



INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO NA TENACIDADE À FRATURA DE JUNTA SOLDADA DE AÇO 9%NÍQUEL

Vinícius Santiago Fernandes

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

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Rio de Janeiro

Julho de 2018

INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO NA TENACIDADE À FRATURA DE JUNTA
SOLDADA DE AÇO 9% NÍQUEL

Vinícius Santiago Fernandes

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. João da Cruz Payão Filho, Dr.-Ing.

Prof. Dilson Silva dos Santos, D. Sc.

Dr. Mourad Chekchaki, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JULHO DE 2018

Fernandes, Vinícius Santiago

Influência do hidrogênio na tenacidade à fratura de junta soldada de aço 9% níquel. / Vinícius Santiago Fernandes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVI, 131 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: João da Cruz Payão Filho

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

Referências Bibliográficas: p. 126-131.

1. Aços 9%Ni. 2. Tenacidade à fratura. 3. Fragilização por hidrogênio. I. Payão Filho, João da Cruz. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela minha saúde física e mental para concluir este mestrado.

A minha namorada Gércica, pelo apoio e amor ao longo desses anos no RJ.

Aos meus pais, Laurindo e Elizabeth que protegem e iluminam a minha vida.

Ao meu irmão Newmar por ser meu melhor amigo e me apoiar em todos os momentos

Aos colegas do Laboratório Nacional de Soldagem e do LAMEF

A todos meus amigos do PEMM que sempre me ajudaram no decorrer do curso

Ao professor Dilson e ao pesquisador Mourad pela

disponibilidade e contribuição com a minha dissertação de mestrado.

Ao meu orientador João da Cruz Payão Filho pela oportunidade e ensinamentos.

À Shell Brasil, à Vallourec, ao SENAI-RJ, ao Labcorr, ao Lamef e ao Laboratório de

H₂S do INT por apoiarem e viabilizarem o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço, ainda, a todos que de alguma forma me ensinaram a ser uma pessoa
melhor.

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

INFLUÊNCIA DO HIDROGÊNIO NA TENACIDADE À FRATURA DE JUNTA SOLDADA DE AÇO 9% NÍQUEL

Vinícius Santiago Fernandes

Julho/2018

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Tubos laminados sem costura de aço 9% níquel na condição temperado e revenido vem sendo utilizados na indústria petrolífera para reinjeção de CO₂ nos poços de extração de petróleo, aumentando a produtividade e não despejando o gás na atmosfera. Estas linhas operam em altas pressões (550 bar) e com presença de CO₂, umidade e pequenas quantidades de H₂S (200ppm). Este trabalho tem o objetivo de estudar a tenacidade à fratura de juntas soldadas de aço 9%Ni pelos processos GTAW na raiz e reforço e GMAW no enchimento e acabamento, utilizando superliga de níquel 625 como metal de adição. Foram realizados ensaios de CTOD e de integral *J* no metal de base, na junta soldada e na região de grãos grosseiros da zona termicamente afetada (GGZTA), nas condições adversas que ocorrem no campo, sendo as mais críticas: em ambientes contendo CO₂ e H₂S úmidos e em baixas temperaturas (-90°C). Além disso foram realizados ensaios de difração de raio x, análise microestrutural nos microscópios ótico e eletrônico de varredura e um estudo da superfície de fratura, com objetivo de entender os principais mecanismos de fratura que ocorreram neste aço. Os ensaios de CTOD e *J* mostraram que a junta soldada e o metal de base obtiveram uma elevada tenacidade e não foram susceptíveis a baixas temperaturas, mantendo elevados valores de CTOD. No entanto quando testado na solução NACE A modificada (99,8 CO₂ + 0,2 H₂S), o material se mostrou susceptível a fragilização por hidrogênio principalmente no metal de base, a ZTA mesmo sendo uma região crítica por sua maior dureza, não sofreu grande fragilização pelo fato de estar próxima ao metal de solda austenítico.

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

HYDROGEN INFLUENCE ON FRACTURE TOUGHNESS OF WELDED JOINT OF 9%NICKEL STEEL

Vinícius Santiago Fernandes

July/2018

Advisor: João da Cruz Payão Filho

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Rolled seamless pipes of 9% nickel steel in quenched and tempered condition has been used in oil industry for reinjection CO₂ gas in oil pools, it is increasing the productive and does not turn the gas into the atmosphere. These lines of reinjection works in a high pressure (550 bar) and with the presence of CO₂, moisture and low quantities of H₂S (200ppm). This work aims to study the fracture toughness of 9%Ni steel joints welding by GTAW in the root and GMAW in the filling using 625 nickel alloy as weld metal. It was performed CTOD and *J*-integral tests in the base metal, in the welded joint and in the coarse grains of the Heat Affected Zone (CGHAZ), in the adverse conditions that occurred in the field, being the most critical in environments with CO₂ and H₂S moisture and in low temperatures (-90°C) in the decompression occasion. In addition, X-ray diffraction, microstructural analyses in optical and Scanning Electron Microscope (SEM) and a study of the fracture surface with the objective of understanding the main fracture mechanisms that occurred in this steel. The CTOD and *J* tests shows that the weld joint and the base metal had a high toughness and it did not decrease with low temperatures, the CTOD value continued high. However, when the material was tested in modified NACE A solution (99,8 CO₂ + 0,2 H₂S), the material shows to be susceptible to embrittlement mainly in the base metal, although the HAZ is a critical region because of its greater hardness, it did not suffer great embrittlement due to its proximity to the austenitic weld metal.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Aços 9Ni aspectos gerais	3
2.1.1 Metalurgia física dos aços 9%Ni	3
2.1.2 Tratamento térmico e microestrutura durante a fabricação	7
2.1.3 Influência do níquel na temperatura de transição dúctil frágil	9
2.2 Soldagem dos aços 9%Ni	12
2.2.1 Metalurgia física da soldagem	14
2.3 Mecânica da Fratura	22
2.3.1 Mecânica da fratura linear elástica (MFLE)	25
2.3.2 Mecânica da fratura elasto-plástica (MFEP)	30
2.3.3 Crack Tip Opening Displacement (CTOD)	31
2.3.4 Avaliação experimental do ensaio CTOD	34
2.3.5 Integral J	35
2.3.6 Avaliação experimental da integral J	37
2.3.7 Curva J-R	40
2.3.8 Técnica da queda de potencial	42
2.4 Efeito do hidrogênio em metais	46
2.4.1 Difusão e absorção do hidrogênio em aços	48
2.4.2 Mecanismos de fragilização por hidrogênio	51
2.4.3 CTOD hidrogenado	53
3. MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1 Materiais	57
3.1.1 Metal de base	57
3.1.2 Metal de adição	59
3.2 Metodologia	61
3.2.1 Soldagem	61
3.2.2 Solução NACE A modificada	63
3.2.3 Caracterização da junta soldada	64
3.2.4 Ensaio de mecânica da fratura	65
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
4.1 Caracterização macroestrutural	82
4.2 Caracterização microestrutural	83
4.2.1 Metal Base	84
4.2.2 Zona termicamente afetada região de grãos grosseiros	89

4.2.3	Zona termicamente afetada região de grãos finos	93
4.2.4	Zona termicamente afetada, regiões intercrítica e subcrítica	94
4.2.5	Microdureza Vickers	96
4.3	Ensaio de mecânica da fratura	97
4.3.1	Ensaio de CTOD ao ar ($T = 25^{\circ}\text{C}$ e $T = -90^{\circ}\text{C}$)	97
4.3.2	Valores da tenacidade à fratura dos ensaios ao ar ($T = 25^{\circ}\text{C}$ e $T = -90^{\circ}\text{C}$) 101	
4.3.3	Ensaio J em solução	103
4.3.4	Valores da tenacidade à fratura dos ensaios em solução	106
4.3.5	Análise das superfícies de fratura	111
5.	CONCLUSÕES	124
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	125
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126

Lista de Figuras

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio Fe-Ni (Adaptado de [1]).	4
Figura 2 - Diagrama de resfriamento contínuo (TRC) do aço 9%Ni com composição química e tamanho de grão semelhantes ao aço utilizado nesta dissertação.	4
Figura 3 - Dados analíticos provenientes de análise STEM de perfil de concentração de níquel na interface austenita/martensita. Os dados do gráfico foram retirados ao longo da linha apresentada na fotografia de microscopia eletrônica de transmissão de campo claro (Adaptado de [8]).	6
Figura 4 - Microestrutura do 9%Ni após tratamento térmico de têmpera e revenido [1].	9
Figura 5 - O efeito da quantidade de níquel no teste de impacto Charpy V-notch de aços normalizados com baixo teor de carbono (Adaptado de [1]).	10
Figura 6 - Representação esquemática da influência da temperatura nos valores de tenacidade ao impacto (Adaptado de [13]).	11
Figura 7 - Energia absorvida no teste de impacto Charpy em função do tratamento térmico realizado no aço 9 %Ni (Adaptado de [1]).	12
Figura 8 - Ciclo térmico de uma solda mostrando as temperaturas de pico em cada região [17].	14
Figura 9 - Perfil de uma solda com (a) um passe (b) multipasses [17].	15
Figura 10 - Subzonas que podem formar na região de grãos grosseiros da ZTA na soldagem multipasse (Adaptado de [19]).	16
Figura 11 - Modificação de propriedades mecânicas dos aços 9%Ni ao longo da zona termicamente afetada (Adaptado de [16]).	17
Figura 12 - Influência da temperatura de pico na energia de impacto: (a) material de base; (b) 500°C; (c) 1000°C; (d) 1300°C (Adaptado de [6]).	19
Figura 13 - Microestruturas da junta soldada de tubo grau 8 ASTM A333, (A, B e C) como soldado e (D, E e F) após TTPS atacada com nital (Adaptado de [15]).	20
Figura 14 - Fluxograma fatores que influenciam na mecânica da fratura.	24
Figura 15 - Influência da espessura na tenacidade (Adaptado de [19]).	25
Figura 16 - Representação dos três modos de carregamentos aplicáveis à uma trinca (adaptado de [24]).	26
Figura 17 - Definição do eixo de coordenadas na ponta de uma trinca (adaptado de [22]).	28
Figura 18 -Representação gráfica da variação da tensão em função da distância da ponta da trinca (Adaptado de [24]).	29
Figura 19 - Gamas de aplicabilidade da MFLE e MFEP para descrever o comportamento da fratura (Adaptado de [22]).	30

Figura 20 - CTOD mostrando trinca inicial aguda se embotando com deformação plástica, resultando em um deslocamento (δ) na ponta da trinca (Adaptado de [24]).	32
Figura 21 - Tamanho da zona plástica na ponta da trinca (Adaptado de [24]).	33
Figura 22 - O modelo do ponto de articulação para a estimativa do CTOD pelo ensaio de flexão de três pontos [25].	34
Figura 23 - Gráfico de carga abertura vs CMOD mostrando região elástica (V_{el}) e plástica (V_p) (Adaptado de [28]).	35
Figura 24 - Contorno arbitrário em volta da ponta da trinca usado na definição da integral J [32].	36
Figura 25 - Representação das áreas elástica e plástica abaixo de uma curva Carga vs deslocamento (Adaptado de [24]).	38
Figura 26 - Relação experimental entre J e CTOD para corpos de prova SE(B) de um aço com $\sigma_{YS} = 370$ MPa [22].	39
Figura 27 - Representação da curva de resistência de diferentes materiais, sendo a primeira com valor constante de R, já a segunda apresenta um formato crescente, ocasionando um crescimento estável de trinca antes da fratura [24].	41
Figura 28 - Curva de resistência típica com os diferentes estágios do crescimento de trinca (Adaptado de [24]).	42
Figura 29 - Curvas J-R real e estimada a partir da queda de potencial (Adaptado de [41]).	43
Figura 30 - Comportamento de uma micro trinca sem a presença e com a presença de hidrogênio (Adaptado de [43]).	48
Figura 31 - Curva de permeação do aço 9Ni forjado (adaptado de [46])	49
Figura 32 - Solubilidade do hidrogênio no ferro em função da temperatura e suas fases (Adaptado de [47]).	50
Figura 33 - Representação da ação dos mecanismos de fragilização HEDE e HELP no interior de um grão [55].	52
Figura 34 - Efeitos da densidade de corrente na tenacidade a fratura a) sob pré carregamento a 48h b) sob carregamento dinâmico de hidrogênio [59].	54
Figura 35 - Variação da tenacidade a fratura com a concentração de hidrogênio [59].	55
Figura 36 - Superfície de fratura com pré-carregamento de H_2 (a) $i = 10$ mA/cm ² (b) $i = 100$ mA/cm ² [59].	55
Figura 37 - Superfície de fratura com carregamento dinâmico de H_2 (a) $i = 10$ mA/cm ² (b) $i = 100$ mA/cm ² [59].	55
Figura 38 - Anéis de tubo de aço ASTM A333 Gr. 8 utilizados nas soldagens.	58
Figura 39 - Dimensões do chanfro em V da junta.	63
Figura 40 - Junta de aço 9Ni soldada com superliga de níquel 625.	63
Figura 41 - Medidas de microdureza da junta soldada.	65

Figura 42 - Desenho ilustrativo da posição da retirada dos corpos de prova.	66
Figura 43 - Geometria dos corpos de prova SE(B): a) $B \times 2B$ b) $B \times B$.	66
Figura 44 - Posição da retirada dos corpos de prova de cada junta soldada.	67
Figura 45 - Posicionamento da trinca (imagem ilustrativa, considerar chanfro em “V-composto” (a) Corpo de prova SM com entalhe na região de GG da ZTA (b) Corpo de prova WP com entalhe na região de 50% metal base+ 50% região da solda [27].	68
Figura 46 - Posicionamento da ponta da trinca na região específica (C.T: Crack Tip. F.L: Fusion line).	71
Figura 47 - Regiões da superfície de fratura, com medidas da pré-trinca de fadiga para validar o ensaio (adaptado de [28]).	72
Figura 48 - Testes de CTOD à temperatura ambiente.	73
Figura 49 - Ensaio de CTOD à temperatura de -90°C .	73
Figura 50 - Ensaio J em solução de projeto.	75
Figura 51 – Corpo de prova após ensaio em solução de projeto com a formação de um filme escuro superficial.	75
Figura 52 - Variação da carga em função de LLD durante o ensaio.	76
Figura 53 - Crescimento de trinca durante o carregamento monotônico.	76
Figura 54 - Corpo de prova com entalhe embotado (adaptado de [40]).	78
Figura 55 - Definição das linhas de construção e exclusão, dos pontos qualificados e do valor de JQ. Adaptado de [22].	80
Figura 56 - Sequência de camadas depositadas.	82
Figura 57 - Macrografia da junta soldada GTAW raiz e reforço + GMAW enchimento e acabamento.	83
Figura 58 - Perfil da junta soldada mostrando suas diferentes regiões.	84
Figura 59 - Difração de raio-X no metal de base.	85
Figura 60 - Microestrutura metal de base (MO).	85
Figura 61 - Microestrutura do metal de base analisada no (MEV). Onde, F (ferrita) e A (austenita).	86
Figura 62 – Espectro de EDS da matriz ferrítica do aço 9%Ni (fase escura).	87
Figura 63 – Espectro de EDS da (fase clara) no contorno de grão.	88
Figura 64 - Região de grãos grosseiros da ZTA (MO).	90
Figura 65 - Região de grãos grosseiros da ZTA (MEV). Onde, F (ferrita).	90
Figura 66 - Região de grãos grosseiros com microestrutura bainítica (MEV). Onde, F (ferrita) e B (bainita).	91
Figura 67 - EDS em ponto da ZTA GG.	92
Figura 68 - Região de grãos finos da ZTA (MO).	93

Figura 69 - Região de grãos finos da ZTA (MEV). Onde, F (ferrita), A (austenita) e B (bainita).	94
Figura 70 - Final da região de grãos intercríticos e início da subcrítico da ZTA (MO).	95
Figura 71 - Região de grãos intercríticos da ZTA (MEV). Onde, F (ferrita) e A (austenita).	95
Figura 72 - Medidas de microdureza Vickers da junta soldada.	97
Figura 73 - Registros P vs. CMOD dos corpos de prova de metal de base testados em temperatura ambiente e a -90°C.	98
Figura 74 - Registros P vs. CMOD dos corpos de prova com o entalhe posicionado com 50% de metal de solda e 50% de metal base (WP) e testados em temperatura ambiente e a -90°C.	99
Figura 75 - Registros P vs. CMOD dos corpos de prova com a ponta da pré-trinca de fadiga posicionada na ZTA em uma microestrutura específica e testados em temperatura ambiente e a -90°C.	99
Figura 76 - Curvas P vs. Deslocamento (LLD) de corpos de prova com entalhe no MB.	104
Figura 77 - Curvas P vs. Deslocamento (LLD) de corpos de prova com entalhe do tipo WP na junta soldada.	104
Figura 78 - Curvas P vs. Deslocamento (LLD) de corpos de prova com entalhe do tipo SM, na região da ZTA GG da junta soldada.	105
Figura 79 - Curva J-R com entalhe no metal de base.	107
Figura 80 - Curva J-R de junta soldada com entalhe na posição WP.	107
Figura 81 - Curva J-R de junta soldada com entalhe na posição SM (ZTA).	108
Figura 82 - Curva J-R comparativa do metal de base ao ar e em solução de projeto.	108
Figura 83 - Valores estatísticos de CTOD _m de todas as condições ensaiadas.	111
Figura 84 - Fractografia da superfície de fratura de CP com entalhe no metal de base (a) Visão das diferentes regiões da fratura (b) Visão da região de crescimento estável com maior aumento.	112
Figura 85 - Fractografia da superfície de fratura de CP com entalhe WP (a) Visão das diferentes regiões da fratura (b) Visão da região de crescimento estável com maior aumento no metal de base (MB), (c) Zona termicamente afetada (ZTA) e (d) Metal de solda (MS).	113
Figura 86 - Fractografia da superfície de fratura de CP com entalhe SM (a) Visão das diferentes regiões da fratura (b) Visão da região de crescimento estável com maior aumento.	114
Figura 87 - Fractografia da superfície de fratura de CP com entalhe no metal de base (a) Visão das diferentes regiões da fratura (b) Visão da região de crescimento estável com maior aumento.	115

Figura 88 - Fractografia da superfície de fratura de CP com entalhe WP (a) Visão das diferentes regiões da fratura (b) Visão da região de crescimento estável na região do metal base com maior aumento (c) ZTA e (d) Metal de solda.	116
Figura 89 - Fractografia da superfície de fratura de CP com entalhe SM (a) Visão das diferentes regiões da fratura (b) Visão da região de crescimento estável com maior aumento.	117
Figura 90 - Fractografia da superfície de fratura de CP com entalhe no metal de base (a) Visão das diferentes regiões da fratura (b) Visão da região de crescimento estável com maior aumento.	118
Figura 91 - Trincas secundárias formadas no crescimento estável com entalhe no metal de base	118
Figura 92 - Superfície de fratura com entalhe no metal de base 500x (MEV)	119
Figura 93 - Superfície de fratura com entalhe no metal de base 1000X (MEV)	119
Figura 94 - Fractografia da superfície de fratura de CP com entalhe WP (a) Visão das diferentes regiões da fratura (b) Visão da região de crescimento estável com maior aumento no metal de base (MB), (c) Metal de solda (MS) e (d) ZTA.	120
Figura 95 - Junta soldada com entalhe WP na região do metal de base.	121
Figura 96 - Junta soldada com entalhe WP na região do metal de solda.	121
Figura 97 - Fractografia da superfície de fratura de CP com entalhe SM (a) Visão das diferentes regiões da fratura (b) Visão da região de crescimento estável com maior aumento.	122
Figura 98 - Junta soldada com entalhe SM região de crescimento estável.	122

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição química dos aços ASTM A 333 Gr. 8 2.	3
Tabela 2 - Recomendações de soldagem (Adaptado de [15]).	13
Tabela 3 - Tamanho de grão, quantidade de austenita reversa, dureza (HRC) e microdureza (HV0,2) para aço 9% tratado termicamente em Gleeble [6].	18
Tabela 4 - Parâmetros da permeação de hidrogênio do aço 9%Ni (adaptado de [46]).	49
Tabela 5 - Dimensões do tubo de aço ASTM A333 Gr.8.	57
Tabela 6 - Composição química (% em peso) analisada e especificada pela norma.	58
Tabela 7 - Propriedades mecânicas analisadas e especificadas pela norma.	59
Tabela 8 - Especificações dos consumíveis de soldagem utilizados.	60
Tabela 9 - Composições químicas (% em peso) especificadas pela norma e analisadas.	60
Tabela 10 - Propriedades mecânicas especificadas pela norma e analisadas.	61
Tabela 11 - Gases de proteção e vazões utilizados para soldagem das juntas.	62
Tabela 12 - Parâmetros de soldagem da junta MF1.1.	62
Tabela 13 - Identificação e matriz de ensaios dos CPs de metal de base.	69
Tabela 14 - Identificação e matriz de ensaios dos CPs da junta soldada tipo WP.	69
Tabela 15 - Identificação e matriz de ensaios dos CPs da junta soldada tipo SM (ZTA).	70
Tabela 16 - Propriedades mecânicas utilizadas nos cálculos de CTOD e J.	98
Tabela 17 - Resultados dos testes válidos de CTOD _m em metal de base.	101
Tabela 18 - Resultados dos testes válidos de CTOD _m em metal de solda (WP).	102
Tabela 19 - Resultados dos testes válidos de CTOD _m na ZTA de grãos grosseiros.	102
Tabela 20 - Resultados dos testes válidos de CTOD em metal de base.	109
Tabela 21 - Resultados dos testes válidos de CTOD com entalhe WP.	109
Tabela 22 - Resultados dos testes válidos de CTOD com entalhe SM (ZTA).	110

Lista de Símbolos

a	Comprimento da trinca
a_0	Comprimento inicial de trinca
a_f	Comprimento final de trinca
a_{PD}	Comprimento final de trinca estimado por DCPD
A_0	Área inicial
A_f	Área final
A_{pl}	Área plástica sob a curva P-V
b	Ligamento remanescente (W-a)
B	Espessura do corpo de prova
B_n	Espessura local do corpo de prova com entalhes laterais
da/dt	Taxa de propagação da trinca
dK_I/dt	Taxa de carregamento em termos de fator intensidade de tensões
$DCPD_{cor}$	Registros de queda de potencial após correção devido à plasticidade do material
$DCPD_{pl}$	Componente plástica dos registros de queda de potencial
E	Módulo de elasticidade
f_{ij}	Função adimensional
G	Taxa de liberação de energia com a propagação da trinca
h	Meia altura do corpo de prova para ensaio DCB
I	Corrente elétrica
J	Integral J
J_{IC}	Tenacidade à fratura do material
J_{EAC}	Valor de J limiar, devido à influência do ambiente corrosivo
J_{IEAC}	Valor de J no ambiente corrosivo, obtido a partir da intersecção da curva de resistência J -R com a reta paralela à linha de embotamento deslocada de 0,2 mm.
J_Q	Valor de J candidato a tenacidade à fratura
K	Fator de intensidade de tensões
K_I	Taxa de variação do fator de intensidade de tensão aplicado (dK_I/dt)

K_{apI}	Fator intensidade de tensões aplicado
K_I	Fator de intensidade de tensões em modo I de carregamento
K_{IC}	Tenacidade à fratura do material
K_{IEAC}	Fator de intensidade de tensões limiar, devido à influência do ambiente corrosivo
K_{Ii}	Fator de intensidade de tensões inicial aplicado, em modo I de carregamento
$K_{I_{max}}$	Fator de intensidade de tensões máximo
K_{ISCC}	Fator de intensidade de tensões, em modo I de carregamento, obtido pelo ensaio de trincamento por corrosão sob tensão
K_{ISSC}	Fator de intensidade de tensões, em modo I de carregamento, obtido pelo ensaio de trincamento sob tensão por sulfetos
P	Carga
P_{th}	Carga limiar em testes de carregamento incremental para determinação da fragilização por hidrogênio
r_p	Raio de rotação plástica
r	Coordenada polar na ponta da trinca
R	Resistência do material ao crescimento da trinca
R_e	Resistência elétrica
t_f	Tempo até a falha
t_{inc}	Tempo de incubação
U	Energia potencial
LLD	Deslocamento da linha de carga
V_{pl}	Componente plástica do deslocamento
\dot{V}	Taxa de deslocamento
W	Largura do corpo de prova
y	Metade da distância entre os eletrodos que medem o potencial elétrico
Y	Fator de forma, que depende da geometria da estrutura e do defeito
γ_s	Energia superficial
δ	Deflexão aplicada nos corpos de prova DCB
Δa	Extensão da trinca (medida fisicamente)
Δa_{PD}	Extensão da trinca estimada por DCPD no carregamento monotônico

Δa_h	Extensão da trinca medida fisicamente no carregamento monotônico
ε	Deformação
η	Constante adimensional, que depende da geometria do corpo de prova
ρ	Resistividade elétrica
θ	Coordenada polar com origem na ponta da trinca
σ	Tensão trativa
σ_{apl}	Tensão aplicada
σ_{ij}	Tensor de tensão
σ_{LE}	Tensão limite de escoamento
σ_R	Tensão limite de resistência
σ_Y	Tensão limite de escoamento efetiva, definida pela média das tensões de limite de escoamento e limite de resistência
ϕ_0	Valor de queda de potencial inicial
ϕ	Valor de queda de potencial medida

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente exploração de petróleo em regiões severas, está cada vez mais requisitada a utilização de materiais com elevada resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão.

Os aços com 9% níquel foram desenvolvidos na década de 40 tendo como uma das suas principais características as excelentes propriedades mecânicas a temperaturas criogênicas (em torno de -196°C). Por isso sua aplicação mais convencional é o transporte e armazenamento de GNL (Gás Natural Liquefeito). Atualmente este material vem sendo utilizado em alguns poços de plataformas petrolíferas para reinjeção de CO_2 com objetivo de aumentar a pressão nos reservatórios e a produtividade dos poços, além de reduzir a emissão de gases do efeito estufa.

Além do bom aspecto econômico comparando com os aços inoxidáveis. Os aços 9%Ni apresentam excelente tenacidade a baixas temperaturas, boa soldabilidade e alta resistência mecânica, o que fez com que estes aços se tornassem os principais materiais utilizados nesta aplicação.

A operação de reinjeção do CO_2 nos reservatórios do pré-sal é crítica, pois ela ocorre em meios úmidos com a presença CO_2 e pequenas quantidades de H_2S . Esse é um meio corrosivo que aumenta muito os riscos de falha por trincas causadas pelo hidrogênio. Existe ainda a possibilidade de ocorrer interrupção da reinjeção de CO_2 ocorrendo assim uma expansão adiabática, propiciando uma grande variação de temperatura. Caso ocorra esta despressurização, estudos mostram que há variação de temperatura de operação de 40°C , para até -90°C exigindo então a seleção de materiais adequados para evitar fratura frágil em situações criogênicas e em pressões de operação na ordem de 550 bar. A presença de H_2S , pode aumentar a suscetibilidade de fratura frágil nesta condição ou causar o trincamento pela fragilização por hidrogênio.

Em resumo, a seleção de materiais para ambientes com CO_2 deve considerar as taxas de corrosão e sua conseqüente perda de espessura, enquanto a seleção de materiais para ambientes com H_2S deve considerar a resistência do material à fragilização pelo hidrogênio. Não é comum se preocupar com a fragilização em ambientes que tenham apenas CO_2 , mas o transporte de CO_2 com impurezas, tais como

H₂S e H₂O, pode ser complicado, tendo em vista que a combinação destes elementos pode causar a rápida deterioração da estrutura do tubo e causar falha catastrófica em serviço.

Um das características dos metais de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), como dos aços ferríticos é possuir transição dúctil-frágil de temperatura bem definida. A transição de temperatura dúctil-frágil dos aços ferríticos tende a diminuir consideravelmente ou até mesmo deixar de existir, quando se adiciona um percentual igual ou superior a 9% níquel. Estas adições reduzem muito o risco de ocorrência de fratura frágil, mesmo que o material esteja submetido a baixas temperaturas.

Apesar de se conhecer bem a resistência dos aços 9%Ni em baixas temperaturas, nos últimos anos foram realizados estudos a fim de entender o comportamento desse material em meios corrosivos, como na aplicação na indústria de óleo e gás. Assim, o objetivo do presente trabalho é estudar a influência do meio ácido na tenacidade desse material em especial da Zona Termicamente Afetada (ZTA) por ser uma região que notoriamente costuma ter menor tenacidade, para tubos de aço 9%Ni soldados pelos processos Gas Tungsten Arc Welding (GTAW) nos passes de raiz e reforço da raiz e Gas Metal Arc Welding (GMAW) no enchimento e acabamento, com metal de adição de superliga de níquel 625.

Foram realizados ensaios de caracterização microestrutural das juntas, de microdureza e ensaios de tenacidade à fratura no metal de base, na ZTA e no metal de solda em corpos de prova à temperatura ambiente, -90°C e em solução NACE A modificada, para avaliar a tenacidade deste material nas diferentes situações que podem ocorrer no campo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços 9Ni aspectos gerais

O aço 9% níquel foi desenvolvido em 1944 no laboratório de pesquisa do The International Nickel Company Inc. (INCO) e foi reconhecido pela American Society of Mechanical Engineers (ASME) em 1952. Em 1962 foi demonstrado que ele possuía boa tenacidade a temperaturas criogênicas para vasos de pressões soldados, sem a necessidade de um tratamento térmico pós soldagem [1].

Atualmente, os tubos fabricados com este aço seguem a norma ASTM A333 2 que abrange tubos laminados e soldados, para aplicações em baixas temperaturas. Neste trabalho, foi utilizado o grau 8, da norma ASTM A333 2, que se refere a tubos sem costuras com teores de níquel entre 8,4 e 9,6%. A composição nominal destes aços pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química dos aços ASTM A 333 Gr. 8 2.

Elementos	Carbono	Manganês	Fósforo	Enxofre	Silício	Níquel
% em massa	0,13 máx	0,9 máx	0,025 máx	0,025 máx	0,13 - 0,32	8,4 - 9,6

2.1.1 Metalurgia física dos aços 9%Ni

A influência do níquel pode ser melhor compreendida observando o diagrama de equilíbrio Fe-Ni (Figura 1). Nele, verifica-se que o aumento do teor de Ni diminui a temperatura de transformação A_3 , e que quando o teor de Ni é maior que 7%, a liga não se transforma totalmente em ferrita no resfriamento a partir do campo autenítico, mesmo quando alcança temperatura ambiente. É importante observar que as transformações de fase são lentas a baixas temperaturas, de modo que as condições de equilíbrio podem não ser atingidas na prática.

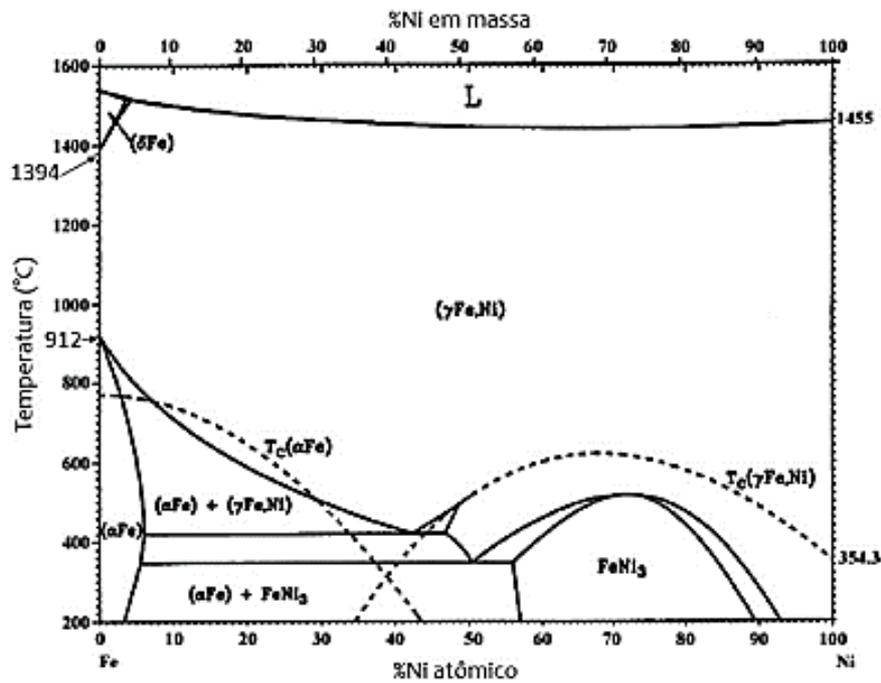


Figura 1 - Diagrama de equilíbrio Fe-Ni (Adaptado de [1]).

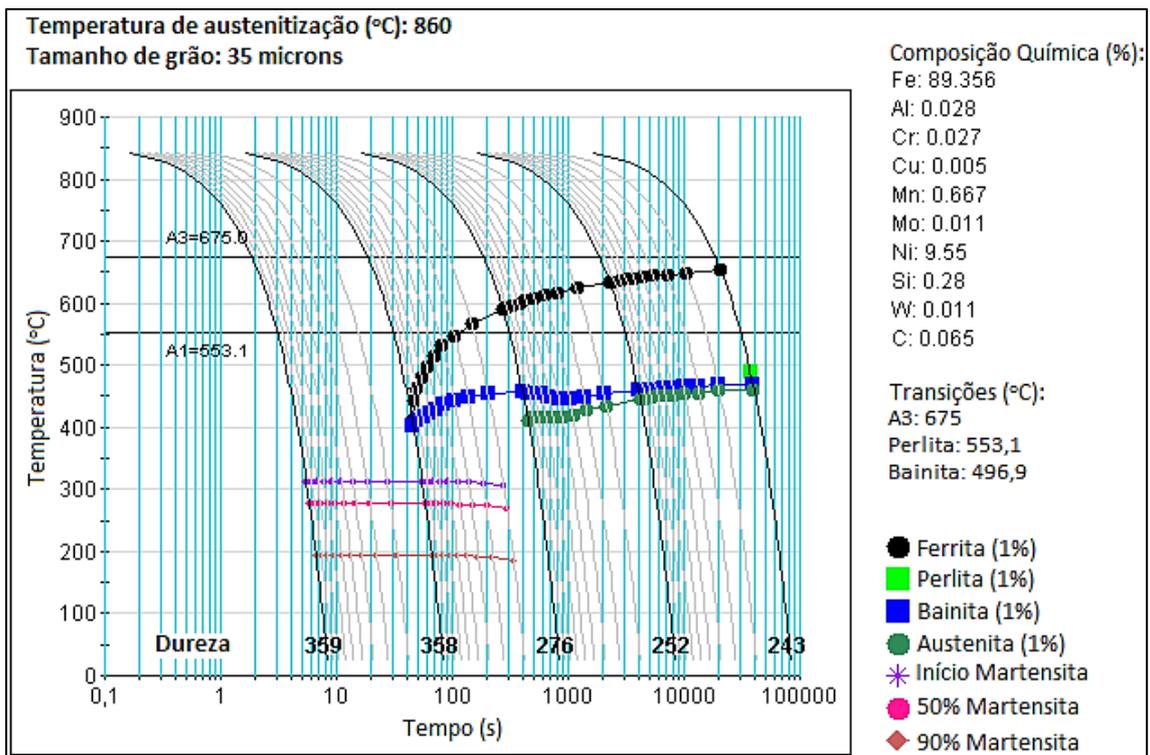


Figura 2 - Diagrama de resfriamento contínuo (TRC) do aço 9%Ni com composição química e tamanho de grão semelhantes ao aço utilizado nesta dissertação.

Pode-se observar pelos dois diagramas das Figura 1 e Figura 2 que a transformação da austenita em constituintes difusionais, ferrita e perlita, é retardada com o aumento de teor de Ni. As temperaturas de transformação destes aços são reduzidas, devido ao alto teor de níquel. A temperatura de transformação da ferrita para austenita no aquecimento (A_1) está situada entre valores de 550 e 590°C, que é muito menor que a temperatura A_1 de um aço carbono convencional (723°C). Essas temperaturas variam com a composição química. De fato, a A_1 destes aços é substituída por um campo bifásico (austenita + ferrita). O níquel contribui para esta diminuição, pois suprime a formação de ferrita/perlita. Assim, a microestrutura resultante tem alta resistência e elevada tenacidade, devido à presença de austenita remanescente estável e ferrita rica em níquel [1].

A ferrita se transforma totalmente em austenita entre temperaturas (A_3) de 660 e 740°C. A adição de níquel também diminui as temperaturas de início e fim de transformação martensítica (M_i e M_f , respectivamente), que são, respectivamente, 320°C e 180°C, aproximadamente, nenhuma perlita é observada. Como a M_f é baixa, tem-se, após o resfriamento da temperatura de austenitização até à temperatura ambiente é observável a retenção de austenita instável. Um tratamento térmico de revenimento na região $\alpha+\gamma$ acima da menor temperatura crítica permite que o níquel estabilize essa austenita retida [3].

Na matriz revenida, pequenas quantidades de austenita reversa (de 5 a 15% em volume) rica em carbono e em níquel, se mantém estável mesmo a temperaturas criogênicas. Diversos trabalhos, relatam que a maior contribuição da austenita reversa na melhoria da tenacidade advém do sequestro das impurezas no seu interior as retirando da matriz, aumentando a tenacidade intrínseca da martensita [4, 5, 6, 7].

A presença de austenita em temperaturas ambiente e criogênica neste aço pode ser explicada, parcialmente, pela composição química deste constituinte. Fultz et al. [8] analisaram a composição química da austenita reversa no aço 9%Ni temperado a diferentes condições (temperatura de 590 °C e tempo variando entre 1 e 100h) e observaram que os teores de carbono e de níquel na austenita são maiores que os teores destes elementos na martensita. Os autores [8] foram além e perceberam, através de análise de varredura em microscopia eletrônica de transmissão (MET), que há um gradiente de teor de níquel na austenita, devido à baixa difusibilidade deste elemento neste microconstituinte. Enquanto a região periférica da austenita fica enriquecida em níquel, o interior fica com teor menor deste elemento.

A Figura 3 mostra o gradiente da quantidade de níquel na austenita, na interface austenita/martensita e na martensita. O enriquecimento da austenita com outros elementos além de carbono e níquel, como manganês, cromo e silício, provoca o abaixamento da temperatura de início de transformação martensítica.

De acordo com Fultz et al. [8], a temperatura de início de transformação martensítica da austenita enriquecida nestes elementos iria de 561°C para 70°C. Porém, com aumento do tempo de revenimento de 1h para 100h, não foi observado grande variação da composição química da austenita. E é conhecido que a estabilidade da austenita cai drasticamente com aumento do tempo de revenimento. Portanto, os autores concluíram que há também fatores microestruturais que explicam a estabilidade da austenita.

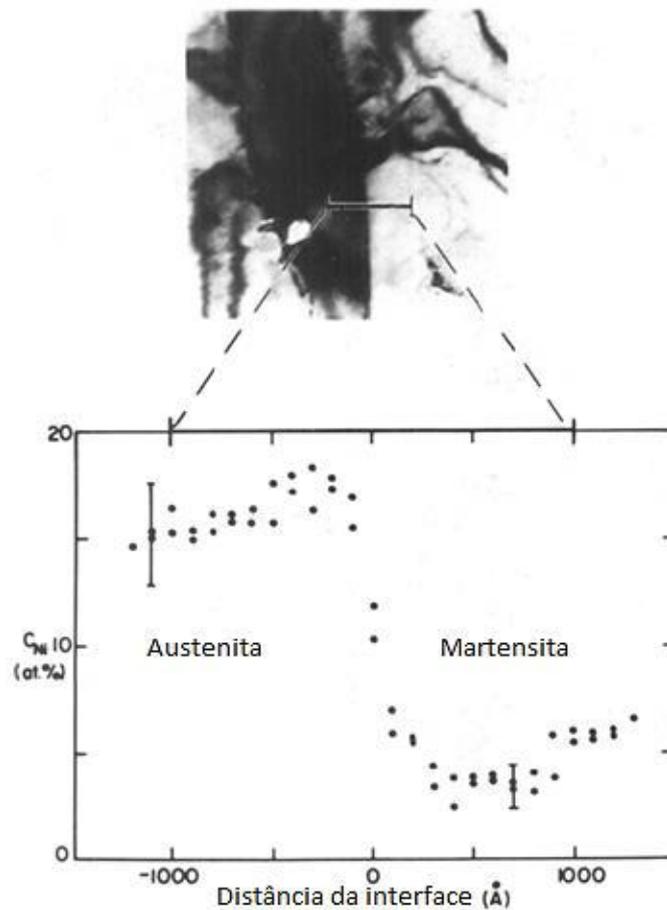


Figura 3 - Dados analíticos provenientes de análise STEM de perfil de concentração de níquel na interface austenita/martensita. Os dados do gráfico foram retirados ao longo da linha apresentada na fotografia de microscopia eletrônica de transmissão de campo claro (Adaptado de [8]).

Fultz e Morris [9] analisaram a estabilidade mecânica da austenita e propuseram que esta estabilidade está associada com a acomodação das deformações provenientes da transformação $\gamma \rightarrow \alpha$. Em suas observações os autores analisaram a presença de alta densidade de discordâncias quando a austenita se transformava em martensita. Esta alta densidade de discordância é gerada para acomodar as deformações provenientes da transformação $\gamma \rightarrow \alpha$. A energia necessária para criar e mover estas discordâncias depende das características da estrutura destes defeitos, primeiramente o número de discordâncias e o seu arranjo. Os diferentes tipos de estruturas de discordâncias formadas ao redor de pequenas e grandes partículas que irão se transformar são responsáveis pela mudança da estabilidade mecânica da austenita à medida que este microconstituente cresce. Os autores observaram que as discordâncias localizadas ao redor das partículas maiores se moviam para distâncias maiores no interior da martensita revenida, e sugeriram que estas estruturas forneciam acomodação de deformação com menor número de discordâncias. Portanto, quando partículas maiores se transformam, elas necessitam de menor quantidade de energia para gerar as discordâncias necessárias para acomodar as deformações, e a transformação ocorre de maneira mais fácil.

2.1.2 Tratamento térmico e microestrutura durante a fabricação

Tratamento térmico é o aquecimento ou resfriamento controlado aplicado às ligas metálicas com a finalidade de alterar suas propriedades físicas e mecânicas sem alterar a forma do produto final. Normalmente, os tratamentos térmicos utilizados em aços com adição de níquel visando aumentar a sua tenacidade em temperaturas criogênicas são: (QLT-Quenching Larmellarizing Tempering), têmpera, têmpera intercrítica e revenimento, (QT-Quenching Tempering); têmpera e revenimento, NNT-Normalizing Normalizing Tempering); dupla normalização e revenido e (DQT- Direct Quenching Tempering); resfriamento brusco após cementação e revenido [1, 10].

Estes aços são padronizados pela ASTM, tendo os tratamentos térmicos mais comuns para o aço 9%Ni de NNT e QT. Para tubo sem costura utiliza-se a norma ASTM A333 Gr. 8 [2] que utiliza estes dois métodos de tratamento térmico para produção do produto final. Estas normas especificam a forma do produto, a composição química, os

tratamentos térmicos, as propriedades mecânicas requeridas entre outras especificações.

Na dupla normalização seguida de revenimento - a primeira normalização é feita mantendo a peça a $900 \pm 15^\circ\text{C}$ com duração de no mínimo 2,4 min por mm de espessura da parede do tubo, sendo o tempo mínimo de 15 min de tratamento, em seguida é feito o resfriamento ao ar. Na segunda normalização, o tubo é reaquecido até atingir a temperatura uniforme de $790 \pm 15^\circ\text{C}$, e tem a mesma condição de resfriamento da primeira normalização. Em seguida realiza-se o revenimento, onde o tubo é reaquecido e mantido a temperatura uniforme entre 565 e 605°C , por 2,4min por mm de espessura. O resfriamento final pode ser feito ao ar ou em têmpera em água, no entanto a taxa de resfriamento não pode ser inferior a 165°C por hora [1].

Ao final das normalizações, a microestrutura é predominantemente martensítica e bainítica com dureza média de 400HV. Durante o revenimento, ocorre a reversão de fases que estão no regime metaestáveis em 10 a 15% de austenita, além também da ferrita rica em níquel que permanece estável após o resfriamento. A austenita reversa contribui para alta tenacidade a temperaturas criogênicas [1].

A segunda rota é a têmpera seguida de revenimento, na qual o material é austenitizado a temperatura uniforme entre 800 e 925°C e temperado em água. O revenimento ocorre assim como na rota de NNT. A Figura 4 ilustra a microestrutura final obtida pela têmpera e revenido, martensita revenida (ferrita + carbonetos) e 10 a 15% de austenita. A microestrutura formada a partir da têmpera é em sua maioria martensítica, podendo ter também a presença de bainita e austenita retida. Após o revenimento surge a austenita revertida e a ferrita com alto teor de níquel obtida da decomposição da martensita [1].

