



USO DE SIMULAÇÕES COMPUTACIONAL E FÍSICA NO ESTUDO DA  
MICROESTRUTURA E DAS PROPRIEDADES DA ZONA TERMICAMENTE  
AFETADA DE JUNTA DE AÇO 9% Ni SOLDADA COM ARCO ELÉTRICO

Augusto Veríssimo Passos

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  
Outubro de 2020

USO DE SIMULAÇÕES COMPUTACIONAL E FÍSICA NO ESTUDO DA  
MICROESTRUTURA E DAS PROPRIEDADES DA ZONA TERMICAMENTE  
AFETADA DE JUNTA DE AÇO 9% Ni SOLDADA COM ARCO ELÉTRICO

Augusto Veríssimo Passos

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

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Aprovada por: Prof. João da Cruz Payão Filho

Prof. Juan Carlos Garcia de Blás

Prof. Andersan dos Santos Paula

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2020

Passos, Augusto Veríssimo

Uso de Simulações Computacional e Física no Estudo da Microestrutura e das Propriedades da Zona Termicamente Afetada de Junta de Aço 9% Ni Soldada com Arco Elétrico/  
Augusto Veríssimo Passos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020

XV, 99 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 93-99.

1. Simulação do processo de soldagem. 2. Aço 9% Ni. 3. Caracterização de propriedades. I. Payão Filho, João da Cruz. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

III. Título.

À minha família (Marília Carvalho Veríssimo  
Passos, Almiro Soares Passos, Mariana Veríssimo  
Passos, Leticia Korin Moretti)

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradecimento à Deus, que me direcionou pelo caminho certo, me cercou de amigos e mentores, seres de luz, que tornaram essa caminhada mais leve e enobrecedora.

Aos meus pais (Marília e Almiro) pelo apoio, carinho e confiança ao longo desses anos, atuando como pilares nessa caminhada.

À minha irmã (Mariana) pelo apoio e confiança, estando sempre ao meu lado.

À Letícia Korin Moretti pelo carinho, apoio, confiança, paciência e por todos os momentos compartilhados.

Ao meu padrinho e afilhado, Erick Pereira, e minha afilhada Angélica Brito, que sempre motivaram, torceram, aconselharam e acreditaram em mim.

Aos amigos Carlos Henrique, Leandro Pereira, Victor Hugo, Paulo Dornelas, Hendrick Carrijo, Eduardo Langoni, Karla Takenawa, Felipe Seibert, Vanessa Seibert, Caio Almeida.

Ao Professor e orientador João Payão pela oportunidade, amizade e conhecimentos passados.

Aos amigos e mentores do Laboratório Nacional de Tecnologia da Soldagem (LNTSold), Victor Hugo, Francisco Werley, Mara Rios, Rodrigo Stholer, Rodrigo Moura e André Alves.

Aos colegas de trabalho Diego Juliano (Shell) e Luciana Lima (Vallourec) que sempre apoiaram como profissional e como aluno.

Ao professor Juan de Blás e a professora Andersan pela disponibilidade em participar da banca de avaliação da minha dissertação.

Aos demais professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pelos conhecimentos passados.

À Shell Brasil, Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial (Embrapii), Vallourec, LNNANO, SENAI-RJ e ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) por apoiar e viabilizar o desenvolvimento deste trabalho.

*“Somos quem podemos ser, sonhos que podemos ter”*  
*Engenheiros do Hawaii – Somos quem Podemos ser*

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

USO DE SIMULAÇÕES COMPUTACIONAL E FÍSICA NO ESTUDO DA  
MICROESTRUTURA E DAS PROPRIEDADES DA ZONA TERMICAMENTE  
AFETADA DE JUNTA DE AÇO 9% Ni SOLDADA COM ARCO ELÉTRICO

Augusto Veríssimo Passos

Outubro/2020

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O aço 9% Ni (ASTM A333 Gr. 8) foi utilizado pela primeira vez em unidades de injeção de CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-UIs) no pré-sal brasileiro; contudo, devido à presença de H<sub>2</sub>S, é susceptível à fissuração por corrosão sob tensão (CST), especialmente nas regiões da zona termicamente afetada (ZTA) de juntas tubulares (MB) como será abordado neste trabalho. Os ciclos térmicos ZTA foram simulados numericamente e fisicamente. As regiões da ZTA foram avaliadas através de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, microdureza, ensaio eletrolítico de permeação de hidrogênio e testes de baixa taxa de deformação. O MB e a ZTA subcrítica apresentaram microestruturas semelhantes (ferrita fina e agregados carbeto/ austenita retida ( $\gamma_{ret}$ )) e comportamentos semelhantes em ambiente corrosivo, com razão de alongamento plástico (EpR) em torno de 16%. A ZTA de grão fino (ZTAGF; martensita e bainita) mostrou a menor EpR (0,7%) com fratura frágil e maior permeabilidade ao hidrogênio. A elevada microdureza da ZTAIC (Intercrítica), ZTAGF, e ZTAGG (Grãos grosseiros, > 250 HV, NACE 0175 / ISO 15156) tornou-os mais susceptíveis ao CST do que o MB. Estes resultados levaram a concluir que tanto o aço 9% Ni como as suas juntas soldadas são propensos a CST, e a utilização deste aço em CO<sub>2</sub>-UIs apresenta um risco de falha operacional.

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

USE OF COMPUTATIONAL AND PHYSICAL SIMULATIONS IN THE STUDY  
OF MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF THE THERMAL AFFECTED  
ZONE OF 9% Ni STEEL JOINT WELDED WITH ELECTRIC ARC

Augusto Veríssimo Passos

October/2020

Advisor: João da Cruz Payão Filho

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The 9% Ni steel (ASTM A333 Gr. 8) was selected for the first time for use in CO<sub>2</sub> injection units (CO<sub>2</sub>-IUs) in the Brazilian pre-salt; however, because of the presence of H<sub>2</sub>S, it is susceptible to stress corrosion cracking (SCC), especially in the regions of the heat affected zone (HAZ) of tubular joints (MB) as will be addressed in this work. The thermal cycles of the HAZ were simulated numerically and physically. HAZ subzones were evaluated through optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, microhardness, electrolytic hydrogen permeation and slow strain rate testing. The BM and subcritical HAZ showed similar microstructures (fine ferrite and carbide/retained austenite ( $\gamma_{ret}$ ) aggregates) and behaviors in aggressive environment, with similar plastic elongation ratios (REs) around 16%. The fine-grain HAZ (FGHAZ; martensite and bainite) showed the smallest RE (0,7%) brittle fracture and greatest hydrogen permeability. The high microhardness of the ICHAZ, FGHAZ, and CGHAZ (Coarse grains, > 250 HV, NACE 0175 / ISO 15156) made them more susceptible to SSC than the BM. These results lead to the conclusion that both the 9% Ni steel and its welded joints are prone to SCC, and the use of this steel in CO<sub>2</sub>-IUs presents an operational failure risk.

# Índice

Lista de Figuras .....	x
1 Introdução.....	1
2 Revisão bibliográfica.....	3
2.1 Aços 9% Ni .....	3
2.2 Distribuição térmica durante a soldagem e seus efeitos.....	9
2.2.1 Ciclo térmico .....	9
2.2.2 Repartição térmica.....	10
2.3 Regiões da ZTA.....	11
2.3.1 Região de grãos grosseiros e região de grãos finos .....	13
2.3.2 Região intercrítica .....	16
2.3.3 Região subcrítica .....	16
2.4 Simulação computacional.....	17
2.4.2 Método de elementos finitos .....	18
2.4.3 Modelo de fonte de calor .....	18
2.4.4 Modelagem do material .....	21
2.5 Simulação física .....	24
2.6 Interação do hidrogênio com aços.....	26
2.6.1 Teorias de fragilização pelo hidrogênio e mecanismos de dano .....	32
2.7 Ensaio eletroquímico de permeação de hidrogênio.....	34
2.7.1 Aplicações de permeação de hidrogênio para o aço 9% Ni .....	36
2.8 Ensaio de baixa taxa de deformação (BTD) .....	38
2.8.1 Aplicações de BTD para o aço 9% Ni.....	39
2.9 Corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio.....	40
3 Materiais e Métodos .....	43
3.1 Materiais .....	43

3.2 Metodologia.....	45
3.2.1 Simulação computacional.....	45
3.2.2 Simulação física .....	49
3.2.3 Análise metalográfica.....	50
3.2.4 Ensaios eletroquímicos de permeação de hidrogênio.....	52
3.2.5 Ensaios de baixa taxa de deformação (BTD) .....	53
4 Resultados e discussão .....	56
4.1 Simulação computacional.....	56
4.2 Simulação física .....	59
4.3 Metalografia .....	62
4.3.1 Qualitativo .....	62
4.3.2 Quantitativo .....	65
4.4 Ensaios eletroquímicos de permeação de hidrogênio.....	70
4.5 Ensaios de baixa taxa de deformação - BTD .....	73
5 Conclusões.....	90
6 Sugestões para trabalhos futuros .....	91
Referências Bibliográficas.....	92

## Lista de Figuras

Figura 1 - Energia absorvida ao impacto Charpy contra temperatura (adaptado de [11]). .....	4
Figura 2 – Principais resultados encontrados por Khodir et. al. Influência do teor de níquel com: A – Tamanho de grãos médio da austenita prévia, B – Fração de austenita retida, C – Dureza Vickers, D – Energia absorvida pelo impacto (Adaptado de [12]).	5
Figura 3- Microscopia eletrônica de varredura exemplificando a bainita coalescida ( $B_c$ ) em meio a ripas de martensita ( $\alpha'$ ). (Adaptado de [13]).	6
Figura 4 – Relação entre ciclos térmicos, repartição térmica e zona termicamente afetada. (Adaptado de [23]).	11
Figura 5 – Diagrama Ferro Carbono (Adaptado de [24]).	12
Figura 6 – Velocidade de Nucleação e velocidade de crescimento em função da temperatura.(Adaptado de [26])	14
Figura 7 – Representação esquemática do duplo elipsoide de Goldak.	19
Figura 8 – Representação esquemática do sistema de referência para o modelo duplo elipsoide de Goldak (Adaptado de [35]).	20
Figura 9 – Ciclos térmicos experimental e simulados (Adaptado de [30])	21
Figura 10 – Comparação entre previsão de fases pelos modelos JMAK, CONT (Leblond modificado) e resultados experimentais (Adaptado de [39]).	23
Figura 11 – Fluxo de decomposição ou formação da austenita do modelo de Kirkaldy. (Adaptado de [41]).	24
Figura 12 - Sítios intersticiais de ocupação do hidrogênio (octaédrico e tetraédrico) em células cúbicas de face centrada (CFC) e de corpo centrado (CCC) (Adaptado de [47]) .....	27
Figura 13 – Adsorção e absorção de hidrogênio por interface metálica. (Adaptado de [46]) .....	28
Figura 14 – Difusividade em função do tamanho de grão.( Adaptado de [70])	31
Figura 15 – Esquema representativo da célula utilizada no ensaio de eletroquímico de permeação de hidrogênio segundo a ASTM G148 (Adaptado de [51]).	35
Figura 16 – Curva de ensaio eletroquímico de permeação de hidrogênio do trabalho de De Queiroz [54].	37
Figura 17 – Curva resultado padrão de ensaio BTM (Adaptado de [55]).	38
Figura 18 – Curvas do ensaio BTM do trabalho de Sá [52].	39

Figura 19 - Relação entre taxa de deformação e redução de área para os mecanismos de fragilização por hidrogênio e trincamento por corrosão sob tensão.....	42
Figura 20 - Condutividades térmicas (k), densidades ( $\rho$ ) e calores específicos ( $c_p$ ), obtidos da simulação termodinâmica usando o software comercial JMatPro <sup>®</sup> , do metal base (aço 9% Ni) e do metal de adição (superliga Ni 625) .....	46
Figura 21 - Curvas de resfriamento contínuo simuladas com método de termodinâmica computacional.....	47
Figura 22 – a: Macrografia da região da raiz da solda. b: Representação esquemática (CAD) da macrografia .....	47
Figura 23 - Malha de elementos finitos adotada na simulação do processo de soldagem do passe de raiz.....	48
Figura 24 – Geometria de corpo de prova para avaliação de metalográfica e ensaios de permeação de H. ....	50
Figura 25 – Geometria de corpos de prova para ensaio de BTM (em mm). ....	50
Figura 26 – Célula de ensaio de permeação de hidrogênio, A - Compartimento anódico, B – Compartimento catódico, C – Suporte com eletrodo de trabalho (amostra), D– Contra eletrodo e E – Eletrodo de referência [Imagem cedida pelo Laboratório de H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> e Corrosividade do INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA].....	52
Figura 27 - Macrografia da região da raiz da junta soldada. ....	57
Figura 28 – Malha de elementos finitos com ampliação da região do passe de raiz já com o resultado da distribuição térmica. ....	58
Figura 29 – Ciclos térmicos extraídos da simulação computacional por elementos finitos. ....	59
Figura 30 – Ciclos térmicos simulados fisicamente, relação entre a curva programada (simulada computacionalmente) e a curva real (medida pelos termopares) para as 4 condições de temperatura de pico (T <sub>p</sub> ) em corpo de prova desenvolvido para testes metalográficos e eletroquímico de permeação de hidrogênio. ....	60
Figura 31 - Ciclos térmicos simulados fisicamente, relação entre a curva programada (simulada computacionalmente) e a curva real (medida pelos termopares) para as 4 condições de temperatura de pico (T <sub>p</sub> ) em corpo de prova desenvolvido para BTM. ...	61
Figura 32 – Ampliações da curva de 1400 °C para BTM, para pico (à esquerda) e para resfriamento abaixo de 400 °C (à direita) .....	61
Figura 33 – Micrografias óticas do metal base (a), região subcrítica (b), região intercrítica (c) região de grãos finos (d) e região de grãos grosseiros (e).....	63

Figura 34 - Micrografias eletrônicas de varredura do metal base (a), região subcrítica (b), região intercrítica (c) região de grãos finos (d) e região de grãos grosseiros (e) .....	64
Figura 35 – Temperaturas críticas em função da taxa de aquecimento aplicada. ....	65
Figura 36 – Difrátogramas com identificação dos picos por fase. ....	67
Figura 37 – Comparação entre técnicas de quantificação de austenita retida, DRX e MEV. ....	67
Figura 38 – Frações volumétricas das fases e tamanho de grão da austenita prévia das 4 condições simuladas. ....	68
Figura 39 – Microdureza Vickers 0,1 kgf das diferentes regiões simuladas e metal base. ....	69
Figura 40- Difusividade, permeabilidade e solubilidade das condições simuladas em relação ao metal base.....	71
Figura 41 – Amostras após ensaio eletroquímico de permeação com presença de filme de óxido.....	71
Figura 42 - Resultado do ensaio de permeação de hidrogênio para a amostra 1 (1400°C). ....	72
Figura 43 - Resultado do ensaio de permeação de hidrogênio para a amostra 2 (1000°C). ....	72
Figura 44 - Resultado do ensaio de permeação de hidrogênio para a amostra 3 (718°C). ....	73
Figura 45 - Resultado do ensaio de permeação de hidrogênio para a amostra 4 (568°C). ....	73
Figura 46 – Teor de Hidrogênio calculado para espessura do corpo de prova utilizado em função de diversos tempos de hidrogenação. ....	74
Figura 47 – Macrografia da superfície de fratura das amostras hidrogenadas por 24, 48 e 72 horas e referência em Ar.....	75
Figura 48 – Curvas de carga por tempo para testes de hidrogenação.....	76
Figura 49 – Redução de área (à esquerda) e alongamento (à direita) em meio de referência. ....	78
Figura 50 – Resultados de alongamento: Comparação entre meio de referência (ar) e meio corrosivo (corr) e razão entre estes resultados (EpR[%])......	79
Figura 51 - Resultado do ensaio BTM para o metal base .....	80
Figura 52 - Resultado do ensaio BTM para a amostra 1 (1400°C).....	81
Figura 53 - Resultado do ensaio BTM para a amostra 2 (1000°C).....	81

