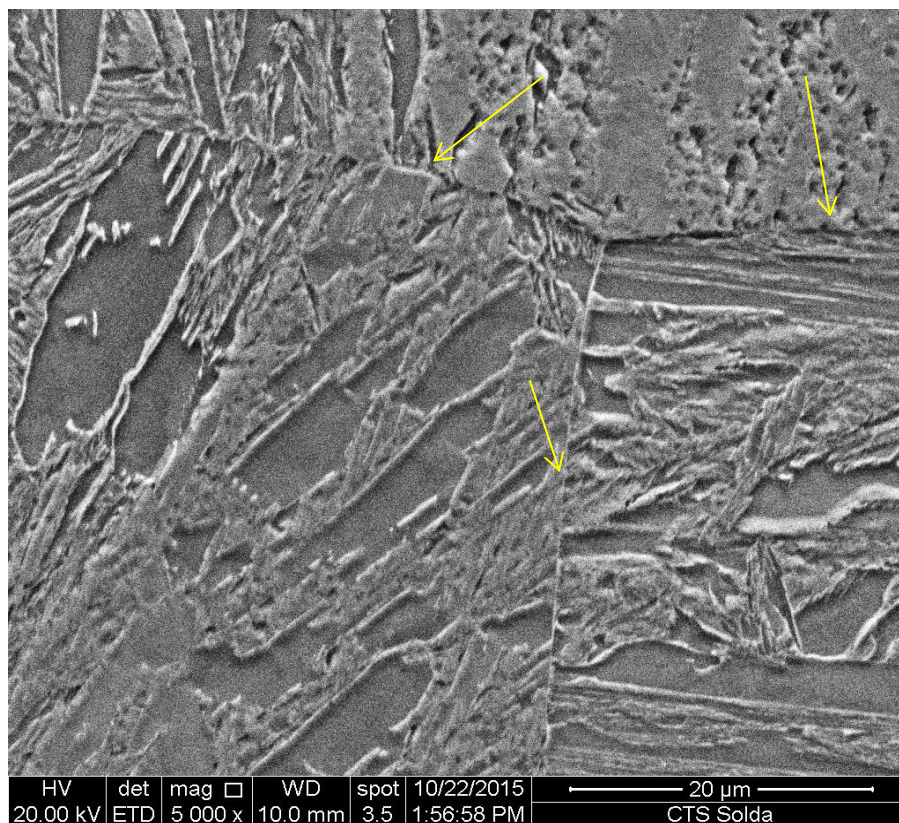


Figura 73 - Micrografia da Tp de 1450 °C mostra o contorno de grão como barreira da fase de martensita.