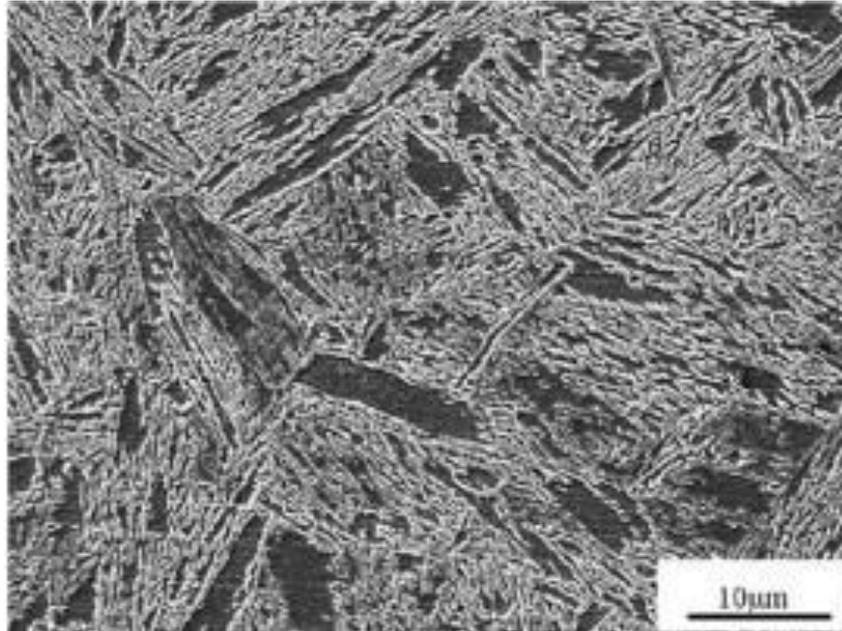


Figura 4 - Microestrutura do 9%Ni após tratamento térmico de têmpera e revenido [1].

2.1.3 Influência do níquel na temperatura de transição dúctil frágil

Uma Pesquisa realizada na INCO que variou o teor de níquel em aços baixo carbono revelou que a temperatura de transição dúctil frágil (TTDF) não existe acima de 13% de níquel. A Figura 5 apresenta o efeito do teor de níquel sobre o teste de resistência ao impacto Charpy V - notch de aços de baixo carbono contendo de 0 a 13% Ni a partir da temperatura ambiente até -200°C (-328°F). A combinação do teor de níquel e tratamento térmico foi encontrada para fornecer a ótima tenacidade e resistência mecânica nestes aços [11].

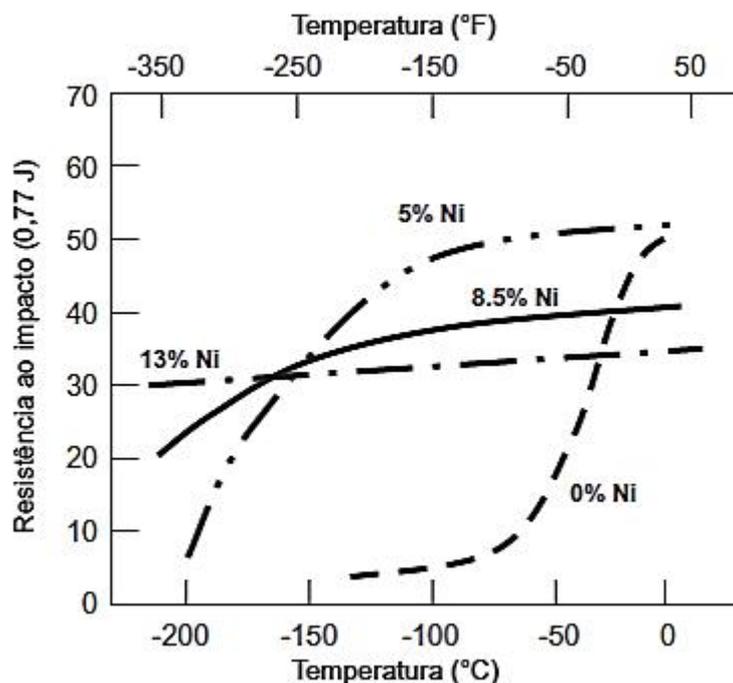


Figura 5 - O efeito da quantidade de níquel no teste de impacto Charpy V-notch de aços normalizados com baixo teor de carbono (Adaptado de [1]).

A austenita reversa, formada no revenimento dos aços 9%Ni, permanece estável mesmo a temperaturas de -196°C , mantendo assim alta energia de impacto nesta condição, o que não ocorre nos demais aços martensíticos com teores de níquel mais baixos. A austenita atua no sentido de absorver os carbonetos fragilizantes da matriz até que todos os carbonetos são convertidos em austenita estável e uma máxima tenacidade é oferecida [12, 6].

A Figura 6 apresenta uma representação esquemática do gráfico energia absorvida em função da temperatura obtido através de ensaios Charpy, onde pode-se observar que materiais com estrutura CFC apresentam uma alta energia absorvida que se mantém praticamente constante com a variação da temperatura. Materiais de alta resistência mecânica geralmente apresentam baixa energia de impacto, independente da temperatura. Já a resistência ao impacto de materiais com estrutura CCC é muito influenciada pela temperatura, sendo que a fratura em altas temperaturas de teste produz um platô na energia absorvida, geralmente conhecido como patamar superior, que é criado por uma fratura com comportamento dúctil. A energia absorvida na fratura

cai muito com o decréscimo da temperatura, até que um patamar inferior de energia é atingido, onde um comportamento de fratura frágil ocorre.

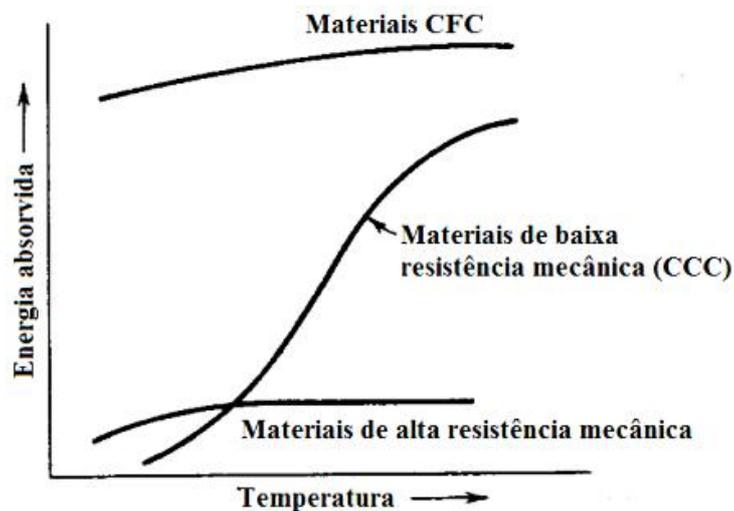


Figura 6 - Representação esquemática da influência da temperatura nos valores de tenacidade ao impacto (Adaptado de [13]).

A baixa habilidade de uma estrutura ferrítica CCC se deformar plasticamente em baixas temperaturas é atribuída à dificuldade das discordâncias do tipo hélice em escalar para outro plano de deslizamento. As discordâncias em hélice ficam restritas ao seu plano de escorregamento, não conseguem contornar obstáculos, conseqüentemente não contribuem para o mecanismo de movimentação de discordâncias, necessário para que ocorra a deformação plástica. A inabilidade de discordâncias do tipo hélice em mudar de plano de deslizamento pode ser atribuída às assimetrias nas estruturas do núcleo de discordâncias que se desenvolvem em baixas temperaturas e à segregação de átomos de impureza nos núcleos de discordâncias [14].

A Figura 7 apresenta as curvas de transição dúctil-frágil para o aço 9%Ni após os tratamentos térmicos de têmpera e revenido (QT) e dupla normalização e revenido (NNT). É possível observar que o tratamento térmico QT garantiu, para as amostras com entalhe tanto no sentido longitudinal quanto no sentido transversal, valores de energia absorvida a -100°C próximos daqueles encontrados para o patamar superior. Ambos os tratamentos térmicos NNT e QT obtiveram valores superiores aos requeridos pelas normas ASTM A353 e A553 [1].

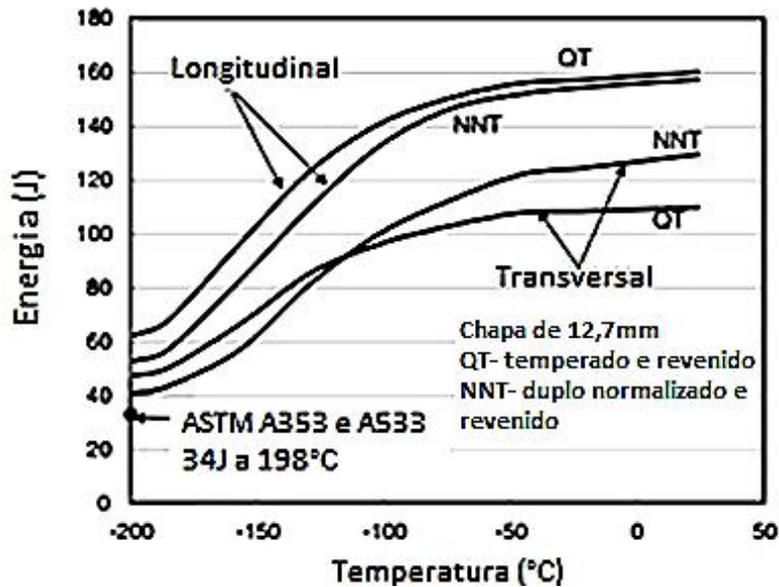


Figura 7 - Energia absorvida no teste de impacto Charpy em função do tratamento térmico realizado no aço 9 %Ni (Adaptado de [1]).

2.2 Soldagem dos aços 9%Ni

Os aços com teores de 9% de níquel possuem excelente soldabilidade, não são suscetíveis a trincas e apresentam pequena ou nenhuma deterioração das propriedades com aportes de calor normalmente utilizados durante os procedimentos [12].

Em geral, os efeitos deletérios da soldagem podem ser atribuídos a os seguintes fatores: tipo de metal de adição, microestrutura da Zona Termicamente Afetada (ZTA), nível de tensões residuais e descontinuidades geométricas, bem como defeitos e concentradores de tensões [12].

Aços ligados ao níquel duplamente normalizados ou temperados e revenidos devem ser soldados com aporte de calor limitado devido ao risco de fragilização. A fragilização pode ocorrer nos aços com teores de 3 a 9% de níquel, principalmente devido ao considerável crescimento de grão na zona contígua ao cordão de solda [12].

A literatura sobre a soldagem dos aços 9%Ni apresenta várias recomendações para os procedimentos de soldagem a depender dos requisitos de resistência e tenacidade, entre outras considerações. A Tabela 2 apresenta as condições típicas para recomendações de procedimento de soldagem, com base no código de projeto, literatura e recomendações especiais para a utilização em linhas de CO₂ [15].

Tabela 2 - Recomendações de soldagem (Adaptado de [15]).

Condição de soldagem	Norma ASME	Literatura	Recomendação especial
Metal de solda	Não especificado	Liga de Ni	AWS A5.11/A5.14 NiCrMo-3
Pré-aquecimento mínimo	10°C	Não	Não
Aporte de calor	Não especificado	Máximo 2,0 Kj/mm	Máximo 2,0 Kj/mm
TTPS	Espessura > 51mm	Espessura > 35mm	Não requerido
Temperatura do TTPS	Quando requerido 552°C a 585°C	Similar a norma	Não mencionado
Critério de aprovação das propriedades	Mesmo do metal de base	Mesmo do metal de base	Mesmo do metal de base

A maior preocupação do ponto de vista da fabricação de tubos para as linhas de CO₂ é o comportamento das soldas em termos de resistência mecânica, uma vez que os consumíveis de soldagem utilizados, normalmente tendem a ter menor resistência do que o metal de base. Considerando que a tenacidade é a principal propriedade que faz com que esta liga seja escolhida, o metal de solda composto por liga de níquel é o mais recomendado, uma vez que o metal de adição apresenta melhor tenacidade do que o metal de base e é um pouco menos resistente [15].

A resistência à corrosão é um outro fator importante a ser considerado neste tipo de junta soldada, uma vez que usando um metal de enchimento de liga de níquel, pode ser gerado um par galvânico em regiões ao redor da solda de raiz (exposta ao ambiente com H₂S) e isto pode acelerar a corrosão e criar uma condição localizada para geração de hidrogênio. Para ligas não resistentes à corrosão isto é muito crítico e deve necessariamente ser investigado. Para uma liga não inoxidável, estas condições devem ser pelo menos consideradas nos ensaios [15].

Os processos mais utilizados para soldagem de aços 9%Ni são eletrodo revestido (SMAW), MIG/MAG (GMAW), arco submerso (SAW) e TIG (GTAW). Por ser um processo pouco produtivo, o GTAW é mais utilizado no passe de raiz pois, além de ser um local de difícil acesso exige maior qualidade por estar em contato direto com o fluido que passará na tubulação [12,16].

Durante a soldagem do aço 9%Ni pode ocorrer sopro magnético. A combinação de técnicas utilizadas na fabricação do aço mais a manipulação do campo magnético em torno do arco elétrico, são práticas universais utilizadas para evitar esse problema. O metal de base não pode ser manipulado com eletroímã e tem que ser desmagnetizado até que o magnetismo residual fique menor do que 50 Oersted para não haver sopro magnético na soldagem. Se mesmo assim houver sopro magnético, então ele pode ser eliminado usando um dos metais de adição de liga de níquel desenvolvidos para soldagem com corrente alternada, ao invés de corrente contínua [16].

2.2.1 Metalurgia física da soldagem

Na soldagem multipasses, diferentes regiões da junta podem ser submetidas a ciclos térmicos múltiplos. Assim, a estrutura resultante é mais complexa devido à influência de cada passe sobre as zonas fundidas e termicamente afetadas originadas nos passes anteriores [17]. A Figura 8 mostra um ciclo térmico característico do processo de soldagem e a Figura 9 ilustra um perfil de uma solda com passe único e multipasses. Onde, T_p é a temperatura de pico, T_f é a temperatura de fusão do material e T_c é a temperatura crítica para ocorrer uma transformação microestrutural ou de propriedades significativas no material.

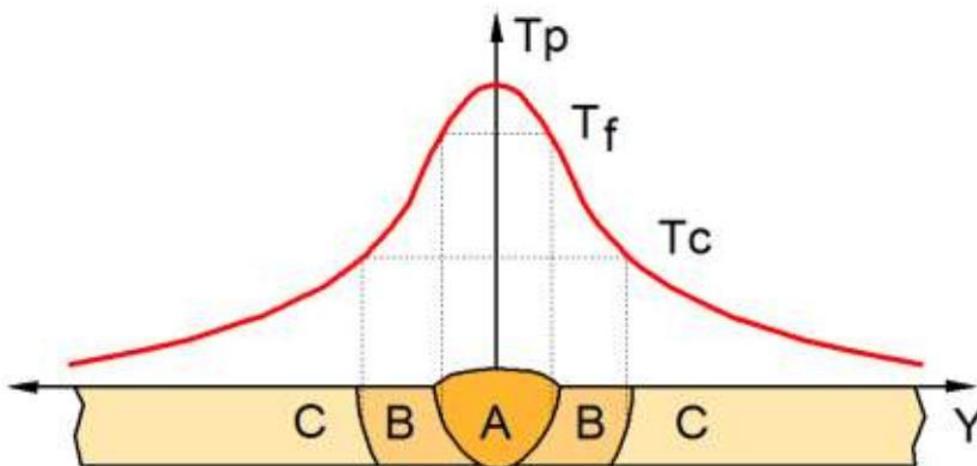


Figura 8 - Ciclo térmico de uma solda mostrando as temperaturas de pico em cada região [17].

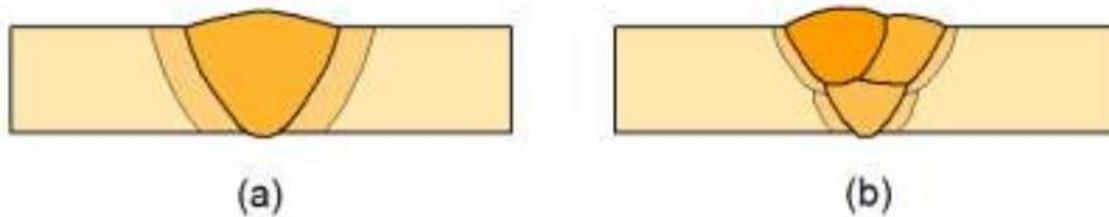


Figura 9 - Perfil de uma solda com (a) um passe (b) multipasses [17].

Na soldagem a arco elétrico de um único passe, a região da ZTA é geralmente dividida em quatro zonas, em função da temperatura atingida durante o ciclo térmico da soldagem. Zona de grãos grosseiros (GG ZTA) caracterizada por uma temperatura de pico entre 1100 – 1450°C, zona de grãos finos (GF ZTA), região onde a temperatura do ciclo térmico se encontra entre A_{c3} e 1100°C, zona intercrítica (IC ZTA), onde a temperatura que atinge a ZTA está entre A_{c1} e A_{c3} e zona subcrítica (SC ZTA), caso ocorra alguma alteração na microestrutura em temperaturas abaixo de A_{c1} [18].

Em simulação feita com simulador físico de ciclos térmicos (metal thermal cycle simulator, MTCS), foi reproduzido uma soldagem multipasses de um aço 9%Ni QLT. Os autores [10] explicam que os grãos grosseiros gerados durante o primeiro ciclo de soldagem sofrem alterações microestruturais durante o segundo ciclo de soldagem, e dividiram esta região em 4 (quatro) diferentes subzonas, de acordo com a temperatura máxima à qual são aquecidas durante a soldagem do passe subsequente, onde:

GGGG ZTA ou apenas GG ZTA, subzona de grãos grosseiros inalterada, é a região reaquecida bem acima da temperatura (A_{c3}) específica de crescimento de grão ou não reaquecida;

GGGF ZTA, subzona de grãos grosseiros supercrítica, é a região reaquecida pouco acima de A_{c3} ;

GGIC ZTA, subzona de grãos grosseiros intercrítica, é a região reaquecida entre A_{c1} e A_{c3} ;

GGSC ZTA, subzona de grãos grosseiros subcrítica, é a região reaquecida abaixo de A_{c1} , que tem grãos grosseiros pelo fato de não ter havido refino da microestrutura.

Entre as várias regiões reaquecidas da ZTA, as regiões GG ZTA e ICGG ZTA são as mais importantes pela sua influência nas propriedades mecânicas da ZTA. Estas podem, em alguns aços, criar regiões de baixa tenacidade conhecidas como zonas

frágeis localizadas (LBZ- Localized Brittle Zone). Geralmente a temperatura de pico associada a um terceiro ciclo térmico não ultrapassa cerca de 500°C, não alterando, portanto, a microestrutura da ZTA de uma forma importante [18].

A Figura 10 mostra, esquematicamente, essas regiões formadas pelo reaquecimento da ZTA.

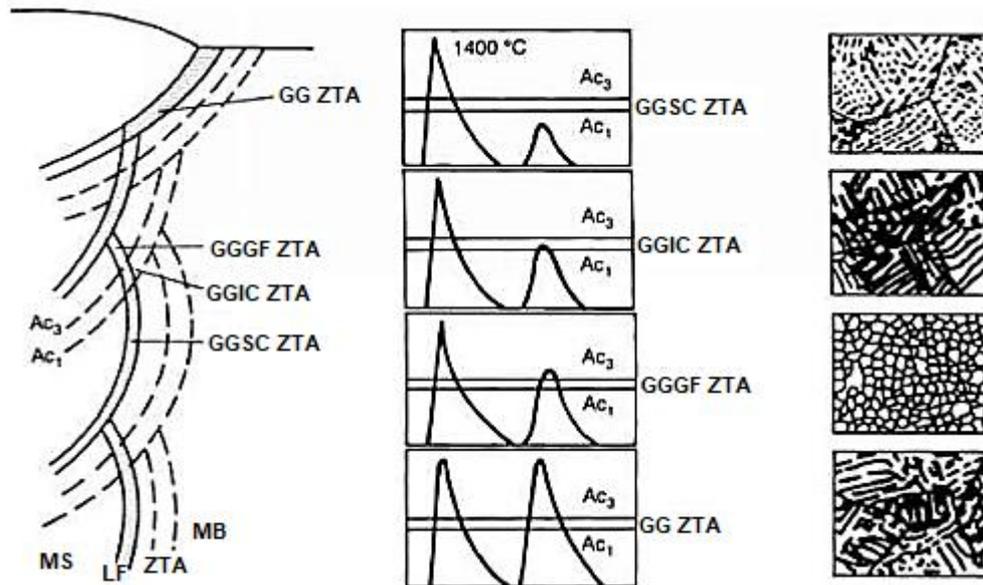


Figura 10 - Subzonas que podem formar na região de grãos grosseiros da ZTA na soldagem multipasse (Adaptado de [19]).

Estudos realizados por Nippes e Balaguer [6] em aços 9%Ni temperados e revenidos mostraram que apesar de ter ocorrido uma pequena perda de tenacidade em regiões onde houve crescimento de grão na ZTA, fenômeno comum em procedimentos de soldagem, esta não desqualifica o aço para suas aplicações. A Figura 11 apresenta a modificação da dureza e valores de energia absorvida no ensaio Charpy-V para os aços 9%Ni soldados pelo processo SMAW com metal de adição de liga níquel-cromo 625. É possível observar que a dureza aumenta na região próxima ao cordão de solda, o que era de se esperar, pois nestas regiões há a formação de martensita. Note que o ensaio de Charpy-V, à direita, apresenta valores superiores aos 34J requeridos por norma ASTM A353 e A553 [1]. A região com aumento de tenacidade é a região de refino de grão.

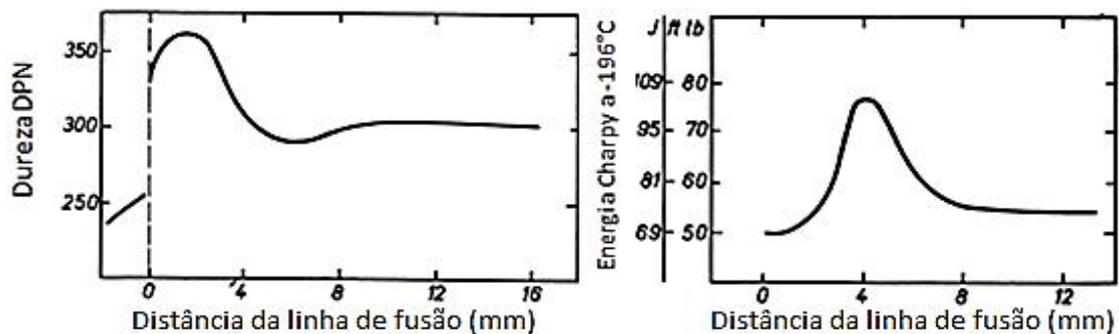


Figura 11 - Modificação de propriedades mecânicas dos aços 9%Ni ao longo da zona termicamente afetada (Adaptado de [16]).

A microestrutura da ZTA dos aços 9%Ni é diferente daquela do metal de base e varia de local para local, pois depende da temperatura de pico e da taxa de resfriamento. Em geral, a região de grãos grosseiros adjacente à linha de fusão apresenta maior degradação de propriedades, pois ela é totalmente austenitizada e apresenta o aumento de grão mais significativo [11].

A tenacidade ao impacto da ZTA pode cair 50% durante a soldagem, mas um tratamento térmico pós-soldagem a 600°C seguido de resfriamento rápido pode aumentá-la [11].

Nippes e Balaguer [6] apresentaram ainda uma evolução microestrutural de regiões da ZTA do aço 9%Ni através de simulações de tratamentos térmicos com o equipamento Gleeble Machine. As temperaturas críticas A_{c1} , A_{c3} e M_s (início de transformação martensítica) foram avaliadas, em taxa de aquecimento alta (350°C/s) e taxa de resfriamento baixa (3°C/s), através de dilatometria. As temperaturas encontradas foram A_{c1} igual a 618°C, A_{c3} igual a 666°C e M_s igual a 354°C. A região onde atingiu 1000°C, apesar de ser a região de refino de grãos, também obteve resultados de energia absorvida em Charpy V baixos devido à formação de martensita não revenida. Regiões que atingiram 500°C não apresentaram mudanças significativas no impacto Charpy V, apesar da quantidade de austenita reversa ter diminuído.

Os resultados obtidos por estes pesquisadores estão mostrados na Tabela 3 e; a energia de impacto em função da temperatura, na Figura 12.

Com base nestes resultados, não fica tão evidente que seja necessário se ter um tratamento de revenimento após a soldagem para restaurar a tenacidade da ZTA transformada. Além disso, o revenimento também pode ser feito durante a soldagem

multipasse se o aporte térmico for controlado, de forma que os passes anteriores são revenidos pelos subsequentes. Deve-se notar, contudo, que embora a tenacidade da ZTA do aço 9%Ni soldado degrade, quando comparada com a do metal de base, os valores dela ainda são superiores ao mínimo exigido nas especificações e normas. Por esta razão, equipamentos soldados feitos com este aço, podem operar com uma boa margem de segurança [1].

Tabela 3 - Tamanho de grão, quantidade de austenita reversa, dureza (HRC) e microdureza (HV0,2) para aço 9% tratado termicamente em Gleeble [6].

Tratamento térmico	Tamanho de grão (ASTM)	Austenita retida (%)	Dureza (HRC)	Microdureza (HV0,2)
Como recebido	9	9,4 ± 0,3	20 - 21	256
ZTA 500°C	9	3,9 ± 0,6	23	255
ZTA 1000°C	11 – 12	< 1,0	37 - 38	367
ZTA 1300°C	4 - 5	2,9 ± 0,1	36	353

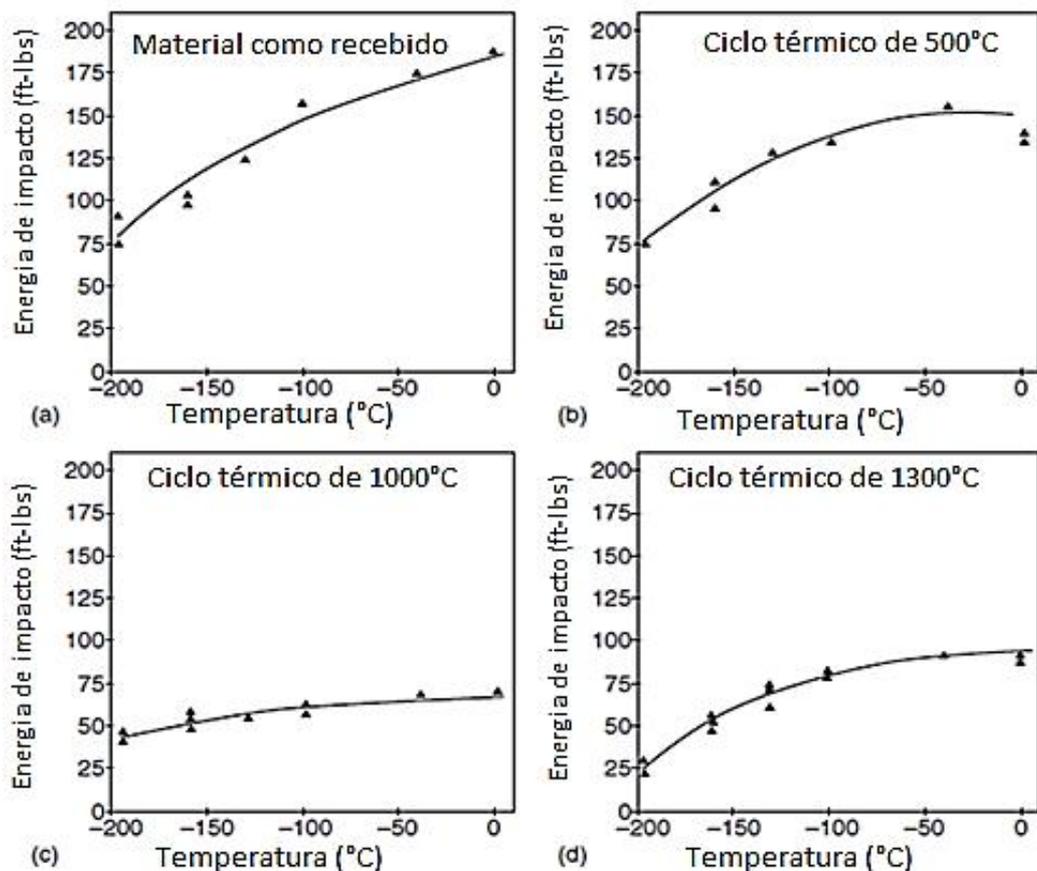


Figura 12 - Influência da temperatura de pico na energia de impacto: (a) material de base; (b) 500°C; (c) 1000°C; (d) 1300°C (Adaptado de [6]).

Zeemann e Emygdio [15] analisaram a influência do tratamento térmico pós soldagem nas propriedades mecânicas e metalúrgicas de um tubo sem costura de aço 9%Ni (temperado e revenido) de 8 "(diâmetro nominal) 1 ¼" de espessura que satisfaz a ASTM A 333 Grau 8. Foram realizadas soldas multipasses de topo usando metal de enchimento NiCrMo-3 (liga UNS N06625), sendo GTAW na raiz e no reforço e GMAW pulsado para enchimento e acabamento. O aporte de calor variou de 0,6 a 1,2kJ/mm, sem pré-aquecimento, mas controlando a temperatura máxima interpasse em 150°C. O tratamento termico pós soldagem utilizado (TTPS) por eles foi conduzido à temperatura de 540°C por 4 horas, um valor um pouco abaixo do encontrado pela norma, uma vez que a espessura utilizada não necessita de TTPS segundo a norma ASME.

Os resultados obtidos para as microestruturas em diferentes regiões com e sem TTPS são apresentados na Figura 13. Para revelar a microestrutura foi utilizado ataque químico com Nital 2%. As Figura 13 (A), (B) e (C) apresentam as microestruturas como

soldado. Já as Figura 13 (D), (E) e (F) apresentam as microestruturas resultante do tratamento térmico pós-soldagem [15].

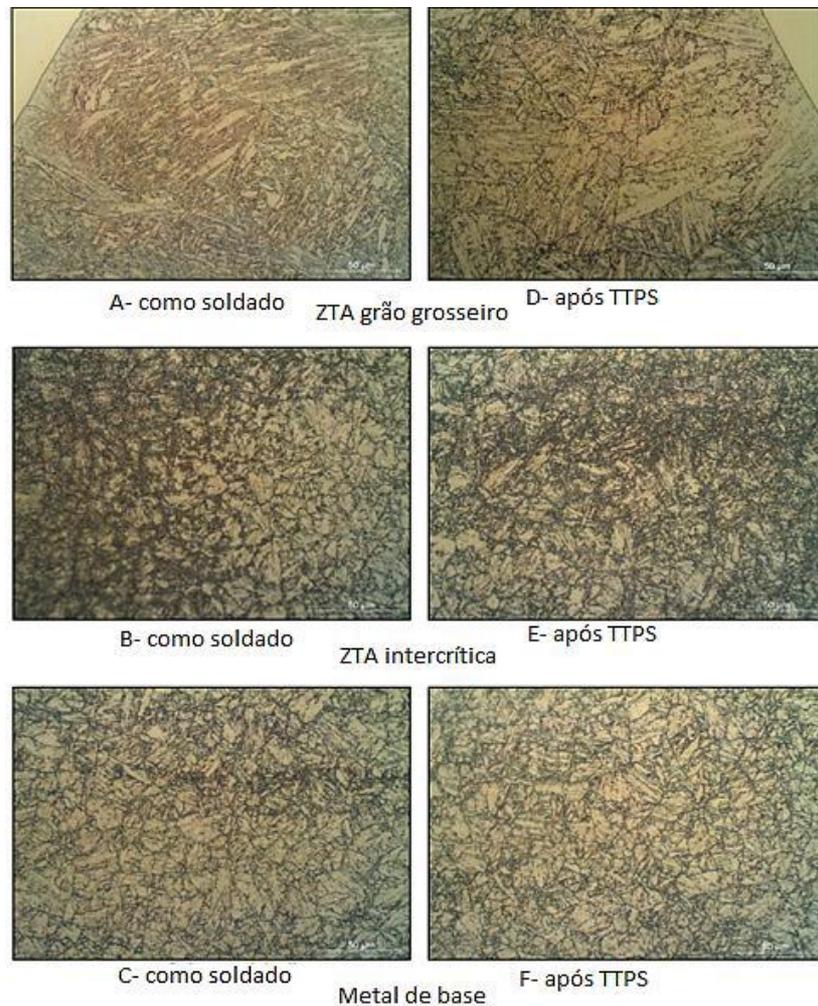


Figura 13 - Microestruturas da junta soldada de tubo grau 8 ASTM A333, (A, B e C) como soldado e (D, E e F) após TTPS atacada com nital (Adaptado de [15]).

A região próxima a linha de fusão apresenta grão grosseiro martensítico e altos valores de dureza na condição soldada. Utilizando o tratamento térmico pós soldagem, a estrutura se transforma em martensita revenida (ferrita+carbeto) e o nível de dureza é reduzido. Se o nível de dureza máximo aceitável para o metal de base da junta soldada for de 22HRC, as recomendações para a utilização deste material sem TTPS devem ser avaliadas [15].

Na zona intercrítica, é esperado regiões de austenitizações parciais, as regiões escuras a esquerda da Figura 13 B (como soldada) são formadas com uma maior quantidade de austenita retida do que o restante da junta. Depois do tratamento térmico pós soldagem Figura 13 E, a transformação de fase não pode ser facilmente prevista: a região poderá ser parcialmente transformada em martensita, poderá ter austenita retida ou poderá ocorrer precipitação a depender da estabilidade química desta austenita [15].

No entanto a microestrutura do metal de base para a condição soldada e depois do TTPS não apresenta nenhuma diferença metalográfica. Porém, os resultados de dureza obtidos por eles sugerem que alguma mudança ocorreu durante o tratamento térmico pós soldagem, pois o mesmo ficou mais macio. Essa redução da dureza pode ser relacionado ao super-revenimento no qual ocorre uma precipitação ou a reversão da austenita [15].

Segundo documento do IIW [12], estes aços normalmente não são pré-aquecidos na soldagem, porém é preciso controlar a temperatura interpasse da soldagem, em aproximadamente 50°C. Segundo Welland [20] a temperatura interpasse máxima deve ser 100°C, pois uma temperatura maior acarretaria em perda de resistência mecânica e tenacidade, devido ao crescimento de carbonetos, aumento de tamanho de grão e espaçamento interdendrítico. Já de acordo com TWI os aços 9%Ni precisam de pré-aquecimento de apenas 10°C, pelo fato destes aços possuírem uma quantidade considerável de austenita (cerca de 10%), eles podem absorver mais hidrogênio e, ainda, como o metal de adição é de liga a base de níquel (100% austenítico), o metal de solda absorve bastante hidrogênio [21].

A fim de evitar o excessivo crescimento de grão da zona termicamente afetada pelo calor (ZTA) e a redução da tenacidade, o aporte de calor máximo deve ser controlado a 2,0 kJ/mm para grandes espessuras, apesar de alguns fornecedores recomendem um máximo de 1,5 kJ/mm [15].

Embora este material apresente um elevado limite de escoamento, e que existam tensões residuais elevadas associadas às juntas soldadas, ele só necessita de tratamento térmico pós-soldagem (TTPS) para espessuras superiores a 51 mm, de acordo com a norma B 31.3. É mencionado que, devido ao baixo teor de carbono, a ZTA, mesmo sendo formada essencialmente de martensita não revenida, apresenta a tenacidade requerida [15].

É importante reforçar que sendo a estrutura martensítica de baixo carbono a zona afetada pelo calor (ZTA) da junta soldada pode apresentar a tenacidade requerida

quando avaliada pelos testes mecânicos típicos, mas as tensões residuais (geradas pelo aquecimento localizado) e as tensões internas martensíticas podem não ser compatíveis com um ambiente carregado de hidrogênio. Quando necessário, o TTPS é conduzido a temperaturas entre 552 e 585°C com tempo de 2,4 min a cada mm de espessura e taxa de resfriamento maior que 167°C/h [15].

As trincas, defeitos mais recorrentes ao metal de solda neste aço, estão associadas ao tipo de metal de adição utilizado, que, se for austenítico podem ocorrer trincas de solidificação ou liquefação, se for ferrítico, estão propensos a ocorrências de trincas a frio [12].

Segundo o documento do IIW [12] a trinca a quente de liquefação: é um possível problema somente se houver grande quantidade de sulfetos de Ni. Este sulfeto tem baixa temperatura de fusão (aprox. 950°C), se dissolve em parte da ZTA e penetra no contorno de grão, podendo ser a razão metalúrgica da trinca de liquefação. Como o aço 9%Ni tem poucas impurezas, seu teor de enxofre é muito baixo (em torno de 0,002-0,006%), de modo que provavelmente não tem sulfeto.

A trinca a quente é um problema que pode ocorrer quando se usa metal de adição à base de liga de níquel pois ele se solidifica como austenita, mesmo quando há grande diluição do metal de base [11].

Não foi relatada, até o presente momento, a ocorrência de trinca a frio na ZTA de aço 9%Ni, pois, devido ao fato do metal de base conter uma porção de austenita, esta absorve o hidrogênio difundido, prevenindo, assim, o aparecimento deste tipo de trinca [12].

Não é reportado na literatura a ocorrência de trincas de reaquecimento em juntas soldadas de aço 9%Ni. Isto se deve ao fato da matriz de ligas de níquel serem extremamente dúcteis, mesmo a temperatura de alívio de tensões [12].

Os aços 9%Ni não são sensíveis a corrosão sob tensão em ambientes alcalinos ou com alta concentração de cloreto, no entanto em ambiente com H₂S deve ser estudada a corrosão sob tensão (SCC) desse material [12].

2.3 Mecânica da Fratura

As falhas em estruturas de engenharia podem ser divididas entre dois tipos: dominadas por deformação plástica (colapso plástico) ou dominadas por fratura. Para ambos casos, os defeitos nos materiais têm papel fundamental nesses acontecimentos.

Porém, de maneiras distintas, já que as falhas ocasionadas por fratura estão associadas a defeitos macroscópicos, especialmente trincas, podendo de originar durante os processos de fabricação, utilização da estrutura ou até mesmo em fase de projeto [22].

Os tipos de fratura que ocorrem nos materiais metálicos são divididos em duas classes: frágil e dúctil. A fratura frágil é um processo que envolve pouca dissipação de energia, ocorre de forma súbita com grande velocidade de propagação da trinca, podendo levar a falha catastrófica, ou seja, com pouca ou nenhuma deformação plástica antes do material fraturar. Por outro lado, a fratura dúctil é um processo em que uma grande quantidade de dissipação de energia está associada a uma grande deformação plástica antes que ocorra a instabilidade da trinca, conseqüentemente, o crescimento da trinca se dá da forma mais lenta devido ao encruamento que ocorre na região da ponta da mesma [23].

A principal ideia desta área de estudo é de entender mais profundamente os mecanismos e propriedades dos materiais envolvidos na fratura, tentando explicar porque materiais podem falhar mesmo sobre condições de carregamento relativamente baixas e analisar o desenvolvimento das tensões nas regiões próximas de defeito, principalmente trincas. O objetivo da mecânica da fratura é determinar se um defeito irá ou não levar a fratura catastrófica para tensões de serviço, além de determinar o grau de segurança de um componente trincado [24, 25].

A abordagem em um projeto tradicional de engenharia baseia-se em evitar falhas por colapso plástico, ou seja, leva em consideração apenas a tensão atuante como critério de aceitação, sendo um material aceito quando as tensões atuantes são menores do que as tensões de escoamento ou máximas. Por outro lado, a abordagem da mecânica da fratura considera além da tensão aplicada, o tipo de descontinuidade existente e a tenacidade à fratura do material, somando-se a isso também a interação com o meio de trabalho (presença de hidrogênio, a temperatura, o pH). A mecânica da fratura quantifica a combinação crítica entre essas variáveis conforme mostra o esquema da Figura 14 [24, 25].



Figura 14 - Fluxograma fatores que influenciam na mecânica da fratura.

A tensão aplicada, o tamanho de trinca e a tenacidade à fratura são variáveis interdependentes e para a fratura ocorrer deve haver uma conjunção crítica desses fatores. Quando a força motriz for igual ou maior do que a resistência do material, ocorrerá a fratura [23, 25]. A mecânica da fratura fornece ferramentas matemáticas que possibilitam a análise de defeitos permissíveis. Ela fornece os conceitos e equações utilizadas para determinar como as trincas crescem e o quanto elas podem afetar a integridade das estruturas. A mecânica da fratura divide-se em:

- Mecânica da Fratura Linear-Elástica (MFLE)
- Mecânica da Fratura Elasto-Plástica. (MFEP)

A teoria da MFLE, possui aplicabilidade limitada a materiais relativamente frágeis ou que apresentam deformação plástica confinada em uma pequena região na ponta da trinca, já quando durante o processo de fratura o material apresenta uma grande plasticidade deve-se utilizar a metodologia da MFEP. Conforme mostra a Figura 15 podemos notar que a espessura é um fator fundamental ao se classificar o estado de tensões na ponta da trinca (triaxial ou biaxial) e o regime sob o qual ela está sendo submetida (MFLE ou MFEP) [22, 25].

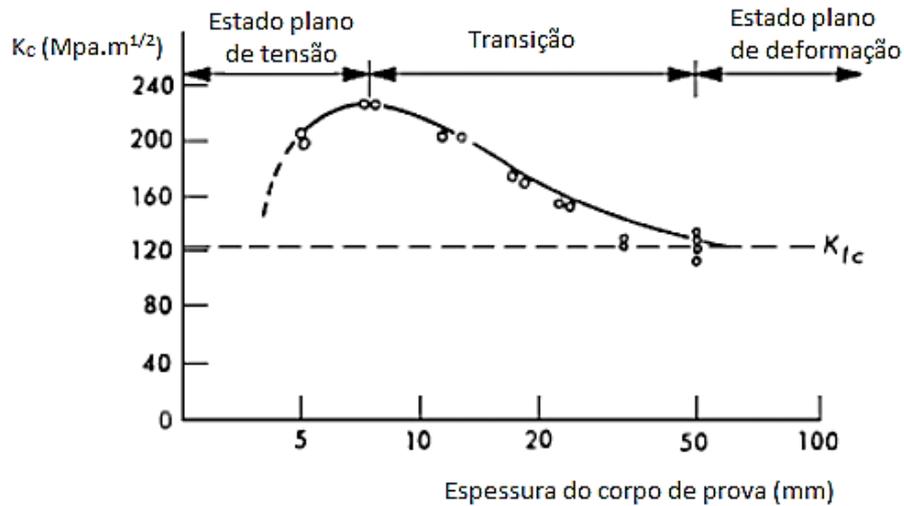


Figura 15 - Influência da espessura na tenacidade (Adaptado de [19]).

Existem métodos padronizados para a determinação da tenacidade à fratura sob condições de deformação plana (K_{Ic}). Esses parâmetros são válidos quando o tamanho da zona plástica à frente da ponta da trinca é pequeno [24].

Para materiais que apresentam uma parcela significativa de plasticidade antes do crescimento estável da trinca, os métodos de K_{Ic} não são mais aplicáveis. Normalmente, esse comportamento está presente na maioria das aplicações estruturais. Sob tais situações, a MFEP utiliza outros métodos para lidar com relações não lineares entre o campo de tensões e o de deformações, como, por exemplo, o CTOD (Crack Tip Opening Displacement) e a integral J . Tais parâmetros quantificam a capacidade de deformação localizada à frente da ponta da trinca, sendo também padronizados [25]. Esses ensaios são normalizados segundo as normas BS 7448-1[26], BS 7448-2 [27], ISO 12135 [28], ISO 15653 [29], e ASTM E1820 [30].

Neste trabalho a metodologia utilizada vai ser a MFEP por se tratar de um material muito tenaz, cuja as características se enquadram nesta metodologia. Os ensaios seguiram as normas a BS 7448 parte 1 [26] e 2 [27], ASMT E1829 [30].

2.3.1 Mecânica da fratura linear elástica (MFLE)

Antes de introduzir o conceito de fator de intensidade de tensões (K) é importante observar que o crescimento de uma trinca pela ação de tensões aplicadas pode ocorrer segundo três modos básicos, ou mediante uma combinação dos mesmos. A Figura 16

ilustra esses modos. No modo I a tensão trativa é aplicada no sentido perpendicular ao plano da trinca. No modo II a tensão cisalhante é aplicada no plano da trinca, no plano da chapa. No modo III a tensão cisalhante é aplicada no plano da trinca, no sentido perpendicular ao plano da chapa.

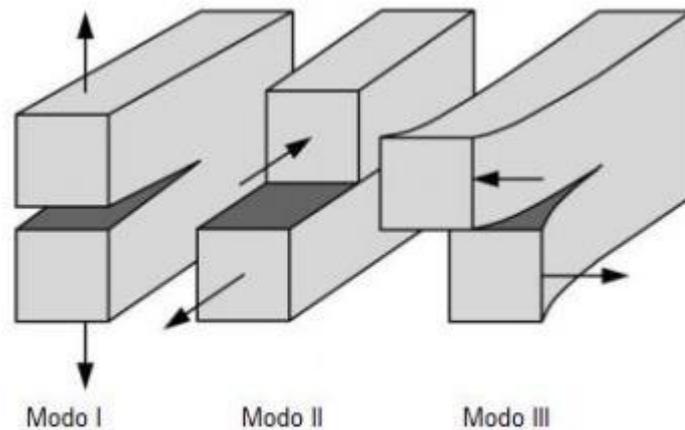


Figura 16 - Representação dos três modos de carregamentos aplicáveis a uma trinca (adaptado de [24]).