Figura 54 - Resultado do ensaio BTD para a amostra 3 (718°C).....	81
Figura 55 - Resultado do ensaio BTD para a amostra 4 (568°C).....	81
Figura 56 - Superfície de fratura de todos os corpos de prova do ensaio BTD para metal base. ....	82
Figura 57 - Superfície de fratura de todos os corpos de prova do ensaio BTD para condição 1 (1400°C). ....	83
Figura 58 - Superfície de fratura de todos os corpos de prova do ensaio BTD para condição 2 (1000°C) .....	84
Figura 59 - Superfície de fratura de todos os corpos de prova do ensaio BTD para condição 3 (718°C) .....	86
Figura 60 - Superfície de fratura de todos os corpos de prova do ensaio BTD para condição 4 (568°C).....	88

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Resultados comparativos entre soldagem real e modelos simulados (Adaptado de [35]) .....	20
Tabela 2 – Resultados de Ac1, Ac3, Mi e Mf do trabalho de Rios [18]. .....	26
Tabela 3 - Resultados de Difusividade e Concentrações de hidrogênio levantados na revisão de Haq et. al. [64].....	30
Tabela 4 – Tratamentos térmicos realizados no trabalho de Sá [52].....	36
Tabela 5– Resultados de corrente máxima e Difusividade efetiva do trabalho de Sá [52] .....	37
Tabela 6 – Resultados empíricos do trabalho de De Queiroz [54].....	37
Tabela 7 – Critérios de avaliação da perda de plasticidade do trabalho de Pereira [56].	40
Tabela 8 - Composição química dos materiais utilizados. ....	44
Tabela 9 – Informações sobre o metal base e o metal de adição.....	44
Tabela 10 – Parâmetros individuais de cada passe de soldagem do presente trabalho ..	45
Tabela 11 – Parâmetros comuns a todos os passes do presente trabalho .....	45
Tabela 12 – Temperaturas de pico e taxas de resfriamento utilizadas para cada ciclo térmico simulado. ....	49
Tabela 13 - Propriedades físicas utilizadas para cálculo do fluxo de hidrogênio estimado. ....	54
Tabela 14 – Temperaturas de pico dos ciclos térmicos e suas taxas de resfriamento. ...	56
Tabela 15 - Parâmetros reais da soldagem da junta.....	58
Tabela 16 – Relação entre temperaturas de pico, temperaturas críticas (Ac1 e Ac3) com as taxas de aquecimento. ....	65
Tabela 17 – Dados de análises quantitativas sobre amostras de metalografia. ....	66
Tabela 18 – Principais resultados de ensaios eletroquímicos de permeação de hidrogênio .....	70
Tabela 19 - Resultados quantitativos dos testes de hidrogenação .....	76
Tabela 20 - Estado final dos ensaios por condição em relação aos corpos de prova produzidos inicialmente.....	77

## 1 Introdução

O aço ASTM A333 grau 8 [1], comercialmente conhecido como 9% Ni, foi elaborado em 1947 pela empresa *The International Nickel Company Inc.* [2] para aplicações que exigem elevada resistência mecânica e tenacidade à fratura em temperaturas criogênicas, próxima a temperatura de fusão do Nitrogênio (-196 °C), como no armazenamento e transporte de gases. Nestas aplicações, o material está sujeito a abruptos gradientes de pressão, que acarretam grandes gradientes de temperatura, fenômeno este chamado de efeito Joule-Thomson [3]. A partir disto é que surgem os requisitos de comportamento mecânico supracitados.

Apesar de comumente usados na construção de tanques para transporte de gases criogênicos, houveram tentativas de aplicar o aço 9% Ni em equipamentos da indústria de óleo e gás, em ambientes agressivos (altas concentrações de Hidrogênio), mas foram observadas falhas catastróficas em pouco tempo de operação. No ano de 1952, diversos autores publicaram estudos acerca desta aplicação [4], [5], [6], [7] e sugeriram que em meios agressivos com presença de tensão, o aço 9% Ni apresenta susceptibilidade a fragilização por hidrogênio.

Recentemente, uma nova aplicação na indústria de óleo e gás em sistemas de injeção de CO<sub>2</sub>, fez renascer o interesse pela compreensão do comportamento deste material. Em um reservatório de petróleo, vários fluidos estão presentes, como gases, principalmente o CO<sub>2</sub> (*e. g.* 12% no campo de Lula no pré-sal brasileiro) [8]. Este gás é separado dos demais fluidos, por ser considerado o principal causador do efeito estufa, sua emissão direta para a atmosfera é evitada. Assim, uma solução encontrada para este imbróglho ambiental é a injeção deste gás no reservatório, visto que essa ação controla a pressão no poço e a viscosidade do líquido energético. No entanto, devido à presença de considerável teor de H<sub>2</sub>S (*e. g.* 200 ppm no campo de Lula no pré-sal brasileiro) [8] no óleo bruto e dos efeitos degradantes do H<sub>2</sub>S no comportamento mecânico dos aços média liga e de alta resistência, fez-se novamente necessário aprofundar os estudos de avaliação quanto a resistência a fragilização ao hidrogênio do aço 9% Ni.

Atualmente, o aço 9% Ni é utilizado revestido internamente com superliga de níquel 625 (cladeamento) [9]; no entanto, esta operação acrescenta custos consideráveis ao valor final do componente revestido (entorno de 200% do valor do componente não revestido). Além disso, falhas no revestimento podem expor a zona termicamente afetada (ZTA) pelo calor ao meio (mistura gasosa CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S), onde segundo Emygdio *et al.* [10]

a mistura gasosa  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$  aumenta a susceptibilidade do aço 9% Ni à corrosão sob tensão na presença de sulfetos (SSC, acrônimo em inglês para *Sulfide Stress Cracking*); também denominado de trincamento assistido por sulfetos, devido à ação sinérgica de corrosão localizada e fragilização por hidrogênio. Desta forma, a compreensão acurada do comportamento do aço 9% Ni, e em especial da ZTA e sub-regiões, em meio de produção de óleo e gás torna-se imprescindível para aplicação nas unidades de injeção de  $\text{CO}_2$  e em sistemas de exploração de óleo e gás.

Baseando-se nas premissas acima indicadas, este trabalho teve como objetivo caracterizar microestruturalmente e por meio de ensaios exploratórios as diferentes regiões ZTA do aço 9% Ni. Além disso, avaliar a susceptibilidade à SSC das diferentes regiões da ZTA. Para isso foi realizada a simulação computacional (método de elementos finitos) do passe de raiz depositado com processo de soldagem a arco com eletrodo de tungstênio (do inglês, *Gas Tungsten Arc Welding* (GTAW)). Esta análise permitiu estimar os ciclos térmicos mais importantes da região da raiz da solda, que foram reproduzidos em simulador termomecânico. Por fim, a microestrutura e o comportamento em meio operacional das regiões da ZTA foram avaliados por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X (DRX), ensaios de microdureza Vickers, ensaio eletroquímico de permeação de hidrogênio e tração com baixa taxa de deslocamento (BTD).

## 2 Revisão bibliográfica

### 2.1 Aços 9% Ni

O aço 9% Ni foi desenvolvido em 1947 pela International Nickel Company Inc., com o intuito de ser aplicado em condições que exigem elevada resistência mecânica e tenacidade à fratura em temperaturas criogênicas, próxima a temperatura de fusão do nitrogênio (-196 °C) [2]. Este aço, foi bastante aceito para estas aplicações, em diferentes formas, chapas e tubos, e no que diz respeito aos tubos, a norma que especifica este material é a ASTM A333 referente a tubos soldados e não soldados para baixas temperaturas de operação. Dentro desta norma, existem 11 graus, 11 diferentes categorias de composição química e propriedades mecânicas, em que o aço 9% Ni se enquadra como grau 8, principalmente por estar dentro da faixa de 8,4 e 9,6% de Ni. Como os demais graus desta norma, apresenta também um baixo teor de carbono, de 0,13%, estreita faixa para Si entre 0,13 e 0,32%, e um teor máximo de 0,9% para Mn, além de requerimentos usuais de limitantes de impurezas, com valores de 0,025% para P e S.

Uma das principais aplicações deste aço, em que o material fica exposto à temperaturas criogênicas, é o armazenamento e transporte de gases. Nesta aplicação, o material está sujeito à abruptos gradientes de pressão, que acarretam grandes gradientes de temperatura, mais precisamente, quando um fluido com alta pressão expande para um meio com pressão mais baixa, como ao passar por uma válvula que separa diferentes sistemas. Isso ocasiona uma queda na temperatura, fenômeno este chamado de efeito Joule-Thomson [3]. A partir disto é que surgem os requisitos de comportamento mecânico supracitados.

O principal elemento de liga deste aço, o níquel, tem característica gamagênica, isto é, aumenta o campo de estabilidade da austenita no diagrama de equilíbrio de fases. Como este aço possui um teor relativamente alto deste elemento, é possível atingir cerca de 10% de austenita retida, dependendo do tratamento térmico utilizado [11]. Atribui-se a esta significativa fração volumétrica algumas propriedades como sua alta tenacidade em baixas temperaturas, como pode ser observado no diagrama da Figura 1. Conforme aumenta-se o teor de níquel em aços baixo carbono, percebe-se a diminuição da temperatura de transição dúctil-frágil (TTDF), e se atinge o desaparecimento da região frágil no teor de 9%, o que reflete sua alta tenacidade para a condição.

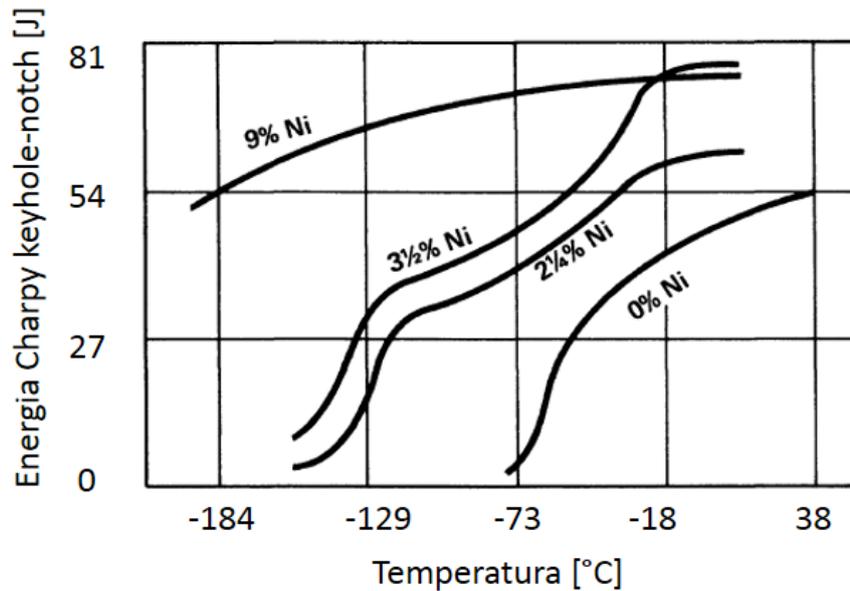


Figura 1 - Energia absorvida ao impacto Charpy contra temperatura (adaptado de [11]).

Khodir et al. [12] estudaram cinco aços com teores de 3, 4, 5, 7 e 9% de níquel (Ni) em peso, que foram soldados de modo autógeno (sem metal de adição) com o processo de soldagem por feixe de elétrons. Os principais resultados levantados pelos autores estão resumidos na Figura 2. Como esperado, o tamanho de grãos da austenita prévia aumentou com o aumento do teor de Ni, assim como a fração de austenita retida, pelo fator gamagênico do níquel, que amplia o campo austenítico e estabiliza a austenita, mostrado na Figura 2 A e B. A dureza sofreu leve aumento em função do aumento do teor de Ni, em função do aumento da fração volumétrica da bainita coalescida e da martensita, mostrado na Figura 2 C. Por fim, a energia absorvida pelo impacto a  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  apresentou o comportamento mais adverso entre as propriedades como pode ser observado na Figura 2 D. O teor de 3% de Ni apresenta a microestrutura mais refinada com menor fração de bainita coalescida, constituinte este apontado como o mais deletério para tenacidade, assim, apresentou o melhor resultado para este quesito. Os teores de 4 e 5% de Ni mostram uma queda na energia absorvida, apesar do aumento da fração volumétrica de austenita retida, o brusco aumento do tamanho de grãos e o aumento da fração de bainita coalescida foram predominantes para determinar a resistência mecânica nestas ligas. Já os mais altos teores, de 7 e 9% de Ni apresentam melhora em relação aos dois teores anteriores, apesar de sofrerem o mesmo efeito deletério causado pela bainita coalescida, os maiores teores de níquel favorecem o mecanismo de auto revenido da martensita, e a presença de teores cada vez maiores de austenita retida, que se formam com morfologia contínua entre ripas, contornos de segregações e interfaces da bainita coalescida. Em

suma, os autores concluíram que o efeito benéfico da austenita sobrepõe os malefícios da bainita coalescida em relação à tenacidade ao impacto.

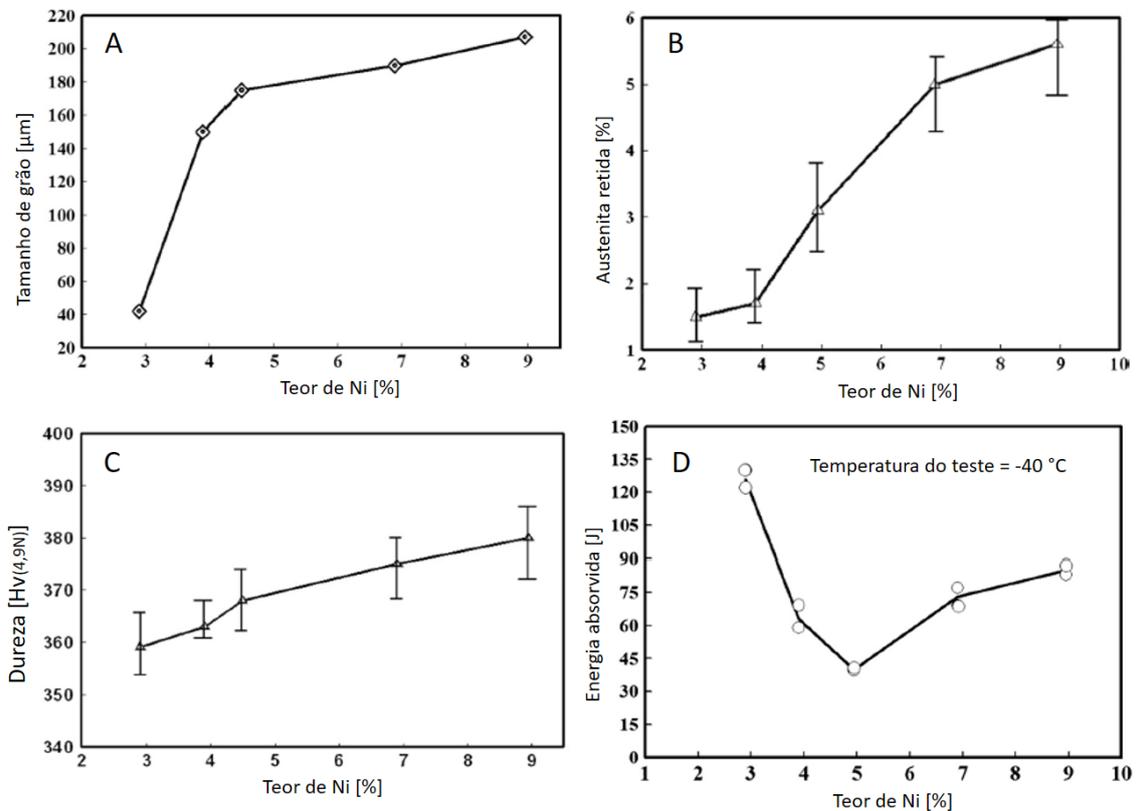


Figura 2 – Principais resultados encontrados por Khodir et. al. Influência do teor de níquel com: A – Tamanho de grãos médio da austenita prévia, B – Fração de austenita retida, C – Dureza Vickers, D – Energia absorvida pelo impacto (Adaptado de [12]).