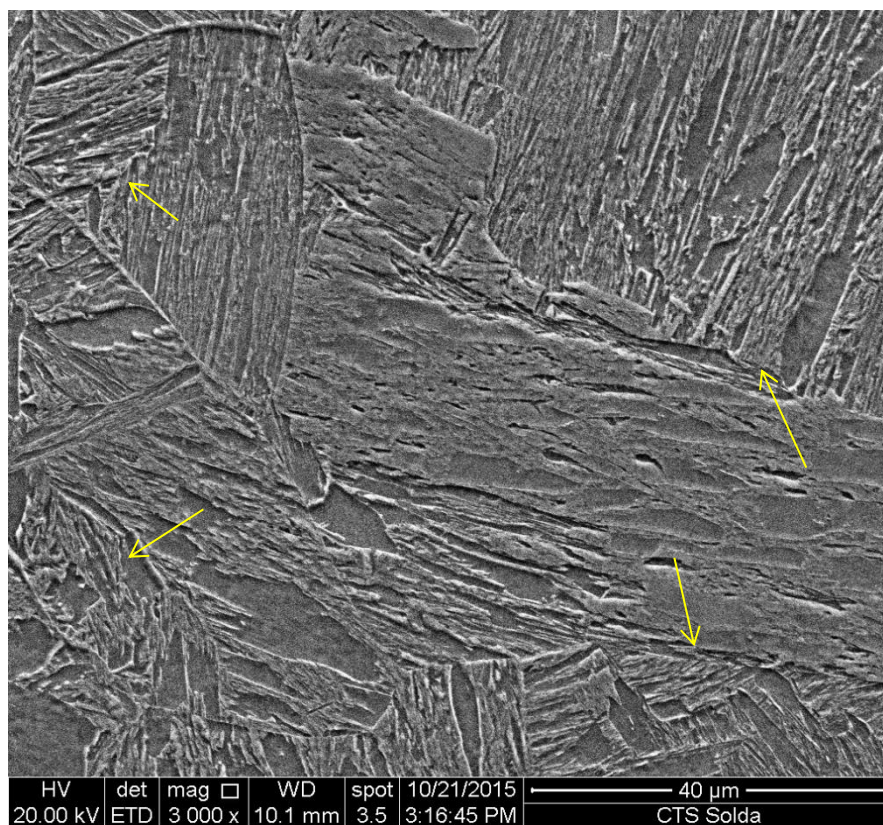


Figura 74 - Micrografia da Tp de 1250 °C mostra uma fase de martensita como barreira.

Como mencionado por NOVIKOV [15], PORTER [16] e REED-HILL [17] as ripas de martensita irão crescer até o limite do contorno de grão da austenita prévia. Somente após esse crescimento rápido, são formadas as novas agulhas. As temperaturas de pico que tiveram grãos menores na microestrutura ($T_p = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_p = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$) tendem a possuir uma maior aleatoriedade das ripas de martensita, pois existe muito mais a criação de agulhas novas que se formam até M_f ao invés do crescimento ao longo de tamanho de grãos maiores. A Figura 75 sugere essa aleatoriedade das ripas de martensita na T_p de $750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A presença da austenita residual não é tão clara. Comparando as micrografias em MEV das Figura 73 e Figura 74 com a Figura 75, se percebe a existência de um microconstituente de diferente forma e cor. Mediante os resultados apresentados anteriormente e as análises de EBSD (Figura 51 e Figura 52), estima-se que as indicações em amarelo na Figura 75 é austenita retida. De fato, essa afirmação vai de encontro com outros autores que também verificaram a presença de austenita retida em ciclos térmicos realizados e citados nesse trabalho. ZEEMAN [13] apresenta uma micrografia em MEV do aço 9% Níquel que sugere a austenita retida com morfologia muito semelhante daquelas encontradas neste trabalho, conforme apresentado na Figura 76.

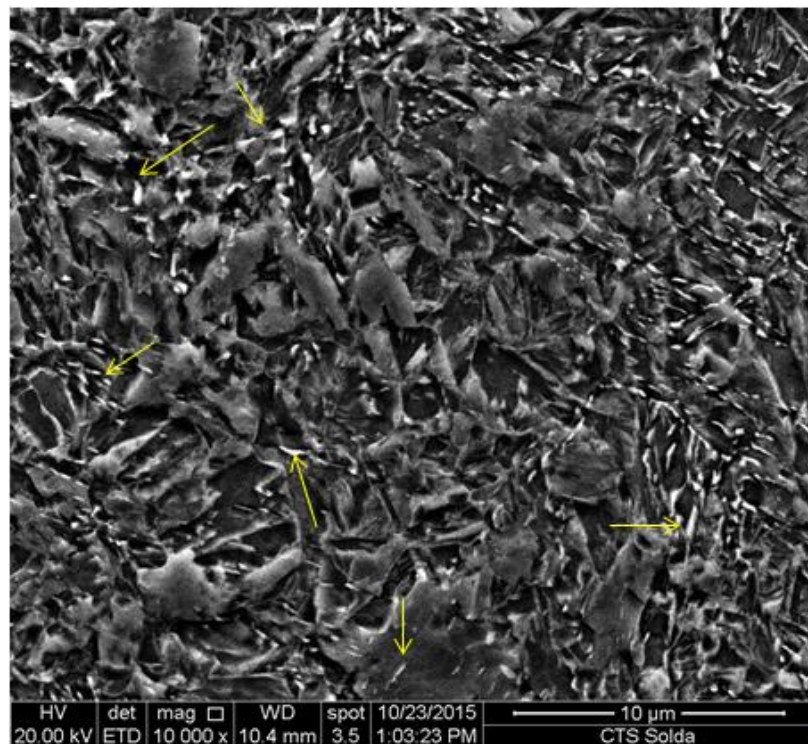


Figura 75 - Micrografia da $T_p = 750$ com indicações da Austenita retida.