O modo I de fratura, ocorre quando a tensão principal aplicada é normal ao plano da trinca, tipo de carregamento mais comum. Uma estrutura trincada pode ser submetida aos modos básicos de fratura de forma separada ou através de algumas combinações entre dois ou dos três tipos [24].

A Mecânica da Fratura Linear Elástica apresenta duas abordagens para a fratura. A primeira é baseada no balanço energético, proposto por Griffith e posteriormente modificado por Irwin e Orowan, o qual estabelece a condição necessária para a fratura. Já a segunda foi desenvolvida por Irwin em 1957 para descrever a intensidade do campo elástico na região próxima a ponta da trinca. Porém ambas as abordagens são equivalentes, uma vez que Irwin estabeleceu uma relação simples entre esses dois parâmetros. Essas abordagens, por serem baseadas na elasticidade linear, toleram uma quantidade muito limitada de deformação plástica durante o processo de propagação da trinca, o que impossibilita a aplicação da MFLE na maioria dos materiais utilizados atualmente nas estruturas industriais [22,24].

A primeira abordagem baseada na análise proposta por Griffith, para o caso de uma trinca vazante centralizada em uma chapa infinita de um material extremamente frágil, Irwin definiu a taxa de liberação de energia potencial por unidade de comprimento da trinca (G), conforme Equação 1, como a força motriz para o crescimento da trinca [22]. O termo à direita da Equação 1 representa o aumento da energia superficial por unidade de comprimento da trinca, que é designado como a resistência do material ao crescimento da trinca (R). A trinca irá se propagar quando $G > R$.

$$G = \frac{\pi\sigma^2 a}{E} > 2\gamma_s = R \quad \text{Equação 1}$$

Onde σ é a tensão trativa aplicada, a é o comprimento da trinca, E o módulo de elasticidade, γ_s a energia superficial.

Já na segunda abordagem, Irwin utiliza a teoria da elasticidade linear, que se baseia na distribuição de tensões na região vizinha à ponta da trinca. Segundo Irwin, esses esforços podem ser escritos da seguinte forma [22,24,32]:

$$\sigma_{ij} = \frac{K}{\sqrt{\pi r}} f_{ij} \theta \quad \text{Equação 2}$$

Onde σ_{ij} é o tensor de tensão, r e θ são as coordenadas polares com origem na ponta da trinca, f_{ij} é uma função adimensional e K é o fator de intensidade de tensões. A Figura 17 ilustra o sistema de coordenadas a partir da ponta da trinca.

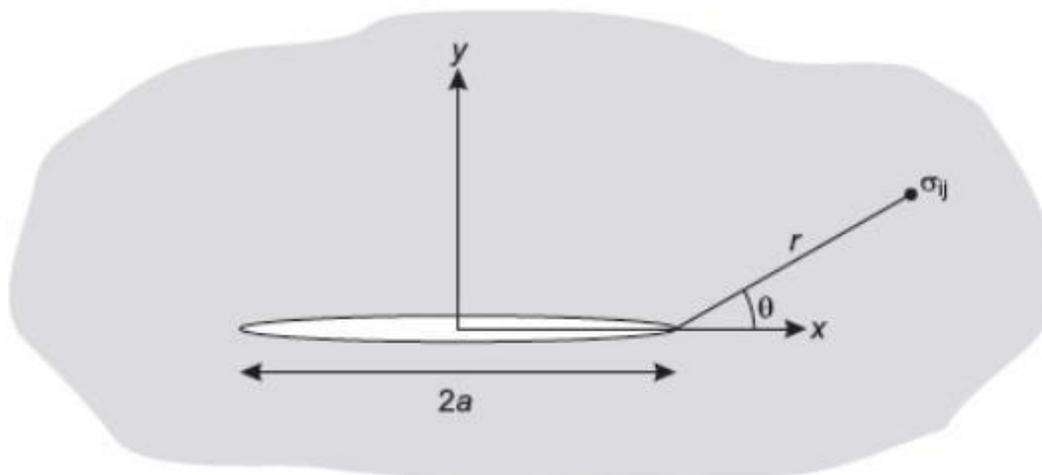


Figura 17 - Definição do eixo de coordenadas na ponta de uma trinca (adaptado de [22]).

Para que o fator de intensidade de tensões K seja útil, é necessário que seja possível determiná-lo para diferentes geometrias e carregamentos. Assim, várias soluções foram propostas para simples configurações, mas de maneira geral o fator de intensidade de tensões é definido como:

$$K_{(I,II,III)} = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad \text{Equação 3}$$

Onde Y é o fator de forma, que depende da geometria da estrutura e do defeito. Sendo o K (fator de intensidade tensões, que em modo I é (K_I) , conforme Figura 16).

O K_I , depende da geometria, do comprimento da trinca e da tensão aplicada. Conforme mostra a Equação 3, para uma trinca de um certo comprimento à medida que a tensão aumenta, a intensidade das tensões na ponta da trinca também aumenta. Ainda de acordo com a teoria de Irwin, a fratura ocorre quando o fator de intensidade de tensões aplicado (K_I) atinge ou supera um valor crítico, que corresponde à tenacidade à fratura do material (K_{Ic}). Este parâmetro representa uma propriedade do material que governa sua resistência ao crescimento instável da trinca [24].

Comparando a Equação 1 com a Equação 3, tem-se a demonstração da equivalência entre as duas abordagens; energética (módulo G) e do ponto de vista das tensões (fator de intensidade de tensões K_I):

$$G = \frac{K_I^2}{E} \quad (\text{estado plano de tensão})$$

$$G = \frac{K_I^2(1-\nu^2)}{E} \quad (\text{estado plano de deformação})$$

Onde ν é o coeficiente de Poisson.

A teoria da MFLE possui aplicabilidade limitada a materiais relativamente frágeis ou que apresentam pequena deformação plástica na região da ponta da trinca [22,24]. A solução do campo de tensões vizinho à ponta da trinca baseada na teoria da elasticidade, indica que para qualquer tensão aplicada na chapa as tensões na ponta da trinca tenderiam ao infinito à medida que a distância r da ponta da trinca tendesse a zero, conforme Equação 2.

A solução elástica está representada pela linha tracejada na Figura 18, o que não é real, uma vez que os materiais metálicos se deformam plasticamente quando a tensão limite de escoamento é atingida. Dessa forma, materiais metálicos sempre apresentam deformação plástica na ponta da trinca quando submetidos a carregamento externo. Quando a região deformada plasticamente à frente da trinca se torna significativa comparada às dimensões do componente, o fator de intensidade de tensões K deixa de ser apropriado para descrever o comportamento do material nessa região [24] e não pode ser utilizado como critério de fratura pois fornecerá resultados incorretos.

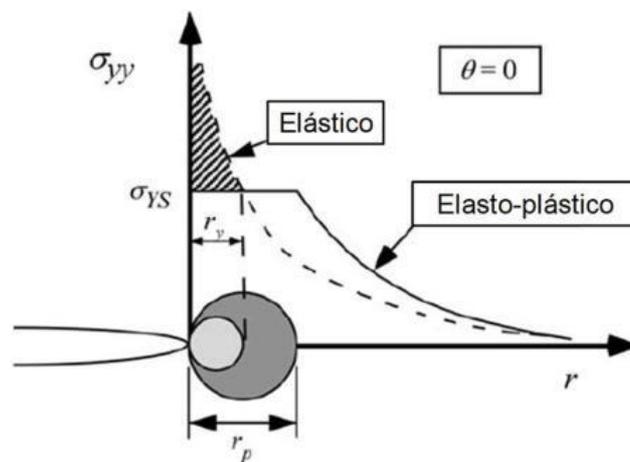


Figura 18 -Representação gráfica da variação da tensão em função da distância da ponta da trinca (Adaptado de [24]).

2.3.2 Mecânica da fratura elasto-plástica (MFEP)

A MFEP surgiu em função das limitações na aplicação do critério de K_{IC} da mecânica da fratura linear elástica em materiais dúcteis, onde a existência de uma zona plástica de tamanho significativo em relação à espessura, invalida as considerações de tensões elásticas na ponta da trinca controlando o processo de fratura. As duas metodologias mais importantes utilizadas pela MFEP são o método Crack Tip Opening Displacement (CTOD) e a Integral J [25].

Os métodos utilizados pela MFEP estendem-se significativamente ao comportamento de fratura além do regime elástico, englobando o comportamento plástico dos materiais, no entanto, também apresenta limitações, como por exemplo não pode tratar a ocorrência de colapso plástico. A Figura 19 ilustra uma indicação esquemática das gamas de aplicabilidade de MFLE e MFEP nos vários regimes de comportamento de fratura.

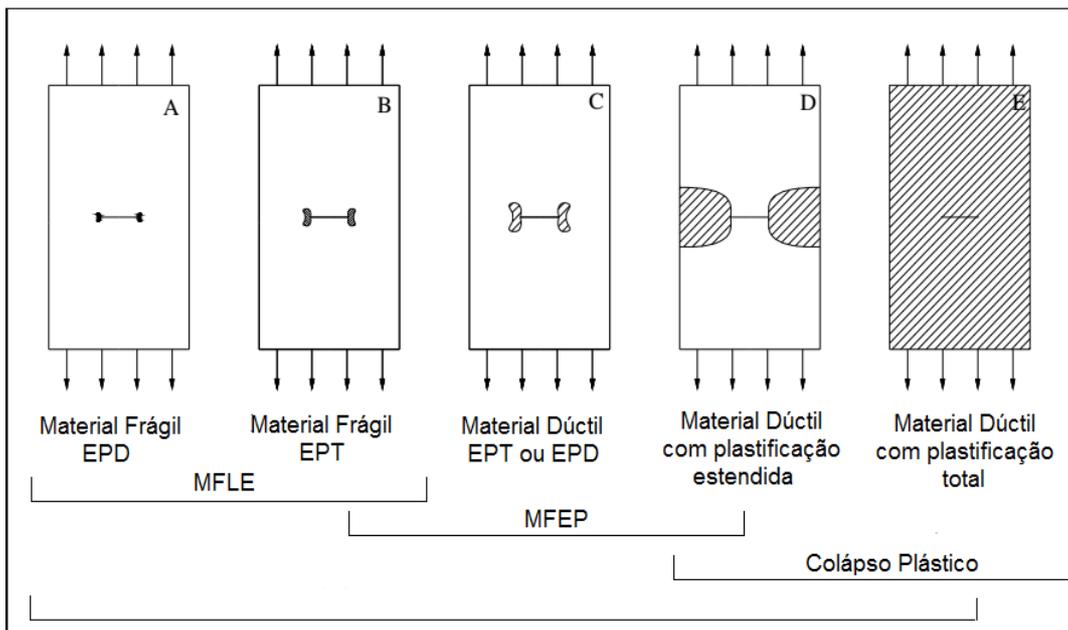


Figura 19 - Gamas de aplicabilidade da MFLE e MFEP para descrever o comportamento da fratura (Adaptado de [22]).

2.3.3 Crack Tip Opening Displacement (CTOD)

O método de Crack Tip Opening Displacement (CTOD) foi desenvolvido por Wells e Cottrell na década de 60, de forma paralela e independente. Segundo eles, a ruptura de um componente contendo uma trinca, mesmo em materiais com boa capacidade de deformação localizada, se dá a partir de um valor crítico de abertura de trinca (δ_c). Este valor crítico pode ser tratado como uma característica do material testado sob um dado conjunto de condições [24].

Cottrell ao analisar pequenos corpos de prova, que foram extraídos de chapas de aço de navios que haviam se fraturado em serviço e falhado com tensões nominais bem inferiores à de escoamento do material, apresentando uma fratura frágil. No entanto, ele notou que os corpos de prova, romperam após escoamento generalizado, com uma aparência completamente dúctil [24].

Wells ao tentar medir valores críticos de K_{IC} em diversos aços estruturais, notou que estes materiais eram muito dúcteis para serem caracterizados pela MFLE. Essa descoberta trouxe boas e más notícias, a boa era a alta tenacidade alcançada pelos aços desejada em projetos, a má notícia era que a teoria que existia de MFLE não era aplicável para uma importante classe de materiais [24,32].

Examinando os corpos de prova, Wells observou que antes da fratura, a deformação plástica provocava um embotamento da ponta da trinca e que o grau desse embotamento aumentava proporcionalmente à tenacidade do material. Esta observação levou Wells a propor o CTOD como um parâmetro de tenacidade à fratura. A Figura 20 mostra esse comportamento de embotamento da trinca a partir de uma trinca aguda inicial.

Para utilizar esta metodologia ele argumentou que, um dado valor de abertura da ponta da trinca (CTOD) é necessário ser "acomodado" por um tamanho específico de zona plástica [24, 25]

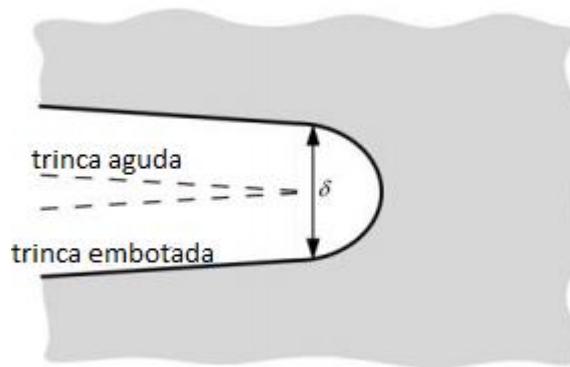


Figura 20 - CTOD mostrando trinca inicial aguda se embotando com deformação plástica, resultando em um deslocamento (δ) na ponta da trinca (Adaptado de [24]).

Inicialmente Wells realizou uma análise aproximada que relacionou o CTOD com o fator de intensidade de tensões para casos de tensões no regime elástico, ele propôs tratar a região de deformação plástica, supostamente circular, como uma pequena extensão da trinca original. Irwin postulou que a plasticidade da ponta da trinca faz com que a trinca se comporte como se fosse ligeiramente mais longa [22,24,32]. Assim, podemos estimar o CTOD resolvendo o deslocamento na ponta da trinca física, assumindo um comprimento de trinca efetivo de $(a + r_y)$. Onde o tamanho da zona plástica r_y na ponta da trinca é dado pela Equação 5 e o valor de CTOD é calculado de acordo com a Equação 6:

$$r_y = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_{YS}} \right)^2 \quad \text{Equação 5}$$

$$\delta = 2u_y = \frac{4}{\pi} \frac{K_I^2}{\sigma_{YS} E} \quad \text{Equação 6}$$

Onde, u_y é o deslocamento na direção y , K_I é o fator de intensidade de tensões e σ_{ys} é o limite de escoamento, E é o modulo e Young, σ é a tensão aplicada, σ_{ys} é o limite de escoamento.

No entanto, a equação anterior limita-se às situações em que o conceito de K é aplicável, quando a MFLE ainda é válida. No caso de maiores extensões da zona plástica, foi proposto por Burdekin e colaboradores, a partir do modelo de Dugdale, o

modelo para determinar a extensão da zona plástica (Figura 21) de uma trinca no estado plano de tensão pode ser determinado pela Equação 7 [24].

$$\delta = \frac{8\sigma_{ys}a}{\pi E} \ln \sec \left(\frac{\pi \sigma}{2 \sigma_{ys}} \right) \quad \text{Equação 7}$$

Onde, E é o módulo de Young, σ é a tensão aplicada, σ_{ys} é o limite de escoamento e a é o tamanho da trinca.

Se a tensão aplicada na chapa é muito menor que a tensão de limite de escoamento do material ($\sigma \ll \sigma_{ys}$) estaremos em uma situação de plasticidade em pequena escala e a Equação 7 se reduz a Equação 8:

$$\delta = \frac{K_I^2}{E \sigma_{ys}} \quad \text{Equação 8}$$

Onde, K_I é o fator de intensidade de tensões, σ_{ys} é o limite de escoamento e E é o módulo de Young.

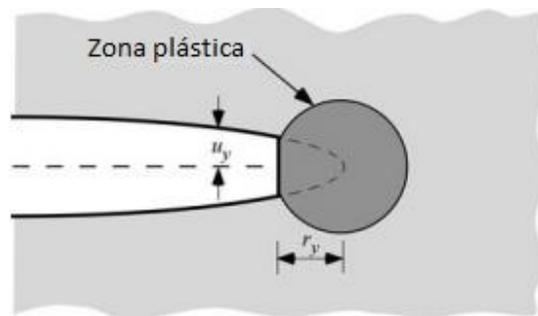


Figura 21 - Tamanho da zona plástica na ponta da trinca (Adaptado de [24]).

Através desta última relação da Equação 8, é possível relacionar a abordagem do CTOD com os conceitos da MFLE.

2.3.4 Avaliação experimental do ensaio CTOD

Normalmente, a avaliação experimental do CTOD utiliza corpos de prova de geometrias de flexão (flexão em três pontos ou compactos de tração). São realizadas medições do deslocamento da abertura do entalhe através de um extensômetro e é feito um registro da carga aplicada versus este deslocamento da abertura, Crack Mouth Opening Displacement (CMOD). O CTOD pode então ser calculado considerando que as metades do corpo de prova sejam rígidas e girem em torno de um ponto de articulação (Figura 22), o que é conhecido como o modelo da rótula plástica. O CTOD é separado em uma componente plástica, representada pela parcela plástica de CMOD (V_p) conforme mostra a Figura 23 e uma componente elástica que é calculada a partir do valor de intensidade de tensão (K) correspondente à carga aplicada (P) [25].

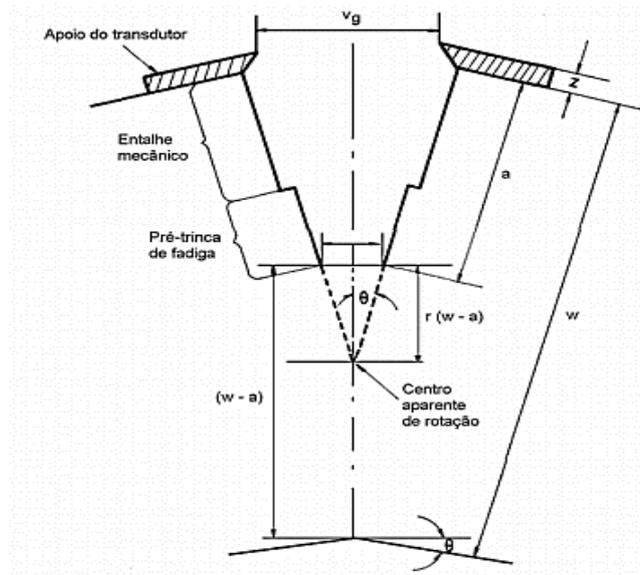


Figura 22 - O modelo do ponto de articulação para a estimativa do CTOD pelo ensaio de flexão de três pontos [25].

Essas componentes podem ser formuladas de acordo com Equação 9, onde m é uma constante adimensional ($m = 1$ Estado Plano de Tensão e $m = 2$ para Estado Plano de Deformação) r_p é o fator rotacional plástico, constante que varia entre 0 e 1 e definido como 0,4 para corpos de prova single edge-notched bend (SEN(B)) na norma

BS7448 e 0,44 na norma ASTM E1820. A Figura 23 mostra graficamente as duas componentes [31].

$$\delta = \delta_{el} + \delta_p = \frac{K_I^2}{m\sigma_{YS}E'} + \frac{r_p(W-a)V_p}{r_p(W-a)+a} \quad \text{Equação 9}$$

Onde, K_I é o fator de intensidade de tensões, σ_{ys} é o limite de escoamento, E é o módulo de Young, δ_{el} é o CTOD componente elástica e δ_{pl} é CTOD componente plástica.

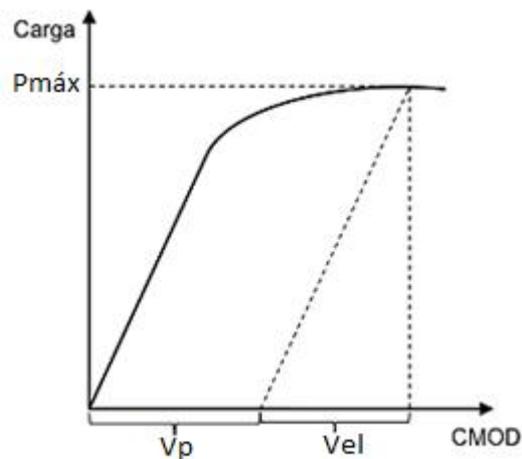


Figura 23 - Gráfico de carga abertura vs CMOD mostrando região elástica (V_{el}) e plástica (V_p) (Adaptado de [28]).

2.3.5 Integral J

Baseado em um material com comportamento elástico não linear, Rice propôs um novo parâmetro de fratura que foi chamado de Integral J [22,24], definido segundo:

$$J = \int_{\Gamma} \left(W dy - T_i \frac{\partial u_i}{\partial x} ds \right) \quad \text{Equação 10}$$

Onde, x e y são coordenadas ortogonais; w é a densidade de energia de deformação; T_i é o vetor tração normal; u_i é o deslocamento na direção x ; e ds é um elemento diferencial de arco tomado sobre Γ (trajetória de integração), de acordo com a Figura 24.

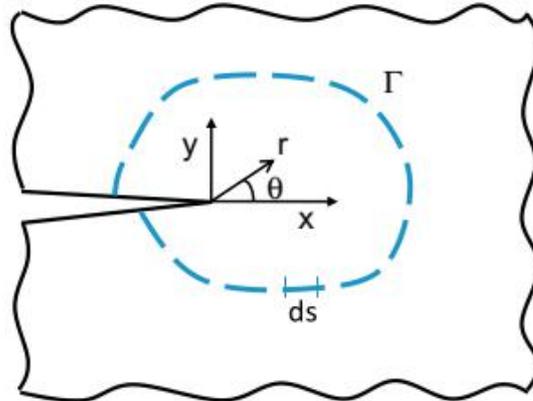


Figura 24 - Contorno arbitrário em volta da ponta da trinca usado na definição da integral J [32].

A Integral J é independente da trajetória de integração escolhida, de modo que o caminho de integração pode ser escolhido da forma mais adequada para simplificar os cálculos [22, 24, 32].

Hutchinson e Rice e Rosengren estudaram os campos de tensão e deformação na ponta da trinca de um material elástico não linear com o comportamento descrito pela equação de Ramberg-Osgood, obtendo as seguintes soluções apresentadas nas Equação 11 e Equação 12 [32]:

$$\sigma_{ij} = \sigma_0 \left(\frac{J}{\alpha \sigma_0 \varepsilon_0 I_n r} \right)^{\frac{1}{N+1}} \widetilde{\sigma}_{ij}(N, \theta) \quad \text{Equação 11}$$

$$\varepsilon_{ij} = \alpha \varepsilon_0 \left(\frac{J}{\alpha \sigma_0 \varepsilon_0 I_n r} \right)^{\frac{N}{N+1}} \widetilde{\varepsilon}_{ij}(N, \theta) \quad \text{Equação 12}$$

Sendo I_n uma constante de integração; r a distância radial a partir da ponta da trinca; θ o ângulo polar sobre a trinca $\widetilde{\sigma}_{ij}$ e $\widetilde{\varepsilon}_{ij}$ funções adimensionais dependentes unicamente de N e θ .

Estas equações são conhecidas como campo HRR (Hutchinson e Rice e Rosengren). Como pode ser visto, J controla a intensidade de tensões e deformações na região vizinha à ponta da trinca, analogamente ao fator de intensidade de tensão K utilizado na MFLE. A análise das equações do campo HRR revela que, para o modelo adotado, as tensões na região vizinha à ponta da trinca variam proporcionalmente a $(1/r)^{1/n+1}$. Assim, para valores de r muito pequenos (quando $r \rightarrow 0$) as magnitudes dessas tensões se tornam extremamente elevadas, tendendo ao infinito, por outro lado, para valores de r muito grandes ($r \rightarrow \infty$) as magnitudes das tensões tornam-se praticamente nulas. Logo, a solução HRR é válida somente para uma certa região, onde as magnitudes das tensões previstas por essas equações são similares às aplicadas realmente no material. Na região em que a solução HRR é válida, os campos de tensões e de deformações são proporcionais a J. Esta condição permitiu assumir a Integral J como um parâmetro que controla o processo de fratura do material [22, 24, 32].

2.3.6 Avaliação experimental da integral J

Landes e Begley propuseram uma forma de medir experimentalmente a Integral J através da interpretação energética proposta por Rice como [24]:

$$J = -\frac{1}{B} \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_V \approx -\frac{1}{B} \left(\frac{\Delta U}{\Delta a} \right)_V \quad \text{Equação 13}$$

Onde, B é a espessura do corpo de prova, a é o tamanho da trinca, U é a energia e V é o deslocamento.

Em um trabalho analítico, Rice et al. apresentaram uma abordagem para avaliar experimentalmente o valor da integral J a partir do registro de uma curva carga (P) vs. deslocamento do ponto de aplicação da carga (LLD). Esta abordagem somente é válida se a energia de deformação U puder ser determinada como a área abaixo desta curva [7].

Assim, para uma condição de controle de deslocamento, a expressão para o valor da integral J se transforma em:

$$J = -\frac{1}{B} \int_0^{\Delta} \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_{\Delta} d\Delta \quad \text{Equação 14}$$

Sumpter e Turner [33] propuseram uma relação geral para estimativa da integral J, sendo esta a soma de suas componentes plástica e elástica, como:

$$J = \frac{\eta_{el} A_{el}}{Bb} + \frac{\eta_{pl} A_{pl}}{Bb} \quad \text{Equação 15}$$

Onde, Ael e Apl são as áreas elástica e plástica, respectivamente, abaixo da curva P vs. LLD, representadas na Figura 25; (η_{el} e η_{pl}) são fatores dependentes da geometria do corpo de prova e, em geral, dependentes de a/W, porém independentes das propriedades do material.

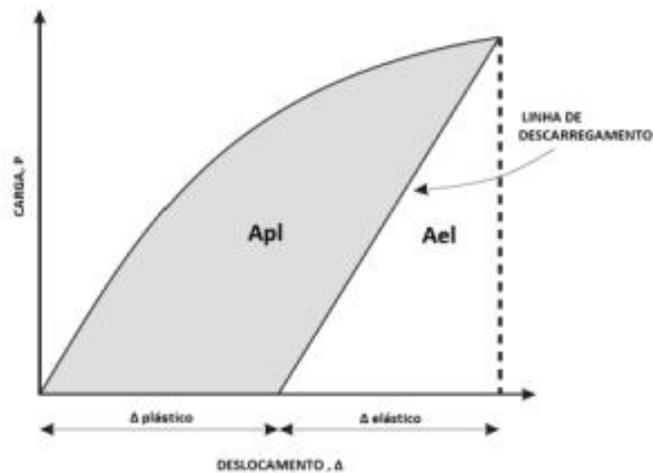


Figura 25 - Representação das áreas elástica e plástica abaixo de uma curva Carga vs deslocamento (Adaptado de [24]).

A relação entre a parcela elástica de J e a taxa de liberação de energia G, permite o cálculo direto de J elástico através da solução do fator de intensidade de tensões K [32].

$$J = J_{el} + J_{pl} = \frac{K_I^2 z}{E'} + \frac{\eta_{pl} A_{pl}}{Bb} \quad \text{Equação 16}$$

Conforme pode ser observado, a determinação do valor do fator η_{pl} se torna a chave para a estimativa experimental do valor da Integral J e seu uso simplifica consideravelmente a determinação deste valor. Por meio da utilização da Equação 16, é possível avaliar experimentalmente o valor da Integral J para qualquer tipo de corpo de prova através de um registro P vs. LLD.

Inicialmente os conceitos de Integral J e CTOD pareciam não estar relacionados, porém, por volta de 1970, surgiram expressões relacionando estes dois parâmetros. Rice e Rosengren obtiveram a seguinte relação geral a partir de [22]:

$$J = m \sigma_{YS} \delta \quad \text{Equação 17}$$

Onde, m é uma constante adimensional que depende fundamentalmente do estado de tensões. Esse valor varia entre um 1 e 3, sendo geralmente considerado como igual a 2, a Figura 26 mostra a relação experimental entre CTOD e J para diferentes condições. O valor de m também pode ser calculado segundo a norma da ASTM E1820 [30].

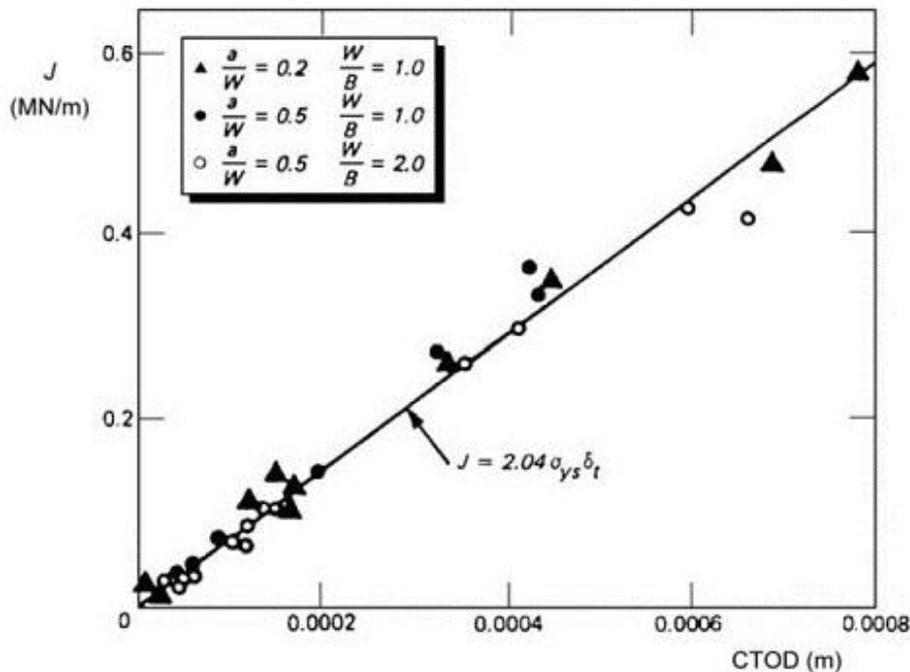


Figura 26 - Relação experimental entre J e CTOD para corpos de prova SE(B) de um aço com $\sigma_{YS} = 370$ MPa [22].

A Equação 17 é aplicável bem além dos limites da MFLE, permanecendo válida enquanto a solução HRR governar os campos de tensão e deformação na ponta da trinca [22]. Para considerar o efeito do encruamento, a tensão limite de escoamento é comumente substituída por uma tensão de escoamento efetivo (σ_Y), média entre a tensão de escoamento (σ_{YS}) e o limite de resistência (σ_{TS}), na norma ASTM1820 o cálculo é feito utilizando esta consideração [32].

2.3.7 Curva J-R

O conceito de curvas de resistência ao crescimento de trincas, ou curvas R, foi desenvolvido inicialmente por Kraft et al. em 1961 e é atualmente bastante consolidado, sendo amplamente descrito em normas técnicas e livros. Estas curvas descrevem a tenacidade à fratura do material em função do comprimento da trinca [32].

Para materiais com comportamento linear-elástico e sob uma condição de deformação plana, a resistência ao crescimento da trinca é considerada como sendo uma constante. Desse modo, em termos da taxa de liberação de energia G , a fratura ocorre quando um valor crítico G_c é atingido, sem que haja uma quantidade significativa de crescimento estável da trinca. Entretanto em condição de estado plano de tensões, existe uma menor restrição à deformação plástica na ponta da trinca que ocasiona um aumento na tenacidade com o crescimento da trinca. Assim, o valor de R não pode ser considerado mais uma constante e a fratura é precedida por uma pequena quantidade de crescimento estável, como representado na Figura 27 [22, 24, 32].

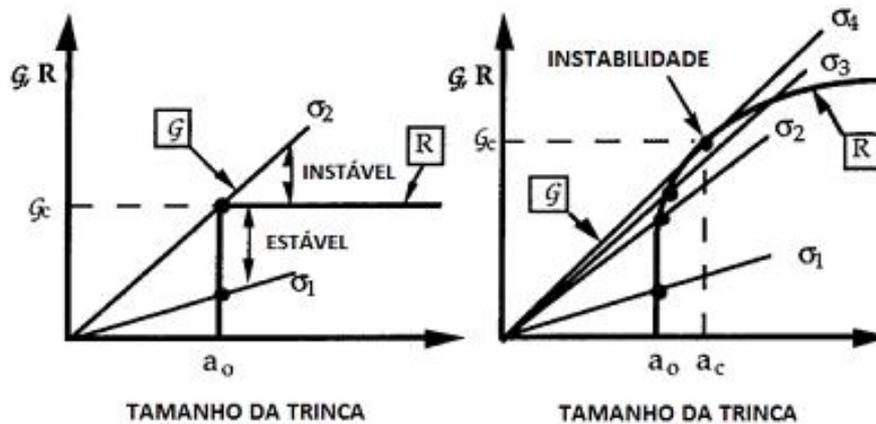


Figura 27 - Representação da curva de resistência de diferentes materiais, sendo a primeira com valor constante de R, já a segunda apresenta um formato crescente, ocasionando um crescimento estável de trinca antes da fratura [24].

Utilizando uma análise comparativa das curvas de força motriz para o crescimento da trinca ($G_{aplicado}$) vs. curvas de resistência ao crescimento de trinca do material (R ou G_R) é possível determinar que o crescimento instável de trinca ocorre quando as condições da Equação 18 e Equação 19 ocorrem:

$$G > R \quad \text{Equação 18}$$

$$\frac{dG}{da} \geq \frac{dR}{da} \quad \text{Equação 19}$$

Em casos onde apenas uma destas condições é atingida o crescimento de trinca não ocorre de forma instável, este passa a acontecer de maneira estável.

Para materiais elasto-plásticos, a representação de curvas de resistência, normalmente é realizada em termos da Integral J ou do CTOD a partir de ensaios com geometrias específicas e feitos sob controle de deslocamento. Tais materiais exibem uma curva R crescente, onde os valores de J e CTOD aumentam com o crescimento da trinca. A Figura 28 representa uma curva de resistência típica para um material dúctil, apresentando os diferentes estágios durante o crescimento de uma trinca [23].

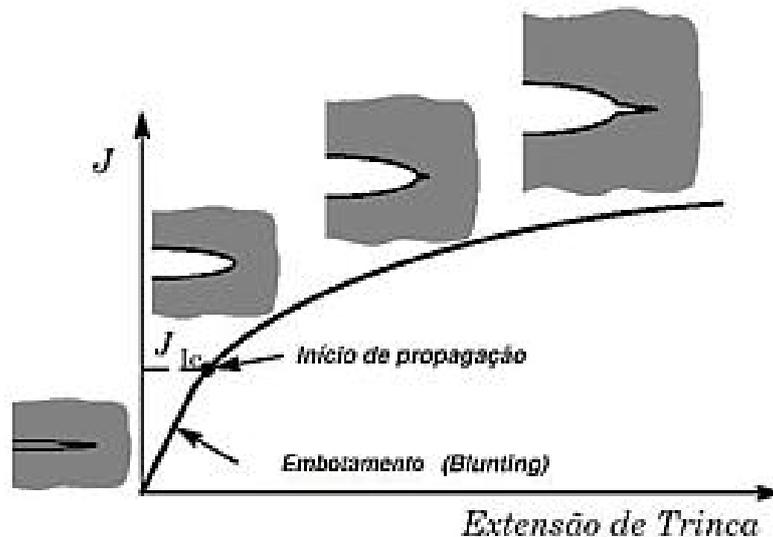


Figura 28 - Curva de resistência típica com os diferentes estágios do crescimento de trinca (Adaptado de [24]).

No estágio inicial de deformação, a curva J-R é aproximadamente linear, exibindo um pequeno crescimento aparente devido ao embotamento. Com o aumento de J aplicado, a partir de um certo valor, a trinca avança. Este valor de iniciação do crescimento de trinca (J_{Ic}) em condições de deformação plana, é considerado uma propriedade do material (tenacidade à fratura). A definição deste valor, é feita por meio do ponto de interseção da curva J-R com uma reta de inclinação igual a linha de embotamento (*blunting line*) deslocada de 0,2 milímetros na direção positiva do eixo das abscissas [22, 24].

Para a construção de curvas J-R os valores de J são calculados a partir dos registros de carga v.s. deslocamento do ponto de aplicação da carga, porém a evolução do comprimento de trinca ao longo do teste é mais complexa de ser avaliada. Para isso, existem diferentes técnicas experimentais para a determinação dos comprimentos de trinca instantâneos durante o teste, como as técnicas de descargas parciais, a técnica de normalização e a técnica de queda de potencial, que será utilizada neste trabalho.

2.3.8 Técnica da queda de potencial

A técnica de queda de potencial é uma técnica alternativa a técnica de descargas parciais “compliance” utilizada para monitorar o crescimento de trinca durante os testes

de fratura de metais. A primeira aplicação do método de queda de potencial utilizando corrente contínua (“direct current potential drop” DCPD) para medir crescimento de trinca em corpos de prova em laboratório, foi no trabalho de Barnett e Troiano no estudo da fragilização por hidrogênio em aço [34].

Esta técnica já foi aplicada com sucesso para uma ampla gama de problemas de fratura, como a detecção de iniciação de trincas em testes de fratura, para testes de fadiga, corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio e fluência e também para avaliar a extensão do fechamento de trincas em estudos de propagação de trincas por fadiga [35]. O método DCPD está incluído nas normas e é rotineiramente utilizado para o crescimento de trinca por fluência, ASTM E 1457 [36] e o crescimento da trinca por fadiga, ASTM E 647 [37].

A possibilidade de usar DCPD para estudos de resistência à fratura foi explorada por muitos pesquisadores como Ritchie [30]. A Figura 29 mostra um exemplo de curva J-R construída utilizando esta técnica.

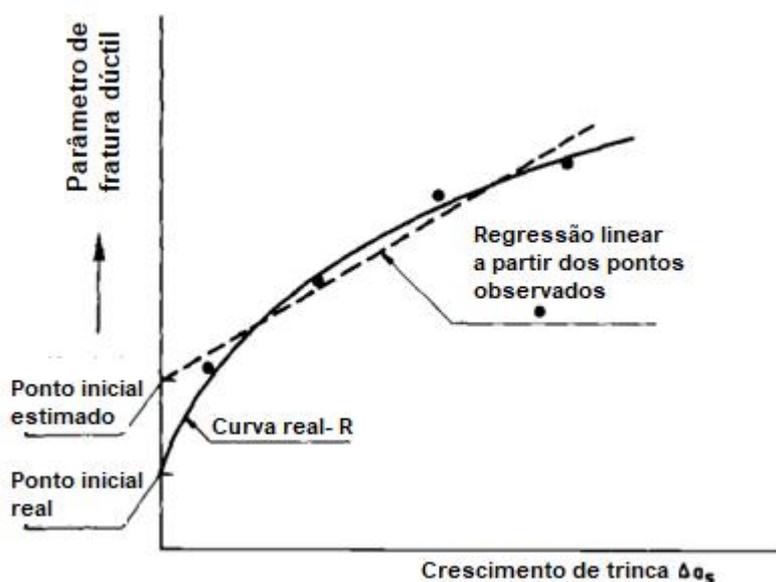


Figura 29 - Curvas J-R real e estimada a partir da queda de potencial (Adaptado de [41]).

De acordo com a seção 8.7 da ASTM E 1820 [38], o uso de métodos de queda potenciais para a medição do crescimento de trinca é permitido em teste de resistência à fratura utilizando testes adicionais confirmatórios. Este requisito surge devido às incertezas das medições do comprimento da trinca resultante de mudanças locais na

resistividade elétrica do material em torno da ponta da trinca devido à plasticidade, que é significativa no teste de fratura.

A vantagem desta técnica é que os testes são ininterruptos, tem-se um contínuo monitoramento do crescimento da trinca, há ainda a possibilidade de fazer ensaios em taxas de deslocamento extremas, elevadas temperaturas e ambientes corrosivos [39].

No entanto este método apresenta algumas limitações que devem ser consideradas. Uma das limitações está relacionada a deformação plástica do ligamento que ocorre durante o ensaio de carregamento monotônico, este efeito amplifica o sinal da queda de potencial, conseqüentemente superestimando o tamanho da trinca. Esta limitação pode ser corrigida através da utilização de um corpo de prova com entalhe arredondado, para correção do efeito da plasticidade sobre a queda de potencial, que será explicado em maiores detalhes na metodologia no item 3.2.4.2. Outro cuidado a ser tomado é com o uso de diferentes eletrólitos, pois deve-se tomar cuidado e avaliar o possível desvio de corrente na solução que pode afetar a medida de corrente no ensaio DCPD [40].

Esta técnica apresenta duas variações: por corrente contínua ou alternada. Ambas procuram relacionar o tamanho de trinca com a resistência elétrica do corpo de prova. O circuito elétrico normalmente utilizado consiste basicamente de uma fonte de corrente contínua, amplificador de sinais e um registrador, conforme descrito por Ritchie [30]. Neste trabalho será considerada apenas a técnica de queda de potencial por corrente contínua, pois foi a técnica utilizada nos ensaios.

O princípio experimental que ocorre é simples, a resistência elétrica do corpo de prova trincado muda de acordo com o crescimento da trinca. Quando uma corrente constante é aplicada no corpo de prova, a mudança na resistência elétrica resulta em uma queda de potencial com o aumento do comprimento da trinca [35]. Desde de que o crescimento da trinca seja a única fonte onde ocorra a mudança da resistência, a relação entre queda de potencial e tamanho de trinca pode ser determinada por uma curva de calibração experimental que geralmente são plotadas entre V_i/V_0 e a/W ou solucionando uma equação diferencial. Um exemplo conhecido de solução analítica para corrente direta é a interpolação linear proposta por Johnson [41].

Equação 20

$$\frac{U}{U_0} = \frac{\cosh^{-1}[\cosh(\pi y/2W)/\cos(\pi a/2W)]}{\cosh^{-1}[\cosh(\pi y/2W)/\cos(\pi a_0/2W)]}$$

Onde $2Y$ é a distância entre os pontos que é medido o potencial, $2W$ largura do CP, U é queda de potencial onde U_0 é o valor de referência onde a trinca tem comprimento inicial $2a_0$

Ambientes agressivos (Sour) reduzem consideravelmente a resistência dos materiais ao crescimento de trinca, e este comportamento é fortemente afetado pela taxa de carregamento. Em geral, quanto menor a taxa, maior influência do meio e mais intensa é a queda de tenacidade do material. Por exemplo, em um aço carbono X65 temperado e revenido de microestrutura ferrítica quando testado a taxa de $(1.0 \times 10^{-5}$ mm/s), observou-se que a curva experimental J-R sofreu influência do crescimento subcrítico de trinca. Já para taxas de crescimento de 8.0×10^{-5} mm/s e maiores, não houve influência do crescimento subcrítico de trinca [40].

Para avaliar a contribuição ou não do crescimento subcrítico de trinca nas curvas J-R de aços carbonos quando imersos em um ambiente corrosivo, é proposto que ao final do ensaio, o deslocamento final V_f seja mantido constante até certo tempo (~6h após o ensaio), e o crescimento da trinca continue sendo monitorado. Se não houver crescimento de trinca a deslocamento constante e/ou ocorrer a presença de um tempo de incubação antes do crescimento, o ensaio J-R pode ser considerado válido e livre da influência do crescimento subcrítico de trinca durante o carregamento monotônico [40].

2.4 Efeito do hidrogênio em metais

Por ser um elemento químico de diâmetro atômico muito pequeno, o hidrogênio pode ser encontrado em solução sólida na estrutura cristalina dos metais e suas ligas e mover-se por difusão (como um próton) no estado sólido com relativa facilidade. Alguns fatores que contribuem para aumentar ou diminuir a facilidade com que o hidrogênio solubiliza-se e/ou difunde-se em materiais metálicos sólidos são: composição química, estrutura cristalina, microestrutura, subestrutura, taxa de deformação, presença de óxidos na superfície dos metais e temperatura [42].

Átomos de hidrogênio produzidos eletroquimicamente, assim como aqueles resultantes de outras formas de contaminação, podem entrar na rede cristalina e permear pelo metal. O hidrogênio afeta negativamente a qualidade e as propriedades do aço durante a sua fabricação e a sua aplicação nas condições de serviço [42].

O acúmulo de hidrogênio em sítios da rede cristalina pode enfraquecer as ligações metálicas e nuclear uma trinca, a qual, sob condições apropriadas, se propagará e levará à fratura dos componentes metálicos contaminados. O resultado disto é a falha catastrófica e prematura de componentes no ambiente de serviço com tensões aplicadas inferiores às de projeto, ou seja, a fragilização pelo hidrogênio [42].