Bhadeshia et al. [13] realizaram um estudo no qual foram definidas as condições necessárias para que ocorra a formação da bainita coalescida em aços média liga e de alta temperabilidade, como o caso do aço 9% Ni. A bainita coalescida é retratada como finos feixes de ferrita bainítica que nucleia nos contornos da austenita prévia, deixando uma faixa cinza, que margeia este contorno, separando-o da região de precipitação de carbeto, central ao grão, conforme pode ser observado na Figura 3. Os finos feixes de ferrita bainítica, devido a sua próxima orientação cristalográfica coalescem. Este fenômeno é exclusivo para aços com altíssima força motriz para esta transformação, assim como os aços ligados ao Ni.

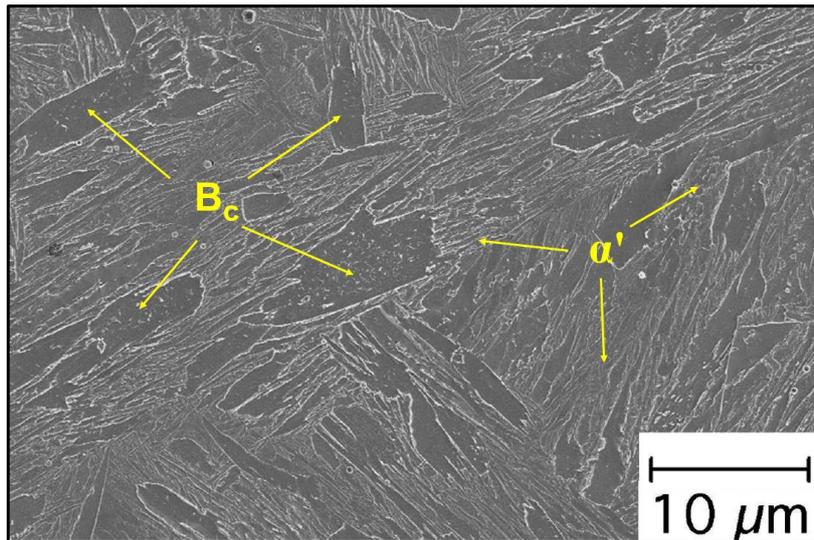


Figura 3- Microscopia eletrônica de varredura exemplificando a bainita coalescida ( $B_c$ ) em meio a ripas de martensita ( $\alpha'$ ). (Adaptado de [13])

Duas são as principais condições para o surgimento deste microconstituente. A primeira condição descrita advém da orientação cristalográfica, os feixes de ferrita bainítica podem se unir ao crescer, ‘coalescência’. Deste modo, quanto mais os feixes de ferrita crescem, maior é o acúmulo da energia gerada por deformação, o que suscita a necessidade de haver equivalente força motriz (balanço entre a geração de energia superficial e da deformação), afirmativa consistente com a formação de placas grosseiras quando existe disponibilidade de grande força motriz. A segunda condição baseia-se na morfologia dos grãos da austenita prévia, que devem possuir dimensões tais que durante o início da nucleação dos feixes de bainita não haja impedimentos de outras estruturas, como outros feixes de bainita com direções divergentes, ou seja, quando os grãos são mais alongados, apresentando razões de aspecto (razão entre os eixos do grão) pequenos.

Keehan et al. [14] descrevem a formação da bainita coalescida com maior detalhamento. Inicialmente existe a nucleação de plaquetas de ferrita bainítica supersaturada que durante seu crescimento coalescem e conforme a temperatura diminui, há precipitação de carbeto. É ressaltado que sua formação é decorrente do fato de que as temperaturas de início de formação de martensita e de início de formação de bainita são próximas e isso aumenta a força motriz da transformação. No mesmo estudo é apontado que os grãos de bainita coalescida possuem 10  $\mu\text{m}$  ou mais de comprimento por alguns microns de largura, o que corrobora com o trabalho de Bhadeshia et al. [13].

Ainda sobre os mecanismos de formação deste microconstituente, Pak et al. [15] analisaram os efeitos da aplicação de tensões durante o ciclo térmico em simulador físico.

Foi percebido que a aplicação de uma tensão, inferior ao limite de escoamento na temperatura estudada, era capaz de favorecer a nucleação da bainita coalescida. Os autores concluíram que qualquer influência que gerasse um direcionamento do crescimento dos feixes da ferrita bainítica propiciaria a formação da bainita coalescida.

Tharby et al. [2] ressaltam outra característica marcante do aço 9% Ni, que é a sua alta temperabilidade, ou seja, possui elevada susceptibilidade à formação de martensita (transformação adifusional), até mesmo em taxas de resfriamento baixas. Em outras palavras, o alto teor de níquel retarda a transformação ferrita-austenita (transformação reconstrutiva), para temperaturas mais baixas. Deste fato advém os tratamentos térmicos recomendados pela norma ASTM A333, que são: dupla normalização (à 900 e depois 790°C), seguido de revenido em torno de 570°C, e têmpera seguido de revenido, assim como na primeira rota.

Seguindo estas rotas, durante o tratamento térmico de revenido alguma fração de austenita é re-estabilizada, chamada de austenita revertida. Vários estudos delimitam uma faixa de fração volumétrica deste constituinte; entre 5 e 10%, como apresentado nos trabalhos de Rodrigues [16] com 8% e Nippes e Balaguer [17] com 9,4%. Estes valores podem variar segundo a composição química analisada, pois há uma variação dentro da faixa de composição química permitida pela norma ASTM A333. Em trabalho recente, Rios [18] observou um valor de teor médio inferior a esta faixa, por volta de 3%. Estes teores de austenita são indicados como responsáveis por propiciar excelentes propriedades mecânicas ao aço 9% Ni em temperaturas criogênicas. Devido à queda de solubilidade da ferrita em relação a austenita, esta atua concentrando impurezas e limpando a matriz, assim como apresentam grande solubilidade para hidrogênio.

O níquel além de endurecer o aço por solução sólida, também favorece a energia de falha de empilhamento, dificultando que as discordâncias espirais executem deslizamento cruzado, o que pode conferir maior resistência mecânica ao material [19].

Outro fator importante da microestrutura deste material advém de sua fabricação, através do processo Mannesman. Os tubos sem costura produzidos por este processo seguem a seguinte cadeia: barras cilíndricas produzidas por lingotamento contínuo são aquecidas e levadas ao laminador perfurador, onde um mandril é posto em rotação oposta ao sentido de rotação da barra, e então são pressionados. O choque leva a abertura de uma fenda central que por meio das forças externas é contida na parte central da barra, que passa a se chamar lupa. Segue-se diversas cadeiras de laminação para retificação e definição geométrica.

Um fato importante a se ressaltar é que as segregações durante a solidificação da barra, se concentraram no seu centro, com gradiente até a sua superfície externa. A abertura da superfície interna ocorre no centro, local de maior concentração de segregação, e que durante as cadeiras de laminação adquirem os formatos de bandas.

Por fim, vale detalhar um pouco a resistência ao trincamento assistido pelo meio deste material, que já vem sendo estudada desde a década de 50, como pode ser visto no trabalho de Volmer [4]. Em seu estudo da resistência à corrosão do aço 9% Ni, Volmer [4] a considerou boa de modo geral para ambientes corrosivos, porém em uma única condição de teste, contendo teores de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> superiores a 10% e 6% respectivamente, ocasionou na falha do material. No estudo não houve identificação do mecanismo de falha, mas há fortes indícios de fragilização por hidrogênio. Com o objetivo de entender melhor o comportamento frente à corrosão deste material, Bowers, McGuire e Wiehe [5] realizaram testes com carga constante em meio saturado com H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, com o aço 9% Ni e diversos outros aços, e associaram a baixa resistência à fragilização por hidrogênio com o alto teor de martensita dos mesmos. Sendo o aço 9% Ni altamente temperável, qualquer região não revenida poderia ser crítica e sítio preferencial para ocorrência de mecanismos de fragilização por hidrogênio.

No mesmo sentido, Prange [6] avaliou diversos aços, inclusive o 9% Ni, em meio contendo H<sub>2</sub>S, solução com 5% de ácido sulfúrico e 20 mg de Arsênio, que possui efeito veneno para mecanismos de fragilização por H, já que facilita sua dissociação. Prange [6] utilizou corpos de prova prismáticos, com 4 polegadas de comprimento, ½ polegada de largura e ⅛ polegadas de espessura, dobradas 180°, formando um “U”, com uma aplicação de carga constante tendendo a fechar o “U”, aplicada por um parafuso. As amostras foram expostas a solução com uma corrente de 2 A/pol<sup>2</sup>, durante 105 min. Estes ensaios têm caráter qualitativo, e o autor observou diferentes níveis de trincamento entre os diferentes aços, no que concerne o aço 9% Ni, as trincas encontradas foram classificadas como intergranulares, ou seja, se propagaram pelos contornos dos grãos.

Tresender [7] traz uma série de relatos de experiências de aços de alta resistência que falharam em campo, em 1952, em que dois relatos são de aplicações de aços 9% Ni. O primeiro, ocorreu em um poço que possuía atmosfera com 10% de H<sub>2</sub>S e 6% de CO<sub>2</sub>, e após 6 dias de operação, à uma temperatura média de 87 °C, rompe a com uma tensão estimada de 57 a 89 ksi. A investigação metalográfica mostrou que as trincas se originaram nas paredes internas do tubo, e com caráter intercrystalino, corroborando as indicações constatadas por Prange [6], suscitando a presença de mecanismos de

fragilização por hidrogênio. O segundo incidente reportado, ocorreu em um ambiente um pouco menos agressivo, com 3,5% de H<sub>2</sub>S e 6,5% de CO<sub>2</sub>, e não houve uma investigação tão detalhada, apenas relatos de que a falha apresentava características de fratura frágil.

Fernandes *et. al.* [20] analisaram a influência de um meio corrosivo (uma mistura de CO<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub>S) na resistência à fratura de uma junta soldada circunferencial em tubo de aço de 9% Ni, em que foi usada o processo GTAW para a raiz e seu reforço e o processo GMAW, do inglês *Gas Metal Arc Welding*, para o enchimento e acabamento. Foram realizados ensaios para análises de mecânica da fratura, mais especificamente o ensaio chamado pelo acrônimo CTOD, do inglês *Crack Tip Opening Displacement*), com o entalhe localizado em três diferentes regiões da junta soldada, na região de grãos grosseiros, no metal base e no metal de solda, e que comparado aos ensaios realizados em meio inerte, apresentaram redução na tenacidade à fratura de 47, 74 e 60% respectivamente, o que ainda assim atendeu às especificações da norma DNV-OS-F10.

## 2.2 Distribuição térmica durante a soldagem e seus efeitos

As principais grandezas que modificam o material, no que tange a soldagem são o calor, o espaço e o tempo, e são comumente analisados em pares, na forma de ciclos térmico, que é a distribuição do calor no tempo, e na forma de repartição térmica, que é a distribuição do calor no espaço [21]. Muitos são os efeitos que derivam destas distribuições, como a extensão e microestrutura da zona termicamente afetada (ZTA), as tensões residuais ou deformações do metal base, além de outras propriedades mecânicas e físicas, mas como já foi dito, a quantidade de calor aportada à solda também precisa ser mensurada. O calor recebido pela fonte térmica, que na soldagem à arco vem do plasma formado pelo rompimento do dielétrico do meio, e da própria poça de fusão, é chamado de aporte térmico, e se calcula de forma genérica conforme a Equação 1.

$$H = \eta \frac{V \cdot I}{v_{sold}} \quad \text{Eq. (1)}$$

Na qual, V é a tensão [v], I é o módulo da corrente [A], v<sub>sold</sub> é a velocidade de deslocamento da fonte de calor [mm/s], e η é a eficiência térmica, ou seja, quanto do calor gerado pela fonte é transmitido para a solda. A unidade final do aporte térmico é J/mm [22].

### 2.2.1 Ciclo térmico

O ciclo térmico é a representação da variação de temperatura ao longo do tempo em um dado ponto da solda, tanto no metal de solda quanto na ZTA. O principal

parâmetro observado na distribuição é a taxa de resfriamento ( $V_T$ ), o qual influencia diretamente nas transformações microestruturais que ocorrem na junta soldada. Um grande fator de influência nesse sentido é a dimensão do metal base, sendo comumente classificados como chapa fina ou chapa grossa, que são assim identificados pela capacidade que possuem de propagar o aporte térmico recebido. As Equações 2 e 3 regem os casos para chapa fina e grossa, respectivamente.

$$V_T = \frac{2\pi k(T_c - T_o)^2}{H} \quad \text{Eq. (2)}$$

$$V_T = \frac{2\pi k \rho C e^2 (T_c - T_o)^3}{H^2} \quad \text{Eq. (3)}$$

Suas variáveis são: k, condutividade térmica do material [J/mm.s.°C],  $T_c$  e  $T_o$  temperaturas de interesse e inicial respectivamente [°C], e como espessura da peça,  $\rho C$  como calor específico volumétrico [J/mm<sup>3</sup>.°C] e H como aporte térmico [23].

Por observação é possível perceber que se o mesmo aporte térmico for aplicado em chapas de diferentes espessuras, a taxa de resfriamento será maior naquela de maior espessura.

### 2.2.2 Repartição térmica

A distribuição do calor em função da posição no espaço, é monitorada e geralmente se computa a maior temperatura atingida no ponto. Esta ferramenta possibilita analisar o grau de concentração do calor, ou seja, a densidade de energia da fonte térmica, que varia em função do processo de soldagem, e de seus parâmetros de processo.

Conforme Lippold [23], diversas reações metalúrgicas podem ocorrer na região da ZTA, como recristalização, crescimento de grãos, transformação de fases, dissolução e envelhecimento de precipitados, e a repartição térmica auxilia a identificar onde estas reações podem ocorrer. A Figura 4 é um diagrama esquemático de como a repartição térmica, o ciclo térmico e a microestrutura na ZTA podem se relacionar. Maior detalhamento das regiões da ZTA e suas reações será dado na próxima seção.

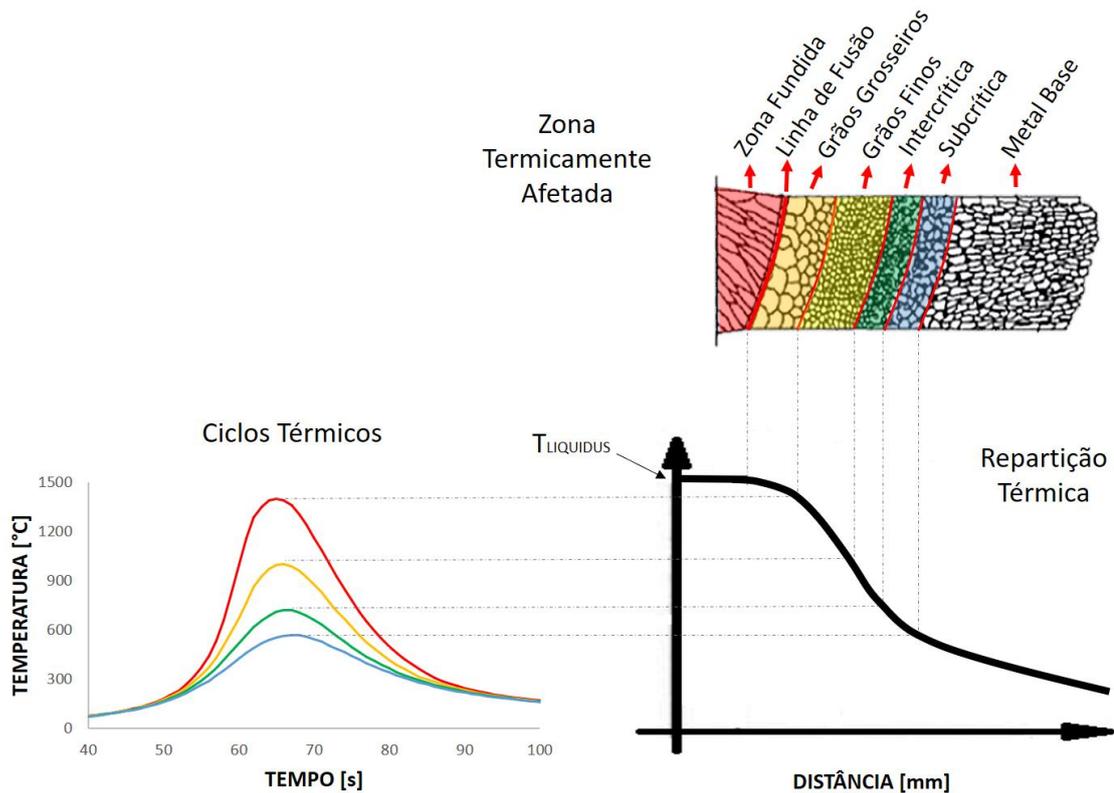


Figura 4 – Relação entre ciclos térmicos, repartição térmica e zona termicamente afetada. (Adaptado de [23])

### 2.3 Regiões da ZTA

A zona termicamente afetada é descrita por Kou [21] como o local onde as temperaturas de pico numa dada junta soldada são demasiadamente baixas para provocar a fusão do metal base, mas são suficientemente altas para que a microestrutura e as propriedades se alterem significativamente.