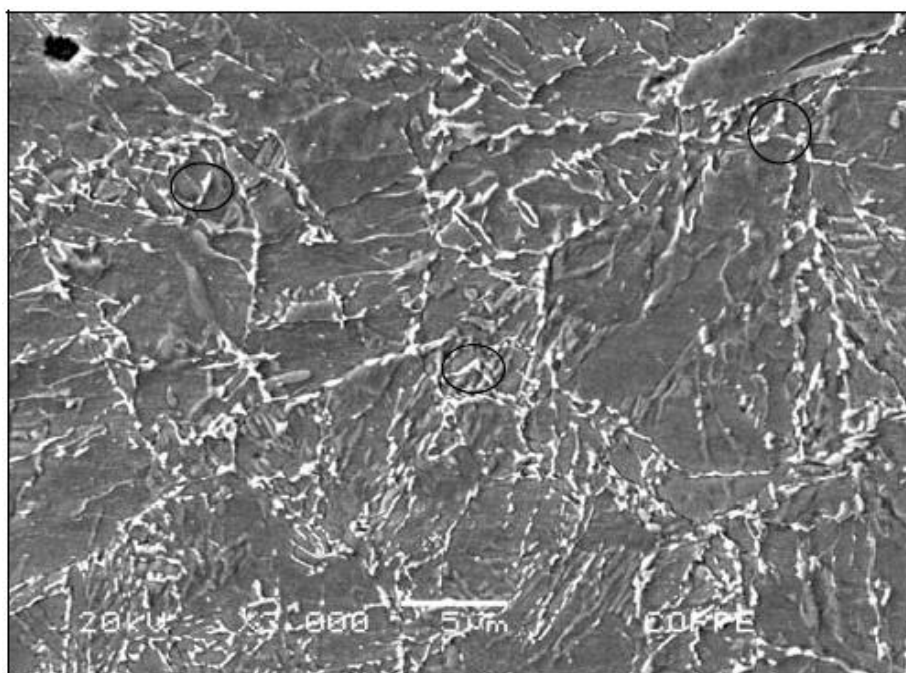


Figura 76 - Micrografia apresentada por Zeeman (2014) com indicações da austenita retida.

PORTER [16] menciona que a retenção de austenita pode ser explicada devida a alta tensão elástica da rede causada pelas últimas agulhas de martensita formadas, suprimindo a transformação da austenita.

As Tps de 750 °C e 1000 °C tiveram maior microdureza. Segundo NIPPES [49] os resultados de microdureza podem ser explicados com presença da fase de martensita não revenida de alta dureza que tiveram um endurecimento por temperabilidade elevado. NIPPES menciona em seu trabalho que a amostra simulada a Tp de 1000 °C teve o máximo de dureza possível para a quantidade de carbono da sua amostra. SAITOH [23], STRIFE e PASSOJA [24] e YANG [25] que avaliaram o efeito de diferentes temperaturas de austenitização (acima de A_{c3}) na microestrutura final nos aços 9% Níquel, verificaram que a austenita residual atinge seu máximo com resfriamentos entre 750 °C e 900 °C, porém esta austenita possui elevada instabilidade e apresenta uma martensita (fresca) de alta dureza com grande tensionamento de rede.

Podemos então sugerir que a alta dureza da Tp de 750 °C está associada ao arranjo da martensita, porém é necessário realizar mais estudos nessa região intercrítica para se obter mais informações que possam elucidar quais foram os mecanismos de endurecimento elevado dessa região. Para as simulações com Tps de 1450 °C, 1250 °C e 1000 °C, YANG [25] observou que para temperaturas de austenitização maior que

900 °C existe a tendência da quantidade de austenita retida diminuir, fato que pode ser atribuído para explicar os resultados de EBSD com percentual de austenita menor do que 1% nos Tps de 1450 °C, 1250 °C e 1000 °C. Para as amostras de Tp igual a 400 °C pode ser explicado pelo revenimento da martensita abaixo de A_{c1} . Observando os ciclos térmicos, pode-se dizer que esta região subcrítica da ZTA permanece mais tempo entre M_i e M_f , o que permitiria o revenimento da martensita e por conseguinte uma menor dureza.

5.2 Ensaioes BTB

De acordo com os resultados apresentados todas as regiões da ZTA tiveram uma perda significativa de plasticidade. A quantificação do grau de fragilização de um determinado material num dado meio pode ser medida de diversas maneiras em diferentes métodos de ensaio. Para o ensaio BTB, a norma G129 sugere um fator adimensional “F” para verificação da perda de resistência de um dado material no ar quando comparado com o comportamento do mesmo material em solução com carregamento de hidrogênio. O fator “F” pode ser calculado a partir da razão entre os valores no ar com o meio corrosivo para deformação total tempo de ruptura ou estrição. O maior o valor de “F” representa menor efeito da fragilização do meio para o material. Os fatores de fragilização (“F”) para cada meio estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Critérios de avaliação da perda de plasticidade conforme norma ASTM G129.