A fragilização pelo hidrogênio é caracterizada por:

- degradação das propriedades mecânicas dos aços;
- diminuição da ductilidade em tração, que é diretamente proporcional ao teor de hidrogênio contido no metal;
- tendência a mudar a morfologia da fratura de dúctil para frágil;
- redução da tenacidade à fratura;
- é mais crítica em situações de baixa taxa de deformação;
- ocorre entre 173 e 373K, sendo maior em temperaturas próximas à ambiente;
- necessita que o metal que contém hidrogênio esteja submetido a tensões trativas locais;
- aços de alta resistência mecânica são particularmente susceptíveis ao fenômeno.

A fragilização pelo hidrogênio também está ligada à existência de um ambiente rico em hidrogênio e ao aparecimento de um potencial eletroquímico na superfície do metal adequado à reação de evolução do hidrogênio. Também influenciam a facilidade

do hidrogênio de acumular-se em sítios defeituosos da rede cristalina, núcleos das discordâncias, vazios, lacunas e interfaces [42].

Vários autores defendem a ideia de que existe uma concentração crítica de hidrogênio para a fragilização pelo hidrogênio. Dietzel e Pfuff consideram que existe apenas uma concentração crítica para propagar uma trinca porque as pré-trincas (microtrincas) já existem [42].

A nucleação e a propagação de microtrincas têm importância fundamental em falhas de componentes. A Figura 30 apresenta uma representação esquemática desse processo.

A Figura 30 (a) mostra uma micro trinca em um material sem a presença de hidrogênio. Esta região da ponta da micro trinca sem a presença de hidrogênio desloca e acomoda discordâncias, ocorrendo um processo de embotamento da ponta da trinca [43].

A Figura 30 (b) mostra que, na presença de suficiente hidrogênio e taxa de difusão, a ponta da micro trinca apresenta comportamento diferente. O hidrogênio atômico difundido migra para a região próxima à ponta da trinca, acumulando-se nesta região devido ao campo de tensões trativas elevado. Se o hidrogênio se acumular suficientemente rápido, devido à taxa de carregamento aplicada, o deslocamento e a acomodação de discordâncias na ponta da trinca podem ser suprimidos e o material pode sofrer clivagem. Uma vez o material sofrendo clivagem, o hidrogênio pode retornar rapidamente à ponta da trinca por uma difusão localizada, continuando o processo de fratura frágil. Neste caso, deformação plástica em torno da microtrinca ainda ocorre, mas o modo de fratura muda de fratura dúctil com coalescência de microcavidades, com grande dissipação de energia, para um modo de fratura frágil, com alguma deformação plástica localizada [43].

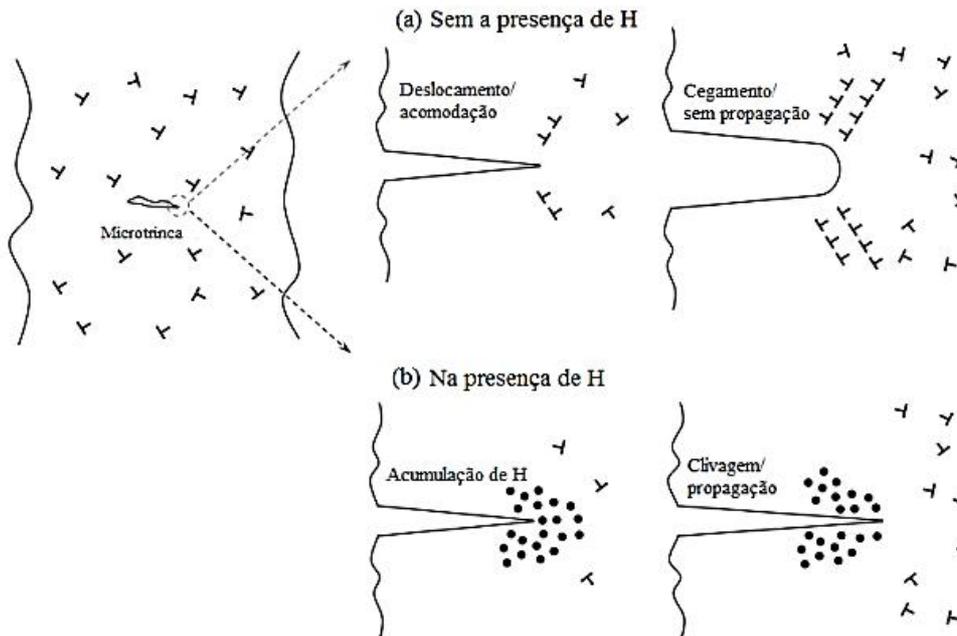


Figura 30 - Comportamento de uma micro trinca sem a presença e com a presença de hidrogênio (Adaptado de [43]).

2.4.1 Difusão e absorção do hidrogênio em aços

Existem situações distintas que promovem a difusão do hidrogênio na estrutura cristalina dos aços. Ela pode ocorrer no processamento do material (aciaria, soldagem, deposição eletroquímicas de camadas, etc.) ou como resultado de interações com o meio. O hidrogênio também pode ser produzido por reações de corrosão tais como ferrugem, proteção catódica e galvanoplastia [44].

De Queiroz [46] estudou a permeação de hidrogênio no aço 9%Ni forjado, utilizando a técnica eletroquímica (galvanostática/potenciostática). O aço estudado foi tratado termicamente durante o seu processo de fabricação, no qual, foi realizado a solubilização e têmpera a 810°C por 8 horas e 45 minutos (resfriamento em água) e o revenimento a 600°C por 8 horas (resfriamento ao ar). Foram ensaiadas duas amostras com espessuras de 0,55mm e 0,80mm. As curvas de permeação do aço 9%Ni apresentaram um formato duplo sigmoidal conforme apresentado na Figura 31, este formato é também reportado para outros aços, principalmente aqueles multifásicos, devido ao fato da difusão ocorrer primeiramente na ferrita e posteriormente na fase austenítica. A

Tabela 4 mostra os parâmetros dos ensaios de permeação, no qual temos os valores de solubilidade (S_{app}), permeabilidade (Φ), tempo (t_b) e do coeficiente de difusão (D_{app}) aparente do primeiro pico (ferrítico) e do segundo pico (austenítico).

A solubilidade do hidrogênio na austenita é 2.500 vezes maior do que na ferrita a Figura 32 mostra a variação da solubilidade de H_2 com a temperatura. Sendo assim, espera-se que a ferrita transporte o hidrogênio e que este se aloje na austenita [45].

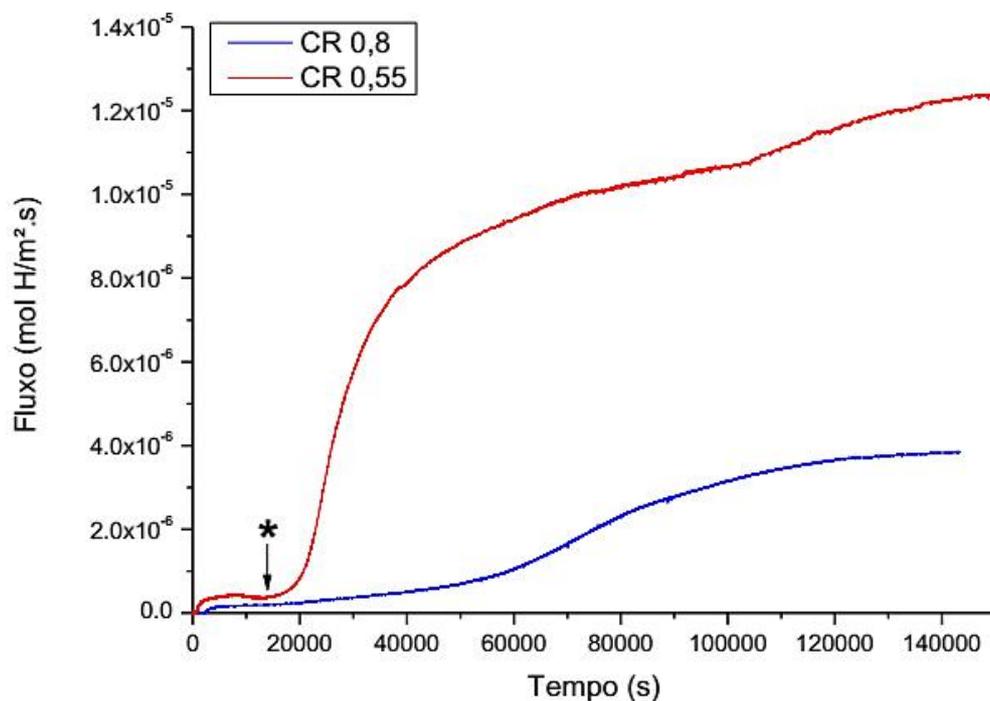


Figura 31 - Curva de permeação do aço 9Ni forjado (adaptado de [46])

Tabela 4 - Parâmetros da permeação de hidrogênio do aço 9%Ni (adaptado de [46]).

Espessura do CP [mm]	t_b [s]	D_{app} [m^2/s]	S_{app} [$mol\ H/m^3$]	Φ [$mol.H/m.s$]
0,55	576	$4,0 \times 10^{-11}$	2,7	$1,1 \times 10^{-10}$
	20438	$1,1 \times 10^{-12}$	3837,2	$4,4 \times 10^{-9}$
0,8	2258	$2,2 \times 10^{-11}$	6,2	$1,4 \times 10^{-10}$
	48637	$1,0 \times 10^{-12}$	3027,9	$3,1 \times 10^{-9}$

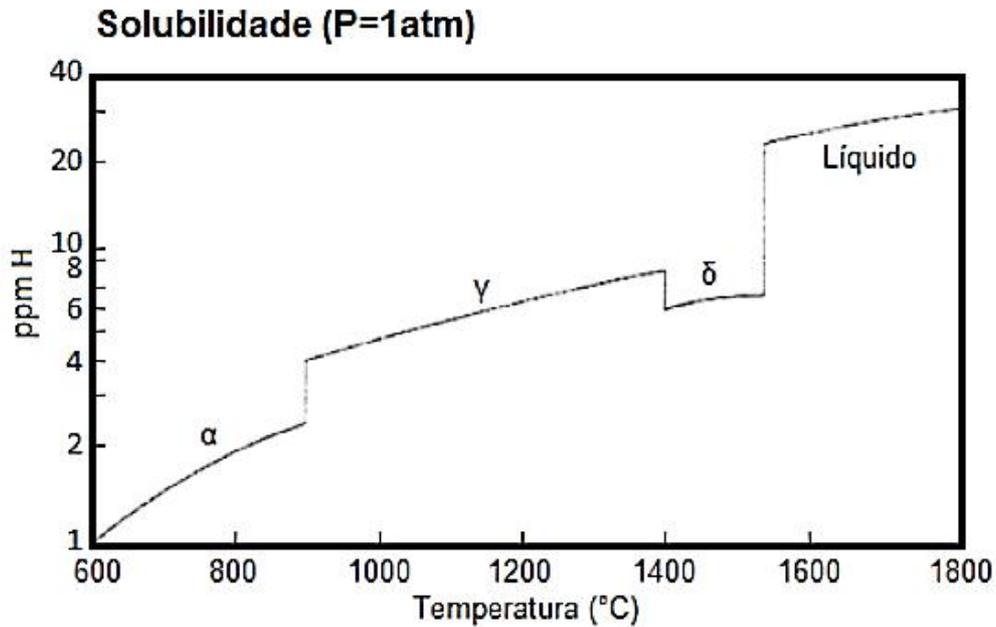


Figura 32 - Solubilidade do hidrogênio no ferro em função da temperatura e suas fases (Adaptado de [47]).

A difusão de hidrogênio ocorre de três maneiras: difusão no reticulado cristalino, difusão por caminhos facilitados e transporte por discordâncias. No reticulado, obedece a relações de Arrhenius e a Lei de Fick. A difusão por caminhos facilitados ocorre ao longo de caminhos favoráveis, como contornos de grão orientados, sendo insignificante para substâncias com rápida difusão intersticial, como a ferrita. Porém, esse último mecanismo, pode ser importante em metais CFC, como a austenita [48].

Devido ao pequeno raio atômico, o hidrogênio ocupa os sítios intersticiais da rede cristalina dos metais. Nas estruturas cúbicas de corpo centrado (CCC), são favorecidos os sítios tetraédricos, enquanto nas estruturas cúbicas de face centrada (CFC), os sítios octaédricos [48].

O transporte de hidrogênio, causado pela movimentação de discordâncias, é um importante mecanismo de estudo, pois causa uma rápida difusão. Essa mobilidade ocorre durante a deformação plástica, onde as discordâncias móveis carregam atmosferas de hidrogênio [48].

2.4.2 Mecanismos de fragilização por hidrogênio

A fragilização dos metais pelo hidrogênio é um fenômeno generalizado, mas o papel preciso do hidrogênio neste processo não é um mecanismo bem definido na literatura. A fragilização do hidrogênio não afeta todos os materiais metálicos igualmente. Os mais vulneráveis são os aços de alta resistência, as ligas de titânio e as ligas de alumínio. Em sistemas metálicos, como aços de alta resistência e níquel, a presença de H frequentemente fragiliza o material, causando uma transição aguda da fratura dúctil à fratura frágil, intergranular acompanhada por uma drástica perda na tenacidade e ductilidade. Esse fenômeno, quando associado a esforços mecânicos, na língua Inglesa recebe o nome de hydrogen induced stress cracking (HISC) [44].

Existem diferentes formas de acontecer a fragilização por hidrogênio, mas as características mais comuns são: uma tensão de tração aplicada e o hidrogênio dissolvido no metal, no entanto a ação de cada mecanismo depende da condição exposta (ambiente, tensões, material), podendo haver atuação simultânea desses [45].

Inúmeras teorias propõem modelos que procuram explicar o micromecanismo que causa a fragilização por hidrogênio nos metais. No entanto segundo Wang [53] os três modelos mais aceitos atualmente são o “Hydrogen enhanced local plasticity” (HELP), o “Hydrogen-induced decohesion” (HEDE) e a fragilização por formação de hidretos e clivagem, sendo que, esta última ocorre principalmente em metais não ferrosos como por exemplo titânio, vanádio e nióbio.

O modelo HELP, traduzido como “Aumento da plasticidade local pelo hidrogênio” foi introduzido pela primeira vez em 1990 e qualificado mais tardiamente. Consiste na teoria de que o hidrogênio atômico difundido na rede cristalina do aço aumenta a mobilidade das discordâncias presentes no mesmo, causando uma redução na resistência ao cisalhamento do mesmo. Esta diminuição na resistência ao cisalhamento facilita a formação de microvazios, que se coalescem ao longo de planos de deslizamento preferenciais resultando numa fratura extremamente localizada [53, 54].

Já o modelo HEDE, foi introduzido em 1960 ele pode ser traduzido como “Decoção induzida pelo hidrogênio”, afirma que as ligações atômicas à frente da ponta da trinca são enfraquecidas pela dilatação da rede cristalina devido a presença do hidrogênio. Isto faz com que a energia necessária para provocar a fratura seja reduzida. Neste modelo, o mecanismo de fratura é característico de clivagem, que atinge a família

do plano (100) do sistema cúbico de corpo centrado (CCC), resultando numa fratura frágil [53,54].

Em geral, o mecanismo de HELP é responsável pela falha por colapso plástico, e o HEDE por fratura frágil. Além destes existem vários outros modelos que também procuram explicar o fenômeno. A Figura 33 mostra uma representação esquemática de dois possíveis mecanismos de fragilização causados pelo hidrogênio. [53,54].

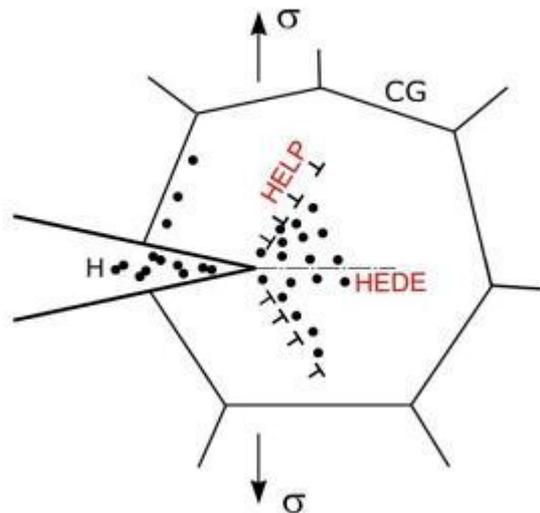


Figura 33 - Representação da ação dos mecanismos de fragilização HEDE e HELP no interior de um grão [55].

Outro modelo também muito difundido no meio acadêmico é a teoria das pressões internas, onde o hidrogênio atômico se recombina formando o H_2 no interior de defeitos presentes nos materiais, como vazios, trincas e sumidouros, como o MnS.

A formação do hidrogênio molecular leva a uma expansão da cavidade do defeito, gerando mais tensões internas no material, o que estimula a nucleação e a propagação de microtrincas [56].

Troiano [57] propõe que o hidrogênio difunde pela rede cristalina do metal devido a um gradiente de tensão para regiões de alta triaxialidade de tensões como, por exemplo, pontas de trincas, reduzindo a resistência coesiva da rede e levando à fragilização.

Os contornos de grão, discordâncias, carbonetos e partículas não metálicas podem atuar como aprisionadores de hidrogênio. Como estes geralmente se localizam próximos dos contornos de grão, existe a tendência do acúmulo de hidrogênio nestas

regiões, fazendo com que as ligações entre os contornos de grão sejam enfraquecidas, podendo levar a fraturas intergranulares [58].

Existe uma superposição dos efeitos de aplicação de tensões cíclicas, presença de hidrogênio aprisionado nos arredores de inclusões não metálicas e tensões internas ocasionadas pelos coeficientes de expansão térmica das inclusões geralmente serem diferentes da matriz metálica, tornando estas regiões preferenciais para iniciação e propagação de trincas [58].

Apesar de serem muitos os modelos que procuram explicar os mecanismos da fragilização por hidrogênio, todos eles concordam num mesmo ponto: o hidrogênio causa no metal uma redução na tenacidade, facilitando propagação de trincas, sendo que em estágios mais avançados causam empolamentos e finalmente a fratura do material [58].

2.4.3 CTOD hidrogenado

Existem duas maneiras de realizar o ensaio de CTOD em ambiente hidrogenado: o teste pode ser feito dentro da solução (in situ), onde o ensaio de CTOD ocorre simultaneamente a hidrogenação, e simula-se um defeito em contato direto com o fluido, um exemplo deste tipo de situação é uma tubulação com um defeito na raiz de uma solda. A outra ocasião é fazer uma pré hidrogenação seguida pelo ensaio de CTOD, onde se hidrogena o CP em uma solução até que seja atingido um valor definido, que pode chegar até a saturação em hidrogênio no CP e logo em seguida é realizado o ensaio de CTOD ao ar, na pratica este tipo de ensaio simula por exemplo um defeito interno em um tubo, no qual o hidrogênio por difusão se acumula neste defeito após um certo período de tempo e deteriora o material nesta região.

Wang [59] em seu trabalho estudou os efeitos do hidrogênio na tenacidade à fratura de uma tubulação de aço X70. Ele comparou ensaios de CTOD com pré-carregamento de hidrogênio e carregamento dinâmico de hidrogênio em solução de H_2SO_4 0,5mol/L sob carregamento de tração a uma taxa de deformação lenta.

Os corpos de prova pré-trincados foram carregados com hidrogênio por técnica eletroquímica, e as densidades de corrente variaram entre 10mA/cm² e 1000mA/cm² durante 48h. Uma quantidade de hidrogênio estável devia ser atingida nos CPs. Já nos ensaios de carregamento dinâmico, o hidrogênio foi carregado dinamicamente sob tensão de deformação lenta, a densidade de corrente eletroquímica utilizada foi entre

1mA/cm² e 100mA/cm² até o rompimento das amostras, a Figura 34 mostra a influência da corrente na tenacidade, como a amostra estava sob polarização catódica nos testes, a dissolução anódica poderia ser negligenciada.

Nos ensaios de mecânica da fratura foram utilizados CPs do tipo SENT, o ensaio foi conduzido numa máquina de tração à temperatura ambiente (25°C) de acordo com norma ASTM E399-90, com exceção da taxa de carga. A taxa de carga tanto para os espécimes pré-carregados quanto para as amostras carregadas dinamicamente foi a mesma de 1,67 x10⁻⁴mm/s, representando uma taxa de deformação de 1,67 x 10⁻⁶s⁻¹.

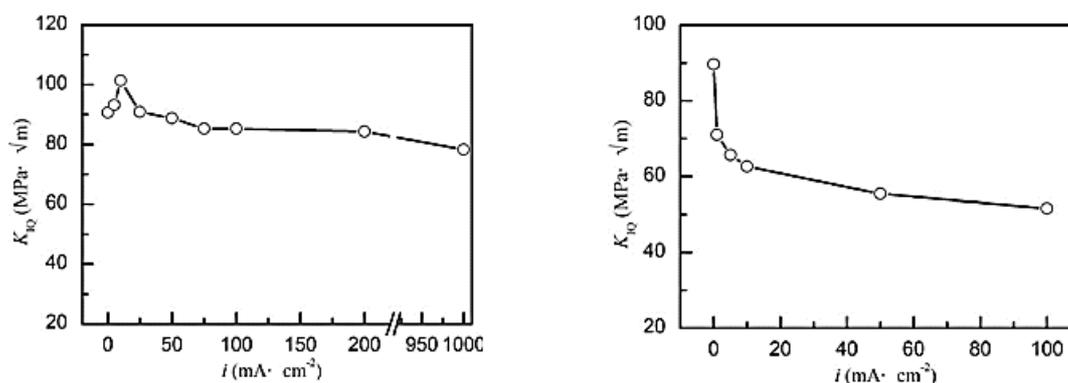


Figura 34 - Efeitos da densidade de corrente na tenacidade a fratura a) sob pré carregamento a 48h b) sob carregamento dinâmico de hidrogênio [59].

Sob o pré-carregamento de hidrogênio, a tenacidade à fratura diminuiu numa relação linear com a concentração de hidrogênio Figura 35 (a). A superfície de fratura era característica de ondulações (dimples) Figura 36 (a e b).

Sob a carga dinâmica de hidrogênio, a tenacidade à fratura para a fissuração induzida pelo hidrogênio diminuiu linearmente com o logaritmo de concentração do hidrogênio Figura 35 (b). A fratura induzida pelo hidrogênio tinha o aspecto de facetas de clivagem Figura 37 (a e b).

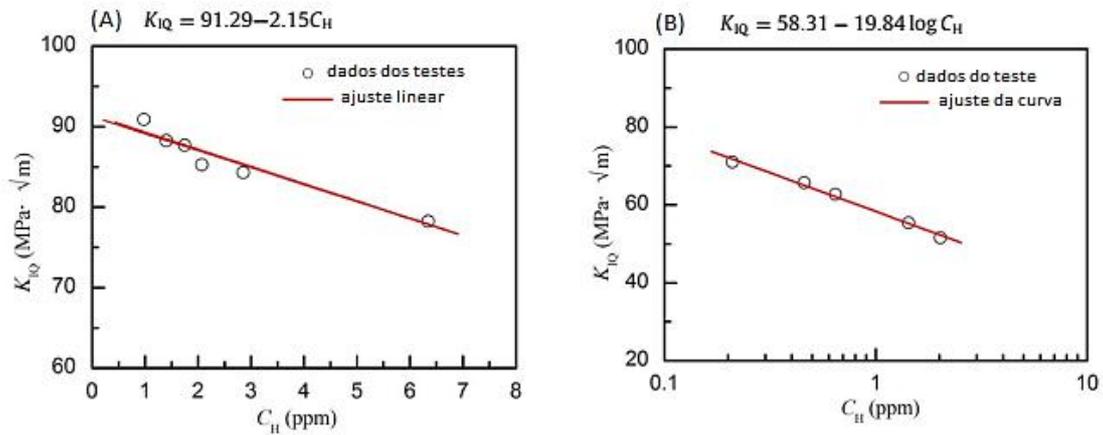


Figura 35 - Variação da tenacidade a fratura com a concentração de hidrogênio [59].

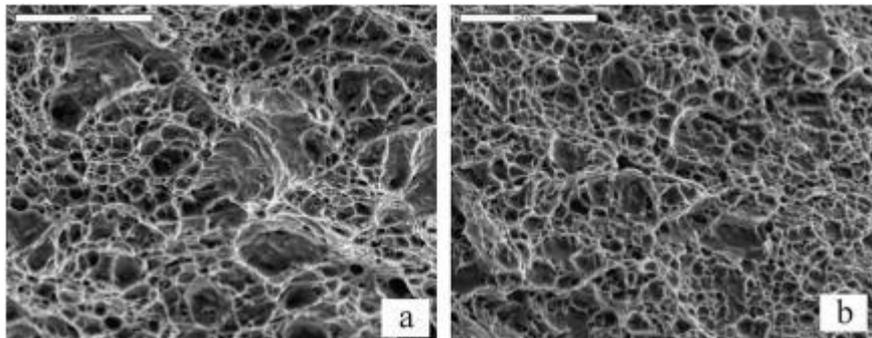


Figura 36 - Superfície de fratura com pré-carregamento de H_2 (a) $i = 10\text{mA/cm}^2$ (b) $i = 100\text{mA/cm}^2$ [59].

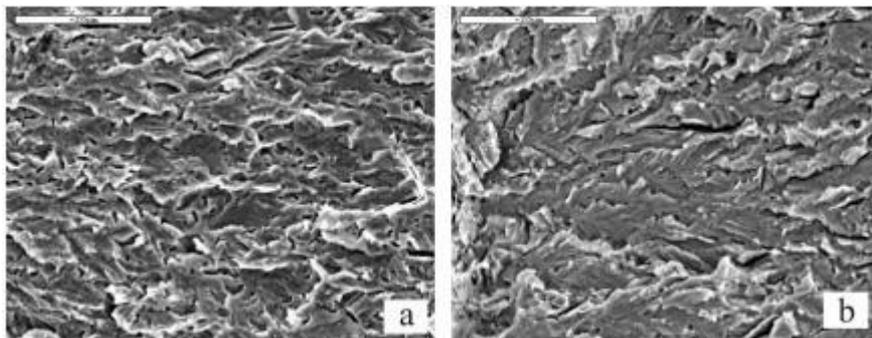


Figura 37 - Superfície de fratura com carregamento dinâmico de H_2 (a) $i = 10\text{mA/cm}^2$ (b) $i = 100\text{mA/cm}^2$ [59].

Kim et al. [60] realizaram ensaio em aço API 5L X65 ao ar e hidrogenado sob proteção catódica (in situ), e chegaram à conclusão que para ensaios ao ar o valor de

CTOD é pouco influenciado pela taxa de deslocamento, já no caso do material hidrogenado quanto menor a taxa de deslocamento, menor foi o valor de CTOD, sendo fundamental utilizar a menor taxa de deslocamento possível de modo a maximizar o efeito do hidrogênio no material. Um carregamento de 0,01mm/mim utilizado demonstrou um efeito pronunciado do hidrogênio no resultados. O CTOD diminuiu com o aumento do potencial catódico e da densidade de corrente. A morfologia da fratura mudou de fratura dúctil (dimples), à fratura frágil (quase-clivagem) isto devido ao fato da fragilização por hidrogênio na ponta da trinca. O CTOD de metal de base com orientação L-T, no qual a trinca cresce perpendicularmente à direção de laminação, foi maior que o CTOD T-L, no qual a trinca cresce paralelamente ao sentido de laminação.

Finamore et al. [61] estudaram o efeito da taxa de deslocamento e do crescimento subcrítico de trinca em curvas de resistência J-R de aço X65 em meio ácido, e chegaram à conclusão que em taxas de carregamento muito baixas, as curvas J-R foram afetadas pelo crescimento subcrítico de trinca, ao passo que acima de uma certa taxa de deslocamento, observa-se um tempo de incubação anterior ao crescimento subcrítico. Sendo assim a curva J-R não é afetada por este mecanismo. Este trabalho desenvolveu uma metodologia para criação de curvas J-R em meio corrosivo, e foi a mesma adotada nos ensaios desta dissertação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados na confecção de peças de teste tubulares soldadas são:

- metal de base (tubo de aço 9%Ni);
- metal de adição (superliga de níquel 625);
- gás de proteção e de purga (argônio puro para o processo GTAW e mistura gasosa 75% argônio + 25% hélio para o processo GMAW).

3.1.1 Metal de base

O aço 9%Ni utilizado como metal base foi fabricado pelo processo Mannesmann em forma de tubo sem costura, ele foi produzido de acordo com a norma ASTM A333 Gr.8, com tratamento térmico de tempera e revenido. Por ser sigiloso, o fornecedor não informou os parâmetros exatos dos tratamentos térmicos de fabricação do tubo de aço 9%Ni, indicou apenas que estes se enquadram na norma. As dimensões nominais do tubo são apresentadas na Tabela 5. A Figura 38 exemplifica os tubos utilizados nas soldagens, já chanfrado.

A composição química e as propriedades mecânicas do metal de base estão apresentadas na Tabela 6 e Tabela 7, respectivamente.

Tabela 5 - Dimensões do tubo de aço ASTM A333 Gr.8.

Diâmetro externo [mm]	Espessura [mm]	Comprimento [mm]
219,10	31,7	150



Figura 38 - Anéis de tubo de aço ASTM A333 Gr. 8 utilizados nas soldagens.

Tabela 6 - Composição química (% em peso) analisada e especificada pela norma.

Elemento de liga	Analisado	ASTM A333 grau 8 (% máx.)
C	0,03	0,13
Mn	0,61	0,90
P	0,007	0,025
S	0,004	0,025
Si	0,26	0,13 - 0,32
Ni	9,00	8,40 - 9,60
Fe	Balanço	Balanço

Tabela 7 - Propriedades mecânicas analisadas e especificadas pela norma.

Propriedade	Analisado	ASTM A333 grau 8 (mín.)
Limite de escoamento, LE [MPa]	693	515
Limite de resistência, LR [MPa]	740	690
Alongamento, Al [%]	25	22
Dureza Rockwell C, HRC	19	-
Energia Charpy V absorvida média [J]	146	-
Expansão lateral média de CP Charpy [mils/mm]	70 / 1,78	14,96 / 0,38

3.1.2 Metal de adição

Para a confecção das juntas de teste foi utilizado como metal de adição a superliga de níquel 625, normatizada pela *American Welding Society* (AWS). Esta liga é formada principalmente por Níquel e Cromo, e endurecida pelo mecanismo de solução sólida, pelos elementos Molibdênio e Nióbio. Suas propriedades mais conhecidas são, excelente soldabilidade, e elevada resistência à fluência [61]. Também possui conhecida resistência à corrosão em diversos meios devido ao filme passivador de óxido de Cr [64]. Esta é uma liga austenítica, ou seja, ela tem estrutura cristalina CFC, que tem maior capacidade de absorver hidrogênio do que o metal de base ferrítico CCC.

A Tabela 8 apresenta as especificações dos metais de adição utilizados, e as composições químicas e propriedades mecânicas estão descritas na Tabela 9 e Tabela 10.

Tabela 8 - Especificações dos consumíveis de soldagem utilizados.

Processo	Forma	Especificação (AWS/Comercial)	Diâmetro [mm]	Fornecedor
GMAW	Arame maciço	A5.14/A5.14M ERNiCrMo-3 Sanicro-60	1,2	Sandvik
GTAW	Vareta	A5.14/A5.14M ERNiCrMo-3 Sanicro-60	2,4	Sandvik

Tabela 9 - Composições químicas (% em peso) especificadas pela norma e analisadas.

Elemento	GMAW (AWS A5.14 ERNiCrMo-3)	GTAW (AWS A5.14 ERNiCrMo-3)
C	0,010	0,008
Mn	0,02	0,02
P	0,006	0,006
S	0,000	0,000
Si	0,05	0,05
Ni	65,00	65,10
Cu	0,02	0,03
Ti	0,206	0,183
Cr	21,50	21,66
Mo	8,89	8,73
Fe	0,380	0,430
Pb	0,000	0,000
Al	0,180	0,140
Nb	3,64	3,61
Ta	0,05	0,05

Tabela 10 - Propriedades mecânicas especificadas pela norma e analisadas.

Propriedades Mecânicas	Metal de adição (AWS A5.14 – ERNiCrMo-3) Ni-based super Alloy 625			
	GTAW		GMAW	
	Spec. (min.)	Anal.	Spec. (min.)	Anal.
Limite de escoamento, LE [MPa]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Limite de resistência, LR [MPa]	770	1262	770	1361
Alongamento, Al [%]	30	30	30	42
Dureza Rockwell C, HRC	N.A.	17	N.A.	17
Energia Charpy V absorvida média [J]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Expansão lateral média de CP Charpy [mils/mm]	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

3.2 Metodologia

Este trabalho consiste em: Realizar soldas multipasses em aço 9%Ni utilizando os processos Gas Tungsten Arc Welding (GTAW) e Gas Metal Arc Welding (GMAW) na posição 5G com progressão ascendente. A partir destas juntas soldadas foram usinados corpos de prova para os ensaios de mecânica da fratura, microdureza Vickers, caracterização do material com análises microestruturais (Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura) e análise de difração de raios-X no metal de base. Após os testes de mecânica da fratura foram realizadas análises nas superfícies de fratura para determinar os mecanismos predominantes de falha que ocorrem em cada condição.

3.2.1 Soldagem

Foram confeccionadas 6 (seis) juntas tubulares, nomeadas como MF1.1, MF2.1, MF3.1, 6.1, 7.1 e 8.1, soldadas com processo GTAW nos passes de raiz e reforço da raiz, e processo GMAW nos passes de enchimento e acabamento, sendo utilizada na soldagem GMAW a técnica de arco pulsado, este procedimento de soldagem foi utilizado com intenção de replicar o que acontece atualmente no campo. O procedimento de soldagem e o acompanhamento das soldas foram realizados pelo LNTSold/UFRJ (Laboratório Nacional de Tecnologia da Soldagem), já a soldagem e a

inspeção das juntas foram realizadas no SENAI-RJ CTS (Centro de Tecnologia da Solda). Os gases de proteção e vazões utilizados estão apresentados na Tabela 11. O aporte térmico e a temperatura interpasse foram controlados mantendo um valor máximo de 2KJ/mm e temperatura máxima interpasse de 150°C. O controle dos parâmetros foi realizado por meio da maleta SAP e estão apresentados de forma resumida nas Tabela 12, que mostra a média dos parâmetros de soldagem utilizados em uma das juntas soldadas.

As juntas soldadas tiveram chanfro em configuração “V-composto”, com dimensões conforme a Figura 39 e seguiram a norma ASME B31.3 [65].

Ensaio não destrutivos foram realizados para detecção de defeitos nas juntas soldadas. Foram realizados os ensaios de líquido penetrante, ultrassom e radiografia. O ensaio líquido penetrante visa identificar defeitos superficiais no metal de solda, já os ensaios de ultrassom e radiografia têm objetivo de identificar defeitos internos do metal de base e da solda. As juntas soldadas apresentaram-se livres de indicações de defeitos, nas áreas reservadas para a retirada dos corpos de prova. A Figura 40 mostra a junta soldada aprovada para retirada dos corpos de prova.

Tabela 11 - Gases de proteção e vazões utilizados para soldagem das juntas.

Processo de soldagem	Gás de proteção e vazão	Gás de purga e vazão
GTAW (Raiz e reforço da raiz)	Ar (99,9%) 12 l/min	Ar (99,9%) 25 l/min
GMAW (Enchimento e acabamento)	75% Ar + 25% He 16 l/min	N.A.

Tabela 12 - Parâmetros de soldagem da junta MF1.1.

Passe	Corrente [A]	Tensão [V]	Velocidade de soldagem [mm/s]	Aporte de calor [kJ/mm]
Raiz	126,4	10,7	1,0	1,5
Reforço da raiz	126,2	10,8	1,1	1,3
Enchimento	119,4	24,3	2,5	1,2
Acabamento	120,3	24,3	3,2	0,9

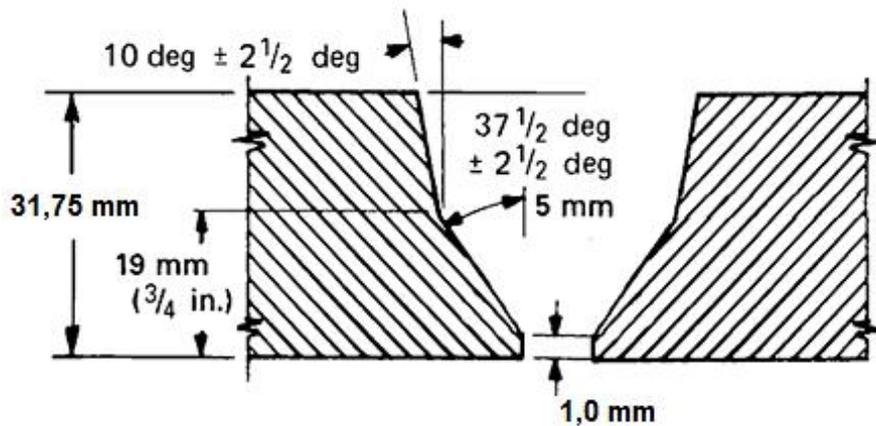


Figura 39 - Dimensões do chanfro em V da junta.



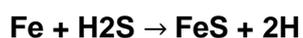
Figura 40 - Junta de aço 9Ni soldada com superliga de níquel 625.

3.2.2 Solução NACE A modificada

Foi utilizada para os ensaios de tenacidade à fratura in situ, a solução NACE A modificada de acordo com a norma NACE TM0177 [66] que é composta por: 0,5% ácido acético + água destilada, sendo borbulhada uma mistura de gases com composição química de 99,2% de dióxido de carbono (CO_2) + 0,8% sulfeto de hidrogênio (H_2S) no período de 24h antes do início dos ensaios para saturar a solução em H_2S , sendo mantido até o final dos ensaios. Antes de borbulhar a mistura de gases, a solução é desaerada com gás nitrogênio (N_2), com intuito de retirar o oxigênio presente no recipiente onde se encontra a solução. O pH foi medido no início e fim dos ensaios e a

variação sempre ficou entre 2,5 e 3,0. Foi escolhida esta solução, por ela ser a que mais se aproxima da condição real encontrada no campo.

O H₂S reage com o ferro, formando sulfeto de ferro (FeS) e hidrogênio atômico, Equação 21, a presença de sulfeto no meio retarda a transformação de H em H₂, o que gera um aumento na concentração de hidrogênio atômico na superfície do material (adsorção), e conseqüentemente aumenta a absorção e difusão para o interior do mesmo [67].



Equação 21

A presença do H₂S em meio aquoso torna o pH do meio mais ácido e aumenta momentaneamente a taxa de corrosão generalizada de aços ao carbono e baixa liga, no entanto sobre estes materiais forma-se rapidamente um filme protetor de sulfeto de ferro (FeS), que passiva a superfície e atua como barreira difusional contra a entrada de hidrogênio atômico no material, fazendo com que a maior preocupação não seja relacionada à corrosão em si (perda de massa), mas sim à possibilidade de ruptura do filme e início do processo de corrosão, com geração de hidrogênio e seu carregamento no material [67].

3.2.3 Caracterização da junta soldada

Após a realização das soldagens, os corpos de prova para caracterização microestrutural foram retirados dos anéis soldados em sentido perpendicular ao cordão de solda circunferencial.

A caracterização da junta soldada foi realizada no LNTSold. Para o estudo microestrutural da ZTA da solda e do metal de base foi realizada uma preparação metalográfica das amostras para análises de microscopia óptica e eletrônica de varredura com lixamento mecânico com lixa até 1200 mesh e polimento mecânico (pasta de diamante com granulometrias de 6µm, 3µm e 1µm). Em seguida as amostras foram atacadas quimicamente com a solução nital 2% (ácido nítrico 2mL + 98mL de etanol) para revelar as fases que estão presentes.

O microscópio óptico (MO) e o microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram utilizados para caracterizar as regiões da ZTA e do metal de base, com intuito de identificar as fases e os microconstituintes presentes. Foi utilizada também a análise

química pontual pela técnica de Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) para confirmar as análises feitas no MEV. Para quantificar as fases austenita e ferrita no metal de base foi utilizada a técnica de difração de raios-X (DRX) utilizando uma fonte de cobalto, teste realizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano).

Ensaio de microdureza Vickers com carga de 10Kgf foram realizados no metal de base, na ZTA e no metal de solda em três diferentes regiões da junta conforme mostra a Figura 41 com intuito de analisar a influência dos ciclos térmicos de soldagem nas propriedades mecânicas da junta.

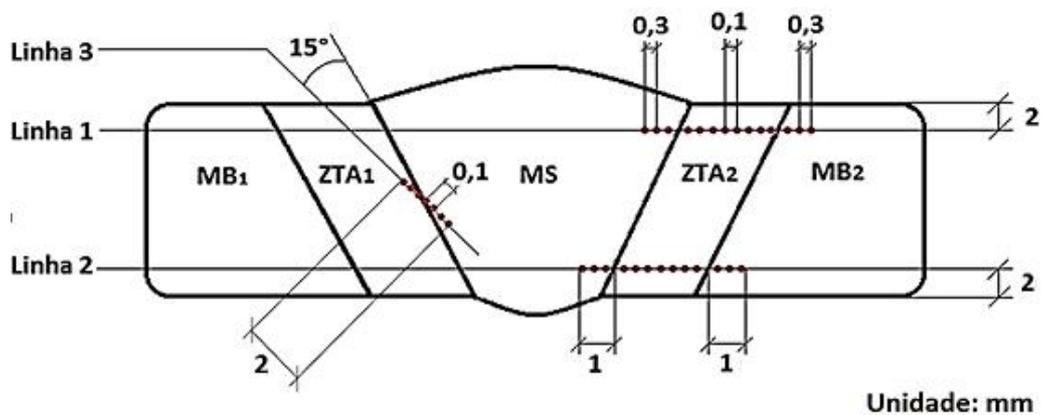


Figura 41 - Medidas de microdureza da junta soldada.

3.2.4 Ensaio de mecânica da fratura

Os ensaios de mecânica da fratura têm o objetivo de avaliar a tenacidade do material. Foram realizados testes ao ar no LAMEF/UFRJ (Laboratório de Mecânica da Fratura) e em solução NACE A modificada no INT/Laboratório de H₂S, CO₂ e corrosividade todos em conjunto com o LNTSold que ajudou na realização, execução e planejamento dos ensaios de fratura.

Foram realizados ensaios de flexão em três pontos nos corpos de prova de tipo SE(B) - Single Edge Bend conforme as normas BS 7448 - parte 1 ou ISO 12135, BS 7448 - parte 2 ou ISO 15653 e ASTM E1820. Nos ensaios ao ar, a temperatura ambiente e a -90°C foi avaliado o CTOD, já nos ensaios em solução NACE modificada, foi avaliado a resistência da propagação estável da trinca através do parâmetro *J*, utilizando a técnica de queda de potencial. Pelo fato do meio ser corrosivo não é viável utilizar um clip-gauge (extensômetro) para medição do deslocamento da abertura da boca da

trinca, por isso no lugar deste foi utilizado a queda de potencial para monitorar o crescimento da trinca.

Os corpos de prova para os ensaios de mecânica da fratura da região da solda foram retirados dos anéis soldados em sentido perpendicular ao cordão de solda circunferencial, conforme mostra a Figura 42, foram utilizados corpos de prova do tipo SE(B) com dois tipos diferentes de geometria (Figura 43) e a posição de retirada de cada corpo de prova (CP) está indicada na Figura 44. Os CPs de metal base foram retirados no mesmo sentido dos CPs da junta soldada (com entalhe perpendicular à direção de laminação).

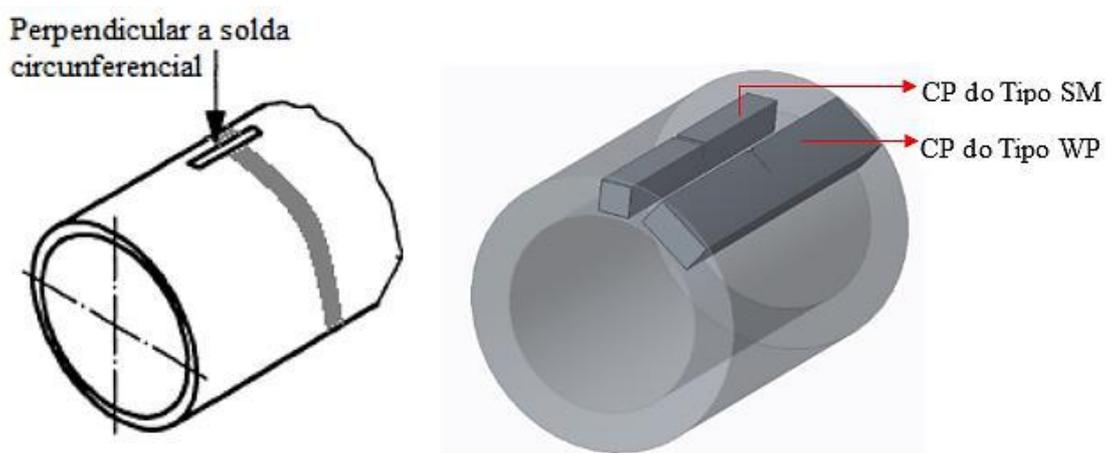


Figura 42 - Desenho ilustrativo da posição da retirada dos corpos de prova.