Dentre todas as possíveis reações metalúrgicas citadas anteriormente, estas foram organizadas e classificadas a partir do diagrama mais simples e amplamente utilizado dentre as ligas metálicas, o diagrama ferro-carbono. Chiaverini [24] ilustrou em seu trabalho o diagrama ferro carbono, apresentado na Figura 5, que para aços, se limita em entre 0,008% até 2,11% de carbono, onde é possível observar as transformações alotrópicas do ferro, entre ferrita  $\alpha$ , austenita  $\gamma$  e ferrita  $\delta$ . A principal transformação é a austenitização, que se inicia quando a temperatura é superior à linha Ac1 e se completa quando a temperatura é superior à linha Ac3, ou seja, diz-se que o aço foi austenitizado para temperaturas superiores à Ac3. De modo qualitativo, quando uma liga é austenitizada, ela perde muitas das características microestruturais anteriores, e o tempo e a temperatura que a liga permanece no campo austenítico irão determinar suas novas

características microestruturais, bem como a sua taxa de resfriamento após o ciclo térmico.

Temperaturas muito elevadas podem causar a fusão da liga, ou seja, quando a temperatura é superior a linha *liquidus*. Quando o material se funde, ocorre a eliminação de qualquer resquício das características microestruturais anteriores, pois a liga será resolidificada, e os parâmetros desta nova solidificação é que ditarão as novas características microestruturais.

A região das transformações envolvendo a ferrita  $\delta$  não serão detalhadas aqui, pois seu domínio é bastante inferior ao domínio austenítico, e sua influência pode ser negligenciada para o propósito em questão.

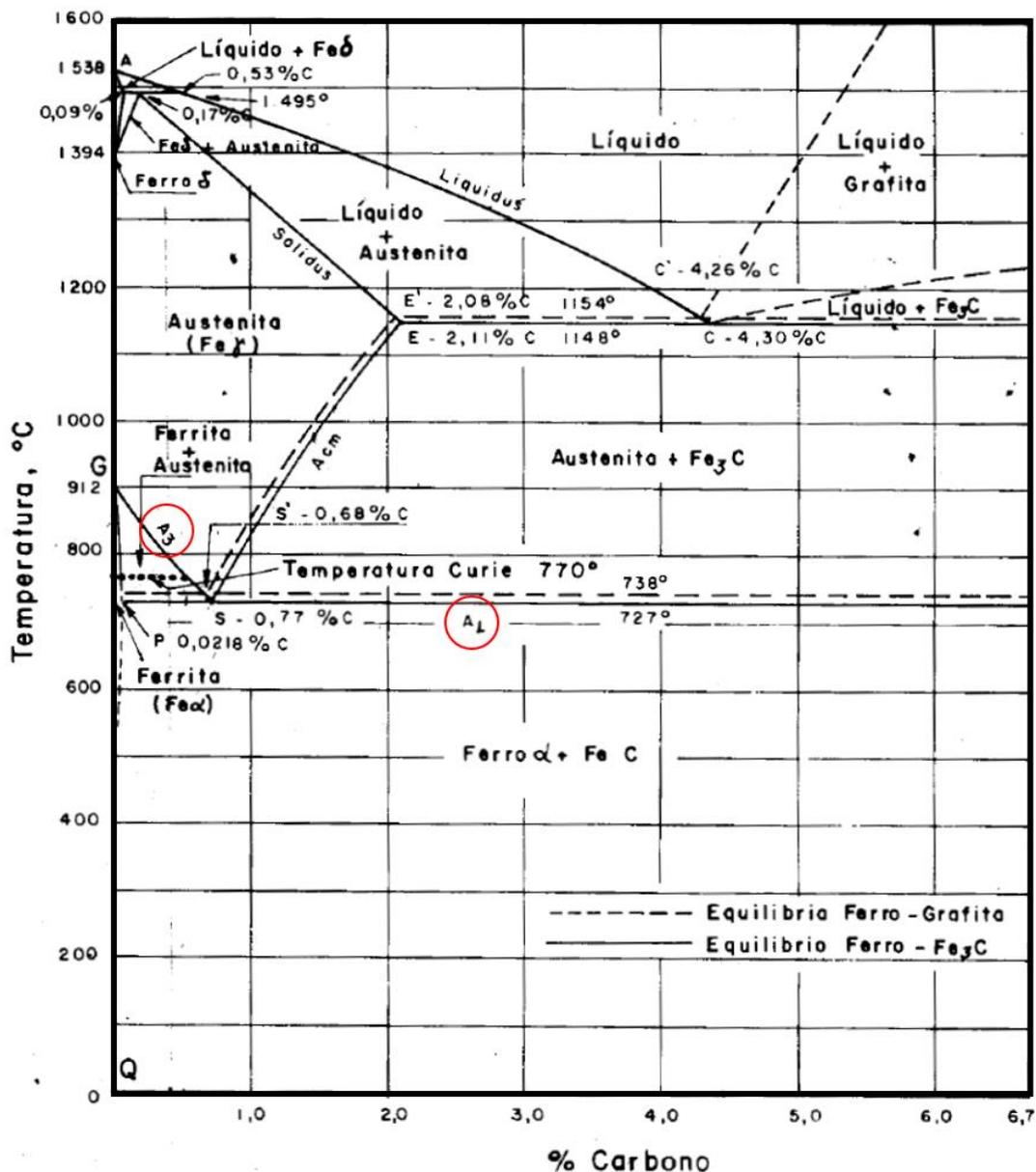


Figura 5 – Diagrama Ferro Carbono (Adaptado de [24])

A classificação das regiões da zona termicamente afetada é baseada na austenitização ou não da região, e no tempo que permanecem nesta região, que influencia o crescimento dos grãos austeníticos. Temperaturas acima de  $Ac_3$  e abaixo da linha *liquidus*, ou seja, que produzem microestruturas completamente austenitizadas, são associadas à duas regiões, a região de grãos grosseiros e a região de grãos finos, sendo que a primeira, alcançou temperaturas mais altas e/ou mais tempo nesta temperatura. Temperaturas entre  $Ac_1$  e  $Ac_3$ , ou seja, em que a microestrutura foi apenas parcialmente austenitizada, são associadas à região intercrítica. E por fim, temperaturas que estão abaixo de  $Ac_1$ , são associadas à região subcrítica. Estas regiões serão detalhadas a seguir.

### 2.3.1 Região de grãos grosseiros e região de grãos finos

A austenitização é uma transformação de fase, na qual o aço passa de ferrita para austenita durante aquecimento. Este aquecimento pode ser isotérmico ou não isotérmico, dentre os quais o segundo é o representativo do ciclo térmico de soldagem. Sendo não isotérmico, a taxa de aquecimento será um fator de grande influência na austenitização assim como a temperatura máxima atingida, e o tempo de residência no domínio austenítico.

Esta transformação pode ser descrita como uma nucleação heterogênea em estado sólido, pois uma liga metálica real possui sítios preferenciais para que a nucleação ocorra, como lacunas, discordâncias, contornos de grãos, falhas de empilhamento inclusões e superfícies livres, que aumentam a energia livre do material [25]. Tão logo os grãos de austenita se nucleiam, ocorre difusão dentre elementos preferencias desta fase, chamados gamagênico, como o níquel, já citado anteriormente, além de manganês, cobalto, cobre, entre outros, e com isso ocorre o aumento da mobilidade dos contornos de grãos, e então os grãos mais estáveis irão crescer enquanto as condições forem favoráveis.

Assim, são apresentados dois mecanismos que competem entre si, o mecanismo de nucleação e o mecanismo de crescimento. As velocidades com que estes mecanismos ocorrem são dependentes da temperatura, e possuem diferentes faixas de domínio. A exemplo da transformação de austenita para perlita reportada por Reed-Hill [26], para regiões próximas da temperatura eutetóide, o mecanismo de crescimento se mostra predominante, dado que existe um valor real finito para sua velocidade, enquanto que a velocidade de nucleação é praticamente nula. Foi observado que para temperaturas mais baixas, ocorre crescimento da velocidade de nucleação, superior ao crescimento da

velocidade de crescimento, o que mostra que para estas temperaturas ocorre domínio do mecanismo de nucleação, como pode ser visto na Figura 6.

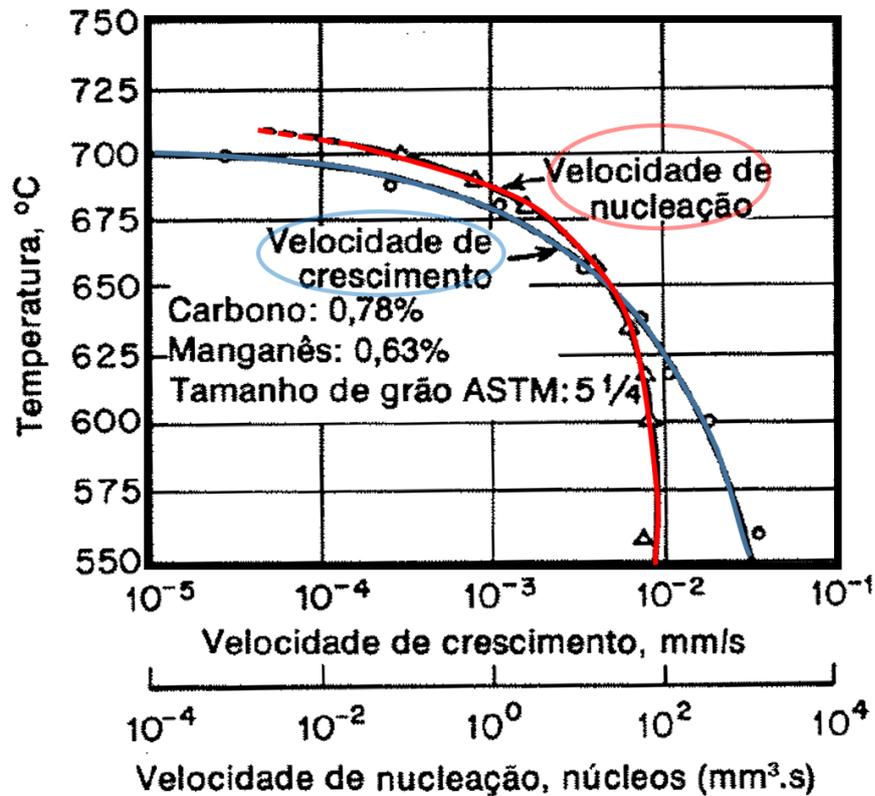


Figura 6 – Velocidade de Nucleação e velocidade de crescimento em função da temperatura.(Adaptado de [26])

A região de grãos grosseiros é aquela em que houve predomínio do mecanismo de crescimento dos grãos, ou seja, experimentou temperaturas maiores e por maiores tempos. Condições com maiores aportes térmicos possivelmente apresentarão regiões de grãos grosseiros mais extensas. Já a região de grãos finos é por outro lado, aquela em que houve predomínio do mecanismo de nucleação, ou seja, experimentou temperaturas mais próximas de Ac<sub>3</sub>, e por tempos reduzidos.

As taxas de aquecimento e resfriamento servirão para determinar o tempo de estadia em temperaturas no campo austenítico. Quanto maior o tempo em temperaturas mais elevadas, haverá maior crescimento de grãos, o que é favorecido por taxas de aquecimento altas e taxas de resfriamento baixas.

Normalmente a região de grãos grosseiros possuirá uma menor resistência mecânica e tenacidade do que a região de grãos finos, pois o refinamento de grãos é um eficiente mecanismo de aumento de resistência mecânica. Esta relação entre tamanho de

grãos e resistência mecânica é dada pela equação de Hall-Petch, como demonstrado no estudo de Mecelis *et. al.* [27], que exemplifica esta relação por meio da aplicação em aços microligados produzidos como tiras a quente verificando que a conhecida relação foi válida. A equação de Hall-Petch está demonstrada na Equação 4.

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. (4)}$$

Na qual  $\sigma_y$  é o limite de escoamento,  $\sigma_0$  é uma constante referente à resistência intrínseca do material (resistência da rede cristalina frente a movimentação de discordâncias),  $k_y$  é uma constante da resistência do contorno de grão (específica para cada material) e  $d$  é o tamanho de grão médio. Como as constantes desta equação são dados empíricos, a relação entre o limite de escoamento e o tamanho de grão segue tendência linear.

Também é importante se considerar o efeito que o tamanho de grão exerce na temperabilidade de aços baixa liga, como comprovado por Cheng *et. al.* [28], em que observou-se o aumento da temperabilidade diretamente proporcional ao aumento do tamanho de grão austenítico.

Mais especificamente relacionado ao aço objeto deste estudo, o 9% Ni, as microestruturas associada às regiões de grãos grosseiros e grãos finos, são como apontado por Tharby *et al.* [2] majoritariamente martensíticas, devido à alta temperabilidade desta liga, conferida pelo seu significativo teor de níquel, independentemente do tamanho de grãos, mesmo grãos finos austenitizados são capazes de se transformar em martensita quase que completamente. Utilizando uma metodologia mais próxima da utilizada neste trabalho, Nippes e Balaguer [17], avaliaram a microestrutura em corpos de prova simulados termomecanicamente, com ciclos térmicos de temperaturas de pico 1300, 1000 e 500 °C, referentes às regiões de grãos grosseiros, grãos finos e subcrítica, respectivamente. A região de grãos grosseiros é retratada por ser também majoritariamente martensítica, com um teor de austenita retida de aproximadamente 3%. Dentre as regiões analisadas foi a que apresentou mais baixa energia no teste de impacto Charpy, alcançando 38 J à -196 °C, e apresentou dureza pouco inferior à região de grãos finos. Já a região de grãos finos, foi a região em que foi encontrado o menor teor de austenita, não captado pelo método principal utilizado, a difração por raios X (DRX), mas captado pelo método alternativo, o mapeamento magnético. O seu refinamento reflete no leve aumento da dureza, já que também é majoritariamente martensítica, regiões com maior concentração de contornos de grãos refletem em medida de dureza mais elevadas.

A energia absorvida pelo impacto no teste Charpy foi de 59 J. Ambas as microestruturas, tanto de grãos grosseiros como a de grãos finos, mesmo que majoritariamente martensíticas, apresentaram valores de energia de impacto superiores as da norma seguida pelo autor (34 J), mostrando a grande tenacidade que a martensita deste aço possui.

Em trabalhos mais recentes, como Bhadeshia *et. al.* [13] e Pak *et. al.* [15], outro microconstituente, a bainita coalescida, que pelos mecanismos de formação, já descritos anteriormente no item 2.1, devem se nuclear nas regiões de grãos grosseiros e grãos finos, ou seja, regiões em que exista grande acúmulo de energia motriz, ciclos térmicos com maiores temperaturas de pico.

### 2.3.2 Região intercrítica

Seguindo a mesma linha de raciocínio, na região intercrítica, não há a completa austenitização da microestrutura, ou seja, a microestrutura resultante será composta de grãos da microestrutura inicial e grãos austeníticos. Dependendo da microestrutura inicial e da proporção dos constituintes nesta composição, o resultado pode ser benéfico como uma mescla de fases de alta resistência com fases de alta tenacidade, ou maléfico como uma mescla de fases de baixa tenacidade com fases de alta dureza.