Temperatura de pico Gleeble °C	Razao “F” tempo de ruptura	Razão “F” Estrição	Razão “F” deformação
400	0.48	0.33	0.60
750	0.40	0.14	0.36
1000	0.37	0.30	0.32
1250	0.53	0.37	0.56
1450	0.54	0.45	0.56

Como pode ser observada a perda de plasticidade do aço 9% Níquel nas condições do ensaio realizado foi elevada. As microestruturas com temperatura de pico, entre 750 °C e 1000 °C apresentaram maior perda de plasticidade sobre carregamento de hidrogênio.

Os trabalhos de KIM e MORRIS [34,35] são bastante elucidativos para explicar os resultados obtidos nos ensaios de BTB. Os mecanismos de fragilização propostos por estes autores podem ser utilizados nesse trabalho devido à semelhança entre as microestruturas finais apresentadas. KIM e MORRIS verificaram que os mecanismos de fragilização de hidrogênio nos aços com teor de 5,5% de níquel (T+R) estão associados à transformação da austenita retida instável localizada entre as ripas de martensita e a própria interface das ripas de martensita que possuem elevada tensão elástica e são sítios nucleadores de trinca (vide Figura 21 e Figura 22).

A austenita transformada adquire um volume de 2 a 3 vezes maior e se torna um sítio para nucleação de trinca o que acontece normalmente entre as ripas de martensita. Ainda como a solubilidade do hidrogênio em microestruturas cúbicas de face centrada (CFC) é bem maior que em cúbicas de corpo centrado (CCC), com a transformação da austenita, tem-se uma martensita supersaturada em hidrogênio [35]. A transformação da austenita induzida por deformação e a martensita “fresca” gerada aumenta os sítios nucleadores de trinca e cria um local preferencial para o início da fratura. Ainda, as interfaces da martensita são regiões de elevadas atmosferas de discordâncias. Portanto, com maior desajuste atômico e energia para aprisionamento espera-se maior acumulação de hidrogênio [16].

KIM e MORRIS mencionam que os mecanismos de fragilização de hidrogênio em aços ao níquel com martensita e austenita residual predominantes, acontece entre as ripas de martensita em presença de austenita ou não, todavia a transformação da austenita contribui para aumentar a deformação localizada das interfaces e criar um plano preferencial para fratura com mais facilidade [34]. A fragilização pela martensita não revenida pode explicar o resultado da perda de plasticidade da Tp de 1000 °C (RGF), como o segundo pior desempenho nos ensaios BTB. Para o pior desempenho das regiões da ZTA, Tp de 750 °C (RIC) podemos associar o efeito combinado da presença de uma martensita não revenida com a transformação da austenita retida presentes em torno de 2,6%.

Interessante resultado foi apresentado para a Tp de 400 °C, pois mesmo com a dureza muito inferior dentre as cinco regiões da ZTA simuladas, apresentou o terceiro pior desempenho na fragilização de hidrogênio dos ensaios de BTB pelos critérios de tempo de ruptura e estrição (vide Tabela 11). Esta região de Tp de 400 °C teve a

quantidade de austenita retida medida pelo EBSD em torno de 1,6%, portanto a presença de austenita retida pode ter tido um efeito mais prejudicial do que as outras microestruturas simuladas de maior dureza sem a presença de austenita retida. Essa proposição traz um alerta para a indústria de óleo e gás na utilização dos limites de dureza da norma ISO 15156/NACE MR0175 em aços com alto teor de níquel sem levar em consideração a presença da austenita retida na microestrutura.

Entende-se que o método de ensaio de BTDR impõe uma deformação severa ao corpo de prova que facilita a transformação da austenita e os mecanismos de fragilização por hidrogênio discutidos neste trabalho, condição a qual os materiais normalmente não estão sujeitos em serviço. Porém, este trabalho indica que mesmo pequenas quantidades de austenita retida podem ter um efeito prejudicial significativo. A soldagem dos aços de baixa liga com alto percentual de níquel, incluindo possíveis tratamentos térmicos pós-soldagem para alívio de tensões, devem ser cuidadosamente planejados e verificados sob um programa de qualificação específico que avalie as particularidades da suscetibilidade de fragilização por hidrogênio de cada microestrutura da ZTA quando submetidos a uma aplicação em meio úmidos com H₂S, principalmente no tocante à quantidade de austenita retida que pode aumentar os riscos de trincamento por hidrogênio.