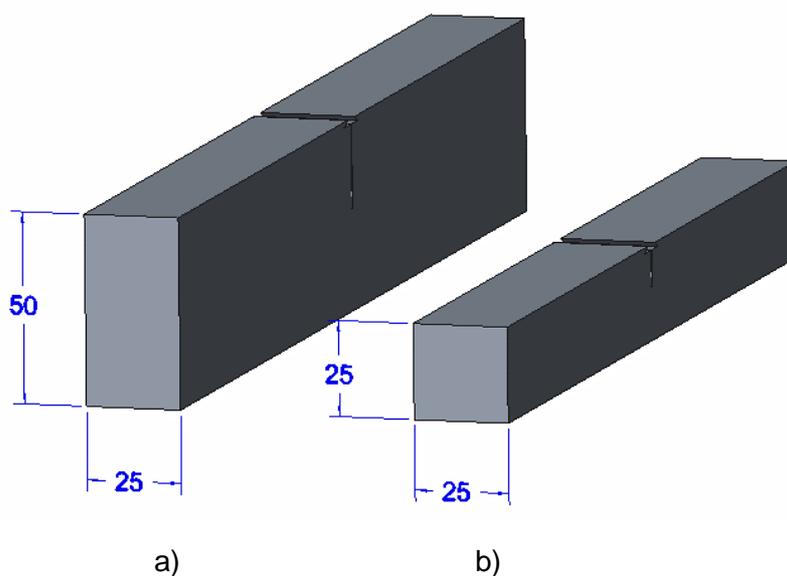


Figura 43 - Geometria dos corpos de prova SE(B): a) $B \times 2B$ b) $B \times B$.

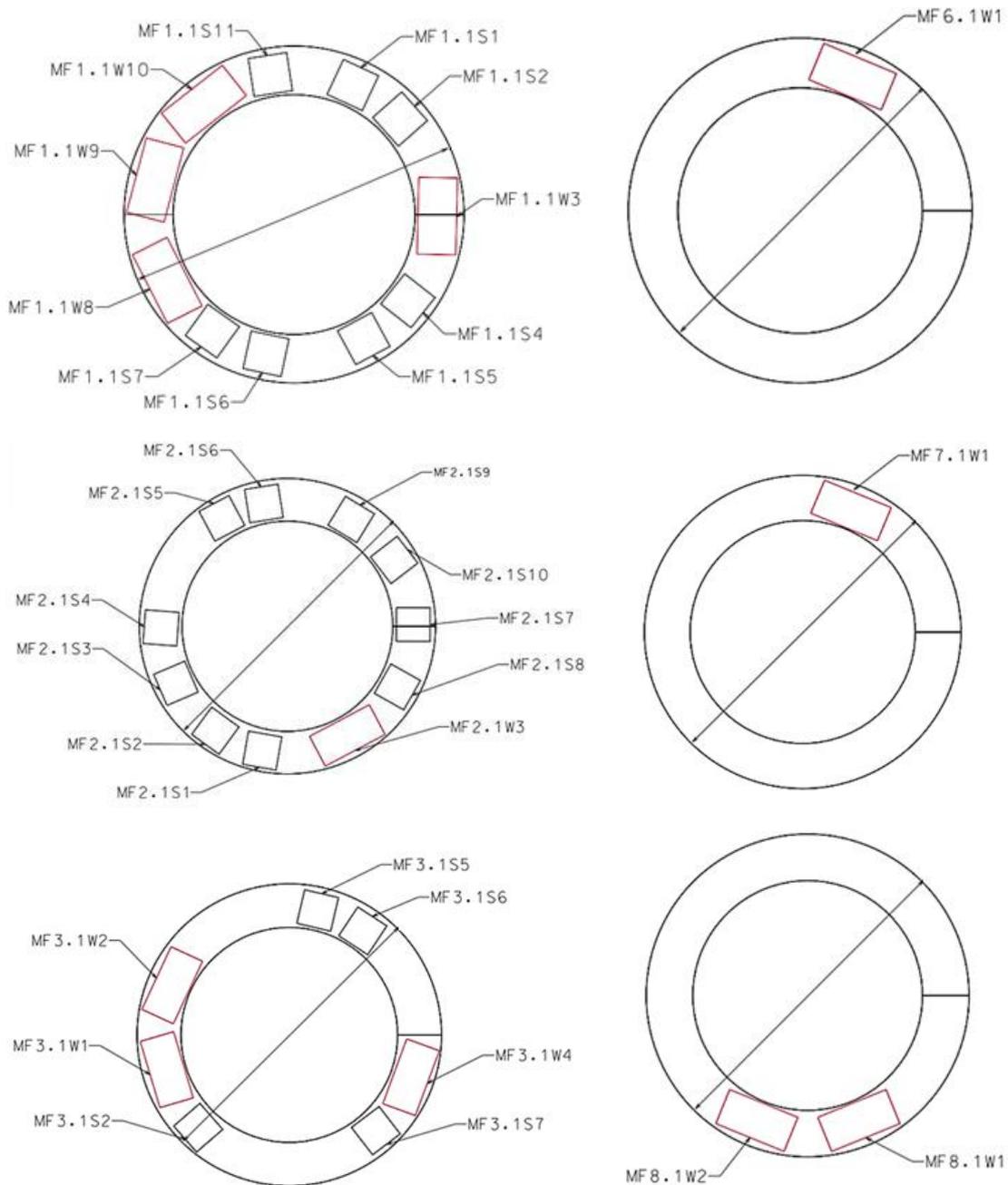


Figura 44 - Posição da retirada dos corpos de prova de cada junta soldada.

O posicionamento do entalhe e da pré-trinca de fadiga nos corpos de prova do tipo Microestrutura Específica (SM) e em relação a Posição da Solda (WP) estão apresentados na Figura 45. Conforme especificado pela norma BS 7448 - parte 2, no corpo de prova do tipo SM a ponta da trinca deve estar posicionada na região de grãos grosseiros da zona termicamente afetada, a menos de 0,9mm da linha de fusão (a

norma específica 0,5mm, no entanto, como a junta estudada neste trabalho possui ~1mm de GGZTA, admitiu-se até 0,9mm). Nos corpos de prova do tipo WP o entalhe deve ser posicionado de forma tal que a trinca atinja 50% de metal base e 50% de solda.

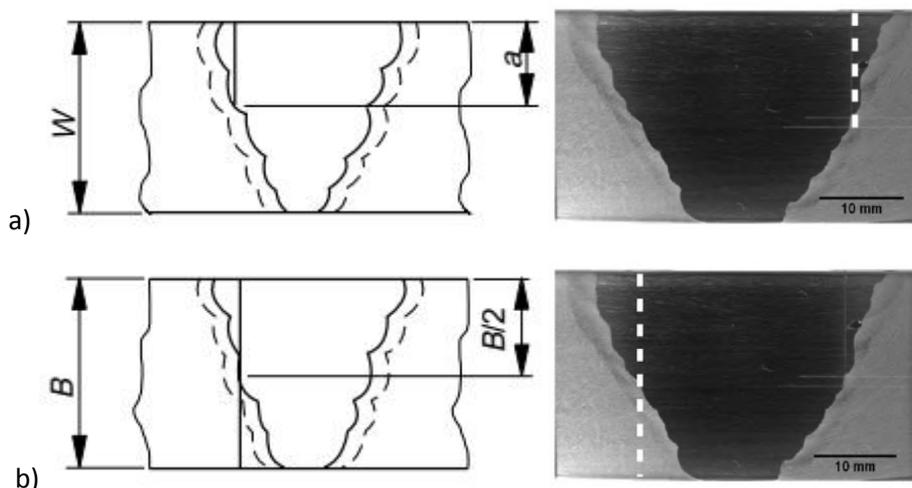


Figura 45 - Posicionamento da trinca (imagem ilustrativa, considerar chanfro em “V-composto”) (a) Corpo de prova SM com entalhe na região de GG da ZTA (b) Corpo de prova WP com entalhe na região de 50% metal base+ 50% região da solda [27].

Os corpos de prova seguiram as dimensões e tolerância da norma BS 7448 sendo para metal base $B \pm 0,5\%$ e $W \pm 0,5\%$ e para junta soldada $B \pm 5\%$ e $W \pm 2,5\%$. A Tabela 13, a Tabela 14 e a Tabela 15 apresentam a identificação dos corpos de prova válidos para cada condição de ensaio, metal de base, metal de solda e ZTA, respectivamente. A identificação de cada CP foi mantida ao longo do processo e os resultados serão apresentados observando essa nomenclatura.

Tabela 13 - Identificação e matriz de ensaios dos CPs de metal de base.

Região	Geometria	Ambiente	Temperatura [°C]	Posição do Entalhe	Nº Ensaios Válidos	Identificação
MB	B×2B	Ar	RT (temperatura ambiente)	L-C	4	MB01 MB03 MB05 MB06
			-90		4	MB02 MB04 MB07 MB08
	B×B	Hidrogênio	RT		3	MB09 MB10 MB11

Tabela 14 - Identificação e matriz de ensaios dos CPs da junta soldada tipo WP.

Região	Geometria	Ambiente	Temperatura [°C]	Posição do Entalhe	Nº Ensaios Válidos	Identificação
MS WP	B×2B	Ar	RT	L-C	4	MF1.1W3 MF1.1W8 MF1.1W9 MF1.1W10
			-90		4	MF2.1W3 MF3.1W1 MF3.1W2 MF3.1W4
	Hidrogênio	RT	3		006.1W1 007.1W1 008.1W1	

Tabela 15 - Identificação e matriz de ensaios dos CPs da junta soldada tipo SM (ZTA).

Região	Geometria	Ambiente	Temperatura [°C]	Posição do Entalhe	Nº Ensaios Válidos	Identificação
ZTA SM	B × B	Ar	RT	L-R	3	MF1.1S2 MF3.1S5 MF3.1S2
			-90		3	MF2.1S1 MF2.1S4 MF2.1S7
		Hidrogênio	RT		3	MF2.1S6 MF3.1S6 MF2.1S5

Para os ensaios de CTOD foi utilizada a máquina da MTS, modelo 370.10. Já os ensaios de fratura J em solução NACE A modificada, foram realizados na máquina Instron modelo 3382.

Uma prática usual após os ensaios de CTOD é fraturar os corpos de prova em nitrogênio líquido de forma a possibilitar a análise das superfícies de fratura e a medição dos comprimentos iniciais da trinca. No entanto, devido à alta tenacidade, tanto do aço 9%Ni quanto da superliga de níquel 625 em temperatura criogênica, não foi possível executar esse procedimento. Nesse caso, foi necessário realizar um pós-trincamento por fadiga, seguido de corte do ligamento. As superfícies de fratura foram observadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de identificar os mecanismos de fratura na região de crescimento estável da trinca. Para a validação dos resultados dos ensaios em microestrutura específica (SM), foi realizada observação metalográfica da região de interesse (GGZTA), segundo indicado pela norma BS 7448 - parte 2. A Figura 46 mostra como foi feita a validação dos ensaios SM após os testes, para validar cada teste a distância entre linha de fusão (Fusion Line, F.L.) e ponta da trinca (Crack Tip, C.T.) deve ser $\leq 0,9\text{mm}$, garantido assim que a ponta da trinca se encontra na região de grãos grosseiros da ZTA.

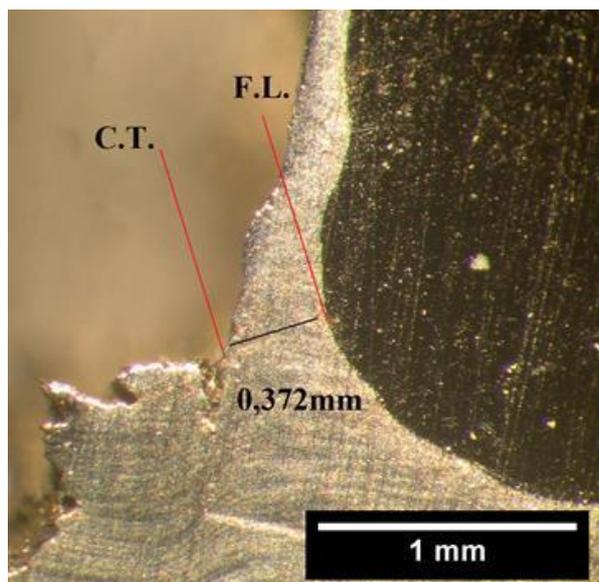


Figura 46 - Posicionamento da ponta da trinca na região específica (C.T: Crack Tip. F.L: Fusion line).

3.2.4.1 Testes de CTOD ao ar à temperatura ambiente e a -90°C

Inicialmente foi realizada uma pré-trinca por fadiga nos corpos de prova de acordo com a norma BS 7448. O valor de CTOD é calculado usando o tamanho médio de trinca a_0 (que é a soma do entalhe da pré-trinca de fadiga). A média segue uma ponderação específica definida na norma BS 7448, pegando nove pontos igualmente espaçados, sendo que é ignorado em cada lado 1% da borda da espessura do corpo de prova, seguindo a Equação 22 e conforme mostra a Figura 47.

Equação 22

$$a_0 = \frac{1}{8} \left(\frac{a_1 + a_9}{2} + \sum_{i=2}^{i=8} a_i \right)$$

A taxa de deslocamento utilizada nos ensaios ao ar, Figura 48, e à baixa temperatura, Figura 49, foi de $2,5 \times 10^{-2}$ mm/s que está de acordo com a norma BS 7448.

Os corpos de prova testados a -90°C foram ensaiados em uma câmara, onde foi injetado nitrogênio gasoso para atingir a temperatura de ensaio. Foram instalados dois termopares, um acoplado ao corpo de prova (CP) ensaiado e outro no interior da câmara, sendo monitorada a temperatura durante todo o ensaio, para que a temperatura do CP não variasse mais do que $\pm 2^\circ\text{C}$.

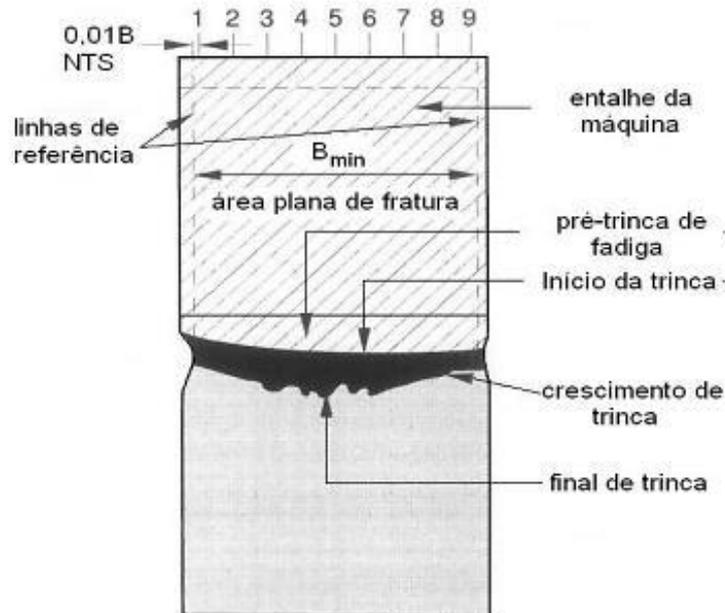


Figura 47 - Regiões da superfície de fratura, com medidas da pré-trinca de fadiga para validar o ensaio (adaptado de [28]).

Após validado o ensaio, o valor de CTOD é então calculado por:

$$\delta = \left[\frac{FS}{BW^{1.5}} \times f \left(\frac{a_0}{W} \right) \right]^2 \frac{(1 - \nu^2)}{2\sigma_{YS}E} + \frac{0.4 (W - a_0) V_p}{0.4W + 0.6a_0 + z} \quad \text{Equação 23}$$

Onde, a_0/W é calculado por:

$$f \left(\frac{a_0}{W} \right) = \frac{3 \left(\frac{a_0}{W} \right)^{0.5} \left[1.99 - \left(\frac{a_0}{W} \right) \left(1 - \frac{a_0}{W} \right) \left(2.15 - \frac{3.93a_0}{W} + \frac{2.7a_0^2}{W^2} \right) \right]}{2 \left(1 + \frac{2a_0}{W} \right) \left(1 - \frac{a_0}{W} \right)^{1.5}} \quad \text{Equação 24}$$

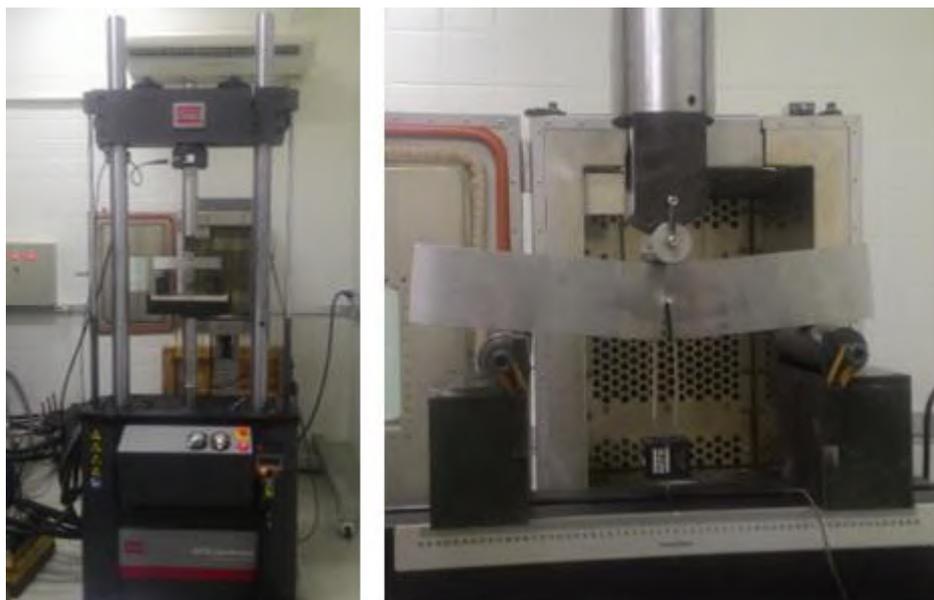


Figura 48 - Testes de CTOD à temperatura ambiente.



Figura 49 - Ensaio de CTOD à temperatura de -90°C .

3.2.4.2 Ensaio de integral J em solução NACE com a técnica de queda de potencial

Inicialmente foi realizada uma pré-trinca por fadiga nos corpos de prova de acordo com a norma BS 7448. Para aplicação da corrente e medida da voltagem foram fixados fios de cobre no corpo de prova com parafusos, para proteger a integridade

física dos contatos elétricos entre o fio de cobre e o corpo de prova, foi utilizado um revestimento anticorrosivo (de resina epóxi).

O monitoramento e o registro temporal da propagação da trinca durante o ensaio J foram efetuados usando a técnica de queda potencial. Foi utilizada uma fonte elétrica de marca Agilent modelo E3633A para gerar uma corrente contínua (DC) de 10 A e um multímetro de marca Agilent modelo 3458A, com sensibilidade máxima de 10 nV, conectado ao computador para aquisição dos dados da queda de potencial. A corrente de 10 A foi escolhida, pois a mesma manteve uma boa relação sinal-ruído e para evitar os efeitos termelétricos na amostra. A Figura 50 mostra o ensaio em andamento e os equipamentos utilizados para aferição dos dados. Já na Figura 51 podemos observar o corpo de prova após a realização do ensaio, é possível notar a formação de uma camada escura superficial, que provavelmente é a formação de sulfeto de ferro, devido a presença de H₂S.

Inicialmente os corpos de prova foram colocados na cuba de ensaio, em seguida foi transferida a solução já desaerada para a cuba e foi borbulhado a mistura de gás (99,2% CO₂ + 0,8% H₂S) até o final do ensaio, sendo que durante as 24h iniciais (tempo de encharque) não houve aplicação de carga no CP. O tempo de encharque de 24 h foi definido a partir do tempo necessário para garantir a saturação total do sistema com a mistura de gases H₂S/CO₂.

Após o tempo de encharque foi iniciada a aplicação da carga monotônica, com taxa de carregamento $1,32 \times 10^{-4}$ mm/s, taxa abaixo da mínima exigida pela norma BS 7448. Quanto menor for a taxa, mais o meio interage com o material e o hidrogênio difunde para a ponta da trinca, causando uma maior fragilização no material, no entanto a taxa de carregamento não deve ser muito baixa para não ocorrer o crescimento subcrítico de trinca, conforme apresentado no trabalho de Finamore [41].

Para verificar se na taxa de carregamento utilizada ocorre ou não o crescimento subcrítico de trinca, no final do ensaio a taxa de deslocamento final (V_f) é mantida constante por um período de tempo (aprox. 5h). De acordo com a Figura 52 podemos ver que a partir do tempo de 14h, o deslocamento é mantido constante, a partir deste tempo (LLD_r, constante) caso a trinca não se propague, ou se propague apenas após um tempo (tempo de incubação), conforme mostra Figura 53, significa que o crescimento subcrítico não está atuando, ou seja, apenas o mecanismo de crescimento estável de trinca está ocorrendo, sendo assim, é possível calcular a tenacidade do

material no meio a partir dos princípios da mecânica da fratura elasto-plástica utilizando a norma ASTM E1820.



Figura 50 - Ensaio J em solução de projeto.



Figura 51 – Corpo de prova após ensaio em solução de projeto com a formação de um filme escuro superficial.

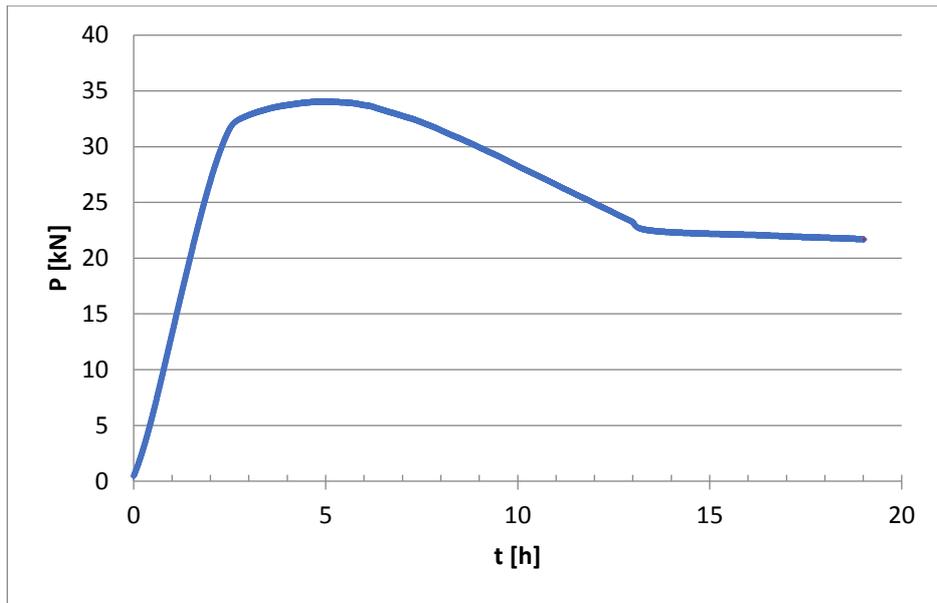


Figura 52 - Variação da carga em função de LLD durante o ensaio.

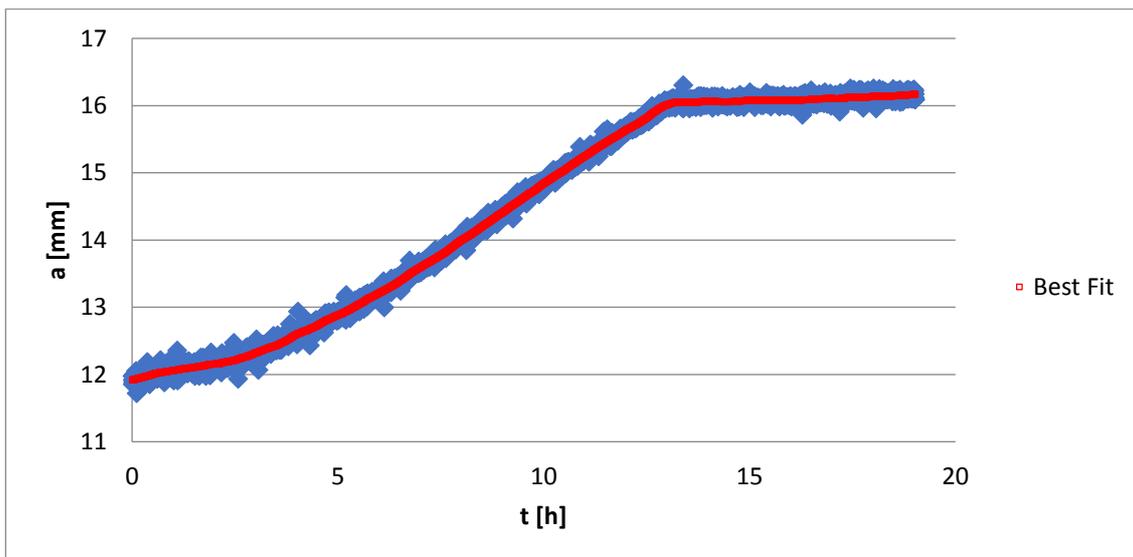


Figura 53 - Crescimento de trinca durante o carregamento monotônico.

A transformação da queda de potencial em crescimento de trinca é dada pela fórmula de Johnson apresentada na Equação 20, isolando o tamanho de trinca (a) temos:

$$a = \frac{2W}{\pi} \cos^{-1} \frac{\cosh\left(\frac{\pi y}{2W}\right)}{\cosh\left\{\left(\frac{\phi}{\phi_0}\right) \cosh^{-1}\left[\frac{\cosh\left(\frac{\pi y}{2W}\right)}{\cos\left(\frac{\pi a_0}{2W}\right)}\right]\right\}}$$

Onde, ϕ corresponde à queda de potencial medida; y corresponde à metade da distância entre os eletrodos de medida de potencial; W corresponde à largura do corpo de prova; a_0 corresponde ao tamanho inicial da trinca e; ϕ_0 corresponde à queda de potencial inicial. A equação de Johnson apresenta algumas vantagens, como boa resolução e sensibilidade, pouco efeito do deslocamento dos eletrodos de medição do potencial, e independência do material, da temperatura do teste, do valor de corrente e da geometria do corpo de prova, devido à forma normalizada (ϕ/ϕ_0) dos valores de queda de potencial.

Foram realizados ensaios em corpos de prova com entalhe embotado, Figura 54, com intuito de avaliar a influência do comportamento elasto-plástico do material nos valores de queda de potencial medidos, uma vez que, durante o carregamento monotônico, a deformação plástica do ligamento remanescente pode amplificar os valores de queda de potencial, resultando em uma superestimação nos valores de comprimento de trinca [40]. Este tipo de entalhe permite, devido à sua geometria, que o comprimento da trinca ao longo do teste permaneça constante. Dessa forma, o carregamento aplicado promove uma grande deformação plástica no ligamento remanescente, levando a um aumento da queda no potencial, sem que haja propagação da trinca. O objetivo do uso desse tipo de entalhe é para facilitar a observação da influência da deformação plástica, pela medida do potencial durante o teste, permitindo obter uma equação para correção dos valores de queda de potencial devido à plasticidade do ligamento remanescente.

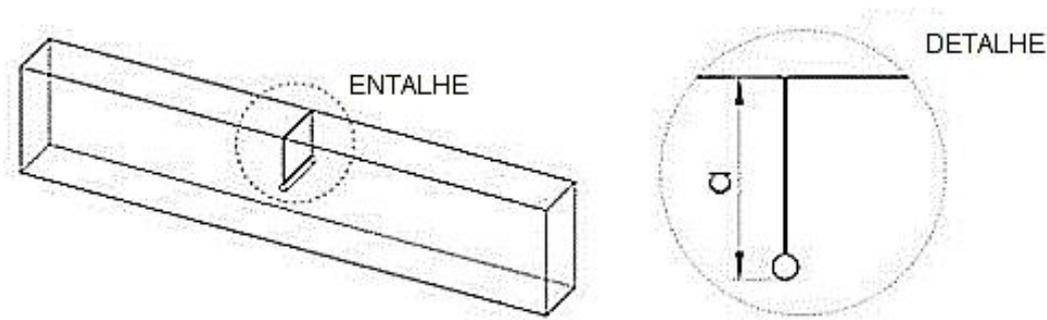


Figura 54 - Corpo de prova com entalhe embotado (adaptado de [40]).

Para determinar o correto ponto de início de crescimento de trinca, foi adotado o critério apresentado no método 2 do anexo H.8 da norma ISO 12135 [28], que consiste em uma técnica direta de estimativa do comprimento da trinca, baseada nos registros de PDCPD. Dessa forma, considerou-se como o ponto de iniciação do crescimento estável da trinca o registro a partir do qual o valor da variação da queda de potencial passa a ser positivo e crescente ($\Delta\phi \geq 0$). A partir do conhecimento desse ponto, determina-se, por meio da equação de Johnson (Equação 25), o valor de comprimento da trinca referente ao início do crescimento estável, que se localiza na linha de embotamento da curva de resistência.

Finalmente foi feita uma correção em relação aos valores de comprimento de trinca inicial e final obtidos a partir dos valores de queda de potencial, de acordo com os valores medidos fisicamente pela superfície de fratura dos corpos de prova, encontrados após efetuada a quebra.

Para a construção das curvas de resistência ao crescimento de trinca experimentais (curvas J - R), foram calculados os valores de integral J em cada ponto de aquisição correspondente ao deslocamento e à carga, a partir dos registros P - V , conforme:

$$J = J_{el(i)} + J_{pl(i)} = \frac{K_{I(i)}^2 (1-\nu^2)}{E} + \frac{\eta A_{pl(i)}}{B(W-a_{(i)})} \quad \text{Equação 26}$$

Onde, neste caso, $\eta = 1,9$ para corpos de prova SE(B), uma vez que foram utilizados os registros de deslocamento da linha de carga (V) [30].

Após adquirido os valores experimentais de J e a extensão da trinca, foi plotada a curva de resistência do material ensaiado. A partir da construção da linha de embotamento (BL), definida pela Equação 27 conforme ASTM E1820 [30], e das linhas de exclusão, traçadas paralelamente à linha de embotamento em $\Delta a = 0,15$ mm e $\Delta a = 1,5$ mm, os pontos qualificados foram definidos, atendendo também aos valores limites definidos na norma ASTM E1820. Após isso, uma curva seguindo a lei de potência (Equação 28) foi ajustada e, então, as constantes C_1 e C_2 foram determinadas.

$$J=2\sigma_Y\Delta a \quad \text{Equação 27}$$

$$J=C_1(\Delta a)^{C_2} \quad \text{Equação 28}$$

Devido à dificuldade existente em se determinar o exato ponto do início do crescimento estável da trinca, na região de transição entre o processo de embotamento e o crescimento real da trinca [40], a norma ASTM E1820 [30] estabelece que um valor candidato à tenacidade à fratura, J_Q , que pode ser obtido a partir da intersecção da curva ajustada pela lei de potência com uma reta paralela à linha de embotamento deslocada de 0,2 mm. J_Q é, então, qualificado como valor de tenacidade à fratura (J_{IC}) se os seguintes requisitos forem atendidos [30].

$$B > 10J_Q / \sigma_Y; \quad \text{Equação 29}$$

$$b_0 > 10J_Q / \sigma_Y.$$

A Figura 55 exemplifica a definição das linhas de construção para a determinação dos pontos qualificados e do valor de J_Q [22].

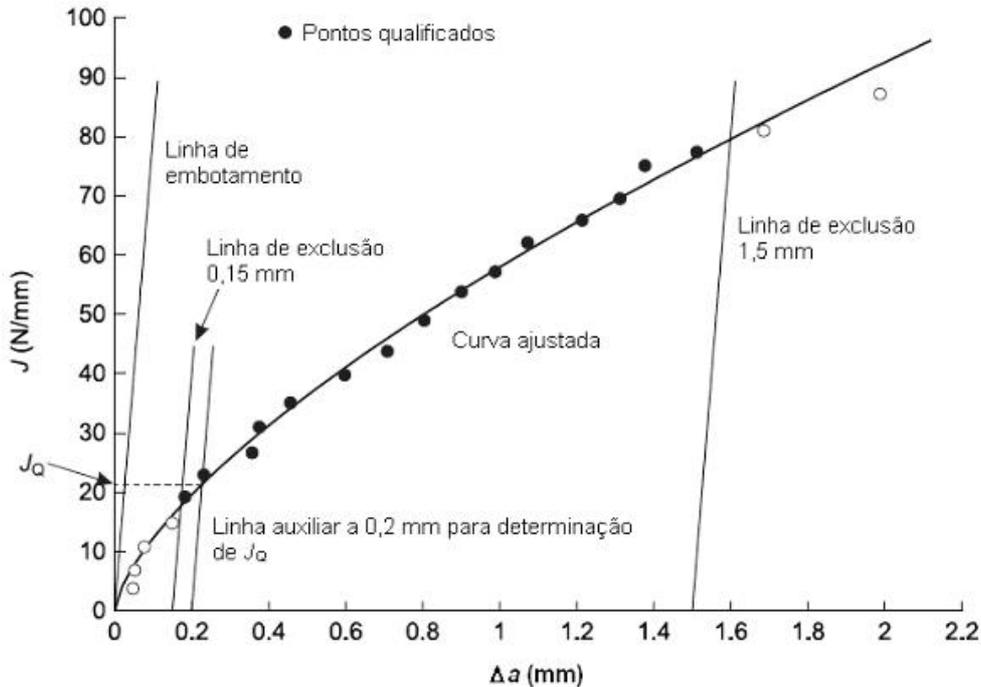


Figura 55 - Definição das linhas de construção e exclusão, dos pontos qualificados e do valor de J_Q . Adaptado de [22].

Para comparar com os valores de CTOD de carga máxima ($CTOD_m$) obtidos nos ensaios ao ar, e ver a influência do meio corrosivo na tenacidade do material, foi feita a transformação do valor de J de carga máxima (J_m) em $CTOD_m$ a partir da Equação 30, a fim de permitir a comparação entre as condições de ensaio.

$$\delta = \frac{J}{m\sigma_Y}$$

Equação 30

Onde m é:

$$m = A_0 - A_1 * \left(\frac{\sigma_{YS}}{\sigma_{TS}} \right) + A_2 * \left(\frac{\sigma_{YS}}{\sigma_{TS}} \right)^2 - A_3 * \left(\frac{\sigma_{YS}}{\sigma_{TS}} \right)^3$$

Equação 31

Com as constantes $A_0, 1, 2$ e 3 sendo apresentadas conforme:

$$A_0 = 3.18 - 0.22 * (a_0/W) \quad \text{Equação 32}$$

$$A_1 = 4.32 - 2.23 * (a_0/W) \quad \text{Equação 33}$$

$$A_2 = 4.44 - 2.29 * (a_0/W) \quad \text{Equação 34}$$

$$A_3 = 2.05 - 1.06 * (a_0/W) \quad \text{Equação 35}$$

Para o cálculo de CTOD é requerido que: $\sigma_{YS}/\sigma_{TS} \geq 0.5$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização macroestrutural

A Figura 56 apresenta a sequência de deposição de passes da junta soldada circunferencial de união entre dois tubos 9%Ni, mostrando os 4 primeiros passes soldados com o processo GTAW (raiz+ reforço da raiz) e os passes subsequentes com GMAW (enchimento + acabamento). A partir de um corpo de prova cortado longitudinalmente em relação ao tubo, foi realizada a macrografia da solda Figura 57, mostrando a sequência de deposição dos cordões, assim como as características da solda como: penetração e tamanho da ZTA.

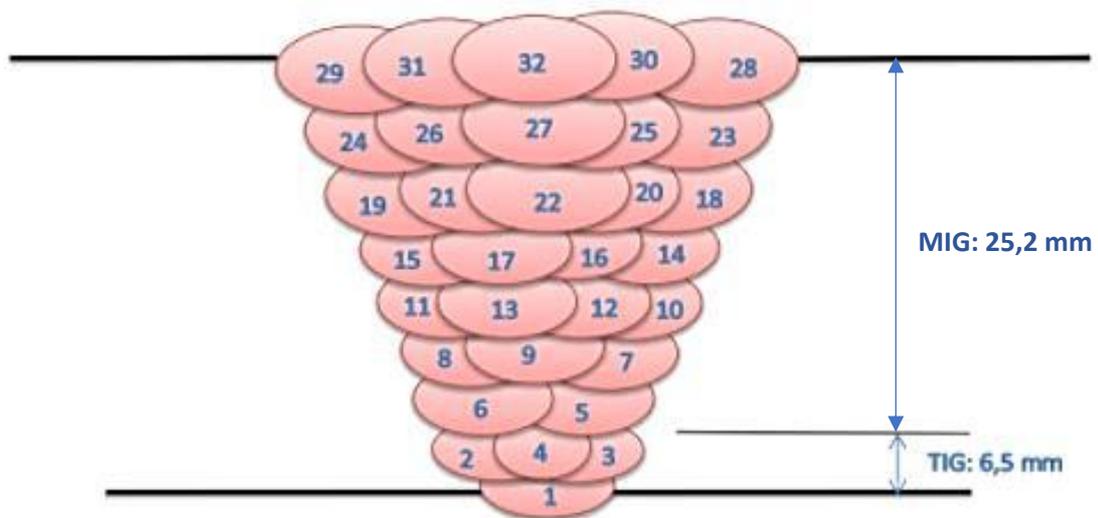


Figura 56 - Sequência de camadas depositadas.



Figura 57 - Macrografia da junta soldada GTAW raiz e reforço + GMAW enchimento e acabamento.

A partir da macrografia foram realizadas medidas do tamanho da ZTA utilizando o programa Image J. A largura da ZTA variou entre 2 e 4mm. Não foram encontrados problemas de falta de fusão ou trincas de solidificação no metal de solda.

4.2 Caracterização microestrutural

Separou-se a caracterização microestrutural com foco no metal de base (MB) e nas quatro principais regiões da ZTA deste aço (grãos grosseiros (ZTAGG), grãos finos (ZTAGF), intercrítica (ZTAIC) e subcrítica (ZTASC)). Essas regiões são indicadas esquematicamente na Figura 58. O maior enfoque foi dado na análise do MB e da ZTAGG, uma vez que essa região, por ser a mais afetada pelo calor e apresentar grãos maiores do que o restante do material, é aquela da qual se espera um desempenho fracto-mecânico inferior, e por essa razão foi o foco dos estudos microestruturais e fracto-mecânicos. Não houve mudanças significativas na região subcrítica da ZTA (ZTASC) em relação ao metal de base. As imagens do Microscópio Óptico (MO) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foram realizadas na região central da amostra, ou seja, localizadas próximas à região de enchimento da solda (cordões 10 e 14) conforme pode ser visto na Figura 56.



Figura 58 - Perfil da junta soldada mostrando suas diferentes regiões.

4.2.1 Metal Base

Inicialmente, foi feito um estudo do metal de base, sua microestrutura é ferrítica com pequenas frações volumétricas de austenita reversa (~3%) e carbonetos nos contornos de grãos. A quantificação das fases foi realizada utilizando a técnica de DRX, conforme mostra a Figura 59. É possível observar regiões de bandejamento na direção de laminação do tubo, como ilustram a Figura 60 e Figura 61, de uma imagem do MO e do MEV. Foi realizado um EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) com intuito de caracterizar com maior precisão a matriz (fase escura), Figura 62 e também as regiões mais claras presentes nos contornos de grão, Figura 63. Foi constatado um ligeiro aumento na quantidade de níquel nas fases claras em relação ao encontrado na matriz metal de base. Essa observação corrobora as evidências de que tais regiões mais claras podem representar a fase austenítica.

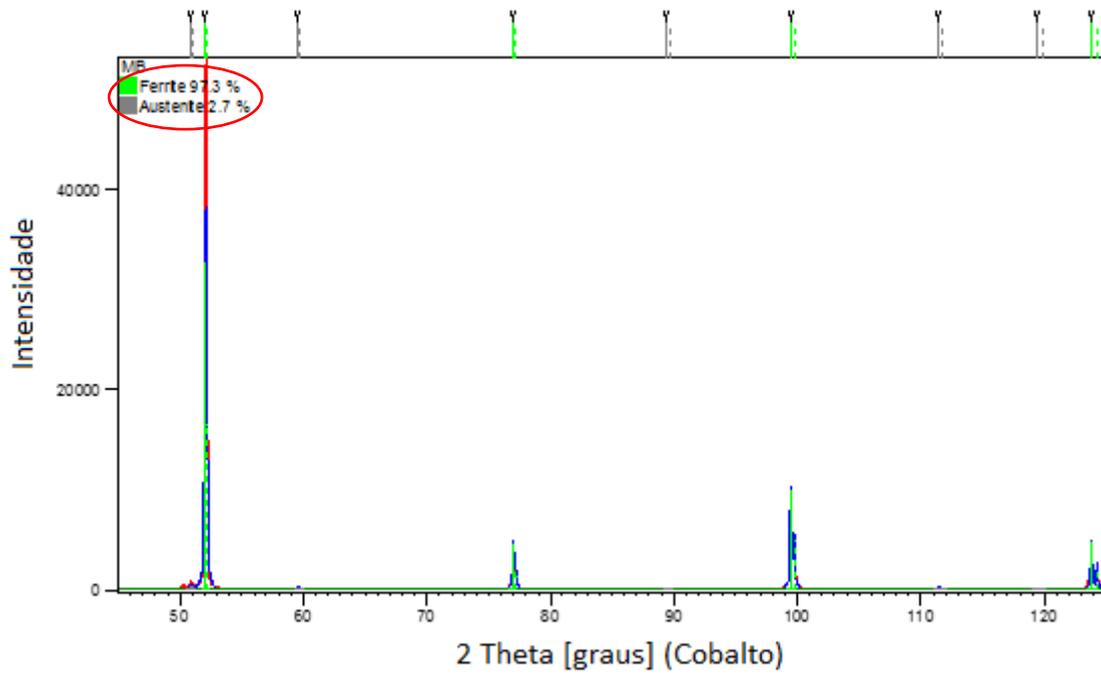


Figura 59 - Difração de raio-X no metal de base.

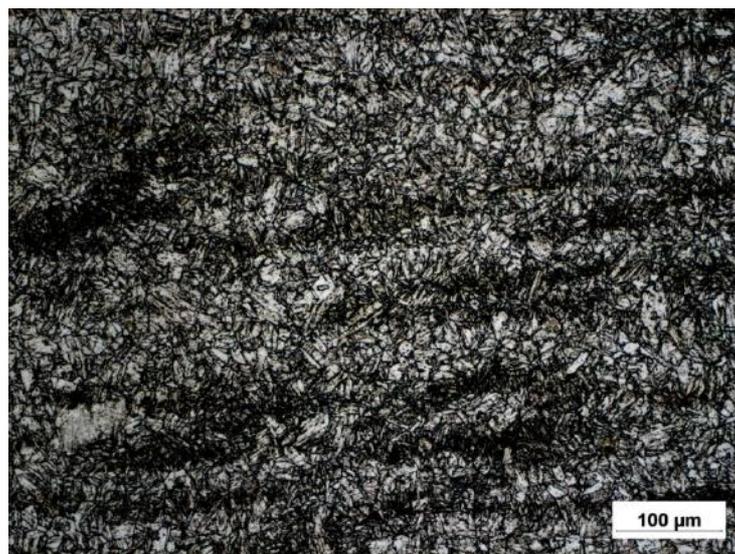


Figura 60 - Microestrutura metal de base (MO).