Exemplificando esta relação, Peng *et.al.* [29], avaliaram a resistência mecânica de juntas soldadas de aço inox com dois passes, ocorrendo o reaquecimento da primeira ZTA. No que compete à região intercrítica, a pior combinação ocorre quando esta se sobrepõe à região de grãos grosseiros do primeiro passe, o que forma componentes de martensita-austenita distribuídos tanto ao longo dos contornos de grãos da austenita prévia, sendo deletério para tenacidade deste material.

Temperaturas mais próximas de Ac3 propiciarão a formação de grãos austeníticos maiores, assim como temperaturas mais próximas de Ac1 facilitarão a nucleação resultando em uma maior quantidade de pequenos grãos austeníticos.

### 2.3.3 Região subcrítica

Esta é uma região muito delicada, pois é a última região que houve algum tipo de modificação devido ao ciclo térmico gerado pela fonte de calor da soldagem. Estas modificações geralmente são bastante sutis, e requerem métodos de observação diferenciados para serem detectados. Estas modificações podem ser desde a precipitação de carbonetos (ou outro precipitado) até a alteração morfológica de precipitados pré-existentes [21].

Como citado anteriormente, Nippes e Balaguer [17] avaliaram dentre as ciclos térmicos que estudaram, uma condição subcrítica, com temperatura de pico de 500 °C, a qual não foram capazes de detectar modificações significativas ou mensuráveis pelas técnicas aplicadas. Encontraram um teor de austenita retida na região subcrítica, dentro da faixa encontrada no metal de base, além disso, a energia absorvida pelo impacto foi de 104 J para a região subcrítica, enquanto para o metal base foi de 112J, à -196 °C.

## 2.4 Simulação computacional

A simulação computacional da soldagem realizou grande salto em termos de aplicabilidade durante as 3 últimas décadas, deixando os ensaios de bancada e partindo para aplicações em engenharia, mas ainda assim, não são utilizadas no desenvolvimento de especificações de processos de soldagem (EPS), que ainda se baseiam na análise de juntas reais, são, por meio de testes mecânicos e metalúrgicos [30].

O processo de soldagem apresenta diversas variáveis, como um problema multifísico, envolvendo diferentes efeitos e fenômenos, e a modelagem se inicia na escolha de quais destes aspectos são estritamente necessários, e quais podem ser simplificados. Mais especificamente nos processos de soldagem por arco elétrico é possível citar que ocorrem os fenômenos de condução de eletricidade pelo eletrodo, geração de plasma quando a corrente elétrica atravessa do eletrodo para a peça a ser soldada, fusão do eletrodo e do metal base devido ao aquecimento por efeito joule do ar e do eletrodo, mudanças de fase em estado sólido em regiões próximas à região aquecida, influência da pressão do plasma na região fundida, convecção do metal líquido na poça de fusão resultado da competição de diversos outros fatores, entre outros.

A simulação do processo de soldagem, portanto, simplifica efeitos da física do arco, efeito joule, fluidodinâmica do arco e da poça, com um modelo termomecânico (ou termometalúrgico-mecânico) com fonte de calor móvel e dela podem se extrair dados como distribuição térmica, distribuição de tensões e deformações, e até transformações de fases dependendo dos mecanismos acoplados a simulação.

Algumas aplicações deste tipo de simulação podem ser apontadas, como na indústria aeroespacial, pelo trabalho de Lundbäck [31], que coloca a o modelo de fonte térmica e trajetória de soldagem já associadas com o desenho CAD (*Computer Aided Design*), e pelo método de elementos finitos que pode ser aplicado para geometrias grandes e complexas.

Outro caso de sucesso é exemplificado no trabalho de Farajpour e Ranjbarodeh [32], que simularam soldagem GTAW de junta dissimilar entre aço carbono e aço inoxidável, utilizando o método de elementos finitos. Seus resultados quantitativamente tiveram erro de 11% em relação à análise térmica, pela comparação da largura da poça real, e um erro de 17% em relação à análise mecânica, pela comparação da distorção vertical final real.

#### 2.4.2 Método de elementos finitos

Lotti [33] remete que o início do desenvolvimento do método de elementos finitos, é bastante antiga, proposta por Gauss, quando fez uso de funções como aproximação para certos problemas. O método consiste, na discretização de modelo, em elementos, chamados finitos, que mantem a propriedade geral do sistema, sendo que estes elementos por sua vez, são descritos por equações diferenciais (ordinais ou parciais).

A explicação deste método se faz de maneira mais eficaz quando por meio de um exemplo, e neste caso, como será abordado o aspecto térmico, o exemplo será o caso de estudo. O método parte de algumas considerações para simplificações de cálculos, como incompressibilidade, viscosidade desprezível, dependência linear do fluxo de calor com o gradiente de calor, conforme a lei de Fourier. Dessa forma é possível equacionar, a chamada forma forte do problema, como Anca *et. al.* [34] fizeram em seus estudos, confirme a Equação 5.

$$\rho \frac{\partial H}{\partial t} - \nabla \cdot (k \nabla T) = q \quad \forall (\mathbf{x}, t) \in \Omega_i \quad \text{Eq.(5)}$$

Na qual, T é a temperatura, H é entalpia, k é a condutividade térmica, e q é o calor aportado em volume. A partir desta equação, é possível estabelecer a sua forma fraca (Equação 6), que nada mais é a sua forma integral, utilizando método de balanceamento residual.

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} W \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dV + \frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} W \rho^m \zeta f_i dV + \int_{\Omega} k \nabla W \cdot \nabla T dV \\ + \int_{\Omega} W \cdot q dS + \int_{\Omega} W h (T - T_{env}) dS - \int_{\Omega} W q dV = 0 \end{aligned} \quad \text{Eq.(6)}$$

#### 2.4.3 Modelo de fonte de calor

Diversos modelos já foram concebidos para simplificar a emissão de calor gerada pelo aro elétrico no processo de soldagem, bem como pelo calor emitida pela poça de fusão, todos possuem pontos positivos e negativos, mas atualmente o modelo mais difundido pela comunidade acadêmica, é o modelo do duplo elipsoide de Goldak.

De acordo com Goldak et al. [35], o duplo elipsoide é um modelo matemático para fonte de calor de soldagem móvel, baseado na distribuição Gaussiana da densidade de energia, de modo que o tamanho e a forma dessa fonte podem ser facilmente alterados para penetrações mais rasas como para processos de soldagem ou para processos com alta penetração e concentração de energia como soldagem a laser e feixe de elétrons. Esse modelo consegue reproduzir a transferência de calor em regime estacionário, considera calor latente de fusão, é possível variar as propriedades do material em função da temperatura, e também troca de calor por convecção e irradiação podem ser consideradas. Não consegue considerar a fluidodinâmica na poça de metal líquido. O método de Goldak também é considerado de alto consumo computacional. A Figura 7 apresenta uma representação geométrica deste modelo.

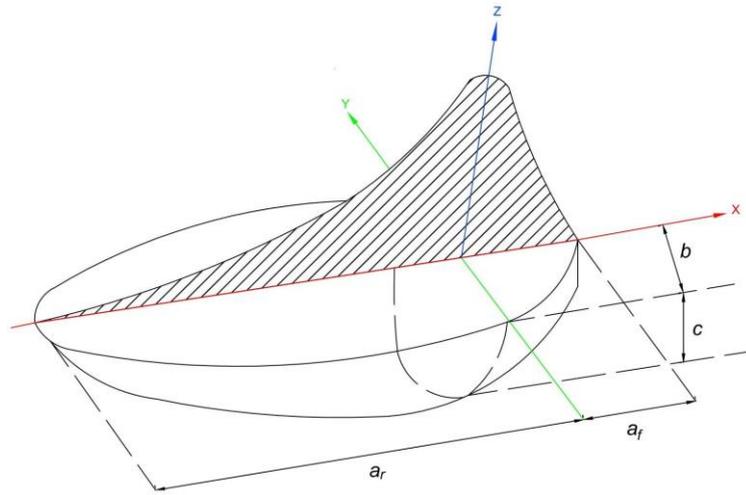


Figura 7 – Representação esquemática do duplo elipsoide de Goldak.

Por meio dos parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  mostrados da Figura 7, é possível realizar a calibração do modelo em relação a fonte real, visto que estes parâmetros são independentes, e podem balancear a distribuição de energia para frente ou para trás da poça, como demonstrado pela divisão de  $a$  em  $a_r$  e  $a_f$ , que se referem a parte anterior e posterior respectivamente. A Equação 7 representa tanto a parte posterior quanto a parte anterior do duplo elipsoide.

$$q(x, y, z, t) = \frac{6\sqrt{3}fQ}{abc\pi\sqrt{\pi}} e^{-3x^2/a^2} e^{-3y^2/b^2} e^{-3[z+v(\tau-t)]^2/c^2} \quad \text{Eq. (7)}$$

Em que  $f$  é a fração de distribuição de energia,  $f_r$  e  $f_f$  se referem a parte anterior e posterior respectivamente, e que somadas dão 2. Dessa forma é possível aplicar  $a$ ,  $b$  e  $c$

para as duas partes do modelo.  $Q$  é a o aporte térmico em  $w$ ,  $t$  é tempo,  $x$ ,  $y$  e  $z$  são coordenadas de espaço. A transformada de coordenadas no eixo  $z$ , considerado o eixo de deslocamento da fonte, é dada pela Equação 8, e é ilustrada pela Figura 8.

$$\xi = z + v(\tau - t) \quad \text{Eq. (8)}$$

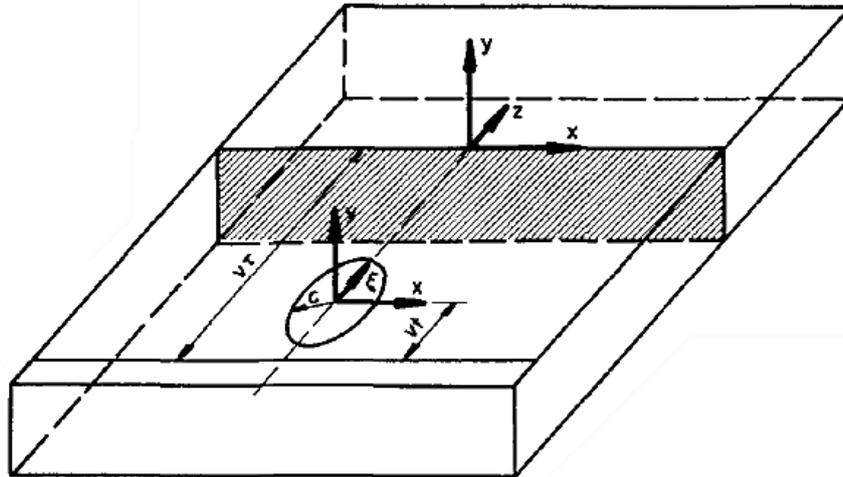


Figura 8 – Representação esquemática do sistema de referência para o modelo duplo elipsoide de Goldak (Adaptado de [35])

Dentro das limitações apontadas até então sobre este modelo (duplo elipsoide) e o método de elementos finitos, o seu uso conjunto traz resultados muito mais fiéis a realidade do que os métodos analíticos. Goldak et al. [35] no final de seu trabalho, realiza essa comparação, da modelagem de um processo de soldagem por feixe de elétrons, 70 kV, 40 mA e 5,3 mm/s com 10 mm de penetração em um aço com 0,24% C e 19 mm de espessura total. Os modelos analíticos foram o de Rosenthal 2D e 3D e os resultados de tempo de resfriamento 800 – 500 °C e diferença percentual em relação ao experimental estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados comparativos entre soldagem real e modelos simulados (Adaptado de [35])

Método de cálculo	Tempo de resfriamento	Diferença
	(s)	(%)
Experimental	1,9	-
Analítico (2D)	2,4	+21
Analítico (3D)	1,4	-21
FEM (Elipsoide duplo)	2,0	+5

Estes resultados já mostram a maior proximidade do método de elementos finitos em relação aos métodos analíticos, mas além disso também foi comparado o uso do modelo de disco até então desenvolvido com o duplo elipsoide, no trabalho de Lindgren [30] apresentado na Figura 9.

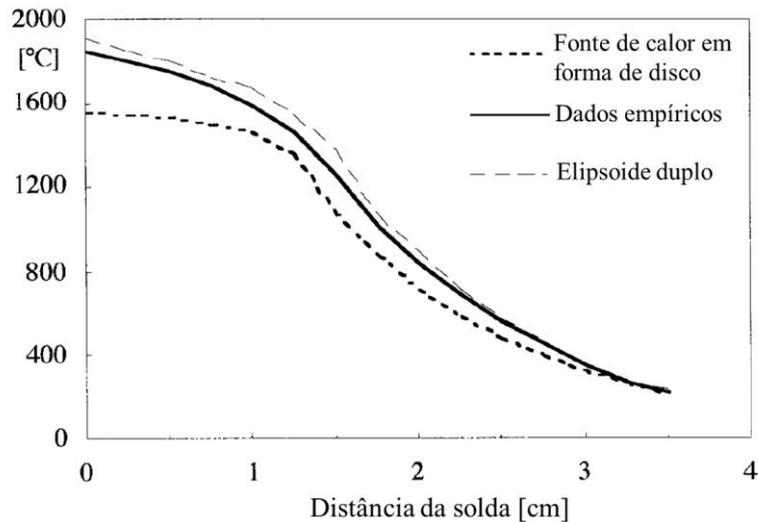


Figura 9 – Ciclos térmicos experimental e simulados (Adaptado de[30])

#### 2.4.4 Modelagem do material

Alguns modelos de comportamento do material que foram acoplados à simulação do processo precisam ser detalhados.

Primeiramente, o modelo matemático da decomposição da austenita por transformações difusionais, chamado de JMAK, de 1939, é o mais consolidado e amplamente empregado para este fim. Este modelo é nomeado pelas iniciais dos sobrenomes de 4 pesquisadores que chegaram a conclusões semelhantes na mesma época, Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov. É um modelo estocástico, baseado na combinação entre nucleação e crescimento de grãos de uma nova fase, e experimentalmente obedece uma curva sigmoideal [36]. A principal equação deste modelo é dada pela Equação 9.

$$y = 1 - e^{-(kt)^n} \quad \text{Eq. (9)}$$

Na qual, a fração volumétrica da fase transformada é representada por  $y$ , o tempo é  $t$ , e  $k$  é uma constante cinética conhecida como taxa de reação efetiva e  $n$  é o expoente de Avrami, também constante. Mais especificamente,  $k$  é obtido pela linearização da Equação 10.

$$k = A e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad \text{Eq. (10)}$$

Em que A é o fator de frequência, E é energia de ativação mínima para início da nucleação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. Pela substituição da Equação 10 na Equação 9, e sua subsequente linearização obtém-se a Equação 11.

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad \text{Eq. (11)}$$

Esta equação é considerada para o regime isotérmico, mas este modelo também pode ser adaptado para regimes não isotérmicos, fazendo a consideração de que ocorrerá uma taxa de aquecimento constante, como na Equação 12.

$$T = T_0 + \varphi t \quad \text{Eq. (12)}$$

Em que T é a temperatura do sistema, T<sub>0</sub> é a temperatura inicial e φ é a taxa de aquecimento.