6. CONCLUSÕES

- i) Frente aos resultados e discussões conduzidas nesse trabalho de pesquisa foi possível simular ciclos térmicos de soldagem para um passe de solda, baseados em modelos matemáticos de fluxo de calor. A fragilização por hidrogênio de diferentes simulações das regiões da ZTA do aço 9% Níquel foram avaliadas utilizando critério de perda de plasticidade em ensaios BTDR realizados no ar comparados com solução de tiosulfato de sódio 10⁻³ M conforme a norma ASTM G129;
- ii) A microestrutura gerada por simulação de ciclos térmicos de soldagem para as regiões da ZTA aço 9% Níquel deste trabalho foi caracterizada com predominância martensítica e pequenas quantidades de austenita retida. A quantidade de austenita retida depende da temperatura de pico e tempo de resfriamento impostos pelos ciclos térmicos.

iii) Todas as microestruturas resultantes das regiões da ZTA simuladas neste trabalho indicaram elevada perda de plasticidade em ensaios de baixa taxa de deformação quando submetido a um ambiente com carregamento de hidrogênio. As regiões que apresentaram maior suscetibilidade à fragilização pelo hidrogênio mediante aos ensaios e critérios utilizados regiões.

iv) A região Intercrítica da ZTA (RIC) simulada com T_p de 750 °C, que apresentou maior dureza e presença de austenita retida, em torno de 2,6%, obteve o maior efeito de perda de plasticidade nos ensaios de BTB em solução. A região de grãos finos (RGF) simulada com T_p de 1000 °C teve dureza semelhante à região intercrítica obteve a segunda maior perda de plasticidade. A redução da dureza se mostrou como uma medida mitigadora importante para diminuir a suscetibilidade de trincamento por hidrogênio.

vi) Com os resultados dos ensaios BTB da região subcrítica (RSC), com T_p de 450 °C, podemos inferir que a dureza não é a única medida isolada para reduzir a suscetibilidade ao trincamento por hidrogênio. A RSC obteve perda de plasticidade maior nos ensaios de BTB em relação as microestrutura das regiões próxima a linha de fusão (RLF com T_p de 1450 °C) e região de grãos grosseiros (RGG com T_p de 1250 °C), mesmo com micro dureza medidas consideravelmente inferiores. Esse resultado está de acordo com a discussão ao longo de vários anos de que os aços carbono de baixa liga com mais de 1% de níquel, tem a fragilização por hidrogênio associada à presença de austenita retida instável, e não somente ao valor de dureza acima de 22 HRC. A qualificação de procedimentos de soldagem desses aços para ambientes com H_2S devem ter um cuidado especial nos ciclos térmicos que podem gerar as microestruturas com maior suscetibilidade fragilização pelo hidrogênio.

vi) Este trabalho não teve como objetivo qualificar o aço 9% Níquel para ambientes ácidos com H_2S , para aplicação de reinjeção de CO_2 . Um programa de qualificação deve ser realizado principalmente com o microambiente da aplicação, com aprovação do usuário desse material e fabricantes do aço e/ou executores das juntas soldadas. Todavia, as observações neste trabalho são relevantes para uma atenção especial no controle e verificação da suscetibilidade de trincamento por hidrogênio das diferentes microestruturas da ZTA gerada pelos ciclos térmicos durante a soldagem.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

i) Desenvolver mais estudos de fragilização por hidrogênio com simulações na região intercrítica da ZTA, de T_p de 750 °C, que apresentou maior perda de plasticidade nos ensaios de BTDC com carregamento de hidrogênio. Ainda, mais resultados na região intercrítica entre, Ac_3 e Ac_1 estimados entre 720 °C e 520 °C, seriam de extrema importância para confirmar a criticidade dessa região mediante os resultados apresentados neste trabalho.

ii) Avaliar a fragilização de hidrogênio do aço 9% Níquel em condições semelhantes às utilizadas em serviço de reinjeção de CO_2 . As condições consideram a presença de H_2S e CO_2 em solução, pressões em torno de 550 bar (com verificação do comportamento supercrítico do CO_2), e verificação de baixas temperaturas (-96 °C). Esses resultados podem trazer informações relevantes para utilização do aço 9% Níquel em diferentes equipamentos (por exemplo, risers) e cenários de reinjeção de CO_2 , por exemplo operação de reinjeção de CO_2 com umidade por um período de tempo.