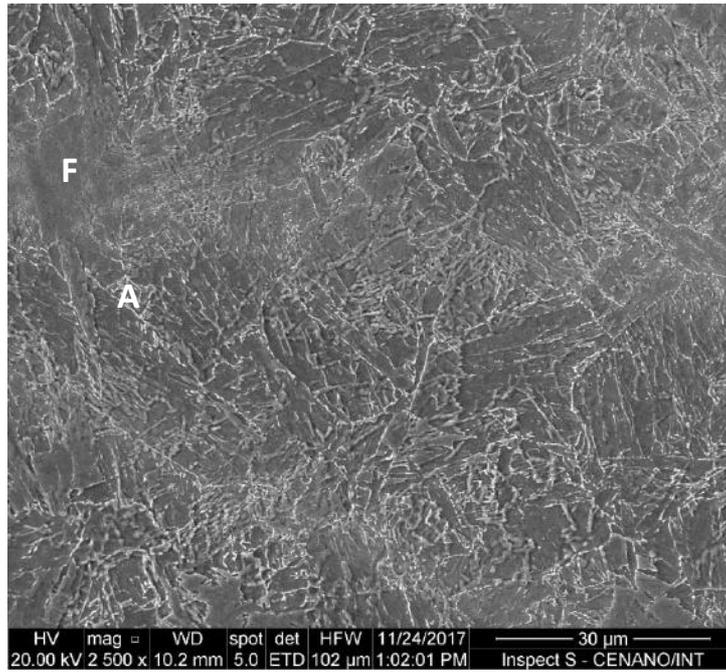
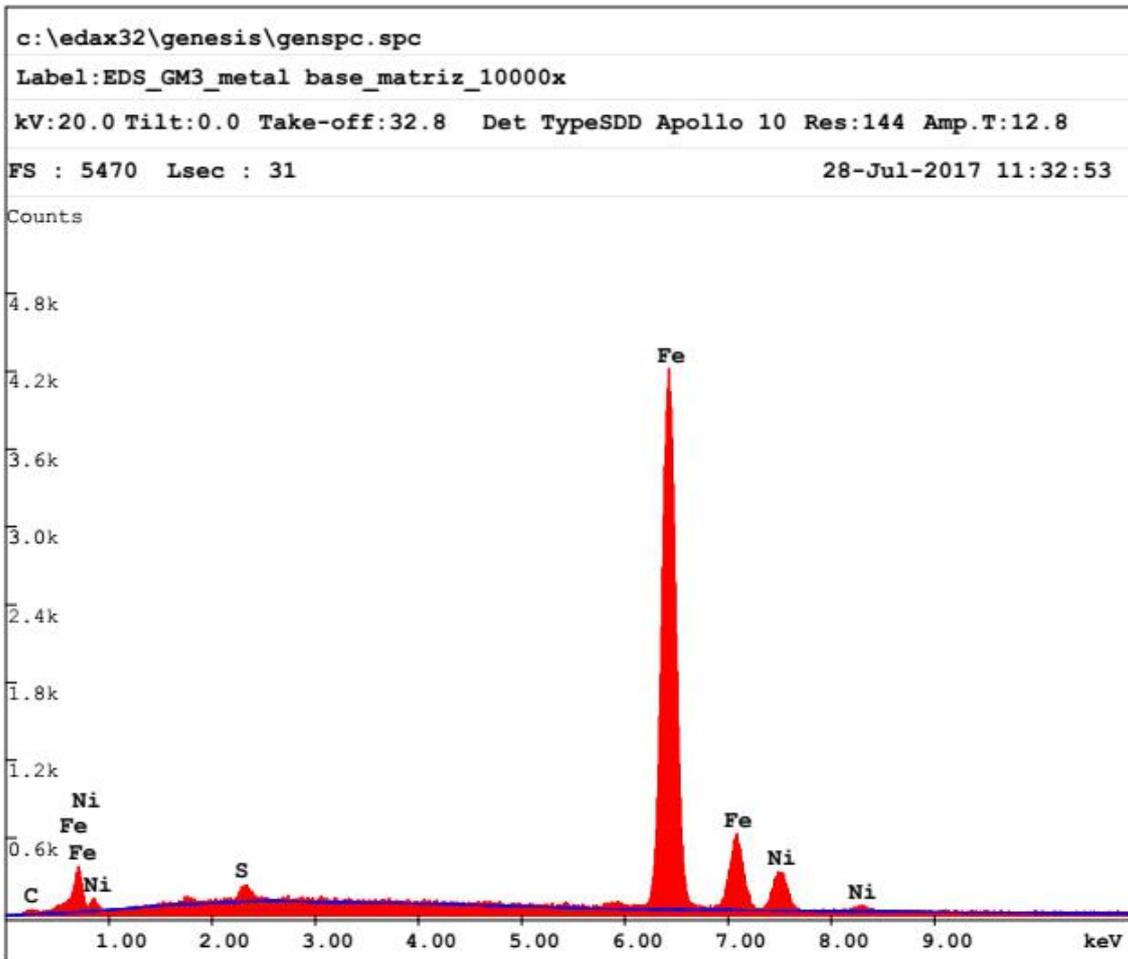


Figura 61 - Microestrutura do metal de base analisada no (MEV). Onde, F (ferrita) e A (austenita).



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	1.38	6.11	0.0027	1.1803	0.1654	1.0006
S K	0.94	1.55	0.0067	1.1157	0.6416	1.0044
FeK	87.52	83.15	0.8808	0.9938	0.9991	1.0135
NiK	10.16	9.19	0.0914	1.0111	0.8891	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 62 – Espectro de EDS da matriz ferrítica do aço 9%Ni (fase escura).

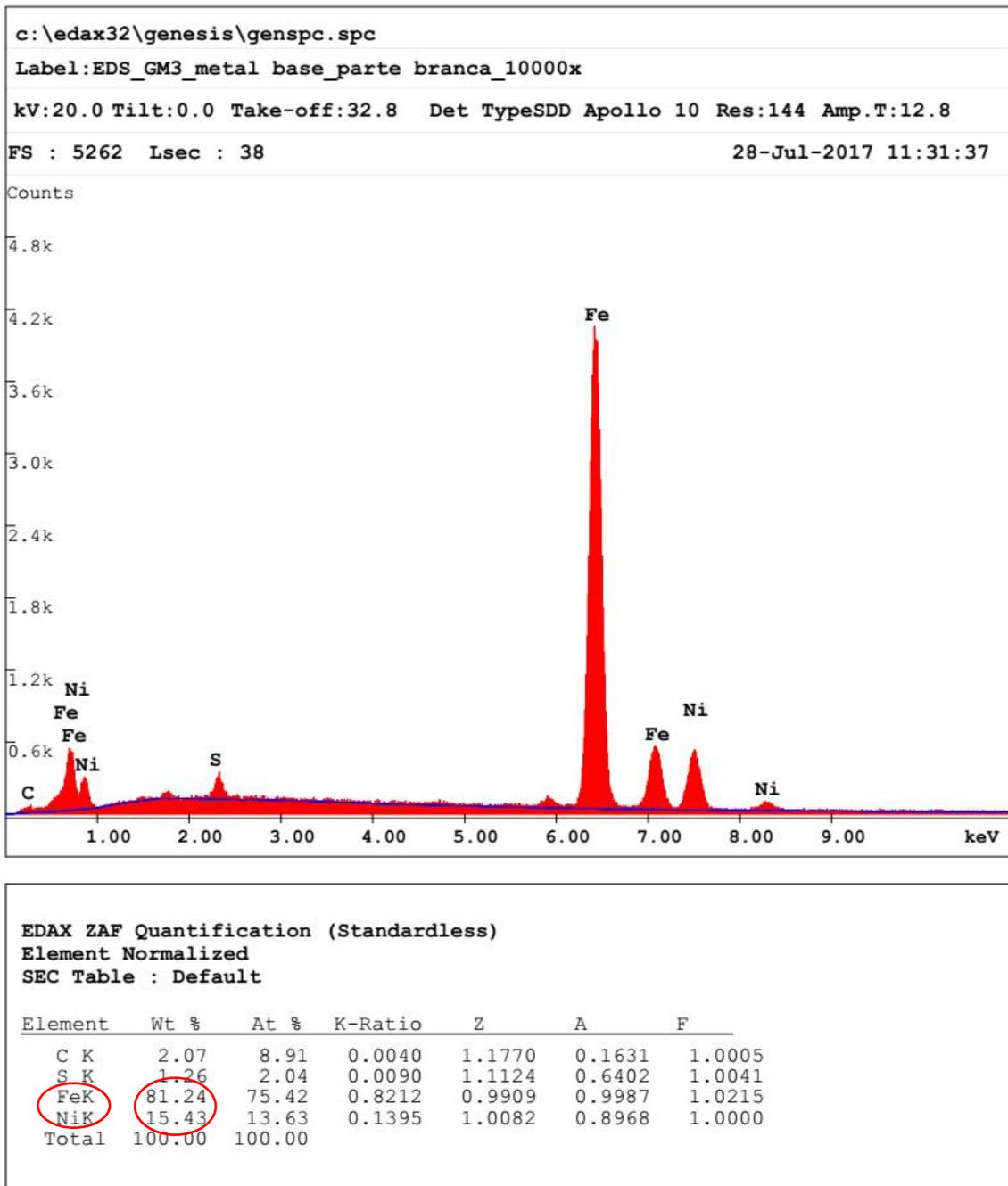


Figura 63 – Espectro de EDS da (fase clara) no contorno de grão.

4.2.2 Zona termicamente afetada região de grãos grosseiros

Devido às elevadas temperaturas atingidas ($\sim 1400^{\circ}\text{C}$) e altas taxas de aquecimento e resfriamento inerentes ao processo de soldagem, a região de grãos grosseiros da ZTA deste aço, inicialmente apresenta uma microestrutura martensítica, porém por se tratar de uma junta multipasses, em várias regiões da ZTA ocorre o revenimento pelos passes subsequentes, fazendo com que as tensões sejam aliviadas e a microestrutura martensítica sofra um alívio, se transformando em martensita revenida (ferrita + carbonetos). Esse revenido reduz a dureza e melhora consequentemente a tenacidade desta região. Desta forma, a região de grãos grosseiros é constituída principalmente por martensita revenida, em alguns pontos foi constatado também a presença de bainita (em pequenas quantidades), é possível que se tenha também austenita reversa (mesmo que em quantidades infinitesimais). Já a martensita fresca é mais provável que ocorra nos passes de acabamento, em algumas regiões em que não houve influência do revenimento do passe subsequente.

A Figura 64, Figura 65 e Figura 66 mostram respectivamente imagens de MO e duas imagens de MEV da região de grãos grosseiros contígua ao cordão de solda. Foram feitas análises de EDS afim de verificar a composição química em diferentes pontos desta região de grãos grosseiros e foi constatado que não houve uma mudança significativa da composição química entre os diferentes pontos analisados, sendo o espectro da Figura 67 representativo dessas regiões. Observa-se que a composição química encontrada se assemelha àquela da matriz ferrítica do metal de base, além de não terem sido encontrados pontos com altos teores de níquel ($\sim 15\%$), característico da fase austenítica. Sendo assim, nesta região de grãos grosseiros, a quantidade de austenita diminuiu consideravelmente comparando com o metal de base.

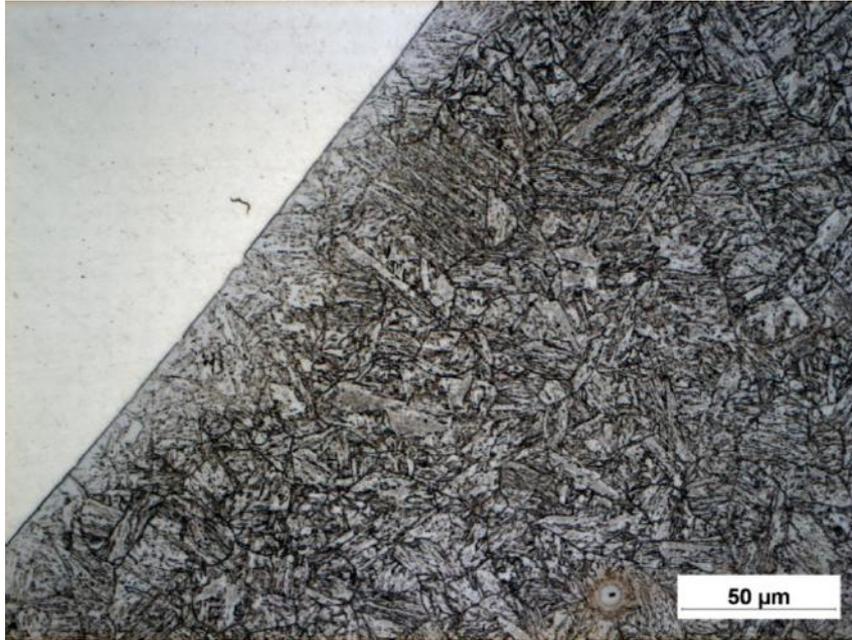


Figura 64 - Região de grãos grosseiros da ZTA (MO).

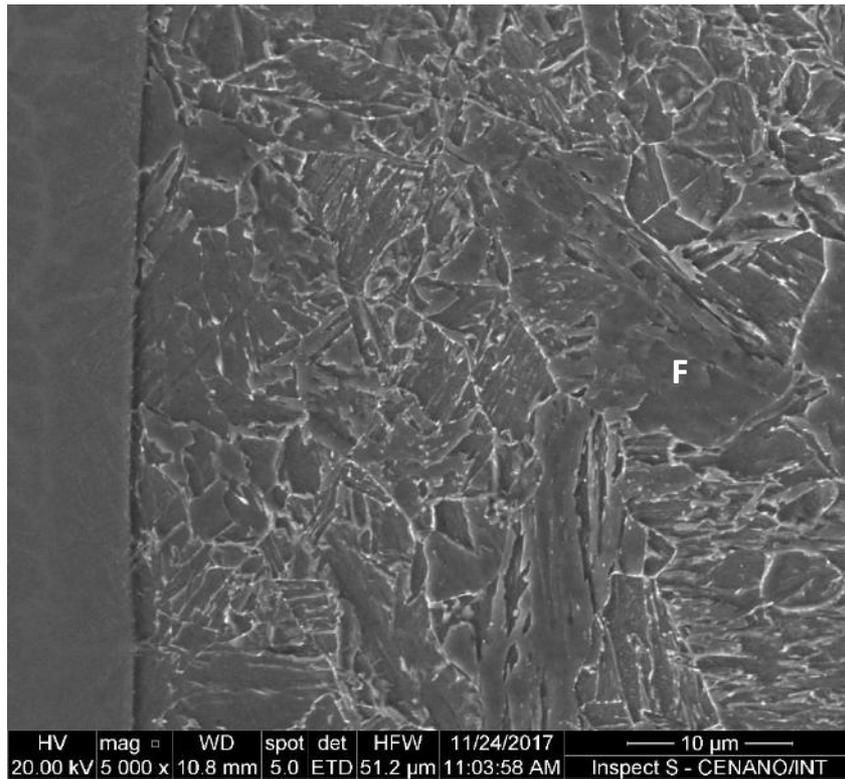


Figura 65 - Região de grãos grosseiros da ZTA (MEV). Onde, F (ferrita).

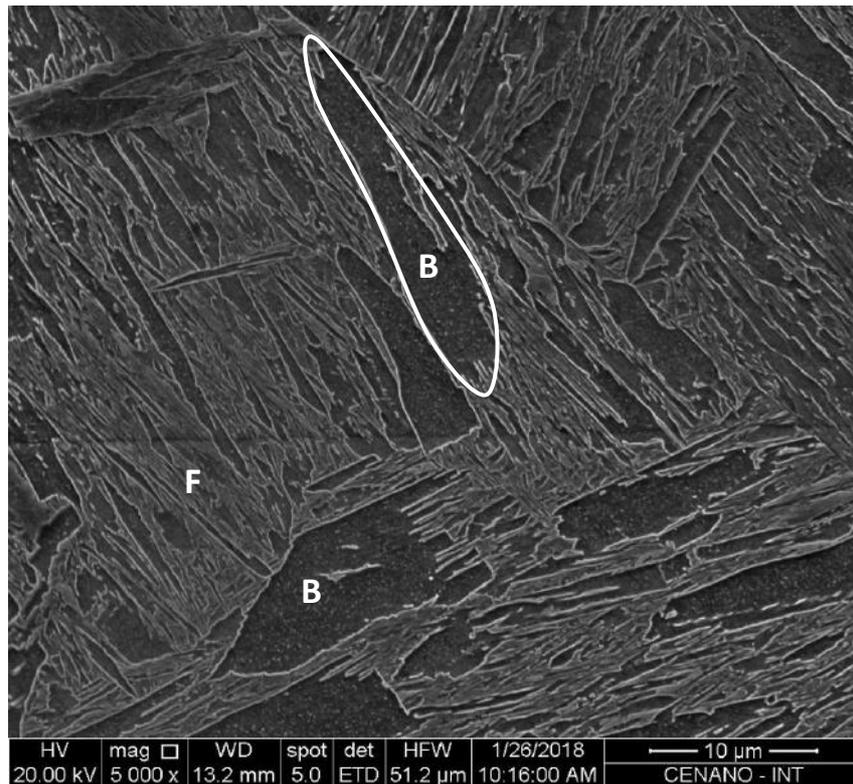


Figura 66 - Região de grãos grosseiros com microestrutura bainítica (MEV). Onde, F (ferrita) e B (bainita).

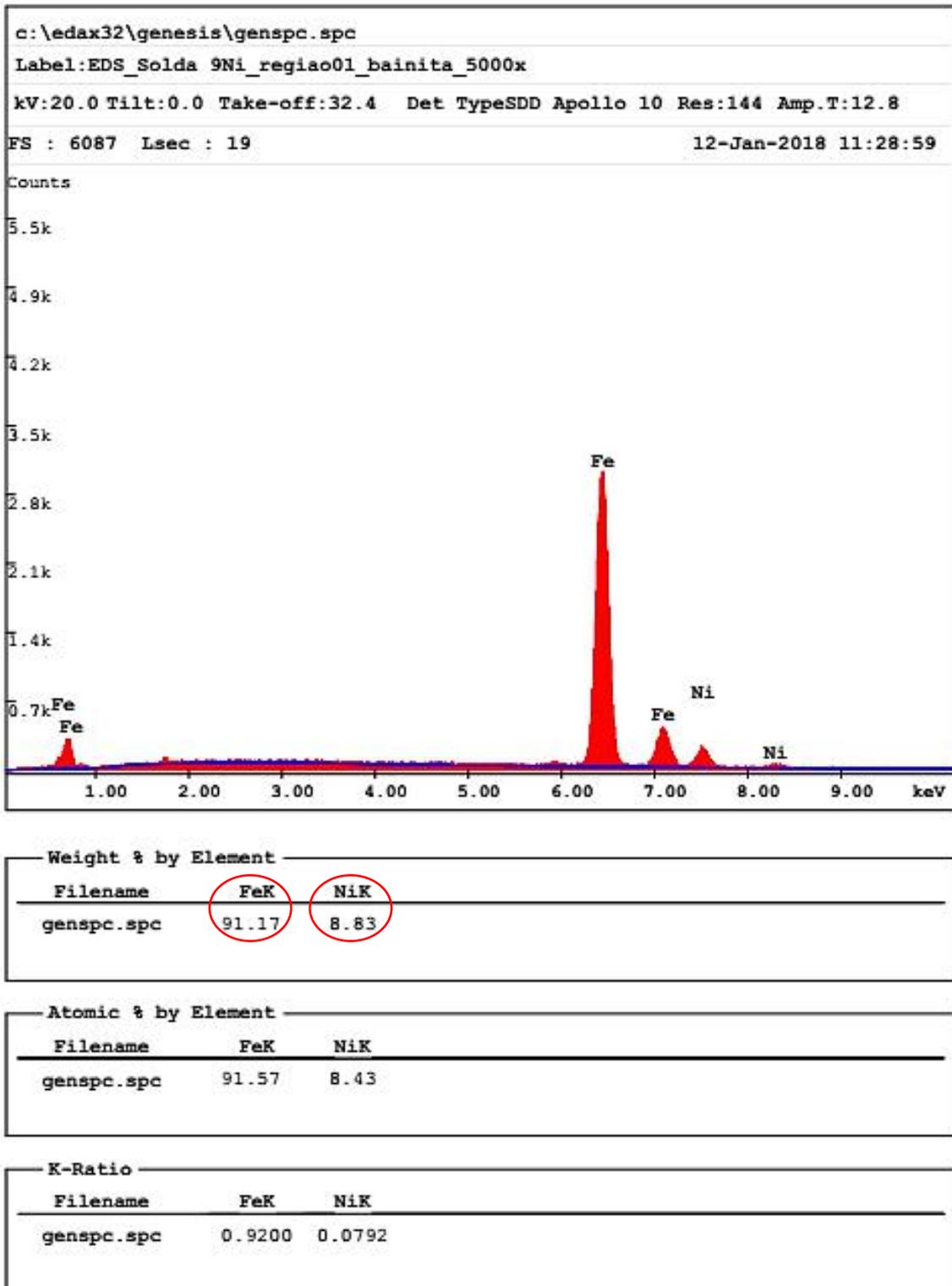


Figura 67 - EDS em ponto da ZTA GG.

4.2.3 Zona termicamente afetada região de grãos finos

Na região de grãos finos (~1100°C) a microestrutura é refinada devido aos ciclos térmicos de soldagem, o efeito das temperaturas de pico acima de A_{c3} até 1100°C promove a nucleação de novos grãos, mas não é suficiente para promover seu crescimento. A microestrutura característica desta região é formada principalmente por martensita revenida (ferrita + carbonetos) com uma pequena quantidade de bainita e austenita reversa. Além disso, é uma região que apresenta uma melhora significativa da tenacidade, devido à microestrutura e ao tamanho de grãos. A Figura 68 e Figura 69 mostram as microestruturas analisadas em MO e MEV respectivamente. Nesta região, mesmo após sofrer os ciclos térmicos de soldagem, fica nítida a continuidade das bandas de segregação provenientes do metal de base.

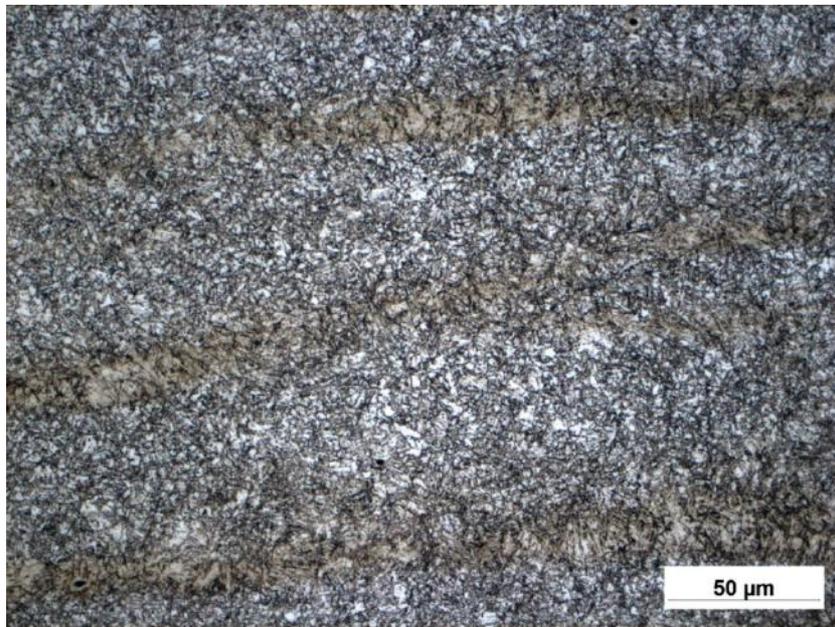


Figura 68 - Região de grãos finos da ZTA (MO).

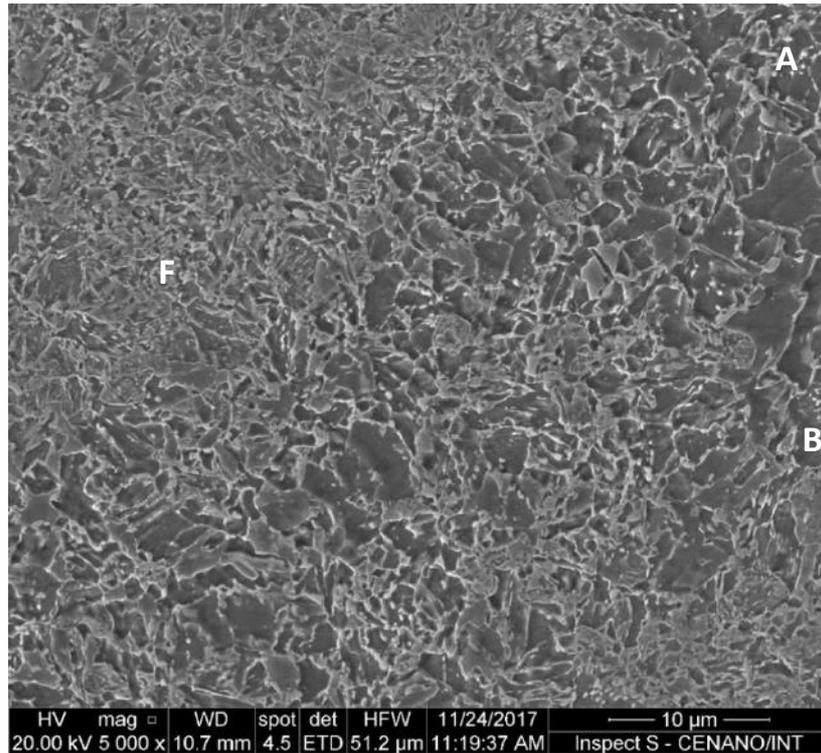


Figura 69 - Região de grãos finos da ZTA (MEV). Onde, F (ferrita), A (austenita) e B (bainita).

4.2.4 Zona termicamente afetada, regiões intercrítica e subcrítica

Na região intercrítica da ZTA, que se situa entre as faixas de transformações difusionais Ac_1 e Ac_3 é esperada uma microestrutura com uma quantidade um pouco maior de austenita reversa, pelo fato desta região se encontrar dentro do campo bifásico de formação da austenita e da ferrita. As temperaturas de Ac_1 e Ac_3 sofrem um aumento devido às altas taxas de aquecimento, no entanto, as temperaturas intercríticas estão acima daquela de revenimento e conforme já reportado por diversos autores [3,7,9], à medida que aumenta a temperatura a austenita cresce em volume. A microestrutura desta região é composta por austenita e martensita revenida (ferrita + carbonetos), conforme mostrado na Figura 70 e Figura 71.

É característico da região intercrítica ocorrer uma austenitização parcial do metal de base, onde o volume austenitizado se transforma em martensita no resfriamento e a austenita oriunda do metal de base cresce em volume. Com os passes subsequentes ocorre o revenimento dessa martensita formada.

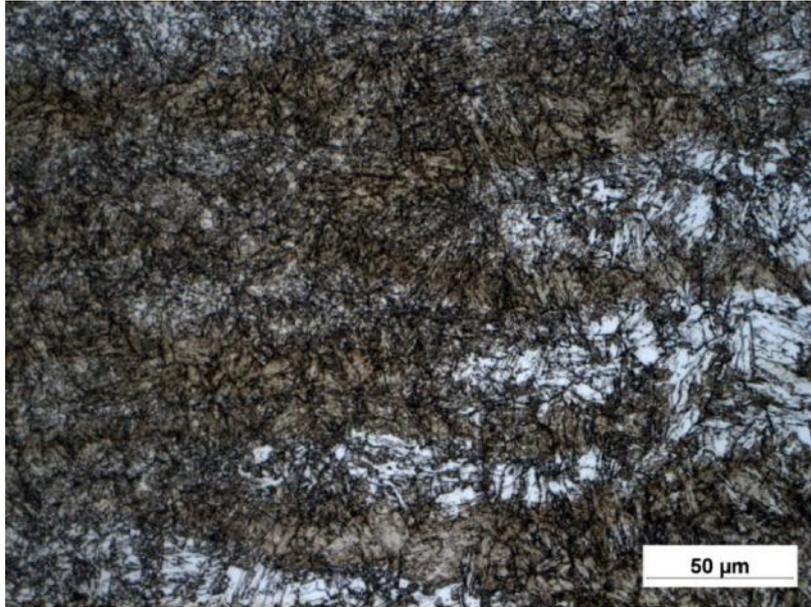


Figura 70 - Final da região de grãos intercríticos e início da subcrítico da ZTA (MO).

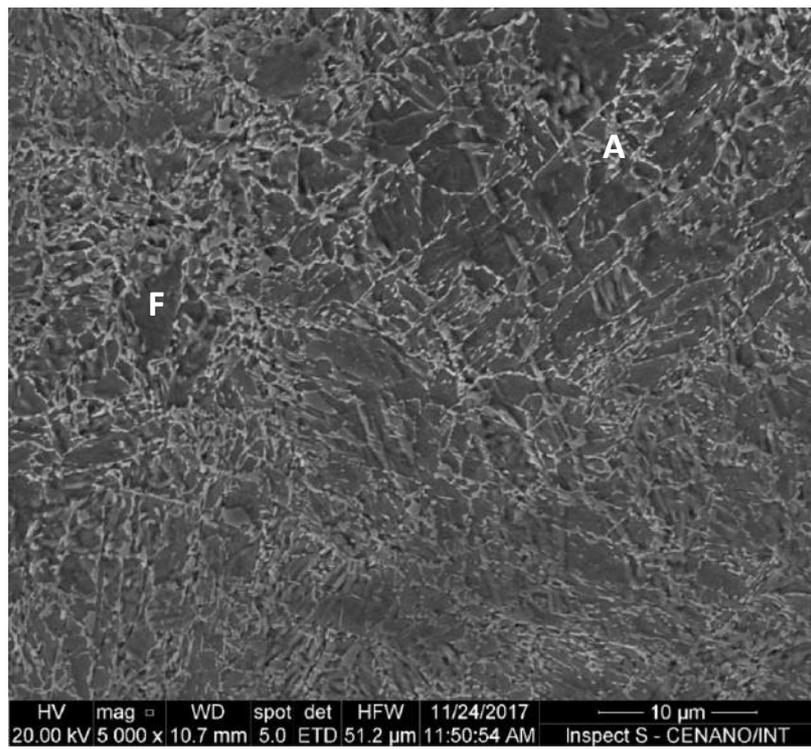


Figura 71 - Região de grãos intercríticos da ZTA (MEV). Onde, F (ferrita) e A (austenita).

A região subcrítica é caracterizada por ser uma zona onde ocorrem poucas mudanças em relação ao metal de base, as temperaturas de pico impostas, pouco abaixo de Ac_1 em curtos espaços de tempo, não são suficientes para promover uma mudança microestrutural significativa no metal de base. Uma das mudanças característica que podem ocorrer nesta região é o coalescimento de carbonetos. Além do mais, a quantidade de carbonetos formados é pequena, devido ao baixo teor de carbono da liga, 0,03%, e se localiza nos contornos de grãos, dificultando ainda mais a sua análise. A microestrutura é predominantemente ferrítica com carbonetos precipitados nos contornos de grãos e pequenas quantidades de austenita reversa, bem similar ao metal de base, conforme ilustrado na Figura 70.

Em geral ficou nítido que analisando do metal de base até a região de grãos grosseiros a tendência é uma diminuição da quantidade de austenita reversa nas regiões de grãos grosseiros e grãos finos da ZTA, já nas regiões intercríticas e subcríticas a quantidade de austenita reversa é bem próxima do metal de base.

4.2.5 Microdureza Vickers

De acordo com a Figura 72 é notório que houve no geral um aumento de dureza nas regiões da ZTA, sendo a região de grãos grosseiros dos passes de acabamento as que sofreram um maior aumento, chegando a valores próximos de 350Hv. Isto ocorre pelo fato desta região ter uma microestrutura predominantemente martensítica, aliada ao fato de que, por se tratar dos últimos passes, esta região não sofre a influência benéfica do revenido dos passes posteriores, diferente do que ocorre na ZTA dos passes de raiz e enchimento, em que apresentou uma diminuição da dureza, que, devido aos múltiplos passes, os passes posteriores fazem com que ocorra o revenimento dos primeiros.

Isso foi um dos fatores que influenciou o estudo mais detalhado da região de grão grosseiro da ZTA, devido ao fato de sua microestrutura possuir frações de martensita não revenida de elevadas durezas, sendo assim susceptível para a nucleação e propagação de trincas. Além do mais é a região que apresentou maior tamanho de grão, fator que também é prejudicial a tenacidade. Segundo Scheid et al. [62] nas sub-regiões de grãos grosseiros deste aço principalmente na GGGZTA e

ICGGZTA podem ser encontradas a microestrutura formada pelo constituinte A-M (Austenita - Martensita) que são regiões de baixa tenacidade (*Local Brittle Zone - LBZ*).

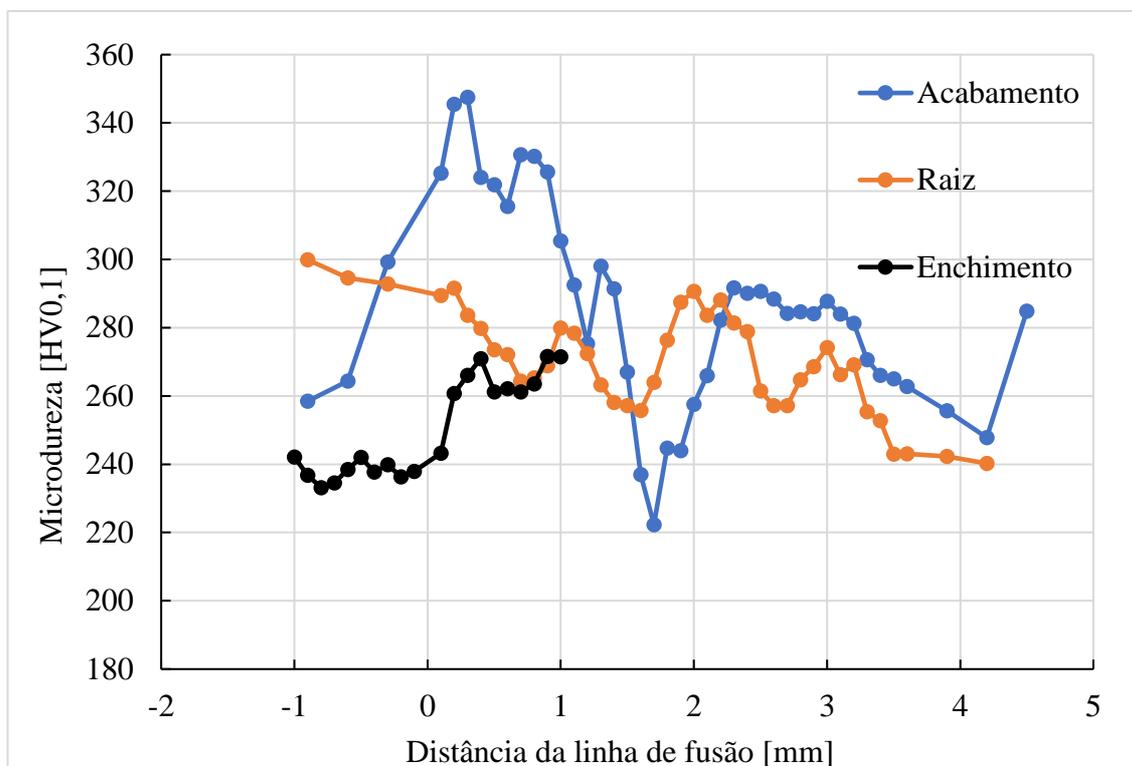


Figura 72 - Medidas de microdureza Vickers da junta soldada.

4.3 Ensaios de mecânica da fratura

Os ensaios de mecânica da fratura foram realizados com a finalidade de estudar a tenacidade à fratura do material (metal de base, metal de solda e ZTAGG) nas diferentes condições adversas que o tubo pode operar. Os valores de CTOD e as curvas J-R serão apresentados nos subitens 4.3.1 a 4.3.3.

4.3.1 Ensaios de CTOD ao ar ($T = 25^{\circ}\text{C}$ e $T = -90^{\circ}\text{C}$)

A Tabela 16 apresenta os dados do comportamento mecânico do metal de base (MB) e do metal de solda (MS) utilizados para os cálculos dos valores de CTOD e J .

Tabela 16 - Propriedades mecânicas utilizadas nos cálculos de CTOD e J .

Material	σ_{LE} [MPa]	σ_R [MPa]	Poisson	E [GPa]
MB	693	740	0,33	207
MS	430	770	0,33	207

A Figura 73 apresenta as curvas P vs. $CMOD$ para os corpos de prova com o entalhe posicionado no metal de base. A Figura 74 e a Figura 75 mostram as curvas para os corpos de prova com o entalhe do tipo WP, posicionado 50% no metal base e 50% no metal de solda e as curvas para os corpos de prova com entalhe do tipo MS, onde a frente da pré-trinca de fadiga encontra-se posicionada na ZTA de grãos grosseiros, a menos de 0,9mm da linha de fusão, respectivamente.

Como pode ser observado, nenhum dos registros apresenta quaisquer tipos de instabilidade (*pop-ins*, por exemplo). Desta forma, por se tratar de um material com elevada tenacidade o valor de CTOD calculado em todos os casos corresponde ao valor de carga máxima.

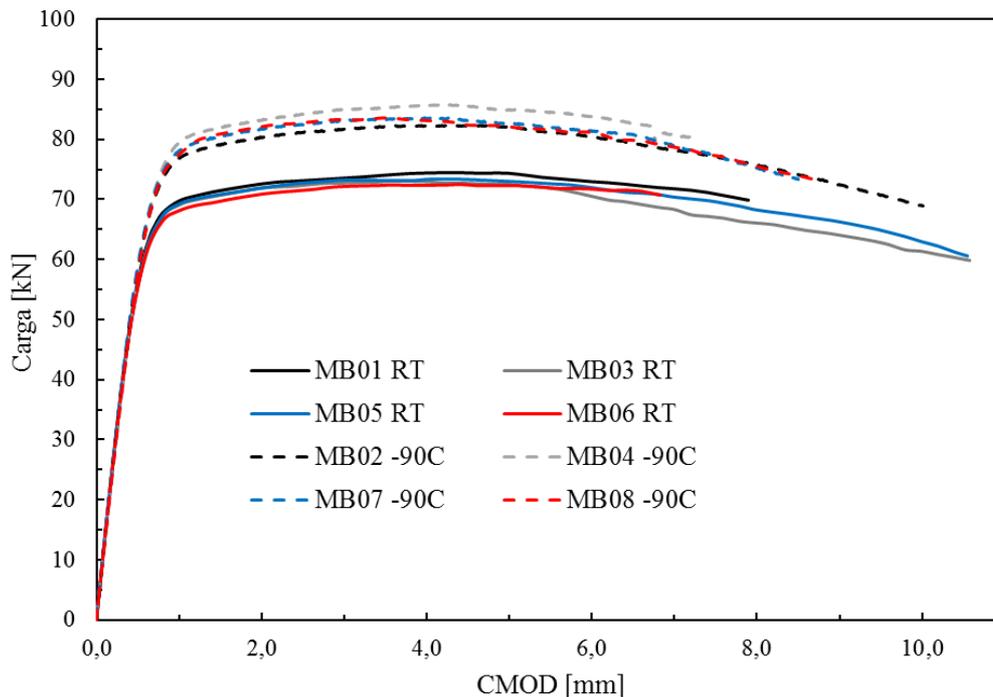


Figura 73 - Registros P vs. $CMOD$ dos corpos de prova de metal de base testados em temperatura ambiente e a -90°C .

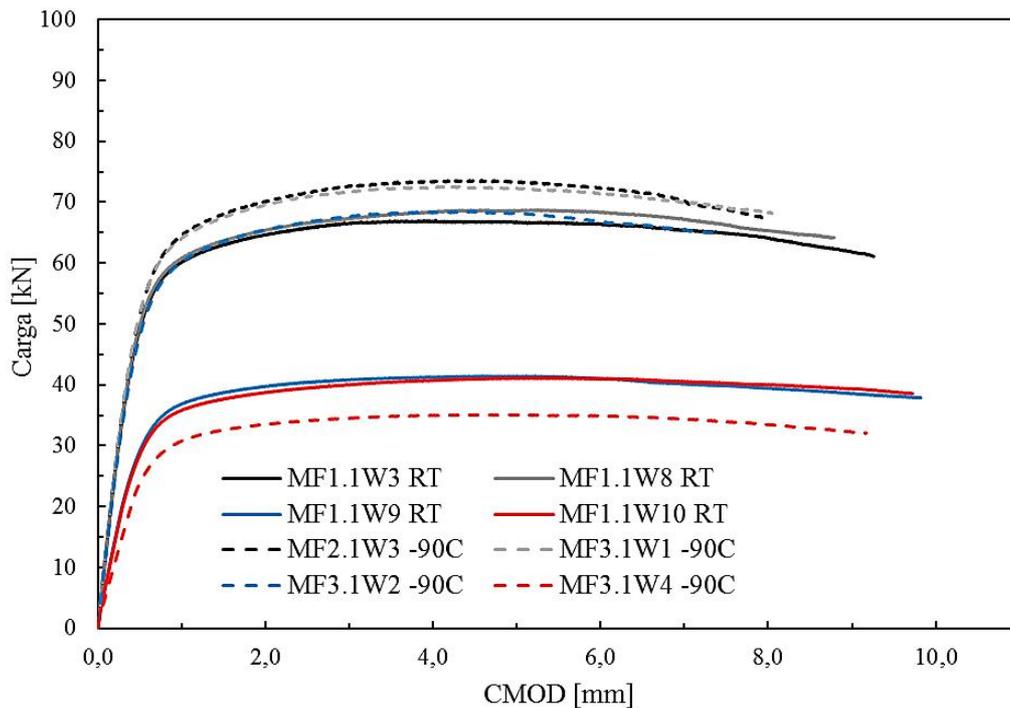


Figura 74 - Registros P vs. $CMOD$ dos corpos de prova com o entalhe posicionado com 50% de metal de solda e 50% de metal base (WP) e testados em temperatura ambiente e a -90°C .

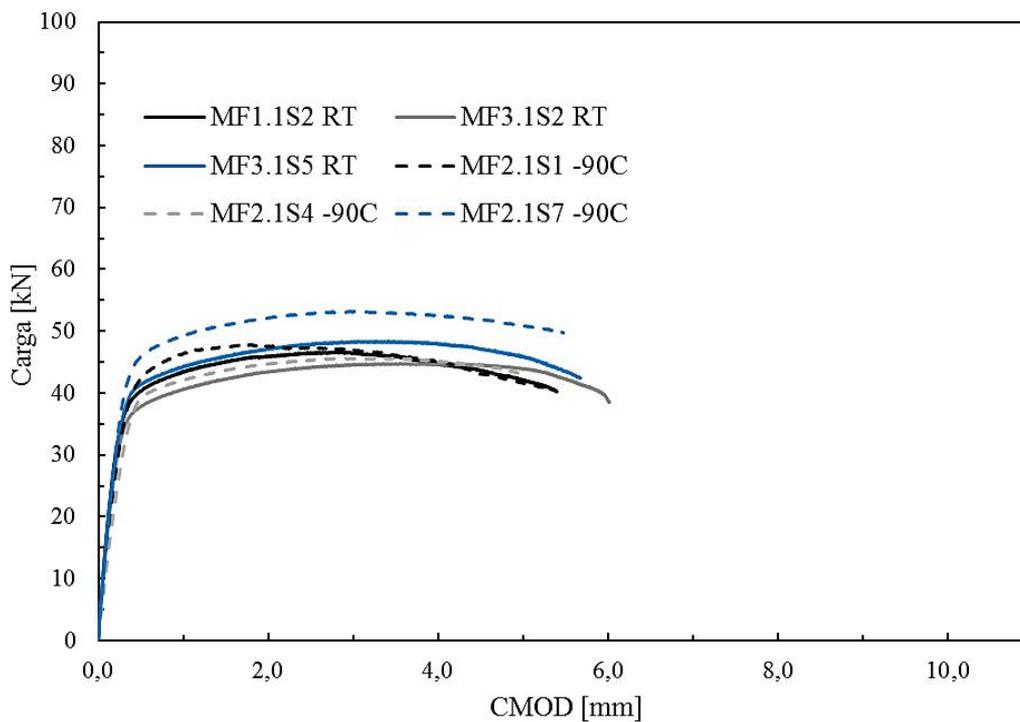


Figura 75 - Registros P vs. $CMOD$ dos corpos de prova com a ponta da pré-trinca de fadiga posicionada na ZTA em uma microestrutura específica e testados em temperatura ambiente e a -90°C .

Analisando as curvas de P vs. $CMOD$, observa-se que tanto em temperatura ambiente quanto em baixas temperaturas, o metal de base, a junta soldada com entalhe WP e a junta soldada com entalhe do tipo SM (ZTA GG) apresentaram boa capacidade de deformação plástica, com elevados valores de $CMOD$ de carga máxima. Observa-se também que no geral o comportamento dos ensaios realizados a -90°C tendem a atingir um valor de carga máxima mais elevado, que ocorre devido a diminuição da movimentação das discordâncias a esta temperatura, aumentando consequentemente a resistência mecânica do material.

Deve-se levar em consideração que os valores de carga máxima são influenciados diretamente pela geometria do corpo de prova e pela extensão do ligamento remanescente (b_0), ou seja, quanto menor o corpo de prova e o ligamento remanescente, menor será a carga máxima atingida durante o ensaio.

As curvas MF1.1W9, MF1.1W10 e MF3.1W4 (Figura 74) atingiram um patamar de carga máxima inferior às demais devido ao fato de sua pré-trinca de fadiga ter sido propagada por uma extensão maior, levando assim a um ligamento remanescente inicial menor que as demais e por consequência uma carga máxima mais baixa. Tal fato se deve à dificuldade de propagar uma pré-trinca de fadiga de forma uniforme em um material tão heterogêneo como uma junta soldada de materiais dissimilares, e por essa razão foi necessário em alguns casos promover uma propagação maior da pré-trinca para que a ponta da mesma atingisse a região de interesse em ambos os lados da amostra. Já no caso dos corpos de prova do tipo SM, observa-se que apesar do comportamento plástico apresentado pelos corpos de prova, os valores de carga máxima e $CMOD_m$ são menores do que aqueles da Figura 73 e Figura 74, e tal diferença se deve ao fato de a geometria do CP ser do tipo BxB, e não Bx2B como os demais, levando assim a um ligamento remanescente inicial menor.

Para viabilizar essa comparação de propriedades entre os materiais, utiliza-se o CTOD como parâmetro de mecânica da fratura para relacionar esses resultados, uma vez que seu cálculo engloba não somente carga máxima e capacidade de deformação plástica como também leva em consideração a geometria do CP e o tamanho da pré-trinca de fadiga, permitindo assim a comparação entre corpos de prova com diferentes dimensões e geometrias.