No que tange transformações adifusionais, mais especificamente a decomposição da austenita em resfriamento contínuo, um modelo também muito aceito academicamente é o desenvolvido por Koistinen e Marburguer em 1958. Sabe-se das dificuldades trazidas pelas transformações não isotérmicas, e de algumas dependências com as transformações isotérmicas, de modo que uma vez calculada a fração de fase transformadas difusionalmente, a fração de martensita dependerá da temperatura que se atinge ao passar de Ms (início da transformação martensítica) [37]. A Equação 13 é a principal deste modelo.

$$V_\gamma = \exp[-1,10 * 10^{-2}(M_s - T_q)] \quad \text{Eq. (13)}$$

Na qual, V<sub>γ</sub> é o volume de austenita retida, T<sub>q</sub> é a temperatura mínima atingida, e que Ms > T<sub>q</sub> > -80 °C. Pelo princípio da aditividade obtém-se a fração de martensita, V<sub>M</sub>, como na Equação 14.

$$V_M = 1 - V_\gamma \quad \text{Eq. (14)}$$

Leblond e Devaux [38] em 1983 apresentaram um modelo de transformações não isotérmicas que além de considerar o tamanho de grão da austenita prévia também pode ser aplicado tanto para transformações difusionais controladas quanto para transformações martensíticas. O trabalho original trata desde uma transformação de uma única fase em uma segunda fase, até o caso de n fases com n transformações. Atualmente este modelo já foi desenvolvido e com crescente números de aplicações na indústria, como na adaptação feita por WROŻYNA *et. al.* [39], chamada CONT, em seu trabalho, estudaram o tratamento térmico de recozimento contínuo em aços *dual phase*, e compararam seus resultados empíricos com este modelo e com o JMAK também. Oe

resultados estão apresentados na Figura 10 em que é possível ver a boa aderência entre os valores simulados e os valores reais.

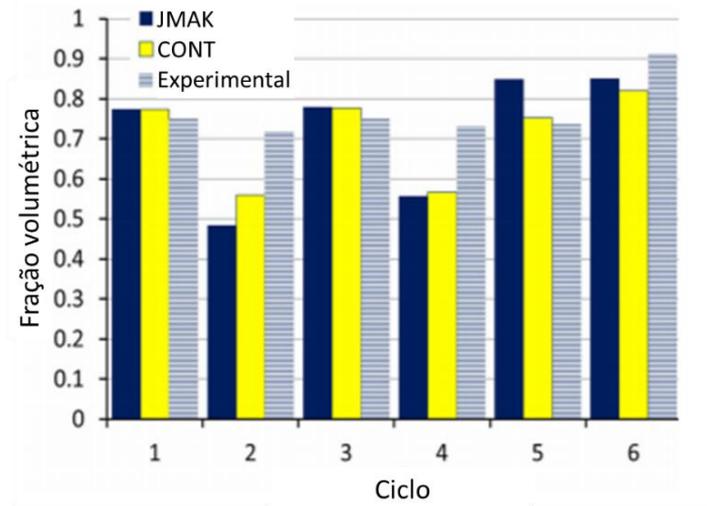


Figura 10 – Comparação entre previsão de fases pelos modelos JMAK, CONT (Leblond modificado) e resultados experimentais (Adaptado de [39])

Outro importante método a ser citado é o método CALPHAD. Este método foi criado tendo como objetivo tratar da questão da interação entre o vários elementos químicos, em 1970, por Kaufman e Bernstein [40]. O princípio do método CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams), reside na minimização da energia livre de Gibbs das fases do sistema, equalizando os potenciais químicos dos diversos elementos presentes. A grande vantagem do método CALPHAD é que se pode extrapolar as informações de diagramas binários e ternários, já conhecidos, para sistemas com vários elementos em que não se conhece a interação entre estes. Esta técnica permite o cálculo de inúmeras funções e propriedades termodinâmicas (entalpia, entropia, volume, atividade, calor específico, densidade, coeficiente de dilatação entre outras) em função da temperatura para quase todas as ligas existentes. Também é necessário calcular condutividade elétrica e térmica, que são obtidos por um método indireto a partir do Calphad.

Por fim, o último modelo a ser apresentado é o modelo de Kirkald [41], que se baseia na composição química para obter temperaturas de equilíbrio, que podem ser aprofundadas em caso de haver disponibilidade de um diagrama TTT. Dois são os principais pontos deste modelo, a lógica que determina qual reação estará acontecendo, como apresentado na Figura 11 e a expressão do balanço das taxas de transformação dada pela Equação 15

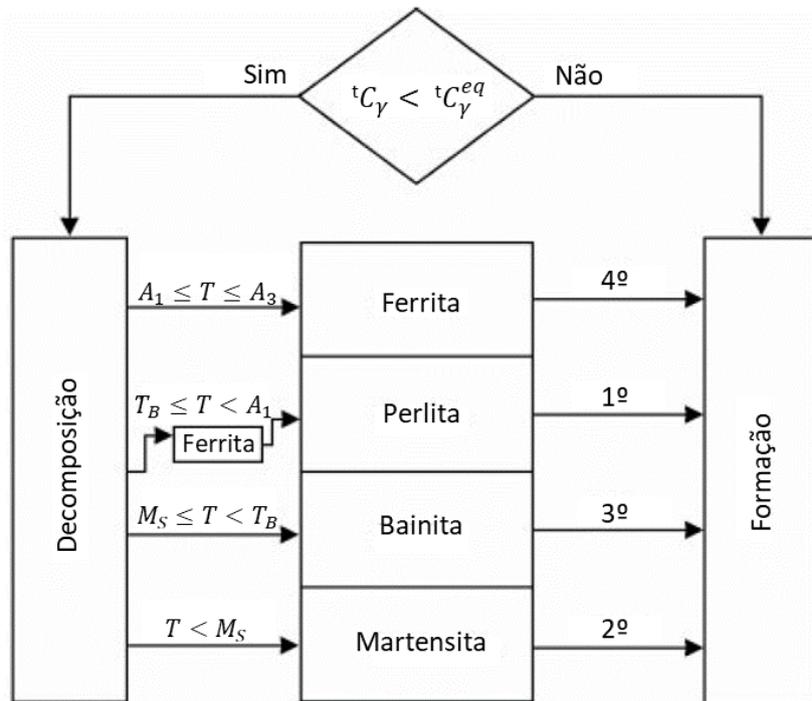


Figura 11 – Fluxo de decomposição ou formação da austenita do modelo de Kirkaldy. (Adaptado de[41]).

A lógica parte do princípio que se o teor de carbono for inferior ao de equilíbrio em determinada temperatura, a austenita será decomposta, em ferrita, perlita, bainita ou martensita. A ferrita que ocorre até A3, a perlita entre a A3 e a temperatura de início da bainita, e então a fração de ferrita é recalculada. A bainita ocorre entre temperatura de início da bainita (TB) até a temperatura de início da martensita (MS), na qual a taxa da reação bainítica será zero na temperatura de início da bainita. E por fim, a austenita remanescente que ultrapassar o início da transformação martensítica se transformará em martensita.

E a equação que rege as transformações de difusão controladas da austenita é dada por:

$$\dot{X}_i = F_i^G F_i^C F_i^T F_i^X \quad \text{Eq. (15)}$$

Onde,  $F_i^G$  é o efeito do tamanho de grão da austenita,  $F_i^C$  é o efeito da composição química,  $F_i^T$  é o efeito da temperatura,  $F_i^X$  descreve o efeito da fração da fase formada.

## 2.5 Simulação física

Há muito tempo se procura formas de simular fisicamente processos metalúrgicos, como conformação, laminação, forjamento, extrusão, recozimento, revenido, têmpera, e também soldagem. Dentre muitos motivos, o principal destacado é o custo, que é bastante reduzido quando se realiza um estudo preliminar representativo, ou seja, um modelo do

processo real, uma simulação, pois ao invés de realizar inúmeros testes com diversas variáveis em escala real, reduz-se o espaço amostral de variáveis controláveis, pois em uma amostra do metal base do objeto de estudo, aplica-se um ciclo termomecânico equivalente ao processo que se desejar, o que é muito mais barato do que realizar a operação em escala real. Historicamente o primeiro processo a ser simulado fisicamente foi a soldagem, no final da década de 50, com intuito inicial de avaliar as propriedades mecânicas de regiões da ZTA fragilizadas para aplicações navais em aços de alta resistência [42], e que são até hoje utilizados para este fim.

Desde o início das simulações físicas, foram percebidas discrepâncias entre os modelos e os resultados de peças reais, que possuíam diferentes fontes de erros, dependendo do parâmetro avaliado. Cada fonte de erro levou a um aperfeiçoamento do equipamento de modo a produzir compensações e diminuir a faixa de erro entre simulação e realidade. Especificamente para soldagem, que possui ciclos térmicos com altas taxas de aquecimentos e resfriamento, difíceis de controlar, e que por sua vez geram acomodações plásticas no material. A compensação para este efeito foi realizada através da adição da capacidade de deformar mecanicamente o corpo de prova, em 1957 com o advento do primeiro simulador comercial, da marca Gleeble [42].

Outras falhas foram sendo observadas com o desenvolvimento dos estudos sobre esta ferramenta. Kou [21] aponta 3 das principais falhas, sendo a primeira, que para taxas de resfriamento extremamente elevadas como as obtidas em soldagem a laser ou por feixe de elétrons a simulação não se provou capaz de reproduzir, devido à limitada capacidade de refrigeração. A segunda falha é relacionada às perdas de calor para a superfície, a temperatura superficial pode ser inferior à da linha central da amostra, especialmente se a temperatura de pico é elevada e a condutividade térmica do corpo de prova for baixa. O que pode ser mitigado pelo uso de corpos de prova cilíndricos ao invés de prismáticos. E por fim, a última falha e mais crítica, reside no fato de que o gradiente de temperatura é muito mais baixo no corpo de prova simulado do que na ZTA real, exemplificado por um caso de solda em aço inox, em que se atinge 10 °C/mm na simulação contra 300°C/mm perto da linha de fusão da solda real. Esta grande diferença no gradiente de temperatura tende a tornar a microestrutura do espécime diferente da microestrutura da ZTA real, principalmente relacionado ao tamanho do grão, que tende a ser significativamente maior no corpo de prova simulado do que na ZTA real, especialmente para altas temperaturas de pico, superiores a 1100°C.

Posteriormente, em 1988, Miranda e Fortes [43] na introdução de seu trabalho também se depararam com o problema da diferença entre os tamanhos de grãos da austenita prévia, que para a simulação tende a ser maior que a real. O estudo de Alexandrov e Lippold [44] corrobora com o mesmo princípio e ainda ressaltam que quanto mais abruptos forem as rampas de aquecimento e resfriamento, mais difícil será de se alcançar bom níveis de reprodutibilidade, e que a maior estadia em temperaturas mais altas, favorece a cinética de crescimento dos grãos. Além disso, é sabido que na ZTA de aços temperáveis, a região de grãos finos se transforma em martensita primeiro que a região de grãos grosseiros, como pode ser observado no trabalho de Rios [18]. No seu estudo foi utilizada dilatométrica em corpos de prova Gleeble para determinar Ac1, Ac3, Mi e Mf para diferentes taxas de aquecimento e resfriamento.

Tabela 2 – Resultados de Ac1, Ac3, Mi e Mf do trabalho de Rios [18].

T <sub>p</sub> [°C]	Temperatura [°C]				
	Ac1	Ac3	Mi	Mf	Bi
1370	676	764	391	230	530
1100	673	752	390	210	434
850	648	757	385	207	487
750	647	739	376	222	396
700	632	–	390	210	–
650	626	–	–	–	–

Deste fato resulta-se o efeito chamado de choque ou encontro entre grãos, do inglês *impingement*, definido por Doherty [45] como sendo a impossibilidade de um grão austeníticos crescer sobre um grão já transformado. Este fenômeno ocorre na junta soldada, e a região de grãos finos impede que a região de grãos grosseiros cresça ainda mais, já na simulação, dentro da região considerada homogênea do corpo de prova, os pontos adjacentes possuem o mesmo ciclo térmico, e a mesma força motriz para crescimento, sem barreiras ao seu crescimento.

## 2.6 Interação do hidrogênio com aços

O hidrogênio é um elemento que forma uma molécula muito estável quando combinado com um segundo átomo de hidrogênio, produzindo o gás hidrogênio - H<sub>2</sub>. Este elemento também possui três formas de isótopos, chamados prótio, deutério e trítio, que possuem um próton, um próton e um nêutron, e um próton e dois nêutrons,

respectivamente. O primeiro destes isótopos é o mais abundante na Terra e é o que realiza interação com as ligas metálicas, alvo do estudo em questão.

Este elemento possui outras características interessantes, como eletronegatividade com valor médio, que lhe propicia formar diversos tipos de ligações químicas com diferentes elementos, além de possuir pequeno tamanho (muito menor que sua forma molecular), que permite sua entrada em sítios intersticiais estreitos de microestruturas metálicas [46].

A interação entre hidrogênio e ligas metálicas possui alguns mecanismos que devem ser introduzidos para compreensão dos fenômenos subsequentes de fragilização, e que estão diretamente relacionados com a quantidade de hidrogênio que permeia a microestrutura e a velocidade (difusividade) com que essa permeação ocorre.

Nos aços, os sítios preferenciais do hidrogênio são os octaédricos da austenita (CFC) e os tetraédricos da ferrita (CCC), como ilustrado na Figura 12. De modo geral, a austenita oferece maior solubilidade para o hidrogênio, do que a ferrita, majoritariamente, devido ao fato de que o seu sítio octaédrico possui mais do que o dobro do volume do mesmo sítio ferrítico. Quanto a difusividade, é necessário observar que a movimentação entre sítios octaédricos demanda uma grande energia de ativação, o que favorece a difusão ser mais rápida em células com mais espaços tetraédricos, que é o que ocorre nas células CCC, ferrita [47].

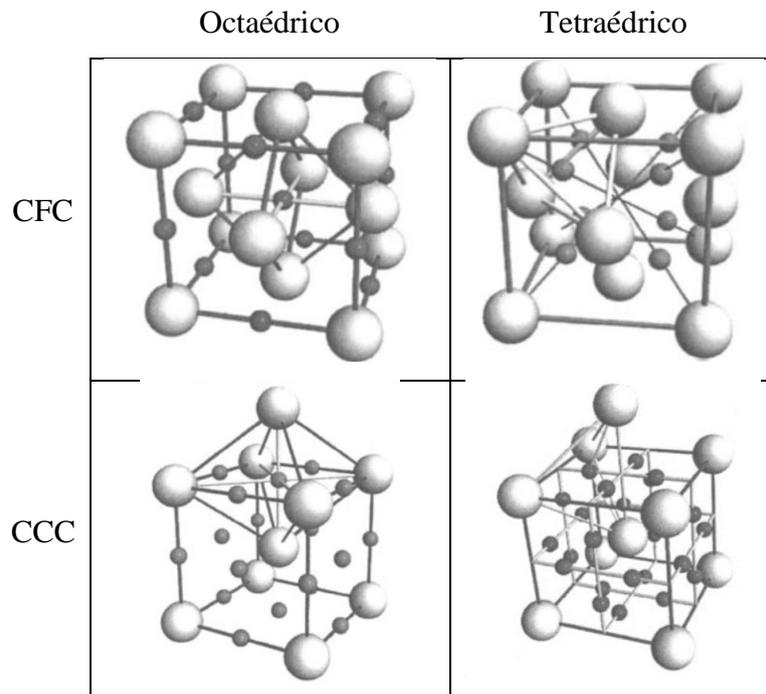


Figura 12 - Sítios intersticiais de ocupação do hidrogênio (octaédrico e tetraédrico) em células cúbicas de face centrada (CFC) e de corpo centrado (CCC) (Adaptado de [47])

A propagação do hidrogênio para o interior de uma microestrutura metálica segue algumas etapas, que serão explicados a seguir, com auxílio da Figura 13. O hidrogênio presente no meio, pode existir em forma de gás, para adentrar uma estrutura metálica precisa primeiramente adsorver-se na superfície do material (1), ou seja, na interface, por meio de interação eletrostática de Van der Waals e compartilhamento de elétrons com os átomos da interface, e somente então pode se dissociar em átomos adsorvidos (2). Dentre muitos fatores, estas duas etapas têm sua cinética fortemente influenciada pela textura superficial e pela quantidade e distribuição de impurezas no material. Subsequentemente os átomos são absorvidos (3) e atingem maiores profundidades ao se difundirem (4) por meio de sítios de menores energias. Os átomos que não são absorvidos podem se recombinar e permanecer no meio [46].