iii) Definir os parâmetros de variados processos de soldagem, incluindo tratamentos térmicos após soldagem, em condições de serviço do aço 9% Níquel, conforme citado acima como referência para construção de equipamentos de campo.

iv) Validação de uma metodologia para simulação da ZTA com multipasses de solda comparando a microestrutura resultante de múltiplos ciclos térmicos com a microestrutura da ZTA de uma junta soldada utilizando um procedimento de soldagem de campo.

v) Ampliar os conhecimentos do comportamento do aço 9% Níquel em ambientes úmidos com H_2S para fornecer informações necessárias na seleção deste material em aplicações com H_2S . Os seguintes estudos são recomendados:

- Verificar a taxa de corrosão do aço 9% Níquel em diferentes meios corrosivos e caracterização dos filmes protetores formados em cada meio.

- Levantamento de curvas de permeação de hidrogênio em função de tensões críticas e tempo de falha desse material.

- Estudos de mecânica da fratura para verificação de tamanho crítico de defeito em juntas soldadas, sob carregamento de hidrogênio, para aplicações específicas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BELTRÃO, R.L.C., SOMBRA C.L., LAGE, A.C.V.M. et al., 2009, *Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil*. Houston, Texas, OTC. OTC 19880
- [2] DET NORSKE VERITAS, *Recommended Practice DNV-RP-J202 – Design and operation of CO₂ pipelines*, Abril 2010.
- [3] PETROBRAS, “*Perspectiva de aplicação de aços ao Níquel em sistemas de processamento de CO₂ para o pré-sal*”, apresentação na Conferência Rio & Oil Gas 2012 (Rio de Janeiro, IBP, 2012).
- [4] VALLOUREC, “*Cryogenic steel grades – Gr 8*” apresentação MS-Powerpoint em reunião de tecnologia BG Brasil e Vallourec realizada em 06 de Novembro de 2014, (Rio de Janeiro, BG Brasil, 2014).
- [5] TUTTLE, R.N., “*Selection of materials designed for use in a sour gas environment*”, *Materials Performance Magazine*, Abril 1970, pp 159 a 161.
- [6] SHCIMOLLER, C.M., CRAIG, BRUCE D., “*Nickel Steels in Artic Service*”, In: *Corrosion Magazine*, paper Number 473, Março 1987.
- [7] KAPPES M., IANUZZI M., REBAK R. B., et al, “*Sulfide stress cracking of nickel-containing low-alloy steels*”, *Corrosion Reviews* issue 32(3-4), Outubro de 2014, pp. 101-128.
- [8] INCO, The International Nickel Company, “*Low temperature properties of nickel alloy steels*”, The International Nickel Company, New York, 1975.
- [9] DUPONT, J. N.; LIPPOLD, J. C.; KISER, S. D., *Welding metallurgy and weldability of nickel-base alloys*”. 1 ed. New Jersey-USA, Wiley, 2009.
- [10] PENSE, A. W.; STOUT, R. D. Fracture toughness and related characteristics of cryogenic nickel steels, *Welding Research Council Bulletin*, vol. 205, pg. 1-42, May 1975.
- [11] ASTM A553/A553M-14, “*Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Quenched and Tempered 7, 8, and 9 % Nickel*”, West Conshohocken, PA, 2014, ASTM.
- [12] ASTM A333/A333M-16, “*Standard Specification for Seamless and Welded Steel Pipe for Low-Temperature Service and Other Applications with Required Notch Toughness*”, West Conshohocken, PA, 2016, ASTM.