4.3.2 Valores da tenacidade à fratura dos ensaios ao ar ($T = 25^{\circ}\text{C}$ e $T = -90^{\circ}\text{C}$)

A tenacidade à fratura foi avaliada através da comparação dos valores de CTOD de carga máxima calculados para todos os corpos de prova ensaiados. A Tabela 17,

Tabela 18 e Tabela 19 apresentam os resultados experimentais dos testes válidos em metal de base, metal de solda WP (*weld positional*) e metal de solda SM (*specific microstructure*) que possui entalhe com a frente da trinca localizado na ZTA de grãos grosseiros respectivamente.

Tabela 17 - Resultados dos testes válidos de CTOD_m em metal de base.

CP	Temp. [$^{\circ}\text{C}$]	B [mm]	W [mm]	a_0 [mm]	a_0/W	CTOD_m [mm]
MB01	25	25,15	50,16	25,79	0,51	1,07
MB03		25,09	50,22	25,98	0,52	0,97
MB05		25,20	50,08	25,92	0,52	1,11
MB06		25,19	50,22	25,88	0,52	1,11
MB02	-90	25,07	50,18	25,87	0,52	1,20
MB04		25,19	50,30	25,81	0,51	1,07
MB07		25,16	50,22	25,82	0,51	0,99
MB08		25,16	50,12	25,89	0,52	0,84

Tabela 18 - Resultados dos testes válidos de CTOD_m em metal de solda (WP).

CP	Temp. [°C]	B [mm]	W [mm]	a_0 [mm]	a_0/W	CTOD _m [mm]
MF1.1W3	25	24,94	50,05	26,36	0,53	1,00
MF1.1W8		24,84	49,93	26,32	0,53	1,33
MF1.1W9		24,62	49,97	31,28	0,63	0,84
MF1.1W10		24,88	50,03	31,48	0,63	1,03
MF2.1W3	-90	24,98	48,00	24,80	0,52	1,19
MF3.1W1		24,01	48,09	24,91	0,52	1,06
MF3.1W2		23,99	48,00	25,45	0,53	1,12
MF3.1W4		23,89	48,00	32,18	0,67	0,76

Tabela 19 - Resultados dos testes válidos de CTOD_m na ZTA de grãos grosseiros.

CP	Temp. [°C]	B [mm]	W [mm]	a_0 [mm]	a_0/W	Posição [mm]	CTOD _m [mm]
MF1.1 S2	25	25,12	25,05	12,33	0,49	0,548	0,78
MF3.1 S2		24,99	24,97	12,32	0,49	0,177	1,05
MF3.1 S5		24,97	24,99	12,10	0,48	0,372	0,97
MF2.1 S1	-90	25,05	25,00	12,76	0,51	0,573	0,45
MF2.1 S4		25,00	24,60	12,93	0,52	0,504	0,84
MF2.1 S7		25,01	25,05	12,22	0,48	0,436	0,83

Os resultados de CTOD de carga máxima do metal de base, da junta soldada (entalhe WP) e da ZTA (entalhe SM) apresentaram valores muito elevados, sendo 0,45 o menor valor de CTOD_m encontrado, para a região de grãos grosseiros da ZTA, em um CP do tipo MS. Além disso, mesmo após o ponto de máximo carregamento, observa-se que a carga se mantém elevada até valores elevados de CMOD, indicando assim que, a trinca ainda continuou a se propagar de forma estável. Os ensaios realizados a -90°C, para o metal de base, junta soldada e ZTA apresentaram valores de CTOD_m muito próximos dos valores encontrados nos ensaios à temperatura ambiente. Estes

resultados eram esperados, uma vez que tanto o aço 9%Ni, quanto a superliga de níquel 625, utilizada como metal de adição, são amplamente utilizados em aplicações para temperaturas criogênicas.

Ávila et al. [69] comparou os possíveis valores de tenacidade à fratura na indústria de dutos a partir de testes de CTOD utilizando diferentes normas. Segundo a norma DNV-OS-F101, utilizada como um padrão de controle de qualidade para construção de tubos, o valor limite inferior de CTOD é de 0,15mm, sendo o material testado na temperatura de aplicação do projeto. A norma Norsok M-120 fornece limites inferiores de CTOD para vários aços estruturais, onde é necessário um CTOD de 0,25 mm para o material de base e 0,2mm para a condição como soldado. A norma API-1104 considera o limite inferior entre 0,13-0,25mm; além disso, esta norma apresenta uma curva relacionando o tamanho do defeito e o esforço axial aplicado para o tamanho de trinca limite de menor tenacidade. Já a norma Petrobras N-1678 requer, para um aço HSLA com 415MPa e espessura entre 38-75mm, valores de CTOD entre 0,3mm e 0,25mm para o metal de base e de solda, respectivamente. De acordo com a aplicação do oleoduto, há uma tendência a considerar uma série de valores críticos de CTOD entre 0,1-0,25mm.

Fairchild et al. [70] relataram valores de CTOD entre 0,15-0,35mm para a ZTA de uma solda a arco elétrico, no entanto, é possível que as zonas frágeis localizadas nas regiões de grãos grosseiros da ZTA apresentem valores de CTOD entre 0,01 e 0,1mm.

4.3.3 Ensaio J em solução

Foram realizados ensaios de mecânica da fratura em meio, tanto no metal de base quanto na junta soldada, este último com entalhes nas posições SM e WP. Como o meio de ensaio apresenta elevada corrosividade, não foi utilizado *clip gage* para o monitoramento do ensaio. No lugar deste, foi utilizada a técnica de queda de potencial. Foram realizados 3 ensaios no metal de base, 3 ensaios no metal de solda com entalhe na posição WP e 3 ensaios da junta soldada com entalhe na posição MS com a ponta da trinca na região da ZTA GG. A partir de cada ensaio foi obtida uma curva do tipo P vs LLD e uma curva de resistência do material J-R.

A Figura 76, Figura 77, Figura 78 ilustram as curvas Força x *LLD* referentes aos ensaios em solução de projeto.

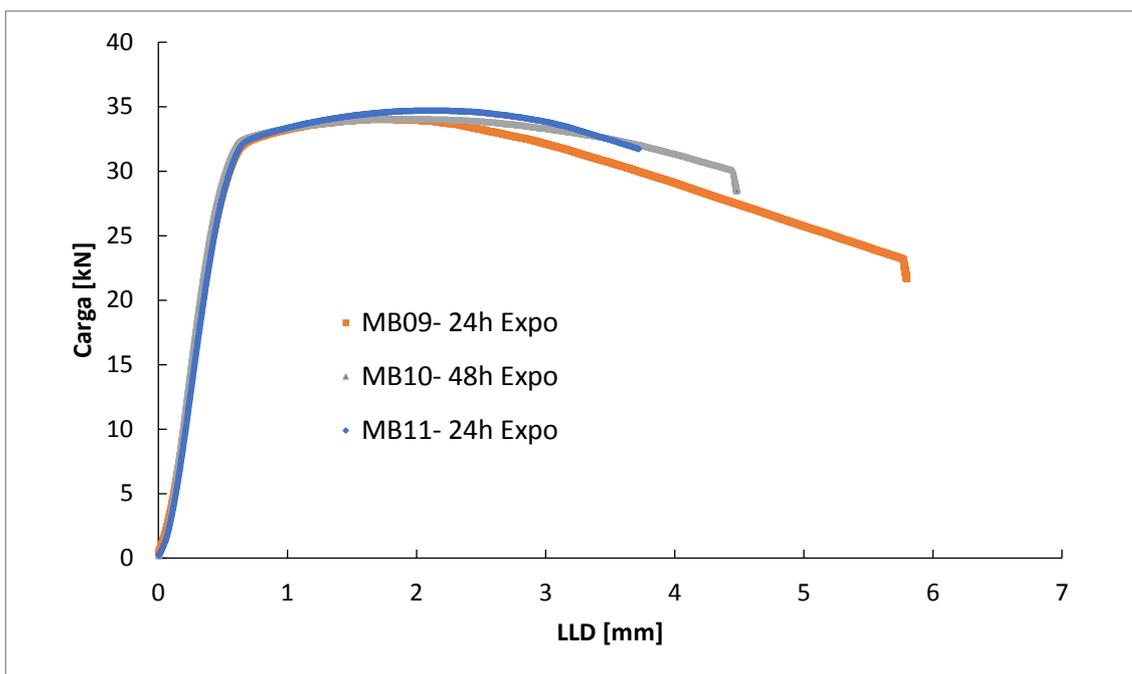


Figura 76 - Curvas P vs. Deslocamento (*LLD*) de corpos de prova com entalhe no MB.

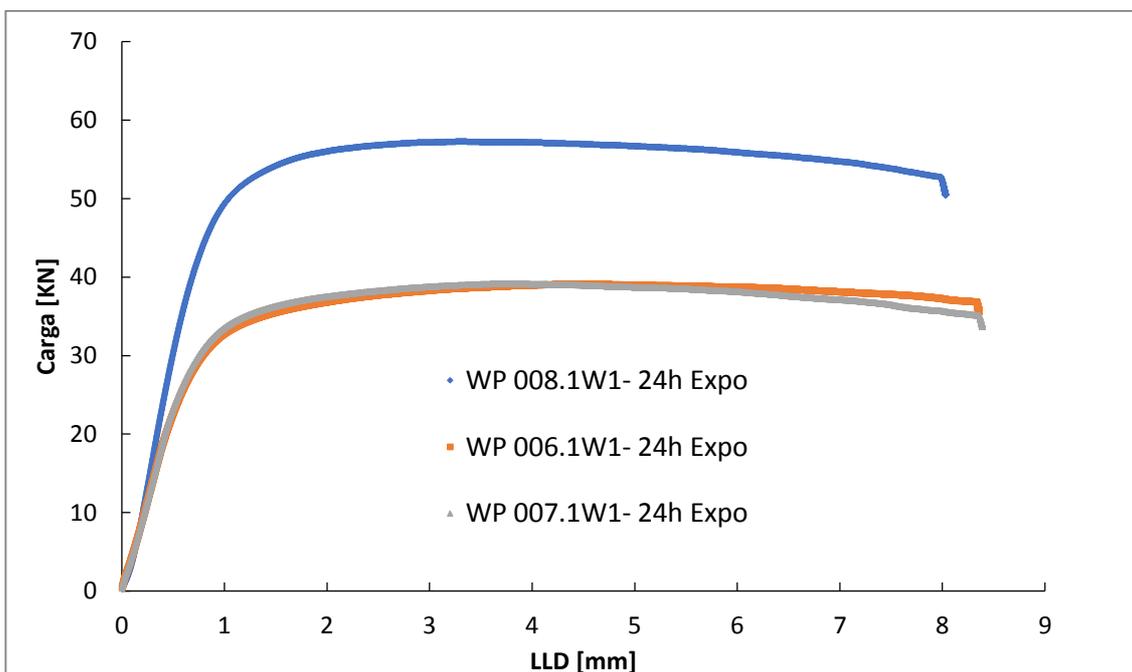


Figura 77 - Curvas P vs. Deslocamento (*LLD*) de corpos de prova com entalhe do tipo WP na junta soldada.

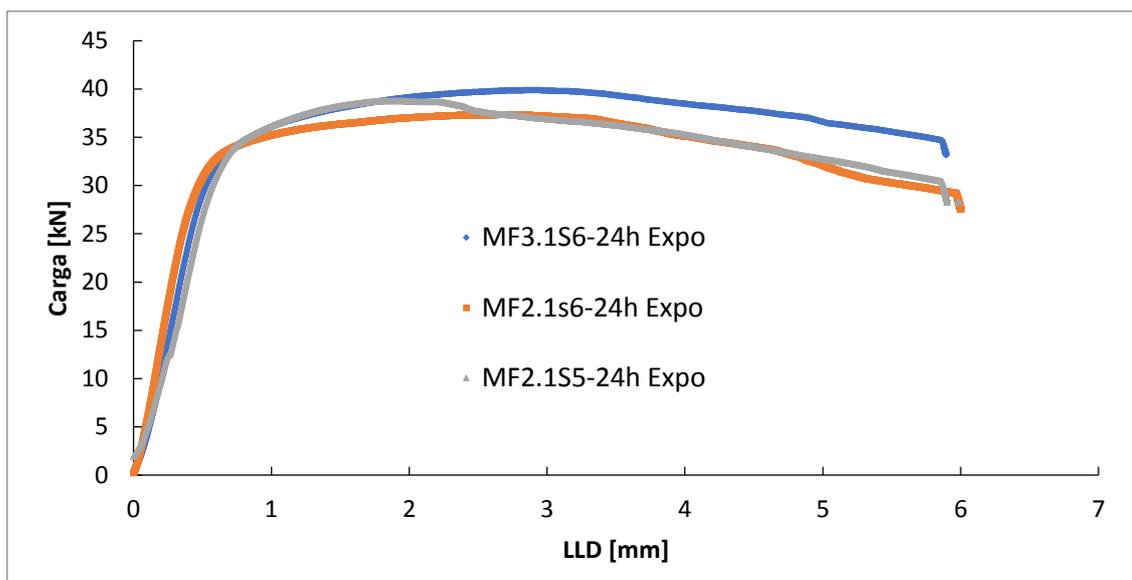


Figura 78 - Curvas P vs. Deslocamento (*LLD*) de corpos de prova com entalhe do tipo SM, na região da ZTA GG da junta soldada.

Observa-se que nos corpos de prova de metal de base, após atingida a carga máxima, a curva apresentou uma queda mais acentuada que aquela observada no metal de solda, e conseqüentemente sua ductilidade também se mostrou inferior, evidenciando assim uma certa susceptibilidade do material a fragilização por hidrogênio.

Conforme mencionado anteriormente, o resultado obtido a partir de uma junta soldada com entalhe WP é decorrente de uma combinação das propriedades do metal de solda, da ZTA e do metal de base que se encontram à frente da pré-trinca. Deste modo, a elevada tenacidade da superliga de níquel 625 aliada à sua baixa susceptibilidade a fragilização por hidrogênio podem estar contribuindo para que a tenacidade da junta soldada seja aparentemente superior à tenacidade somente do metal de base.

Já no ensaio de junta soldada com entalhe SM, no qual a ponta da trinca está na região de grãos grosseiros da ZTA, observa-se que, o valor da carga após atingida a carga máxima caiu de forma menos intensa do que no metal de base, resultado esse divergente do que se era esperado. Deve-se no entanto tomar cuidado ao interpretar tal resultado, pois não necessariamente a microestrutura desta região é menos susceptível a fragilização por hidrogênio, uma vez que, ao se fazer a análise da superfície de fratura

percebe-se que cerca de 90% da pré-trinca de fadiga está na região da solda (superliga de níquel 625) e apenas a ponta da trinca (aproximadamente 10% da área total da pré-trinca) está na região de grãos grosseiros da ZTA que possui microestrutura característica de martensita revenida, sendo assim, o metal de solda influenciou muito neste ensaio, uma vez que, ele mascarou a influência do hidrogênio na região GGZTA. É importante salientar que todos os ensaios realizados e corpos de prova usinados estavam em conformidade com as normas BS 7448-2, ISO 15653 e ASTM E 1820 , mostrando assim que a metodologia existente atualmente nas normas de ensaio de mecânica da fratura de juntas soldadas deve ser revista, pois pode levar a interpretações equivocadas de determinadas propriedades fracto-mecânicas dos materiais, principalmente quando se trata de juntas dissimilares.

4.3.4 Valores da tenacidade à fratura dos ensaios em solução

Após realizadas as correções e os tratamentos dos dados, conforme descritos na metodologia no subitem 3.2.4.2, foram traçadas as curvas de resistência (J-R) do metal de base e da junta soldada com os 2 tipos de entalhes WP e SM, ilustrados na Figura 79, Figura 80 e Figura 81.

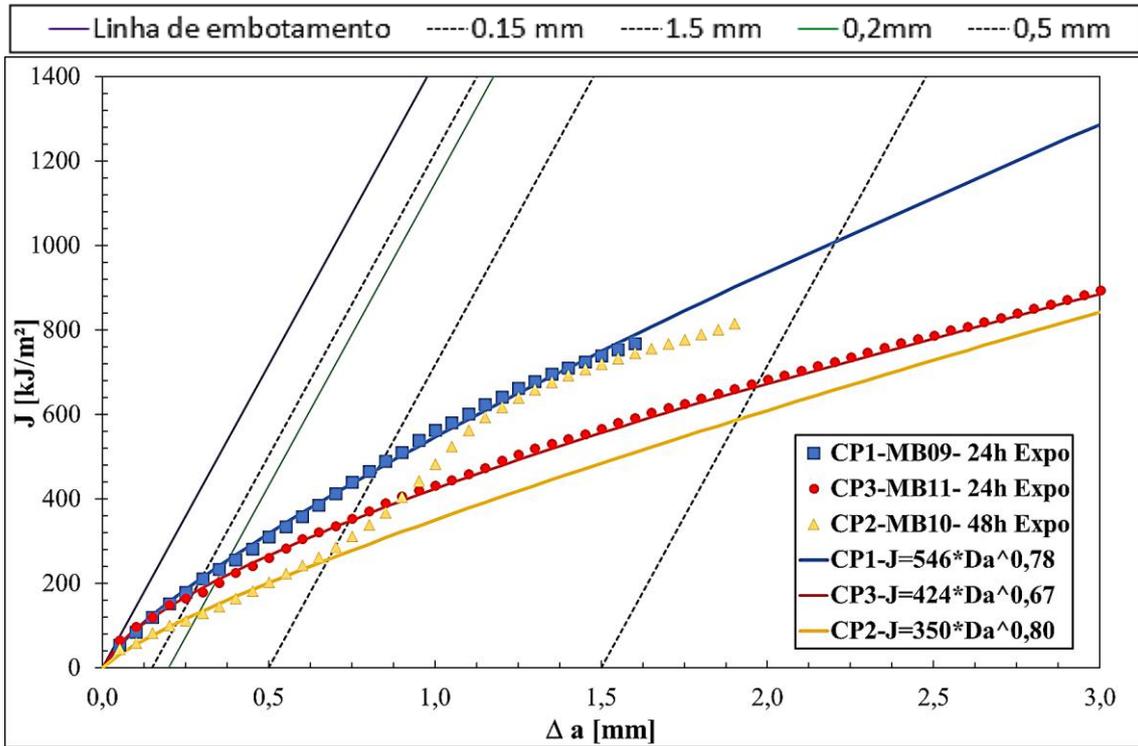


Figura 79 - Curva J-R com entalhe no metal de base.

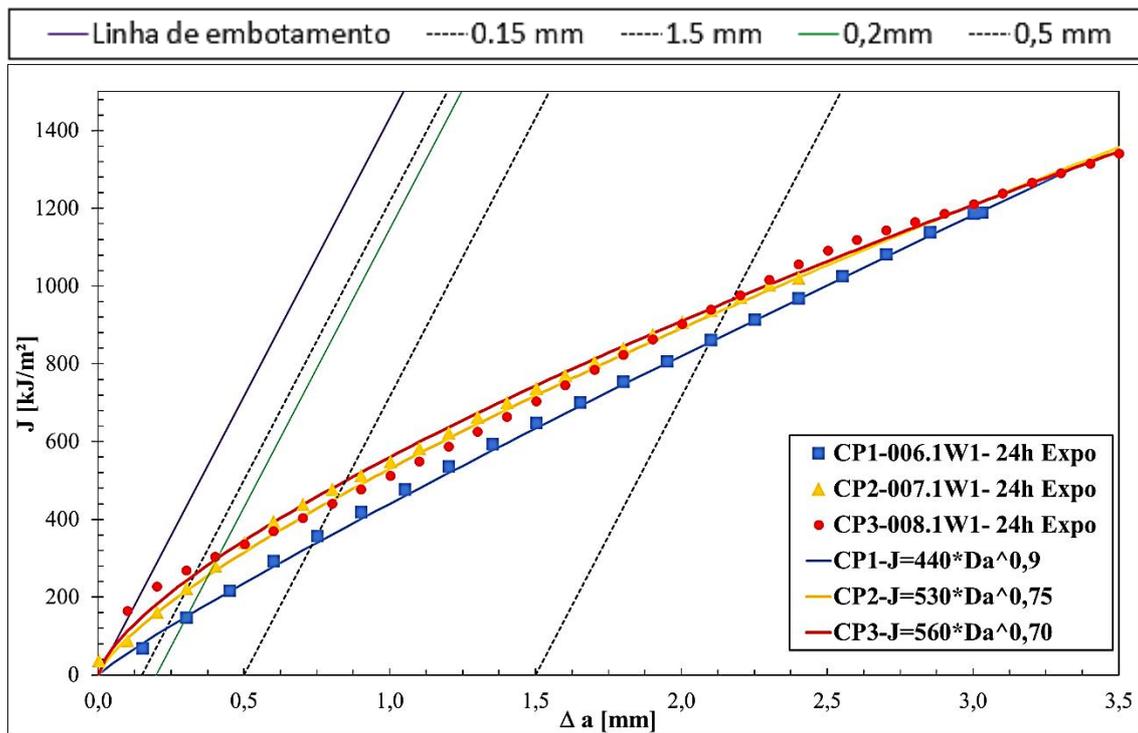


Figura 80 - Curva J-R de junta soldada com entalhe na posição WP.

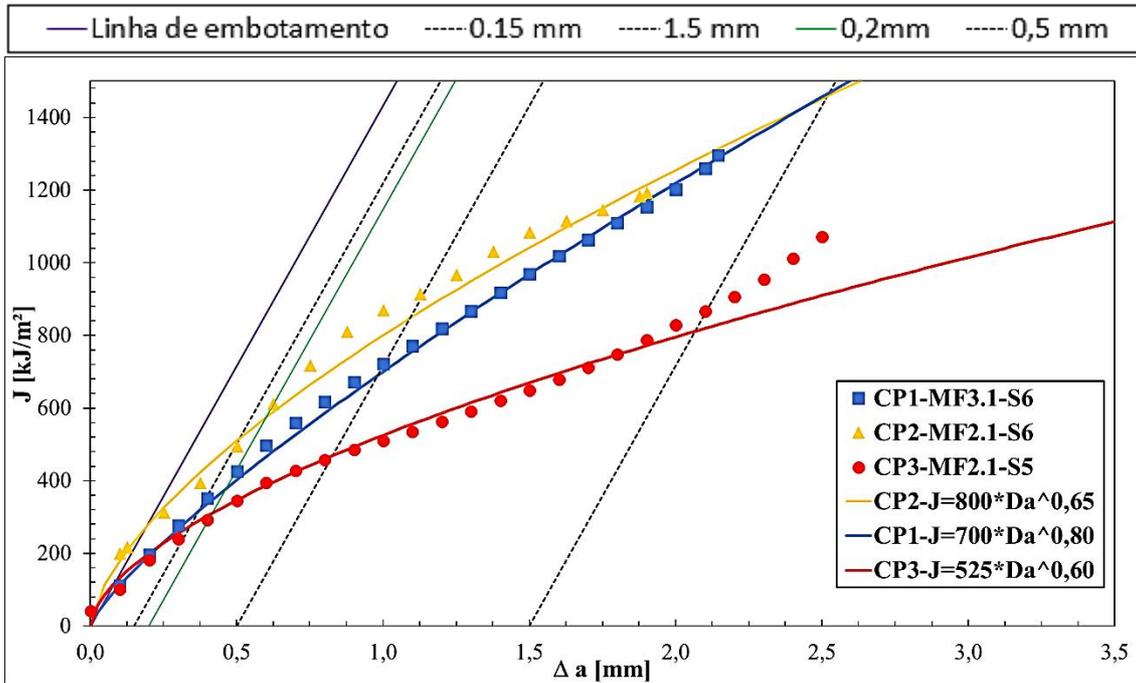


Figura 81 - Curva J-R de junta soldada com entalhe na posição SM (ZTA).

A título de comparação, foi obtida também uma curva de resistência ao ar no metal de base, como ilustra a Figura 82. Deste modo, é possível identificar a influência do meio nas curvas de resistência do material em estudo.

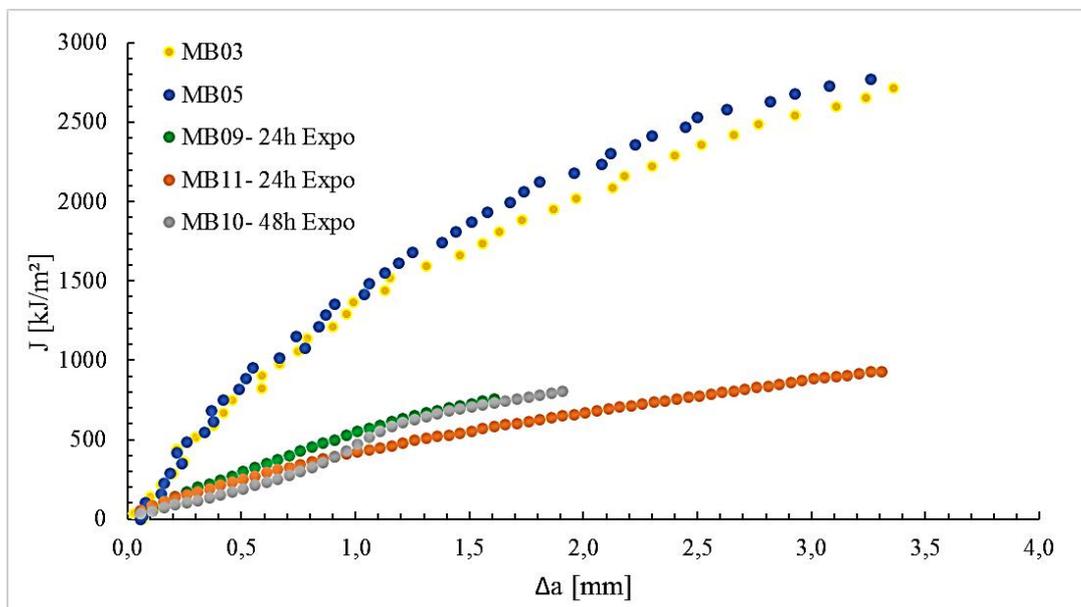


Figura 82 - Curva J-R comparativa do metal de base ao ar e em solução de projeto.

Tendo como base as curvas de resistência do aço 9%Ni e da junta soldada, construídas a partir dos ensaios realizados em solução de projeto, é possível observar que a tenacidade do material caiu drasticamente, ou seja, é necessário uma energia muito menor para que a trinca se propague no material ao meio do que a energia necessária para que ela se propague no material ao ar.

Foram calculados os valores de CTOD de carga máxima (CTOD_m) a partir dos valores de *J* de carga máxima (*J_m*) de acordo com a Equação 30, de modo que, foi possível obter uma comparação direta dos ensaios realizados ao meio com os ensaios ao ar através dos valores de CTOD_m. A Tabela 20, Tabela 21 e Tabela 22 mostram os principais parâmetros e os valores de CTOD_m do metal de base e da junta soldada com entalhe WP e SM respectivamente.

Tabela 20 - Resultados dos testes válidos de CTOD em metal de base.

CP	Temp. [°C]	Tempo de exposição [h]	B [mm]	W [mm]	<i>a</i> ₀ [mm]	<i>a</i> ₀ /W	Δ <i>a</i> _m [mm]	<i>J</i> _{IC} [kJ/m ²]	<i>J</i> _m [kJ/m ²]	CTOD _m [mm]
MB09	25	24	25,10	25,10	13,23	0,53	0,68	255,98	401,08	0,32
MB10		48	25,06	25,14	13,31	0,53	0,78	130,36	329,05	0,27
MB11		24	25,05	25,14	12,08	0,48	0,52	207,90	268,45	0,22

Tabela 21 - Resultados dos testes válidos de CTOD com entalhe WP.

CP	Temp. [°C]	Tempo de exposição [h]	B [mm]	W [mm]	<i>a</i> ₀ [mm]	<i>a</i> ₀ /W	Δ <i>a</i> _m [mm]	<i>J</i> _{IC} [kJ/m ²]	<i>J</i> _m [kJ/m ²]	CTOD _m [mm]
006.1W1	25	24	24,15	48,08	26,26	0,55	1,32	151,40	580,21	0,47
007.1W1		24	24,03	48,06	28,24	0,59	0,66	256,00	422,10	0,34
008.1W1		24	25,25	49,98	25,11	0,50	1,00	299,50	515,57	0,42

Tabela 22 - Resultados dos testes válidos de CTOD com entalhe SM (ZTA).

CP	Temp. [°C]	Tempo de exposição [h]	B [mm]	W [mm]	a_0 [mm]	a_0/W	Δa_m [mm]	J_{IC} [kJ/m ²]	J_m [kJ/m ²]	CTOD _m [mm]
MF2.1 S6	25	24	25,00	24,98	13,00	0,52	0,65	574,60	636,80	0,52
MF3.1 S6		24	25,02	25,02	12,89	0,52	0,58	379,10	625,90	0,51
MF2.1S5		24	25,09	25,20	12,34	0,49	0,48	310,50	334,02	0,27

Analisando os valores de CTOD_m o valor da tenacidade à fratura do metal de base caiu em torno de 74% do valor em relação aos ensaios ao ar. Já para os ensaios de junta soldada com entalhe WP e SM caíram 60% e 47% respectivamente. Mesmo com a tenacidade do material caindo consideravelmente, este valor de CTOD ainda seria aceitável, pois o material (metal de base e junta soldada) ainda assim possui uma plasticidade considerável antes da sua fratura final.

De Souza [71] estudou a influência do hidrogênio na tenacidade à fratura do aço X65, ele utilizou a metodologia de CTOD. Os corpos de prova foram pré-hidrogenados com solução NACE A e B por 168h e depois retirados da solução e testados ao ar. Os valores médios de CTOD_m para o aço testado ao ar em temperatura ambiente sem hidrogenação foi de 1,25mm, já para os testes pré-hidrogenados por 168h em solução NACE A e B os valores de CTOD_m obtidos foram de 0,78mm e 0,69mm respectivamente, observa-se que mesmo com a queda em torno de até 60% dos valores de tenacidade à fratura após hidrogenação, os valores de CTOD do X65 são considerados elevados e estão acima do mínimo requerido para os projetos *line pipe* de dutos submarinos cujo valor de CTOD_m é de 0,15mm.

Na Figura 83 encontra-se uma análise estatística com a média e os desvios padrões amostrais dos valores de CTOD_m para todos os ensaios.

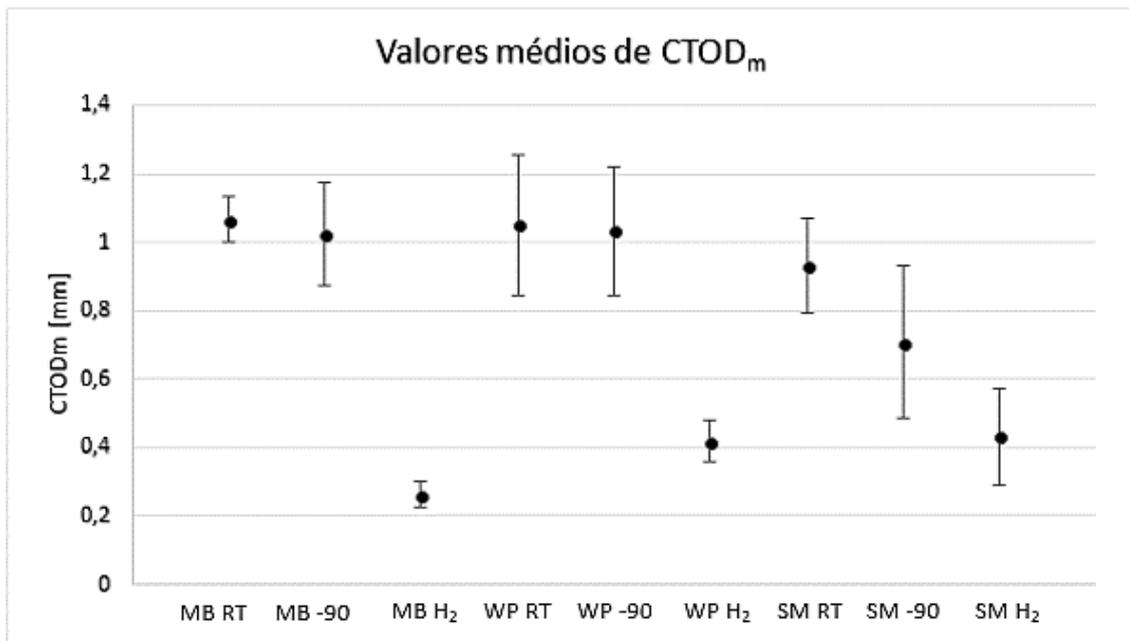


Figura 83 - Valores estatísticos de CTOD_m de todas as condições ensaiadas.

Como já foi mencionado anteriormente, a tenacidade à fratura no ambiente corrosivo contendo CO₂ e H₂S, teve uma maior influência nos corpos de prova de metal de base, no entanto, deve-se ressaltar que na prática em uma junta soldada, há o efeito das tensões residuais nas regiões da solda e de sua proximidade, sendo assim, pode ser que a trinca siga um caminho pela ZTA. Analisando a Figura 83 nota-se que houve uma maior dispersão dos resultados nos ensaios de junta soldada (WP e SM), o que já era esperado devido a heterogeneidade do material. Os ensaios hidrogenados tiveram pouca dispersão.

4.3.5 Análise das superfícies de fratura

Após os ensaios, todas as superfícies de fratura foram analisadas no MEV, com enfoque na região de crescimento estável da trinca, para verificação do modo de fratura e suas características.

4.3.5.1 Ensaios a 25°C ao ar

A Figura 84, Figura 85 e Figura 86 são referentes aos ensaios realizados a 25°C, ao ar, do metal de base e da junta soldada com entalhe WP e SM respectivamente.

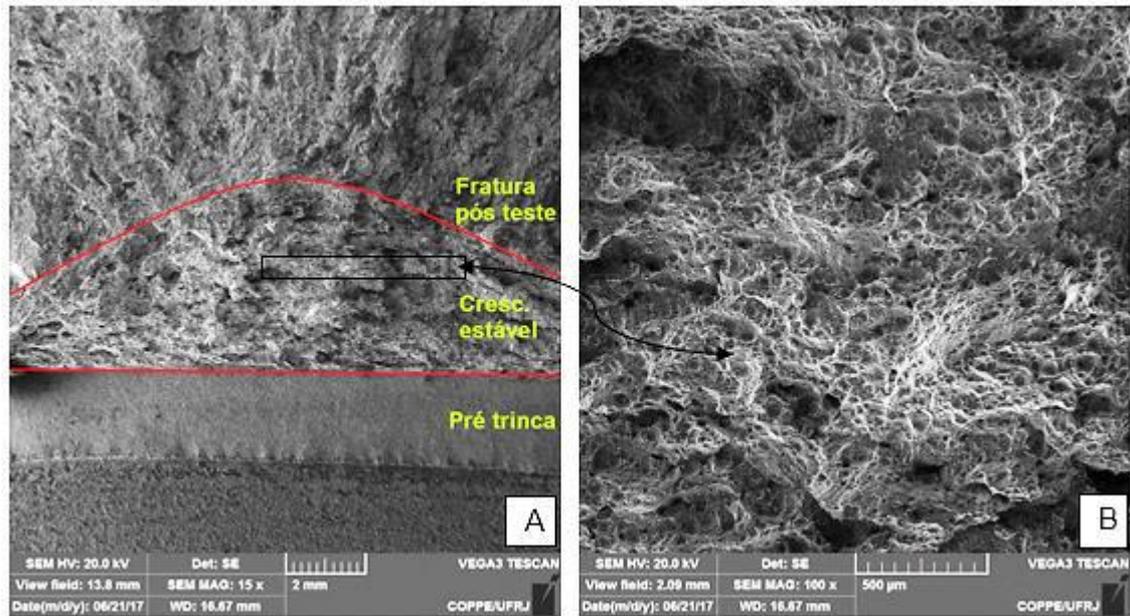


Figura 84 - Fractografia da superfície de fratura de CP com entalhe no metal de base (a) Visão das diferentes regiões da fratura (b) Visão da região de crescimento estável com maior aumento.

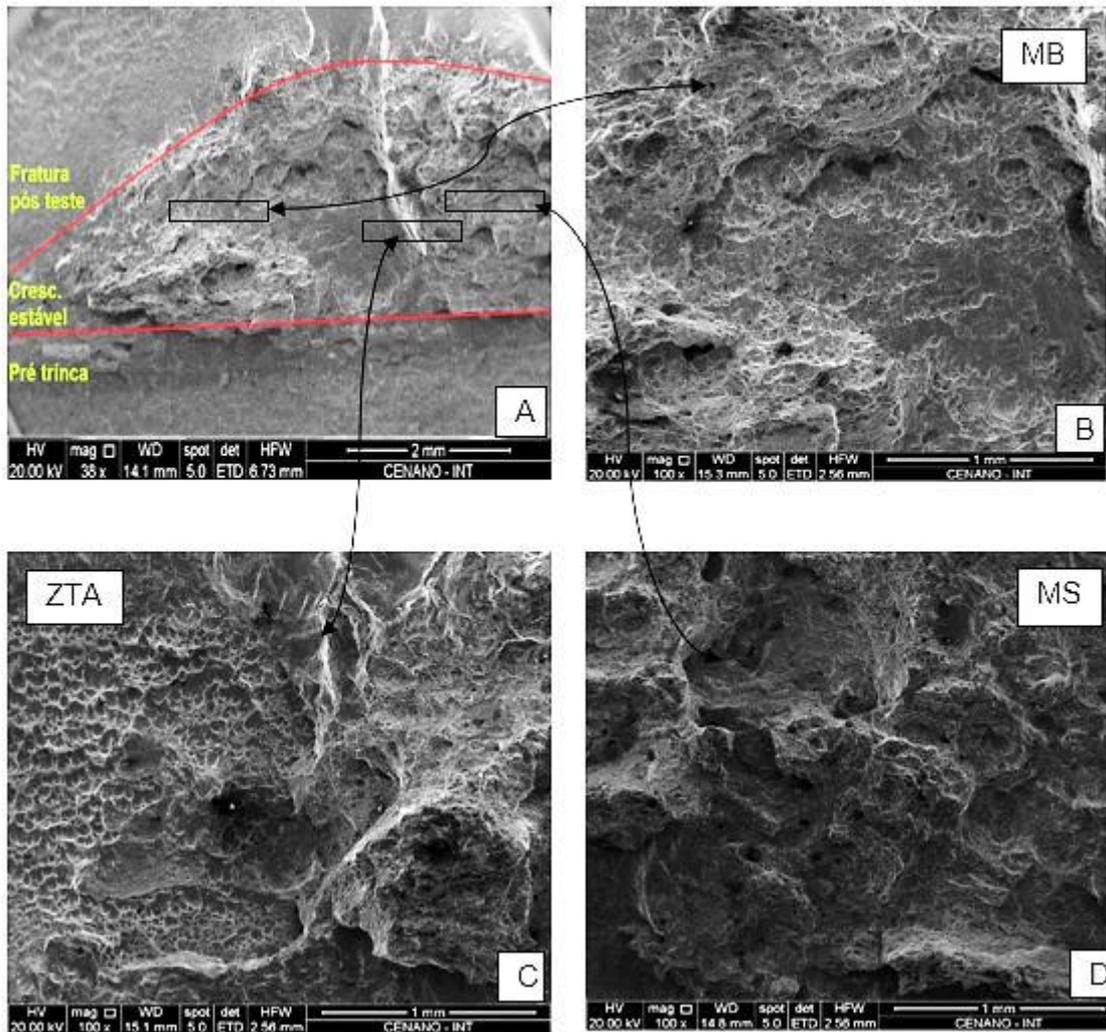


Figura 85 - Fractografia da superfície de fratura de CP com entalhe WP (a) Visão das diferentes regiões da fratura (b) Visão da região de crescimento estável com maior aumento no metal de base (MB), (c) Zona termicamente afetada (ZTA) e (d) Metal de solda (MS).

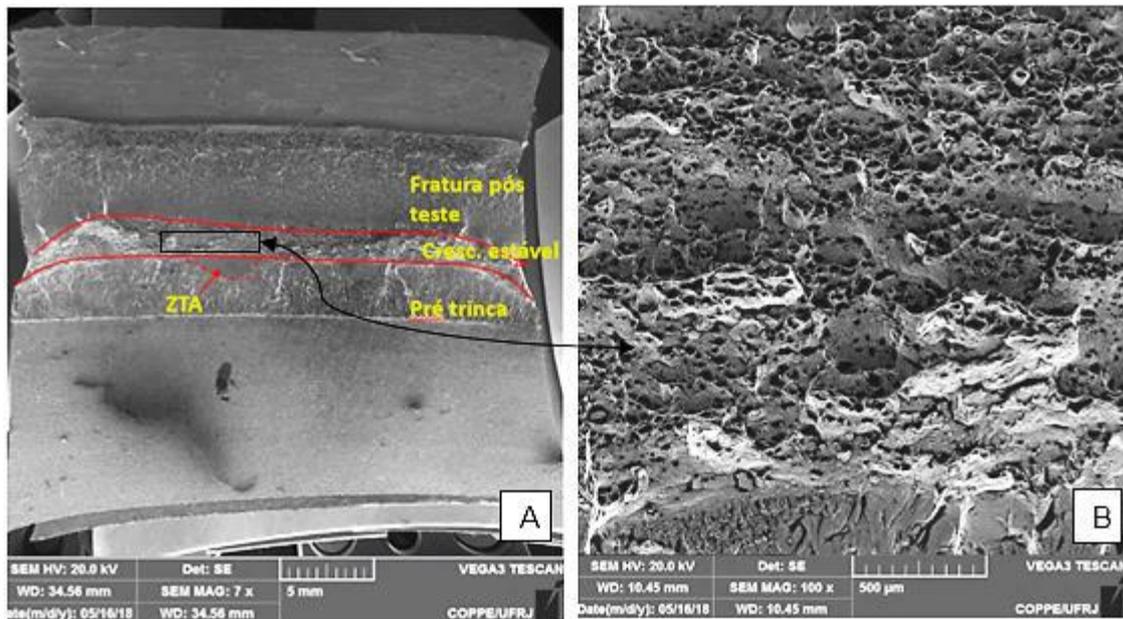


Figura 86 - Fractografia da superfície de fratura de CP com entalhe SM (a) Visão das diferentes regiões da fratura (b) Visão da região de crescimento estável com maior aumento.

Observa-se que tanto o metal de base, quanto a junta soldada com entalhe WP e SM apresentaram uma superfície de fratura com um grande crescimento estável, ao analisar esta região é possível notar uma morfologia rugosa e com uma elevada quantidade de *dimples* coalescidos (crescimento de microcavidades). De forma geral, conclui-se que o mecanismo de fratura do metal de base e da junta soldada, inclusive do entalhe SM (ZTA), foi preponderantemente dúctil, como esperado para esse material.

4.3.5.2 Ensaios a -90°C ao ar

A Figura 87, Figura 88 e Figura 89 são referentes aos ensaios realizados a -90°C , ao ar, do metal de base e da junta soldada com entalhes WP e SM respectivamente.

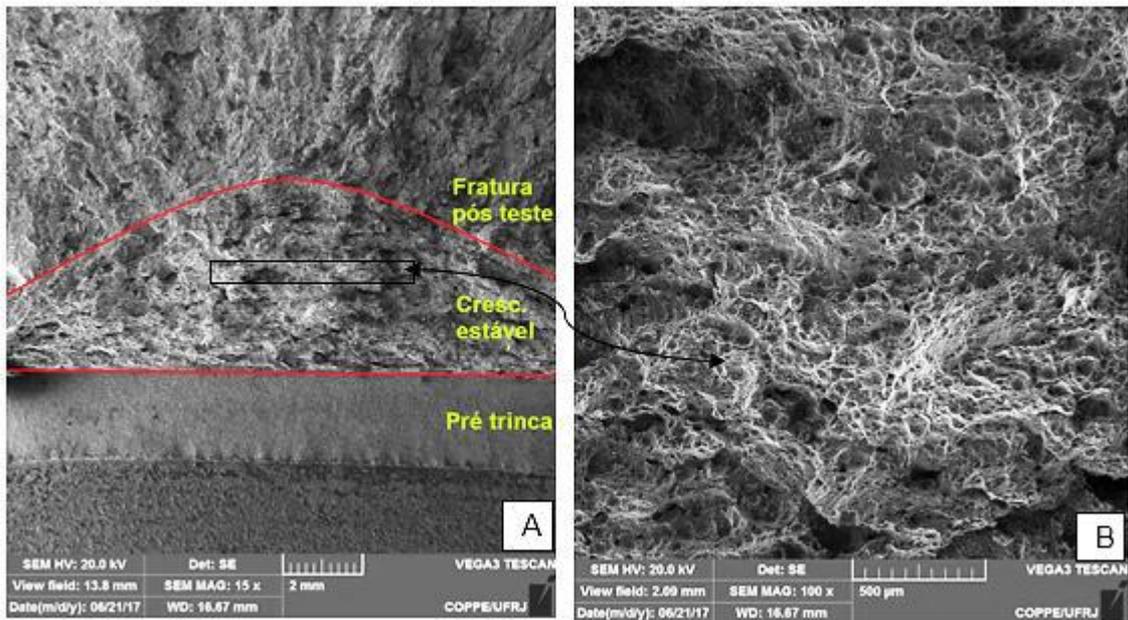


Figura 87 - Fractografia da superfície de fratura de CP com entalhe no metal de base (a) Visão das diferentes regiões da fratura (b) Visão da região de crescimento estável com maior aumento.