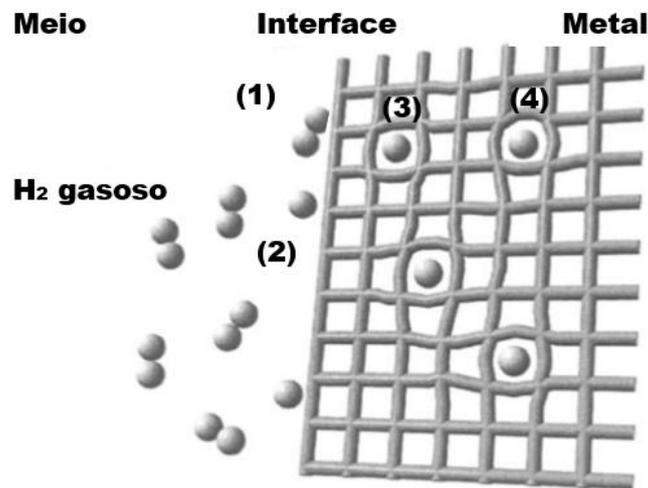


Figura 13 – Adsorção e absorção de hidrogênio por interface metálica. (Adaptado de [46])

Ao longo da difusão pelos sítios intersticiais do material, o hidrogênio tenderá a se distribuir entre sítios de mesma energia, mas para tal, eles poderão encontrar sítios que impedirão a sua presença, de mais alta energia, chamados de sítios bloqueadores, e sítios que permitirão uma maior interação com ele, de mais baixa energia, chamados sítios aprisionadores. O grau de bloqueamento e de aprisionamento é função da temperatura do material [52].

Dentre os sítios aprisionadores pode-se citar, além dos sítios intersticiais, as diversos defeitos cristalinos, como discordâncias, contornos de grãos (austeníticos, pacotes e ripas martensíticas, maclas, etc), lacunas, e para ligas, elementos intersticiais e substitucionais, e precipitados. O aumento da presença destes componentes faz com que a solubilidade aparente se eleve e que conseqüentemente a difusibilidade caia, o que na maioria dos casos também favorece mecanismos de fragilização [52].

O efeito de aprisionamento pode variar dependendo da energia de cada sítio, e por este motivo, os sítios aprisionadores são comumente classificados da seguinte forma [60]:

1. Aprisionadores fracos (ou reversíveis): discordâncias, precipitados finos na matriz, solutos como Cr e Mo;
2. Aprisionadores intermediários: Ripas de martensita, contorno de austenita prévia;
3. Aprisionadores fortes (ou irreversíveis): Inclusões não metálicas, precipitados esféricos, interface entre ripas de martensita e/ou contorno de austenita prévia com austenita retida, precipitados finos ou segregação de impurezas.

As já mencionadas permeabilidade, difusividade e solubilidade também devem ser melhor detalhadas. Inicialmente deve-se considerar a primeira lei de Fick. A permeabilidade geralmente é definida para estado estacionário de transporte difusional através do material que suporte uma diferença de pressão. Ambas permeabilidade e difusividade são termicamente ativadas e seguem as Equações 16 e 17 do tipo Arrhenius, respectivamente.

$$\varphi = \varphi_0 \exp\left(\frac{-H_\varphi}{RT}\right) \quad \text{Eq. (16)}$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-H_D}{RT}\right) \quad \text{Eq. (17)}$$

Na qual,  $\varphi$  representa a o coeficiente de permeabilidade e  $D$  o coeficiente de difusibilidade,  $H_\varphi$  e  $H_D$  são as entalpias [kJ.mol<sup>-1</sup>], para a permeação e para difusão respectivamente,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é temperatura [K]. Permeabilidade e difusividade se relacionam conforme a Equação 18.

$$\varphi = D \cdot K \quad \text{Eq. (18)}$$

Em que  $K$  é o coeficiente de equilíbrio para lei de Sievert, que é um caso especial de equilíbrio químico no limite do comportamento de um gás ideal. Então a solubilidade é dada pela Equação 19.

$$S = \varphi/D \quad \text{Eq. (19)}$$

Dessa forma, a solubilidade pode ser entendida como a pressão normalizada do equilíbrio da concentração de hidrogênio nos espaços cristalinos [61].

A difusividade do hidrogênio, como já foi dito anteriormente, pode ser afetada pela microestrutura, mais especificamente pelas fases presentes, pelos contornos de grãos, pela

morfologia dos grãos, lacunas e discordâncias, além de interfaces com inclusões não metálicas, precipitados e vazios [64]. Dentre estes fatores, alguns serão detalhados pela maior criticidade.

A respeito da microestrutura, Haq *et. al.*[64] em pesquisa da influência do hidrogênio em aços X70, em produziram uma extensa pesquisa na literatura comparando valores de difusividade e concentração de hidrogênio em função da microestrutura, os principais resultados se encontram Tabela 3. Dentre os diversos microconstituintes, alguns casos permitem comparações como entre perlita degenerada, bainita e ferrita acicular, que nesta ordem apresentam efeito crescente na eficiência em aprisionar o hidrogênio.

Tabela 3 - Resultados de Difusividade e Concentrações de hidrogênio levantados na revisão de Haq *et. al.* [64]

Aço	Microestrutura	D [ $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ]	$C_{\text{app}}$ [mol H $\text{m}^{-3}$ ]
X70	F + AF	0,263	28,8
X100	F + B	0,01	134
	PD/FA/B M/A		
	[%] [%]		
X65	F+B	9,38	4,45
	F+PD	3,75	1,28
	F+PD	3,93	0,88
X70	F+PD+FA, F+FA+FB	0,5-4,3	--
X52	F+P, FA+P	0,15-0,24	$2,6 \cdot 10^5$ -27,41
X65	R&T	0,9-0,96	--
X65	F+P	204	5,7
	B+M/A	1,1	20,1
	F+P	2,5	5,5
	B+M/A	1,2	15,6
API	F+P, F+B, F+FA	3,5-9,5	--
X80	F+FB+M/A	0,2	26
X70	F+P+M	0,73-0,79	--

F – Ferrita, FA – Ferrita acicular, B – Bainita, PD – Perlita degenerada, M/A – Martensita/Austenita, P – Perlita, FB – Ferrita bainita, R&T – Revenido e temperado.

Uma importante fase é a austenita, que em relação à ferrita, apresenta difusibilidade inferior, como apresentado no trabalho de De Queiroz [54], que aponta o valor de  $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  para a fase cúbica de corpo centrado (ferrita) e  $10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$  para a fase cúbica de face centrada (austenita).

Outro parâmetro com efeito bastante controverso na literatura é o tamanho de grãos, que representa o caminho livre médio por onde pode ocorrer a difusão. A primeira vertente é que quanto mais contornos disponíveis, estes facilitariam a difusibilidade pela menor energia requerida para locomoção como suportado por Calder *et. al.* [65], em seus estudos em aços inoxidáveis, e Tsuru *et. al.* [66] em estudos em níquel. A vertente contrário defende que os contornos agem como barreiras à mobilidade do hidrogênio, funcionando como aprisionadores reversíveis em nós e junções dos contornos, como suportado por Brass *et. al.* [67] em estudos com níquel, Wert *et. al.* [68] em estudos com ferro. De modo mais imparcial Ichimura *et. al.* [69] em estudos com alumínio, percebeu que existe um tamanho de grão ótimo com máxima difusividade de hidrogênio no material, pois as taxas de difusão diminuía tanto para grãos mais finos quanto para grãos mais grosseiros. Esta última teoria foi aprofundada por Yazdipour *et. al.* [70], que simulou utilizando método celular automata e diferenças finitas a difusão 2D do hidrogênio em aços X70, e também concluiu que existe um tamanho ótimo, intermediário, que apresentará a maior difusividade, como apresentado na *Figura 14*.

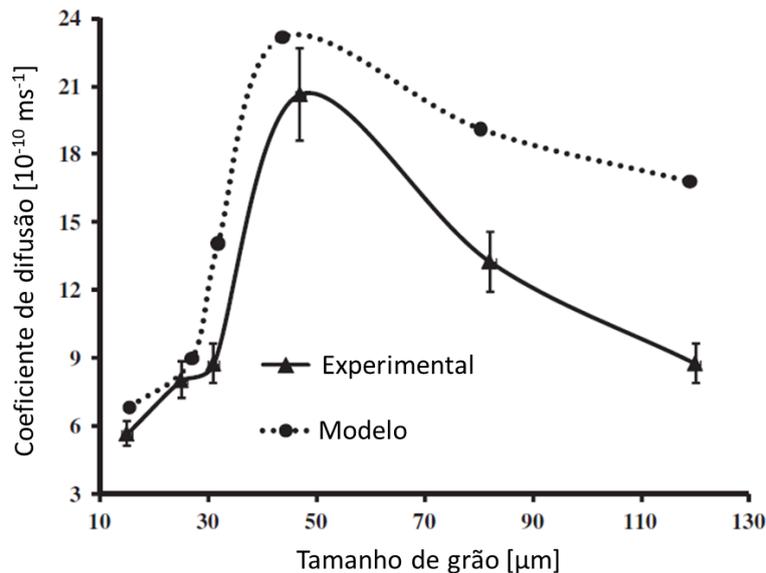


Figura 14 – Difusividade em função do tamanho de grão.( Adaptado de [70])

### 2.6.1 Teorias de fragilização pelo hidrogênio e mecanismos de dano

Ao difundir no material, o hidrogênio causa diversos efeitos na microestrutura, e na maioria dos casos estes efeitos são negativos, deletérios às macropropriedades do material, também sendo chamados de fragilização. Nesta seção algumas das principais teorias de como ocorre a fragilização causada pelo hidrogênio serão apresentadas.

- HEDE - sigla em inglês para Hydrogen Enhanced Decohesion, traduzida para Decoção favorecida por hidrogênio, se refere ao mecanismo em que um hidrogênio atômico intersticial promove dilatação da rede cristalina por meio da cessão de seu elétron que irá ocupar a camada incompleta (3d) do ferro, aumentando a densidade de elétrons na nuvem de elétrons, e por conseguinte aumentando as forças de repulsão entre os átomos de ferro. Dessa reduz-se as forças de coesão assim como a energia para avanço de trincas [62].
- HELP - sigla em inglês para Hydrogen Enhanced Local Plasticity, traduzida para plasticidade localizada favorecida pelo hidrogênio, que se caracteriza como favorecimento de movimentação de discordâncias em planos cristalográficos preferenciais na ponta da trinca, e assim, propiciando a coalescência de microvazios na mesma direção, permitindo a fratura pelo aumento da plasticidade local [63]. A redução da energia de formação de defeitos na regiões adjacentes ao hidrogênio é muito comum em muitos metais, por exemplo, na estabilização de lacunas, que então favorecem que estas coalesçam e conseqüentemente aumentando assim a probabilidade de ocorrência de microvazios [71]. O aumento da mobilidade de discordâncias, que ocorre em função da redução energia elástica presente entre as discordâncias adjacentes, resulta da interação com o hidrogênio. Assim a movimentação das discordâncias é facilitada pela presença de hidrogênio. Lembrando que estas possuem uma característica de aprisionador fraco [72].
- Efeito defactante, ou teoria da redução da energia interfacial - deriva da teoria de Gibbs, no que tange interfaces entre fluidos, em suma, sugere que no processo de fratura de materiais, em que são criadas superfícies, a energia necessária para sua criação é reduzida pela presença de hidrogênio [73].
- Teoria do estado triaxial de tensões – considera que o hidrogênio tenderá a se difundir no sentido de regiões com estado triaxial de tensões, como ponta de trincas, pontos de concentração de tensões residuais, pés de discordâncias em aresta, e dessa forma esses locais terão um grande aumento da concentração de

hidrogênio levando a um aumento da distância interatômica e um consequente enfraquecimento da rede cristalina diminuindo sua resistência frente a propagação de trincas [48].

- Teoria da pressão interna – com intuito de explicar a perda de resistência quando aços atingiam concentrações de hidrogênio superiores à sua solubilidade nominal, diz que o hidrogênio atômico em altas concentrações, acumulado em defeitos internos, poderia se recombinar na forma molecular gasosa, aumentando significativamente de volume, e consequentemente gerando enorme pressão, fazendo com que estes defeitos evoluíssem para trincas [49].
- Formação de hidretos – Alguns metais como Pa, Nb, Zr, Ti, Ta possuem a forte tendência de formar hidretos, logo, ligas com a presença destes elementos poderão apresentar formação de hidretos se as condições propícias se apresentarem, como nas regiões adjacentes a ponta de uma trinca, onde o campo de tensões gera um sítio adequado para nucleação de hidretos. Uma vez formados os hidretos podem por exemplo, facilitar a fratura por clivagem [50].

Além destas teorias, diferentes mecanismos de dano foram classificados que compartilham dos efeitos que o meio inflige sobre o material, chamados de mecanismos de trinca assistida pelo meio (EAC – *Environment Assisted Cracking*). Dentre os quais podem ser citados [74]:

- HIC – *Hydrogen Induced Cracking*: Ocorre quando o hidrogênio se recombina na forma molecular no interior de sítios aprisionadores, aumentando bruscamente a pressão local, e sendo causa de nucleação de trincas.
- SOHIC – *Stress-oriented Hydrogen Induced Cracking*: É uma variação do mecanismo anterior, em que a tensão principal está perpendicular ao plano de propagação das trincas, muito comum em materiais que experimentam ciclos térmicos variados como na soldagem.
- SSC – *Sulfide Stress Cracking* ou trinca assistida por sulfetos: Ocorre em presença de H<sub>2</sub>S, que favorece a taxa de corrosão em meio aquoso e reduz a taxa de recombinação do hidrogênio (efeito veneno).
- HISC – *Hydrogen Induced Stress Cracking*: Ocorre quando o material está submetido a esforços trativos, e que não possuem grande resistência à corrosão assistida por sulfetos (SSC) mas com alta resistência à corrosão sob tensão em proteção catódica.

De uma forma geral, Chalaftris [50] faz uma classificação da vulnerabilidade dos microconstituintes, do menos vulnerável para o mais vulnerável, sendo o resultado apresentado a seguir:

1. Bainita
2. Aços temperados e revenidos
3. Perlita e/ou estruturas esferoidizadas
4. Martensita

Também ficou ressaltado como via de regra que quanto mais finos os grãos associados a baixos teores de carbono, maior seria a resistência da liga contra a fragilização pelo hidrogênio.

## 2.7 Ensaio eletroquímico de permeação de hidrogênio

O ensaio eletroquímico de permeação de hidrogênio, assim como estabelecido pela norma ASTM G148 [51], permite calcular o coeficiente de difusão do hidrogênio, já apresentado anteriormente, e assim, implementar uma caracterização do material quanto aos possíveis mecanismos de dano podem estar atuando.

Existem dois métodos para realização deste ensaio, baseado no método de geração de hidrogênio, que pode ser por carregamento catódico ou geração espontânea de hidrogênio por H<sub>2</sub>S. Com ambas as técnicas é possível obter mesma densidade de corrente, e a diferença entre elas reside nos parâmetros de controle, em que no carregamento catódico se faz pela aplicação de potencial catódico e pela geração espontânea por H<sub>2</sub>S se faz pela vazão e teor desse gás na mistura gasosa, tendo uma resposta mais lenta [52]. Neste trabalho foi realizada a vertente de geração espontânea.

De modo qualitativo, este ensaio possui algumas vantagens e desvantagens, como por exemplo, em relação ao seu uso, o baixo custo para a realização de ensaios, o baixo nível de risco para operar, e a facilidade para modificação das condições de contorno são pontos positivos, porém a baixa reprodutibilidade dos resultados conta com um ponto negativo [52].

Já quanto ao método experimental, que é dado pela norma ASTM G 148 [51] será detalhado na seção de metodologia, porém alguns pontos já devem ser abordados, em relação as reações predominantes nos vasos que contem as soluções do teste, e para isso será introduzido brevemente o conceito da metodologia deste teste.

A célula do ensaio, de acordo com a norma, está apresentada esquematicamente na Figura 15, na qual basicamente existem dois vasos que se comunicam por uma membrana,

que no caso é a amostra, de um lado ocorre a geração do hidrogênio por meio do borbulhamento de mistura gasosa em uma solução líquida, chamado lado catódico, e do outro lado, o lado anódico, com o eletrodo de referência e o contra eletrodo, que são capazes de detectar a corrente gerada pela passagem do hidrogênio pela membrana. Tendo a membrana uma área definida e fixa, e a com a corrente pelo tempo, é possível, por exemplo, determinar o coeficiente de difusão.