- [13] ZEEMAN A., EMYGDIO G. “9 % Ni Alloy Steel for H₂S Service”, *Corrosion* 2014, paper 4361, San Antonio, Texas, USA, 9-13 Março 2014.
- [14] SUZUKI, S. et al., “Production of 9% Ni steel plates for liquefied natural gas tanks”, *Kawasaki Steel Technical Report No 6*, pg. 31-44, September, 1982.
- [15] NOVIKOV, I., “*Teoria dos Tratamentos Térmicos dos Metais*”, Editora UFRJ 1994.
- [16] PORTER D.A e K. E. Easterling, “*Phase transformations in Metals and Alloys*”, Prentice-Hall, Third edition 2008.
- [17] REED-HILL, and R. Abbaschian, “*Physical metallurgy principles*”, University of Florida, PWS publishing Company, Boston USA, Third edition, 1996.
- [18] LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, J. D., “*Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*”. 2 ed. New Jersey-USA, Wiley, 2005.
- [19] MAHIN, K. W. “*Characterization of ferritic g.m.a. weld deposits in 9percentNi steel for cryogenic applications*”, Lawrence Berkeley National Laboratory, April 1980.
- [20] BROPHY, G. R.; MILLER, A. J. “The Metallography and heat treatment of 8 to 10% nickel steel”. *Transactions of ASM*, vol. 41, pg. 1185-1203, 1949.
- [21] NIPPES, E. F.; BALAGUER, J. P., “A Study of the Weld Heat-Affected Zone Toughness of 9% Nickel Steel”, *Welding Research Supplement*, pg. 237-243, September, 1986.
- [22] ZHANG, J. M. et al. “Effect of heat treatment process on mechanical properties and microstructure of 9% Ni steel for large lng storage tanks”, *Journal of Materials and Engineering Performance*. Shaanxi, v. 22, n. 12, p. 3867-3871. Set. 2013.
- [23] SAITOH, N., AMURAOKA, H. et al., “*Development of heavy 9% nickel steel plates with superior low-temperature toughness for LNG storage tanks*”. Nippon Steel Technical Report. Nagoya, v. 58, p. 9-16. Jul. 1993
- [24] STRIFE, J. R.; PASSOJA, D. E. “The effect of heat treatment on microstructure and cryogenic fracture properties in 5Ni and 9Ni steel”. *Metallurgical Transactions A*. s.l., v. 11a, p. 1341-1350. Ago. 1980.
- [25] YANG, Y. et al. “*Precipitation and stability of reversed austenite in 9Ni steel, International Journal of Minerals*”, Metallurgy and Materials, Beijing, China, vol. 17, No 5, Pg. 587, October 2010.
- [26] NUNES, LAERCE DE PAULA, “*Fundamentos de resistência a corrosão*” / Rio de Janeiro: Ed. Interciencia: IBP: ABRAÇO, 2007

- [27] ROBERGE, PIERRE R., “Handbook of Corrosion Engineering”, McGraw-Hill Professional, 30 Sep 1999 - Technology & Engineering 1999
- [28] TURNBULL A., “Hydrogen diffusion and trapping in metals, Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies: Mechanisms, Modelling and Future Developments”, Volume 1, *Metals and Surface Engineering* 2012, Pages 89–128
- [29] COTTIS, R.A., “Hydrogen Embrittlement” *Corrosion in Liquids, Corrosion Evaluation, Shreir's Corrosion* 2010, Pages 902–922, Volume 2:.
- [30] GAMA, R., S., “Avaliação da Resistência a Corrosão e Fragilização por Hidrogênio no Aço 9% Ni em Função da Microestrutura Pós-Tratamento Térmico” Tese de Mestrado, Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015
- [31] A. BARNOUSH, “Recent developments in the study of hydrogen embrittlement: Hydrogen effect on dislocation nucleation”, *Acta Materialia* 58 (2010) 5274–5285
- [32] JARVIS A.R., BULLOCH, J.H., “*The Effect of Nickel Content on the Environmental Assisted Cracking (EAC) Behaviour of Low Alloy Steels in Sour Environments- a Review*”, 1992, Int. J. Pres. Ves. & Piping 49(1992) páginas 271-307.
- [33] ISO 15156:2-2009, “*Petroleum and natural gas industries — Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production — Part 2:Cracking-resistant carbon and low-alloy steels, and the use of cast irons*” (ANSI/NACE, ISO, 2010).
- [34] KIM, Y. H.; MORRIS Jr., J. W., “The nature of quasicleavage fracture in tempered 5.5Ni steel after hydrogen charging”. *Metallurgical Transactions A*, Berkeley, v. 14A, pp. 1883-1888. Setembro, 1983.
- [35] KIM, Y.-H.; KIM, H. J.; JR, MORRIS, J. W., “The influence of precipitated austenite of hydrogen embrittlement in 5.5Ni steel”. *Metallurgical Transactions A*. Berkeley, v. 17A, p. 1157-1164. Jul. 1986.
- [36] PAYER, J. H.; PEDNEKAR, S. P.; BOYD, W. K., “Sulfide stress cracking of nickel containing steels”. *Metallurgical Transactions A*. Cleveland, vol. 17A, p. 1601-1610. Setembro, 1986.
- [37] NACE Standard TM 0177 “*Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments*”. NACE International, 2005.
- [38] NUNES, LAERCE DE PAULA, Fundamentos de resistência a corrosão / Rio de Janeiro: Ed. Interciência: IBP: ABRAÇO, 2007