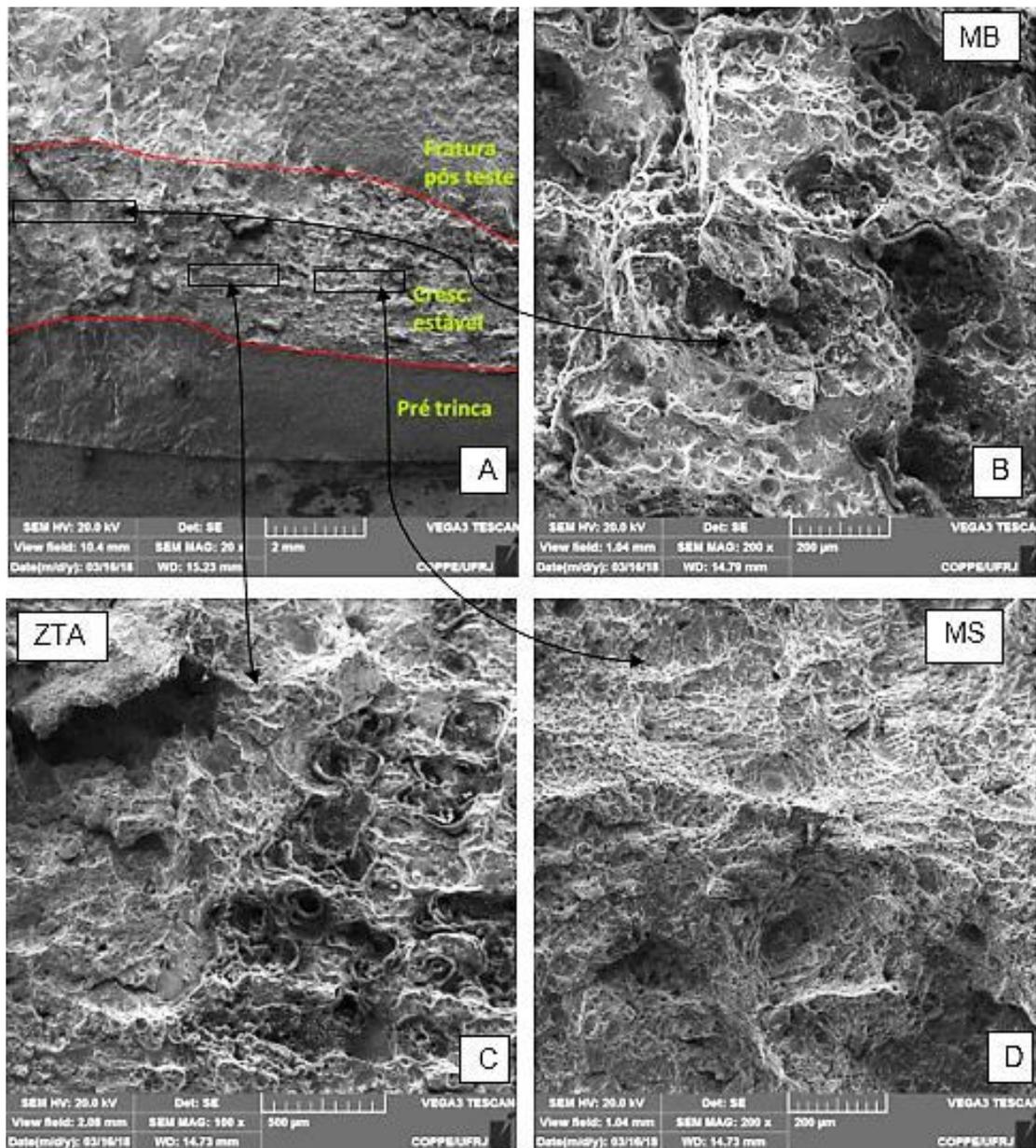


Figura 88 - Fractografia da superfície de fratura de CP com entalhe WP (a) Visão das diferentes regiões da fratura (b) Visão da região de crescimento estável na região do metal base com maior aumento (c) ZTA e (d) Metal de solda.

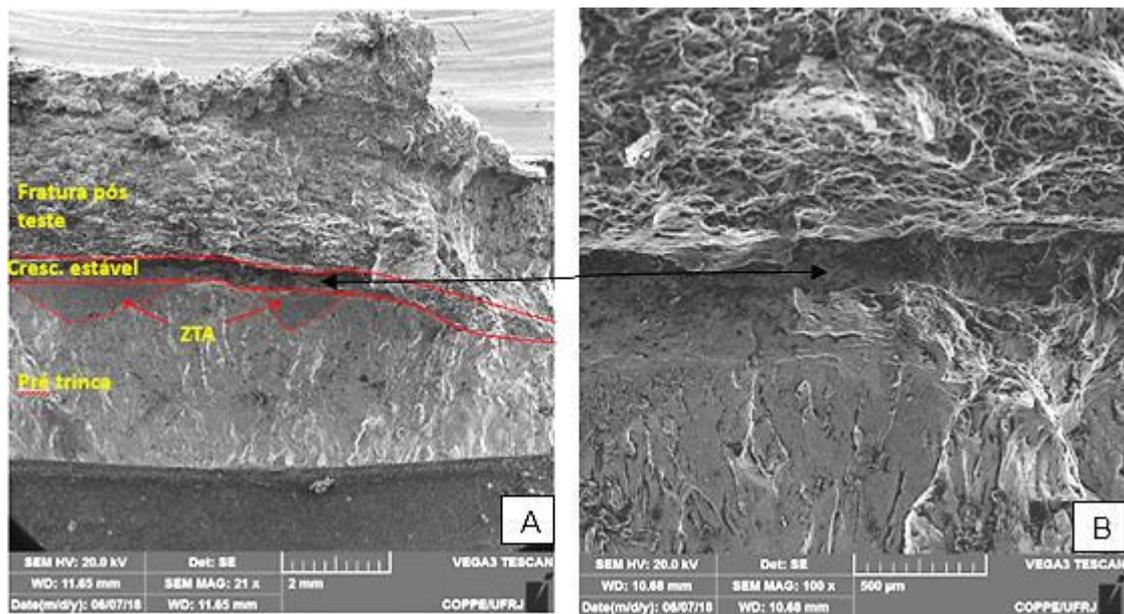


Figura 89 - Fractografia da superfície de fratura de CP com entalhe SM (a) Visão das diferentes regiões da fratura (b) Visão da região de crescimento estável com maior aumento.

Analisando as imagens é possível notar que as superfícies de fratura dos ensaios a -90°C são bem similares às superfícies dos ensaios realizados a temperatura ambiente (25°C), tanto no metal de base, quanto na junta soldada (WP e SM). O mecanismo de fratura predominante foi de crescimento de micro vazios, característico de fratura dúctil, o que era esperado de acordo com a bibliografia, pois este material é fabricado para trabalhar a temperaturas criogênicas até -196°C .

4.3.5.3 Ensaios em solução de projeto

A Figura 90, Figura 91, Figura 92 e Figura 93 ilustram as superfícies de fratura referentes aos ensaios do metal de base. Já as figuras Figura 94, Figura 95 e Figura 96 ilustram a junta soldada com entalhe WP e as Figura 97 e Figura 98 mostram a junta soldada com entalhe SM. Sendo todos os ensaios realizados em solução de projeto (solução aquosa de ácido acético saturada com a mistura gasosa com 99,2% de CO_2 + 0,8% de H_2S).

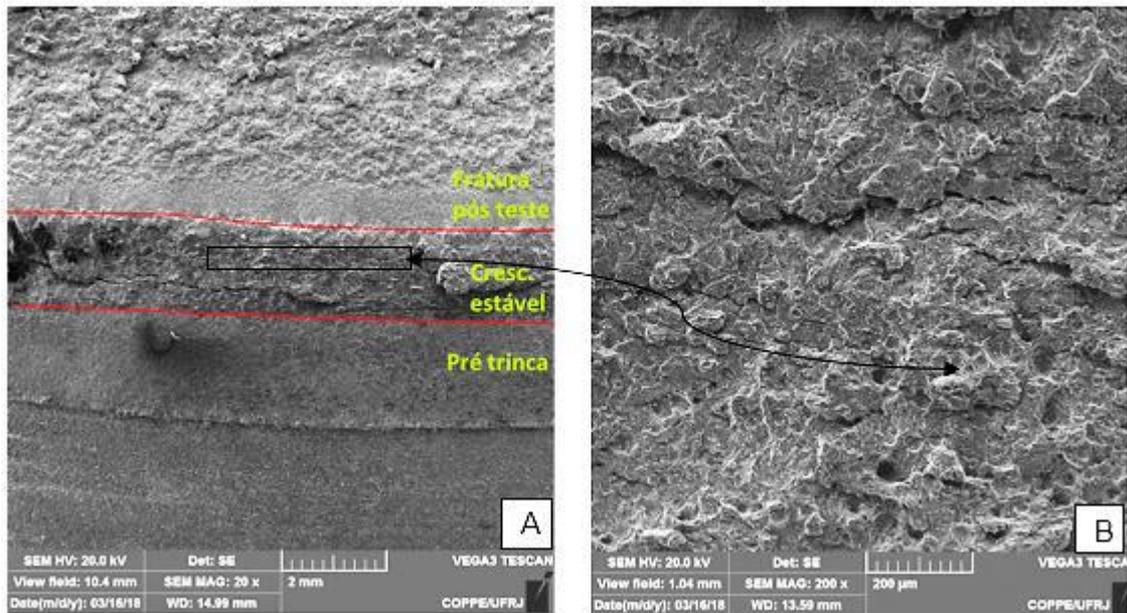


Figura 90 - Fractografia da superfície de fratura de CP com entalhe no metal de base
 (a) Visão das diferentes regiões da fratura (b) Visão da região de crescimento estável com maior aumento.

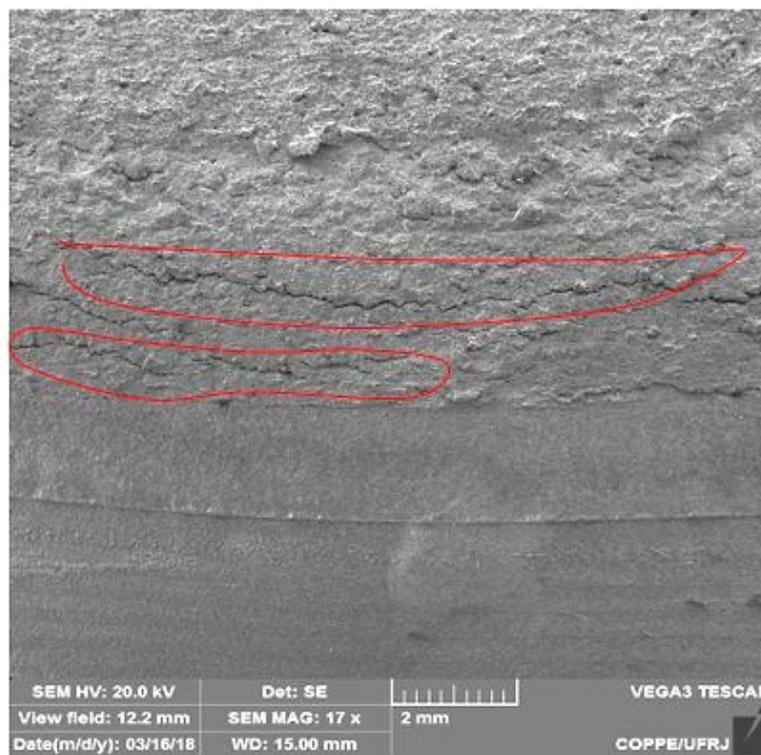


Figura 91 - Trincas secundárias formadas no crescimento estável com entalhe no metal de base

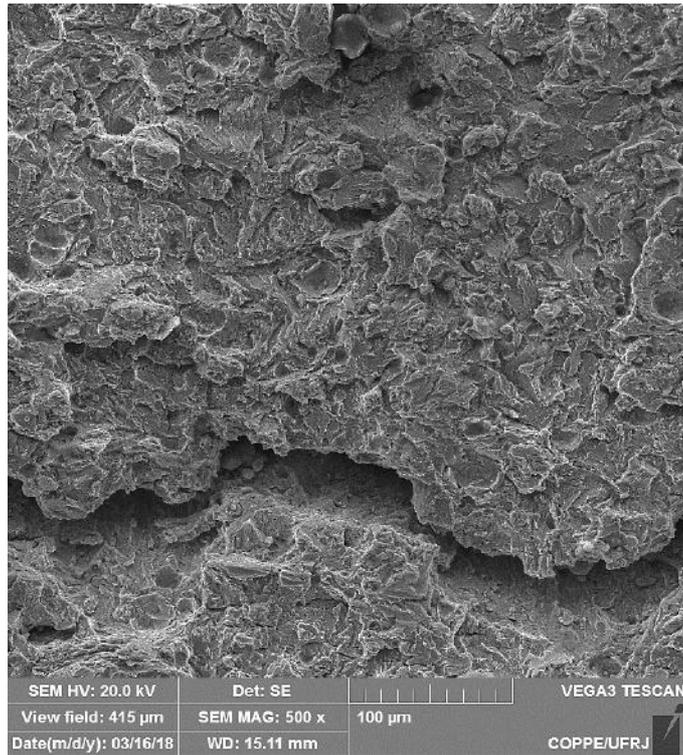


Figura 92 - Superfície de fratura com entalhe no metal de base 500x (MEV)

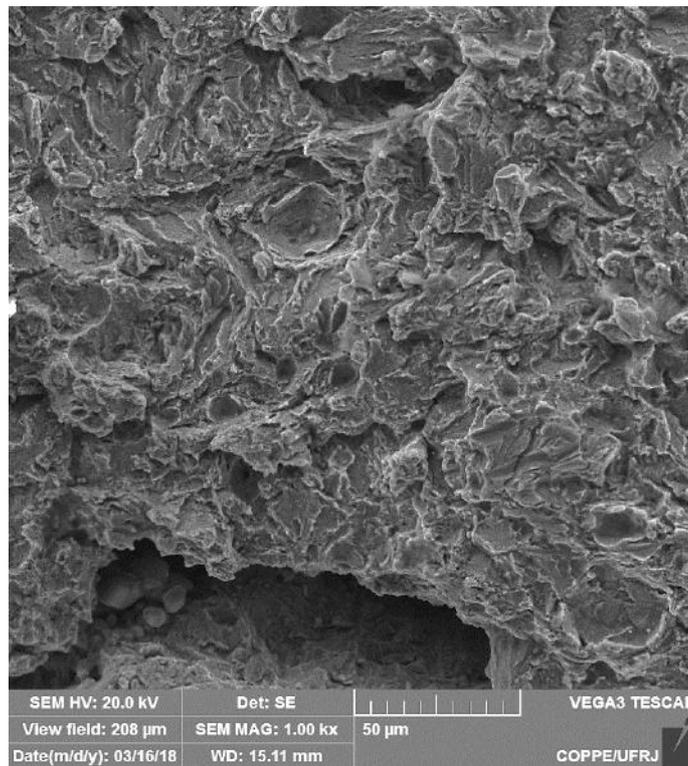


Figura 93 - Superfície de fratura com entalhe no metal de base 1000X (MEV)

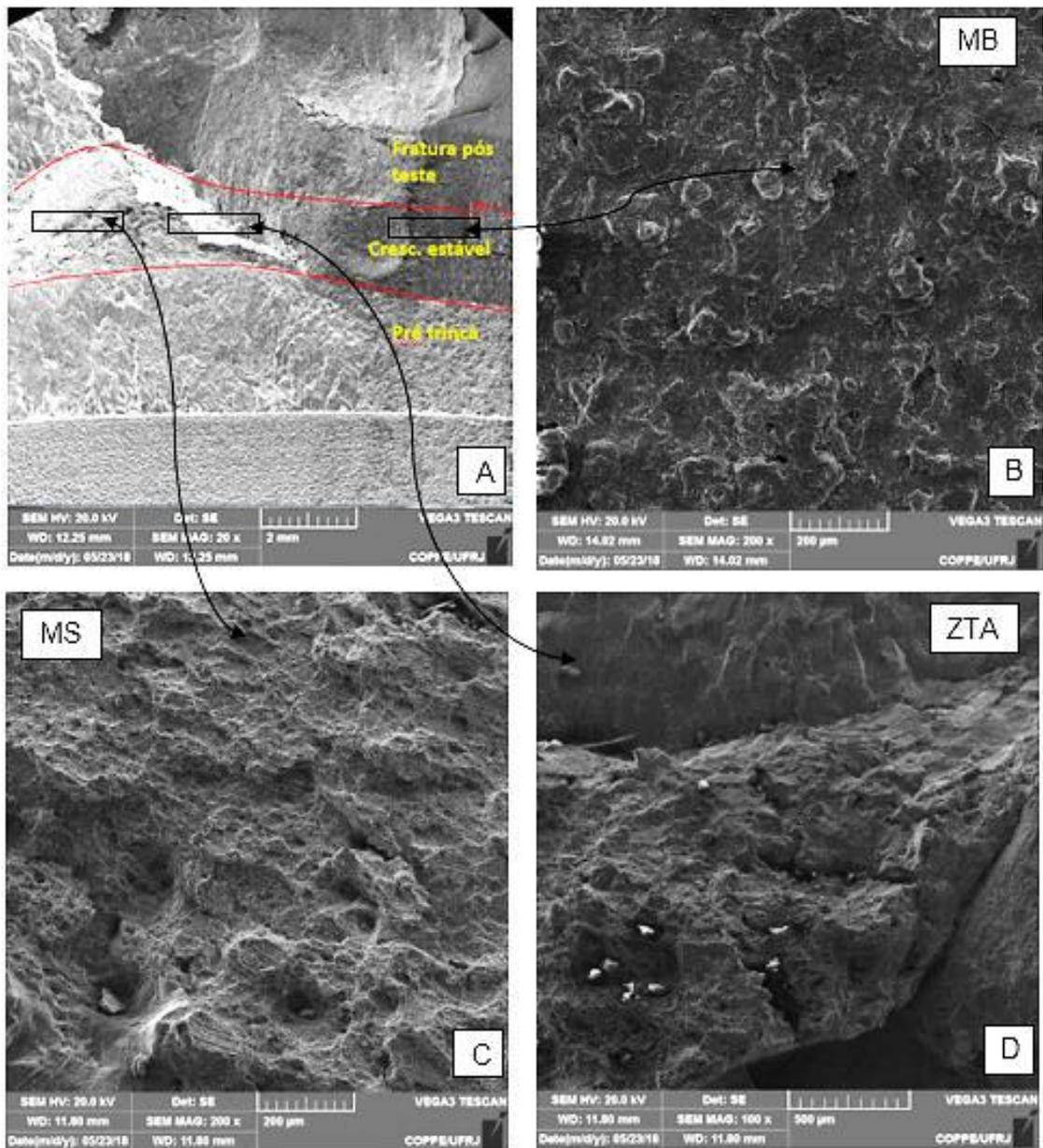


Figura 94 - Fractografia da superfície de fratura de CP com entalhe WP (a) Visão das diferentes regiões da fratura (b) Visão da região de crescimento estável com maior aumento no metal de base (MB), (c) Metal de solda (MS) e (d) ZTA.

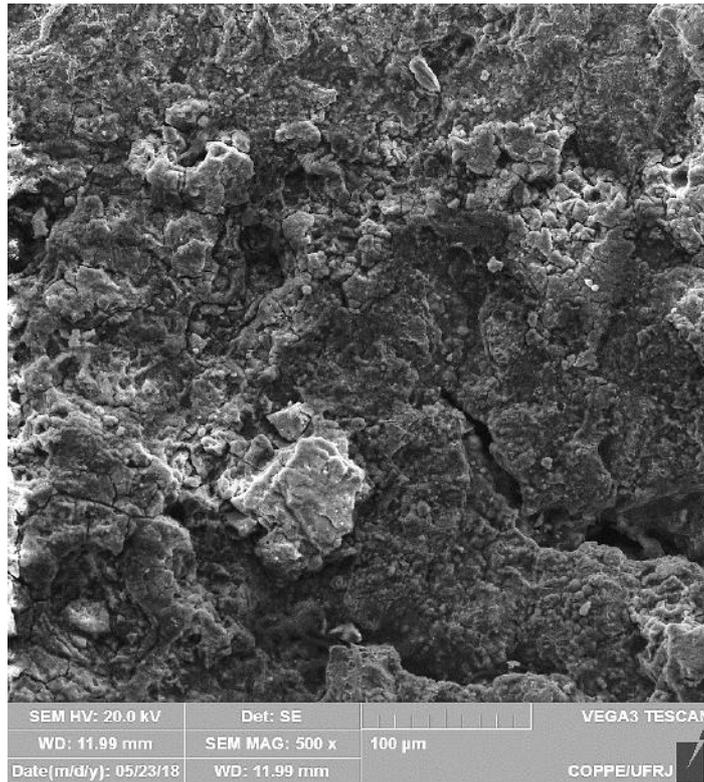


Figura 95 - Junta soldada com entalhe WP na região do metal de base.

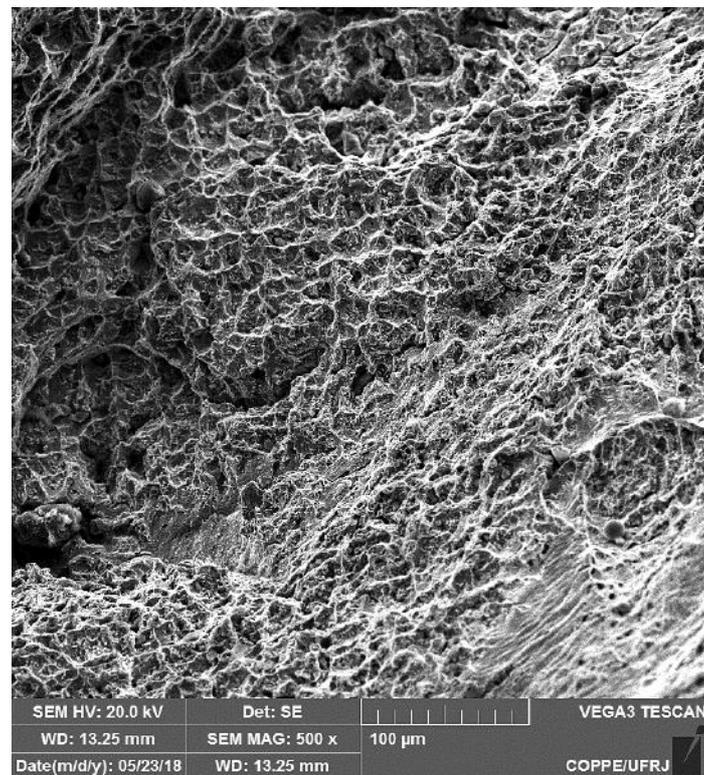


Figura 96 - Junta soldada com entalhe WP na região do metal de solda.

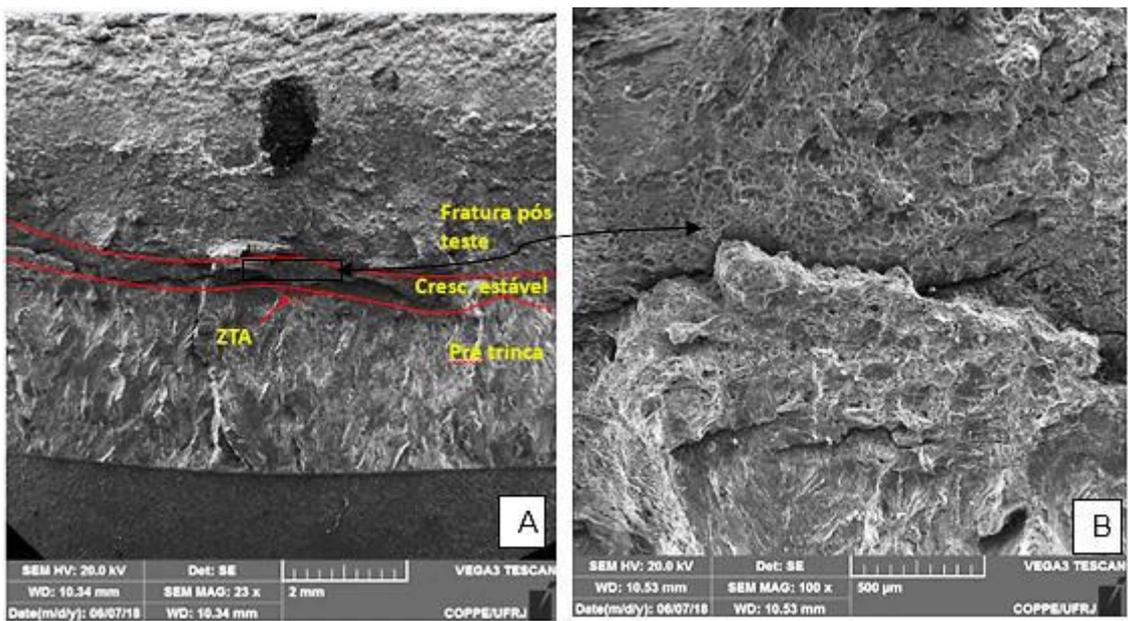


Figura 97 - Fractografia da superfície de fratura de CP com entalhe SM (a) Visão das diferentes regiões da fratura (b) Visão da região de crescimento estável com maior aumento.

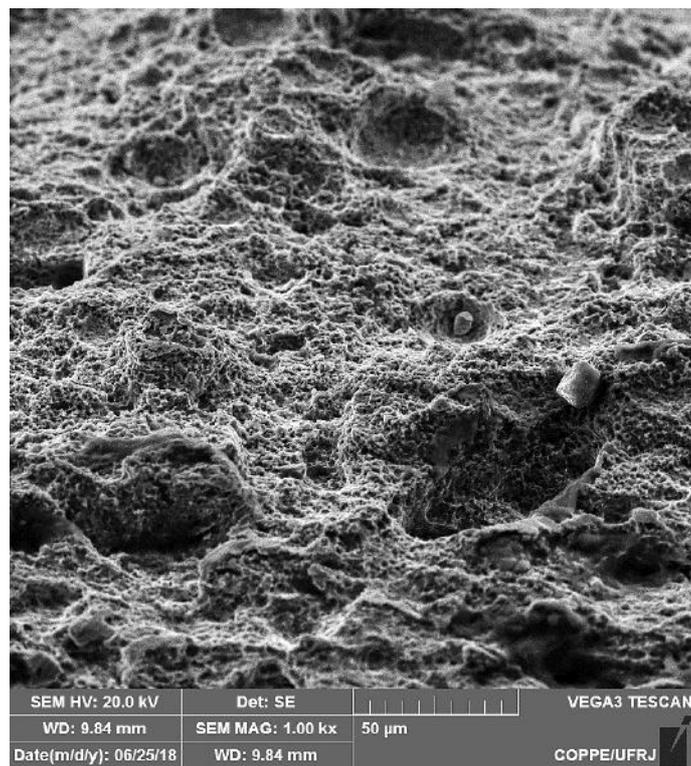


Figura 98 - Junta soldada com entalhe SM região de crescimento estável.

Ao analisar as imagens conclui-se que nos ensaios de metal base realizados em solução de projeto (Figura 90) a superfície de fratura se aparenta mais facetada e a há pouca presença de *dimples*. É possível notar que existe a presença de trincas secundárias (Figura 91) na região do crescimento estável devido a fragilização por hidrogênio que ocorre no aço 9%Ni. Já na junta soldada a região do metal de base e da ZTA, Figura 94 (B), (D) e Figura 95 também apresentam uma aparência mais facetada característica de uma fratura frágil e, com pouco *dimples*. No entanto, ao analisar a região da solda (superliga de níquel 625) Figura 94 (C) e Figura 96 é possível notar que há uma grande presença de micro vazios, característico de fratura dúctil, por isto os resultados dos ensaios de fratura da junta soldada realizados no meio caem menos a tenacidade do que os ensaios do metal de base, pelo fato que, o metal de solda austenítico não fragilizou nos testes executados.

Ao analisar a superfície de fratura dos ensaios de junta soldada SM (ZTA), Figura 97 e Figura 98 é notório que existe a presença de trincas secundárias e uma pequena região mais facetada, localizada na frente da ponta da trinca que se localiza a ZTA GG, no entanto, na região da solda que está localizada ao redor da ZTA existe uma elevada quantidade de *dimples*. Desta forma não foi percebida uma fragilização por hidrogênio tão grande nestes ensaios. A quantidade de metal de solda presente na trinca (pré-trinca + crescimento estável) é considerável e ela contribui diretamente na menor fragilização do ensaio.

De acordo com a morfologia da fratura, nota-se que ocorreu uma fragilização no metal de base. A superfície de fratura do metal de base teve uma aparência mais facetada, no entanto, ainda assim ocorreu uma plasticidade significativa nesses ensaios, levando a concluir que houve um misto entre fratura frágil e fratura dúctil. O metal de solda por ser uma liga de níquel (austenítica) não fragilizou com esta quantidade de hidrogênio presente nos testes, sendo assim, nas regiões da solda ocorreu uma fratura completamente dúctil.

5. CONCLUSÕES

As principais conclusões advindas deste trabalho serão discutidas a seguir:

1. O metal de base apresenta uma microestrutura ferrítica com pequenas quantidades de austenita reversa e carbonetos no contorno de grão, esta quantidade de austenita é menor nas regiões de grãos finos e grãos grosseiros da ZTA.
2. A tenacidade à fratura do metal de base caiu drasticamente chegando a valores de até 74% menor quando testado em solução NACE modificada, já a junta soldada com entalhe WP (50% metal de base + 50% metal de base e ZTA) caiu 60% e com entalhe SM (com a ponta da trinca na região de grãos grosseiros da ZTA) caiu até 47%. Mesmo com uma queda significativa na tenacidade os valores de $CTOD_m$ ainda atendem às especificações às quais são destinadas.
3. Nos ensaios de fratura ao ar a fratura dúctil foi predominante, tanto para o metal de base quanto para a junta soldada, apresentando uma grande quantidade de *dimples* na superfície de fratura.
4. Nos ensaios de fratura em solução NACE modificada, o tipo de fratura predominante para o metal de base foi um misto de fratura dúctil com fraturas frágeis pontuais, nestas regiões há a presença de uma superfície facetada. Já na junta soldada as regiões que continham o metal de solda apresentaram fratura dúctil. E os ensaios da ZTA apresentaram fratura dúctil, muito devido a grande quantidade de metal de solda presente.
5. Nos ensaios de metal de base ocorreu um misto de fratura frágil e fratura dúctil, já nas regiões da solda não foram presenciadas fragilizações, sendo assim, ocorreu uma fratura totalmente dúctil nessa região.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como recomendações de trabalhos futuros segue:

1. Fazer ensaios de CTOD com pré-carregamento de hidrogênio e comparar com os ensaios in situ, assim seria possível estudar a influência do hidrogênio nos dois possíveis tipos de defeitos mais encontrados em tubos, além de analisar quão mais frágeis são os ensaios in situ.
2. Fazer estudos de permeação de hidrogênio para saber a influência da microestrutura específica de cada região da junta soldada e o coeficiente de difusão em cada região, sendo assim, seria possível entender melhor os mecanismos de fragilização do hidrogênio na junta soldada.
3. Fazer ensaios de Charpy instrumentado em corpos de prova Gleeble, nas diferentes condições de campo, para entender melhor qual seria a influência dos ciclos térmicos inerentes ao processo de soldagem na energia de impacto Charpy dos materiais.
4. Fazer estudo de permeação de hidrogênio com a solução NACE A modificada com e sem proteção catódica com intuito de analisar se há influência da corrente aplicada no ensaio de mecânica da fratura in situ e na quantidade de hidrogênio que permeia no material, ou seja, se a formação do filme (FeS) influencia na difusibilidade do meio.
5. Estudar por ensaios de permeação de hidrogênio diferentes regiões da ZTA com e sem a aplicação de carga mecânica, com intuito de ver a influência da microestrutura e da deformação plástica no processo de difusão do hidrogênio.
6. Realizar ensaios de fratura em juntas soldadas com chanfro em meio V ou chanfro em K com entalhe pegando somente a região de grãos grosseiros da ZTA, pois estes seriam os melhores tipos de chanfros para estudar a influência somente a região de grãos grosseiros da ZTA.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ahsan Q., Haseeb A. S. M. A., Syahriah Binti Hussein N. I., and Chang S. Y., "9% Nickel Steels and Their Welding Behavior," in *Comprehensive Materials Processing*, vol. 6, 2014, pp. 135–149.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *A333/A333M-11: Standard Specification for Seamless and Welded Steel Pipe for Low Temperature Service*. West Conshohocken (Philadelphia), 2011.
3. PENSE A. W., STOUT R. D., "Fracture Toughness And Related Characteristics Of The Cryogenic Nickel Steels," *Welding Research Council Bulletin 205*. p. 43, 1975.
4. Kim, J. I., & Morris, J. W. (1980). "On the scavenging effect of precipitated austenite in a low carbon Fe-5.5Ni alloy." *Metallurgical Transactions A*, 11(August), 1401–1406.
5. Kim, K. J., & Schwartz, I. H. (1978). "On the Effects of Intercritical on the Impact Energy of Fe-9Ni-0.1C." *Materials Science and Engineering*, 33, 5–20.
6. E. Nippes and J. Balaguer, "A Study of the Weld Heat-Affected Zone Toughness of 9% Nickel Steel," *Weld. Res. Suppl.*, vol. 57, no. Vi, pp. 237–243, 1986.
7. Strife, J. R., & Passoja, D. E. (1980). "The effect of heat treatment on microstructure and cryogenic fracture properties in 5Ni and 9Ni steel." *Metallurgical Transactions A*, 11(August), 1341–1350.
8. B. Fultz, J. I. Kim, Y. H. Kim, and J. W. Morris, "The chemical composition of precipitated austenite in 9Ni steel," *Metall. Trans. A*, vol. 17, no. 6, pp. 967–972, 1986.
9. B. FULTZ and J. W. MORRIS, "The Mechanical Stability of Precipitated Austenite in 9Ni Steel," vol. 16, no. December, pp. 2251–2256, 1985.
10. J. Il Jang, J. B. Ju, B. W. Lee, D. Kwon, and W. S. Kim, "Effects of microstructural change on fracture characteristics in coarse-grained heat-affected zones of QLT-processed 9% Ni steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 340, no. 1–2, pp. 68–79, 2003.
11. J. Dupont, L. Lippold, and S. Kiser, *Welding Metallurgy and Weldability of Nickel Base Alloys*. 2009.
12. D. C. IIW, "Commission IX - Behaviour of Metals Subjected to Welding Sub-Commission IX-G - Recommendations for Welding of High Strength Steel Doc.IX-1310-84 Guide to the Welding and Weldability of Cryogenic Steel," 1984.
13. DIETER, G. *Mechanical Metallurgy*. McGraw-Hill, 1988.

14. KRAUSS, G. *Steels: Processing, Structure and Performance*. ASM International, 2005.
15. A. Zeemann and G. Emygdio, "9% Ni Alloy Steel for H₂S Service." NACE Corrosion, Paper nº 4361, 2014.
16. R. H. THARBY, D. J. HEALTH, and J. W. FLANNERY, "Welding 9% Nickel Steel - A Review of the Current Practices," *The Proceedings of the Conference on Welding Low Temperature Containment Plant*. p. 15, 1973.
17. Modenesi, P., Marques, P., Santos, "Introdução à metalurgia da soldagem," UFMG *Belo Horizonte, MG* pp. 1–21, 2012.
18. Modenesi, P., Soldabilidade dos aços transformáveis, UFMG, Belo Horizonte, MG pp. 1-65, 2012
19. C. E. Handbook, "Civil Engineering Handbook » Filler Metals Unaltered Graincoarsened Uagc Zone The Zone That Is Not Reheated Above About 200 C 390 F Or The Zone That Is Again Reheated Above About 1200 C 2190 F," pp. 1–3, 2016.
20. W. G. WELLAND, "Producing Strong Welds in 9% Nickel Steel," *Weld. J.*, no. Vi, pp. 263–272, 1978.
21. Disponível em: <www.twi-global.com> Acesso em: 08/12/2017
22. M. Janssen, J. Zuidema, and R. J. H. Wanhill, *Fracture mechanics*. 2000.
23. V. H. P. M. Oliveira, "Avaliação da Tenacidade à Fratura da Região Termicamente Afetada Pelo Calor Em Juntas Soldadas De Aço Api X80 Em Meio Hidrogenado Em Juntas Soldadas De Aço Api X80 Em Meio," Dissertação de graduação UFRJ 2014.
24. T. L. Anderson, *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*, vol. 58, no. 1. 2012.
25. T. R. Strohaecker, "Mecânica da Fratura," *Mater. Construção Civ. e Princípios Ciência e Eng. Mater.*, no. 51, pp. 241–280, 2010.
26. BS 7448 - Fracture Mechanics toughness tests- Part 1: Method for determination of K_{Ic} , critical CTOD and critical J values of metallic materials
27. BS 7448 - Fracture Mechanics toughness tests - Part 2: Method for determination of K_{Ic} , critical CTOD and critical J values of welds in metallic materials
28. ISO 12135. Metallic materials - Unified method of test for the determination of quasistatic fracture toughness, ISO 12135:2016(E)

29. ISO 15653. Metallic materials - Method of test for the determination of quasistatic fracture toughness of welds, ISO 15653:2010(E)
30. ASTM E 1820. Standard test method for measurement of fracture toughness, 2013, ASTM international, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, United States.
31. T. Tagawa, Y. Kayamori, M. Ohata, Y. Yamashita, T. Handa, T. Kawabata, K. Tsutsumi, H. Yoshinari, S. Aihara, and Y. Hagihara, "Difference between ASTM E1290 and BS 7448 CTOD Estimation Procedures," *Weld. World*, vol. 54, no. 7–8, pp. R182–R188, 2010.
32. X. K. Zhu and J. A. Joyce, "Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization," *Eng. Fract. Mech.*, vol. 85, pp. 1–46, 2012.
33. SUMPTER, J.D.G.; TURNER, C.E., "Method for laboratory determination of J, In: Cracks and Fracture", ASTM STP 601, American Society for Testing and Materials, pp. 03-18, 1976.
34. BARNETT, W. J., TROIANO, A. R., "Crack Propagation in the Hydrogen Induced Brittle Fracture of Steel", *J. of Metals*, Vol. 9, (1957), pp.486 –494.
35. Aneesha Gajji, G. Sasikala "Potential drop method for online crack length measurement during fracture testing: Development of a correction procedure." *Engineering Fracture Mechanics* 180 (2017) 148–160
36. ASTM E 1457. Standard test method for measurement of creep crack growth times and rates in metals, 2013, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, WestConshohocken, United States.
37. ASTM E 647. Standard test method for measurement of fatigue crack growth rates, 2011, ASTM international, 100 Barr Harbor Drive, WestConshohocken, United States.
38. Ritchie RO, Garrett GG, Knott JF. "Crack growth monitoring: optimisation of the electrical potential technique using an analogue method." *Int J Fract Mech* 1979;7(4):462–7.
39. M. P. Landow, C.W. Marschall, "Experience in Using Potential to Monitor Metals Direct Current Electric Crack Growth in Ductile Elastic-Plastic Fracture Test Methods: The User's Experience (Second Volume)", ASTM STP 1114, J. A. Joyce, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1991, pp. 163-177.
40. C. Finamore "Metodologia experimental para determinação de curvas J-R de aços API X65 em meio ácido" Tese UFRJ 2018.
41. Bakker, A., "A DC Potential Drop Procedure for Crack Initiation and R-Curve Measurements During Ductile Fracture Tests," *Elastic-Plastic Fracture Test*

- Methods: The User's Experience, ASTM STP 856*, E. T. Wessel and F. J. Loss, Eds., American Society for Testing and Materials, 1985, pp. 394-410.
42. S. P. Oliveira, P. E. V Miranda, "Concentração crítica de hidrogênio para a fragilização pelo hidrogênio em aços." 2000.
 43. J. Song and W. A. Curtin, "A nanoscale mechanism of hydrogen embrittlement in metals," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 4, pp. 1557–1569, 2011.
 44. Disponível em: <www.nace.org> Acesso em: 12/09/2017
 45. M. A. Lage, K. S. Assis, and O. R. Mattos, "Hydrogen influence on fracture toughness of the weld metal in super duplex stainless steel (UNS S32750) welded with two different heat input," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 47, pp. 17000–17008, 2015.
 46. DE QUEIROZ, V. F. M. Estudo dos Efeitos da Permeação do Hidrogênio em aços 9Ni. Dissertação de mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.
 47. TURKDOGAN, E. T., 1996, *Fundamentals of steel making*. Londres, Maney Publishing.
 48. GINGELL, A.. "A bibliographical study of Hydrogen trapping and embrittlement in linepipe steels." IRSID Unisor Sacilor. Rapport Interne, 1997.
 49. ISO 17081. Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique, ISO/FDIS 17081:2013 (E).
 50. HUANG, F.; LIU, J.; DENG, J.H.; LU, Z.H.; LI, X.G. "Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel." *Materials Science and Engineering v.527*, p. 6997-7001, july 2010.
 51. Benassi G. "Critical Analysis of Hydrogen Permeation Techniques. Application to Different Steel Microstructures" Master's Thesis from Politecnico di Milano.
 52. PARK, G.T.; KOH, S.U.; JUNG, H.G.; KYM, K.Y. "Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel." *Corrosion Science*. Pohang, Republic of Korea. v.50, p. 1865-1871, july 2008.
 53. R. Wang, "Effects of hydrogen on the fracture toughness of a X70 pipeline steel," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 12, pp. 2803–2810, 2009.
 54. Song J., Curtin W.A. "A nanoscale mechanism of hydrogen embrittlement in metals." *Acta Materialia* 59 (2011) 1557–1569
 55. Félix L.M. "O efeito do tratamento térmico de têmpera e revenido na tenacidade à fratura de aços com adição de níquel para aplicações em baixas

- temperaturas." Dissertação de mestrado UFRGS,
56. Gingell, "A. A bibliographical study of Hydrogen trapping and embrittlement in linepipe steels." IRSID Unisor Sacilor. Rapport Interne, 1997.
 57. Troiano, A. R., "The role of hydrogen and other interstitial in mechanical behaviour of metals", *Trans. AIME*, vol. 52, pp. 54-80, 1960.
 58. I. Z. Carvalho, "Fragilização por Hidrogênio nos Aços AISI 4340 (AMS 6414K e AMS 6415S) Temperados e Revenidos Fragilização por Hidrogênio nos Aços AISI 4340 (AMS 6414K e AMS 6415S) Temperados e Revenidos," 2012.
 59. R. Wang, "Effects of hydrogen on the fracture toughness of a X70 pipeline steel." *Corrosion Science* 51 (2009) 2803–2810
 60. C.-M. Kim, W.-S. Kim, and Y.-T. Kho, "The Effects of Hydrogen Embrittlement by Cathodic Protection on the CTOD of Buried Natural Gas Pipeline" *Met. Mater. Int.*, vol. 8, no. 2, pp. 197–202, 2002.
 61. C. Finamore et al. "Effect of displacement rate and subcritical crack growth on J-R curves of API X65 steels in sour environment." *Engineering Fracture Mechanics* 2017
 62. Scheid A. et al. "The microstructure effect on the fracture toughness of ferritic Ni-alloyed steels." *Materials Science & Engineering A*, 2016.
 63. EISELSTEIN, H. L., TILLACK, D. J. "The invention and definition of alloy 625", *Inco Alloys International, Inc*, 1991.
 64. SHOEMAKER, L. E. "Alloys 625 and 725: Trends in properties and applications", *The Minerals, Metals and Materials Society*, 2005.
 65. AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. *ASME B31.3 - 2008: Process Piping*. New York, NY, 2008.
 66. NACE TM0177- Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments, 2016.
 67. GENTIL, V., *Corrosão*. 6. ed. Rio de Janeiro, Ltc,
 68. Emygdio G. Z. P. "Estudo do comportamento de aços com 9% de níquel forjados em condições de corrosão sob tensão com H₂S e CO₂." Dissertação de mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.
 69. Ávila et al. "Guide for Recommended Practices to Perform Crack Tip Opening Displacement Tests in High Strength Low Alloy Steels." *Soldagem e Inspeção*, 2016;21(3):290-302.

70. Fairchild DP, Bangaru NV, Koo JY, Harrison PL, Ozekcin A. "A study concerning intercritical HAZ microstructure and toughness in HSLA steels." *Welding Journal*. 1991;(Suppl):321s-330s.
71. De Souza " Avaliação da tenacidade à fratura pela técnica de CTOD para o tubo de aço X65 API 5L hidrogenado em ambiente com H₂S." Dissertação de mestrado, PUC Minas 2011.