- [39] M. R. BONIS, J. L. CROLET, "*Basics of the Prediction of the Risks of CO₂ Corrosion in Oil and Gas Wells*", CORROSION/89, Paper No. 466, (Houston, TX: NACE, 1989)
- [40] A. DUGSTAD, L. Lunde, K. Videm, "Parametric Study of CO₂ Corrosion of Carbon Steel", CORROSION/94, Paper No. 14, (Houston, TX: NACE International, 1994)
- [41] R. NYBORG, "*Overview of CO₂ Corrosion Models for Wells and Pipelines*", CORROSION/2002, Paper No. 02233, (Houston, TX: NACE International, 2002).
- [42] BUSH D. R., LEWIS K.; BROWN J., "An Overview of NACE International Standard MR0103 and Comparison with MR0175" CORROSION/2004, Paper No. 04649, (Houston, TX: NACE International, 1994)
- [43] CASTRO, R. and de CADENET J.J., "*Welding Metallurgy of Stainless and Heat Resisting Steels*", Cambridge University Press. Gooch, T.G. In Proc. Stainless Steels '87 (York, 1987),
- [44] JANG, J. I. et al. "Effects of microstructural change on fracture characteristics in coarsegrained heat-affected zones of QLT-processed 9% Ni steel". *Materials and Science Engineering A*. Seoul, v. 340, p. 68-79. 2003
- [45] CAMPOS, TATIANE OLIVEIRA, "*Caracterização Microestrutural da Zona Termicamente Afetada do Aço Baixa Liga 2,25Cr-1Mo Revestido com ERNiCrMo-3 e Amanteigado com ER80S-D2*", Tese de Mestrado, Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015
- [46] GOLDAK, J. A. E A., AKHLAGHI., "*Computational Weld Mechanics*," Springer; Softcover reprint of hardcover 1st ed. 2005 edition (January 14, 2010)
- [47] HIBINO, "*Estudo da tenacidade da zona termicamente afetada de aços inoxidáveis ferríticos UNS S41001 E UNS S41003*", Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG, Dissertação de Mestrado 2011.
- [48] THAULOW, A. J. PAAUW AND K. GUTTORMSEN, "The heat-affected zone toughness of low-carbon microalloyed steels" *Metal Construct*, Vol. 17, No. 2, 1985, pp. 94-99.
- [49] NIPPES, E. F.; BALAGUER, J. P. "A Study of the Weld Heat-Affected Zone Toughness of 9% Nickel Steel", *Welding Research Supplement*. pg. 237-243, September, 1986.

- [50] WANG, D. et al. “Effect of energy input of welding thermal cycles on the cryogenic toughness of the CGHAZ in steel 9Ni” *Advanced Materials Research*. Nanjing, China. Vol. 476-478, pp. 2449-2454. Fevereiro, 2012.
- [51] Comunicação Interna, planilha “*Dados Técnicos.xls*” email enviado em 29 de Dezembro de 2014.
- [52] Manual Gleeble “3500-3800 QUIKSIMTM SOFTWARE HEAT AFFECTED ZONE PROGRAMMING MANUAL” revisao 28/08/2001
- [53] TOUSSAINT, P. e LOUKACHENKO, N., “Development of materials of construction for the new challenges and processes of the LNG chain” Industeel Le Creusot Research Centre (CRMC) – ArcelorMittal, LNG 17 International Conference & Exhibition on Liquefied Natural Gas, 16-19 April 2013, Houston, TEXAS, USA
- [54] Comunicação interna, lista dos corpos de prova da Gleeble 3800, arquivo “10mm Diameter Round Tensile Bar Specimens.pdf” email enviado em 20 de Julho de 2015.
- [55] ASTM G129 (2006) - *Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking*
- [56] Comunicacao interna, Relatório das micrografias MO, MEV e análises de BSD
- [57] HERTZBER, RICHARD W. Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, 2th Edition 1983
- [58] Apostila da disciplina COT844 - Mecânica da Fratura Elastoplástica, UFRJ, PEMM, Professores Fernando Luis Bastian, Herick Marques Caminha e Marcelo Moraes. Rio de Janeiro, Marco de 2011.