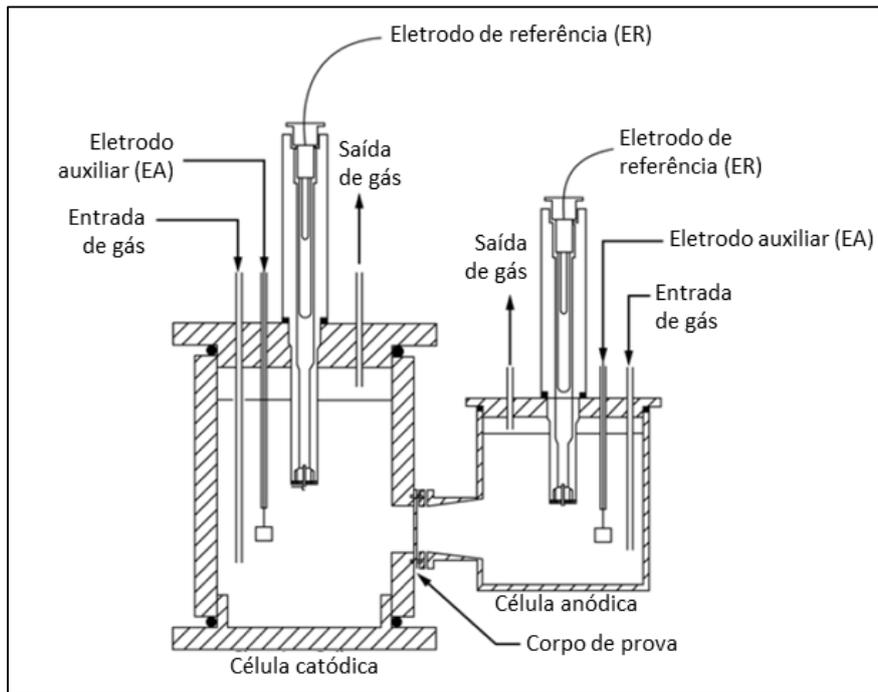
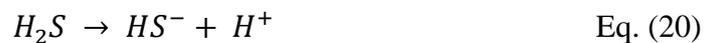


Figura 15 – Esquema representativo da célula utilizada no ensaio de eletroquímico de permeação de hidrogênio segundo a ASTM G148 (Adaptado de [51])

Do lado catódico, no qual o hidrogênio é gerado de forma espontânea, pela mistura gasosa que será especificada na seção de metodologia, contendo certo teor de  $H_2S$ , ocorrem as reações das Equações 20 e 21.

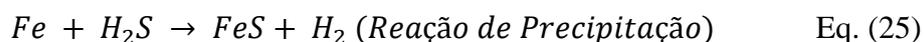


Ainda pode ocorrer a produção de hidrogênio devido a natureza do  $H_2S$  que pode se comportar como um diácido ou mono ácido, podendo liberar um ou dois prótons  $H^+$  na solução como nas Equações 22 e 23.



Em contato com a amostra, ocorre interação do  $H_2S$  com os produtos da reação anódica (Equação 24), favorecendo a formação de sulfeto de ferro, que se precipita

formando um filme na superfície da amostra (Equação 25), que é uma das razões que a norma recomenda que o lado exposto para o lado catódico seja recoberto por Ni ou Pd.



### 2.7.1 Aplicações de permeação de hidrogênio para o aço 9% Ni

Sá [52] realizou estudos com o aço 9% Ni como metal base, aplicando 3 diferentes tratamentos térmicos, como apresentados da Tabela 4. E explorou dois conjuntos de parâmetros do teste de permeação, foram realizados testes utilizando carregamento catódico de -900 mV em solução de tiosulfato  $10^{-3}$  M e também com potencial de circuito aberto, ambas sem aplicação de camada protetiva.

Tabela 4 – Tratamentos térmicos realizados no trabalho de Sá [52].

Amostra	Têmpera			Revenimento		
	Temp.	Tempo	Resfriamento	Temp.	Tempo	Resfriamento
TR565				565°C	1,5h	Óleo
TR605	800°C	1,5 h	Água	605°C	1,5h	Ar
T					-	

A partir de seus resultados, o autor concluiu sobre os resultados das amostras com carregamento catódico que as amostras submetidas ao tratamento de revenido apresentaram fluxo de hidrogênio significativamente inferior daquele apresentado pelas amostras apenas temperadas, que foi atribuído principalmente ao fato de que o revenido aumenta o teor de austenita retida em relação a condição temperada. Já a condição em circuito aberto teve comportamento inverso, o que foi atribuído à formação de filmes de óxidos. Os resultados para difusão efetiva, foram tratados segundo a ISO 17081, e estão apresentados na Tabela 5.

De Queiroz [54] em seus estudos avaliou a condição como forjada do aço 9% Ni utilizando a técnica de geração de hidrogênio por carregamento catódico, e explorou-se duas espessuras de amostra, 0,55 e 0,80mm. Em ambas as amostras, foi observado uma tendência duplo sigmoidal da curva de permeação (Figura 16), que comumente ocorre para aços multifásicos, em que primeiro patamar foi atribuído à ferrita e o segundo à austenita. Os resultados para coeficiente de difusão, solubilidade e permeabilidade estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 5– Resultados de corrente máxima e Difusividade efetiva do trabalho de Sá [52]

Potencial	Amostra	$I_{MAX}$ ( $\mu A$ )	$D_{eff}$ ( $m^2s^{-1}$ )
-900mV	T	59	$34,5*10^{-11}$
		44	$29,8*10^{-11}$
	TR565	37	$13,6*10^{-11}$
		45	$22,8*10^{-11}$
	TR605	33	$6,6*10^{-11}$
		25	$4,3*10^{-11}$
OCP	T	6,5	$4,13*10^{-11}$
	TR565	5,8	$8,1*10^{-11}$
	TR605	5,7	$4,2*10^{-11}$

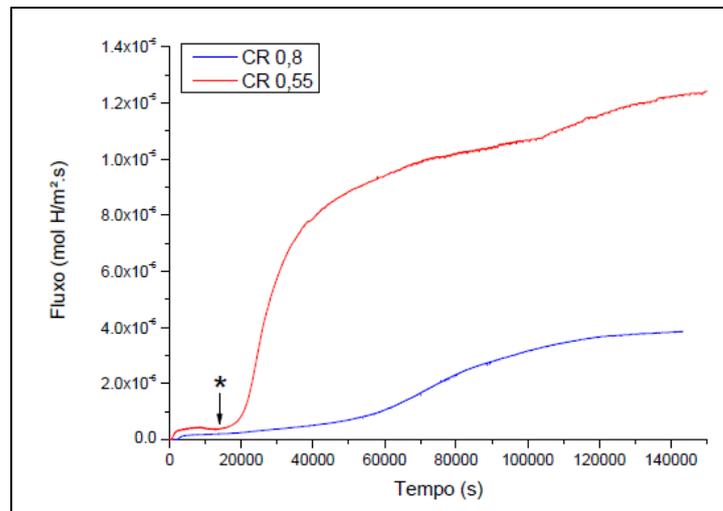


Figura 16 – Curva de ensaio eletroquímico de permeação de hidrogênio do trabalho de De Queiroz [54].

Tabela 6 – Resultados empíricos do trabalho de De Queiroz [54]

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

## 2.8 Ensaios de baixa taxa de deformação (BTD)

Os ensaios de baixa taxa de deformação (BTD), assim como estabelecido pela norma NACE TM 0198 [55], foram desenvolvidos para captar os efeitos do meio enquanto da aplicação de uma tensão externa, e para tal, uma faixa de taxas de deslocamento é requerido, entre  $2,45 \times 10^{-9}$  à  $2,54 \times 10^{-7}$  m/s, o que é relativamente baixo considerando ensaios de tração convencionais.

Em resumo, este teste se trata de tração uniaxial continuamente crescente imposta por uma lenta e constante taxa de deformação na presença de um meio aquoso ácido. A partir deste teste, os parâmetros de ductilidade, alongamento e redução de área, podem ser levantado para uma avaliação da resistência à corrosão sob tensão. Por fim, é necessário que seja realizado um teste com iguais parâmetros mas em meio inerte para que possa ser realizado a análise quantitativa desta resistência.

Uma curva como a apresentada na Figura 17 é gerada a cada teste, é muito semelhante à curvas de tração normais, a diferença estaria na escala do tempo, mas está não é demonstrada.

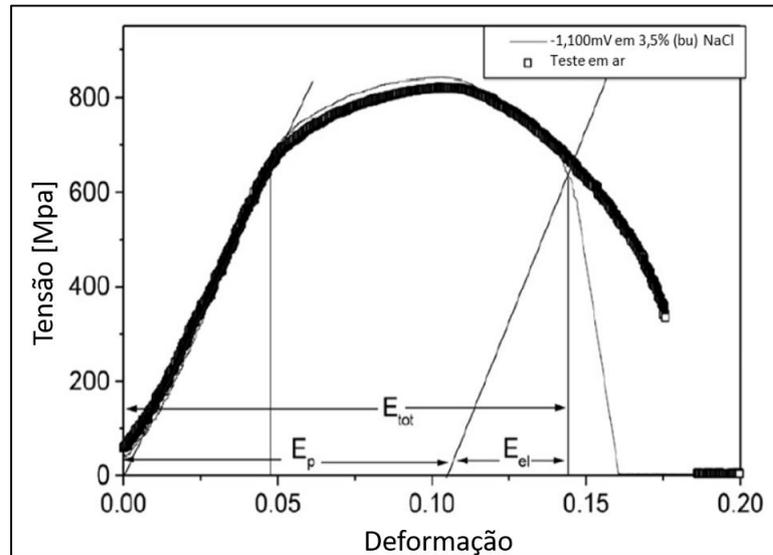


Figura 17 – Curva resultado padrão de ensaio BTD (Adaptado de [55])

A análise quantitativa, conforme citado, é realizada baseado no parâmetro  $E_p$ , a deformação plástica para a falha, por meio da Equação 26.

$$E_p(\%) = 100 \left\{ \frac{XT_F}{L_i} - \left[ \frac{\sigma_F}{\sigma_{PL}} \right] \frac{XT_{PL}}{L_i} \right\} \quad \text{Eq. (26)}$$

Na qual as variáveis são:  $X$  – taxa de deslocamento [mm/s],  $T_F$  – tempo até a falha [s],  $T_{PL}$  – tempo até limite proporcional [s],  $L_i$  – comprimento útil [mm],  $\sigma_F$  – tensão de falha [N] e  $\sigma_{PL}$  – tensão no limite proporcional.

A razão das deformações plásticas nas condições ensaiadas em meio agressivo pela deformação do meio inerte (ou meio de referência), representado por  $EpR$ , é o método de comparação entre as condições avaliadas, que ao se aproximar de 100 indica uma maior resistência ao mecanismo de corrosão sob tensão.

De modo semelhante, é feita a análise para a redução de área, que é regida pela Equação 27, e a razão entre a redução de área do meio agressivo sobre a redução de área do meio inerte gera o parâmetro  $RAR$ , que quanto mais próximo de 100 quer dizer que o material possui maior resistência.

$$RA [\%] = \frac{D_I^2 - D_F^2}{D_I^2} * 100 \quad \text{Eq. (27)}$$

Onde  $RA$  é a redução da área [%],  $D_I$  é o diâmetro inicial da seção útil [mm] e  $D_F$  é o diâmetro final da seção útil no local de fratura [mm].

### 2.8.1 Aplicações de BTB para o aço 9% Ni

Sá [52] nos seus estudos com o aço 9% Ni também realizou ensaios de BTB convencional. Lembrando que foram analisadas as condições apresentadas na Tabela 4, como recebido, e dois tratamentos de revenido. Pelos resultados apresentados na Figura 18, o autor concluiu que os tratamentos térmicos foram efetivos para o aumento do alongamento.

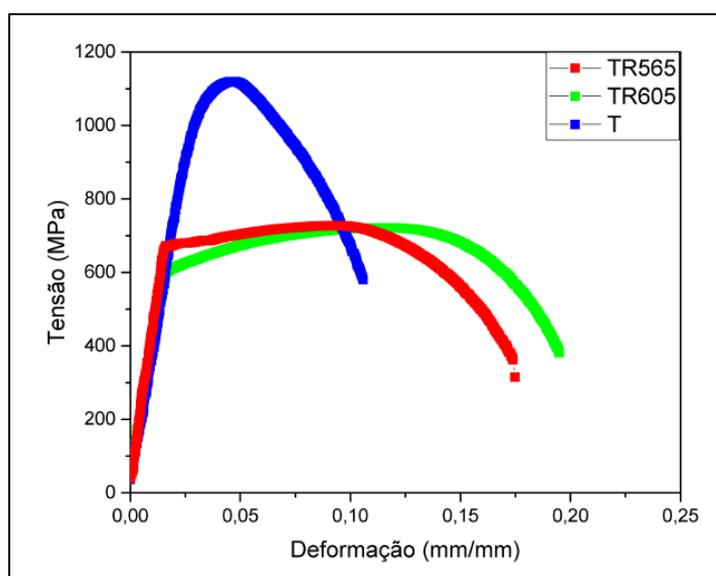


Figura 18 – Curvas do ensaio BTB do trabalho de Sá [52].

Pereira [56] realizou trabalho com metodologia próxima a este trabalho, pois também realizou simulação física de ciclos térmicos de soldagem, porém utilizou métodos analíticos para gera-los, Rikalyn 3D e este trabalho realizou simulação computacional com método de elementos finitos para gerar os ciclos. Pereira gerou 5 ciclos térmicos, um para cada uma das 4 regiões da ZTA mas uma para região de grãos grosseiros, que foram levados para ensaios BTDC, que foram conduzidos segundo a norma ASTM G129, em solução de tiosulfato de sódio  $10^{-3}$  M sob polarização catódica. Os principais resultados estão apresentados na Tabela 7, em que o autor evidencia a perda de plasticidade para as condições intercrítica e grãos finos, temperatura de pico 750 e 1000 °C, respectivamente. Este resultado é explicado pelo autor como sendo função da microestrutura, pois a austenita presente nestas condições é instável e ao sofrer deformação se transforma em martensita supersaturada de hidrogênio, que é uma fase frágil e se torna foco para nucleação de trincas.

Tabela 7 – Critérios de avaliação da perda de plasticidade do trabalho de Pereira [56].

Temperatura de pico [°C]	Razão tempo de ruptura	Razão estricção	Razão deformação
400	0,48	0,33	0,60
750	0,40	0,14	0,36
1000	0,37	0,30	0,32
1250	0,53	0,37	0,56
1450	0,54	0,45	0,56

## 2.9 Corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio

Até este momento no texto, já foi introduzido a ideia de trincamento assistido pelo meio, podendo este abranger uma série de fenômenos e mecanismos, entre os quais podemos ressaltar e apresentar as definições extraídas da norma ASTM G193 [57]

- Trincamento por corrosão sob tensão (Stress Corrosion Cracking – SCC): trincamento de um material produzido pela ação combinada de corrosão e contínua aplicação de tensão (residual ou aplicado externamente)

- Trincamento sob tensão por sulfeto (Sulfide Stress Cracking – SSC): trincamento de um metal pela ação de tensão e corrosão na presença de água e sulfeto de hidrogênio ( uma forma de trincamento sob tensão por hidrogênio).
- Trincamento sob tensão por hidrogênio (Hydrogen Stress Cracking – HSC): trincamento de um metal ou liga sob a ação combinada de tensão e presença de hidrogênio no metal ou liga
- Trincamento induzido pelo hidrogênio (Hydrogen-Induced Cracking – HIC): Trincas internas que surgem por etapas que se ligam por bolsas de hidrogênio adjacentes em diferentes planos no metal, ou na superfície do metal

As definições de SSC e HIC são complementares às já mostradas no texto, e retomadas aqui para comparação com a definição de SCC. Dentre estes mecanismos de trincamento, aos que agem sob algum tipo de tensão, como o SSC e HSC são especificações dentro da definição de SCC, que é um conceito de sentido mais amplo.

Visto que, em meios agressivos, com presença de hidrogênio, ambos os mecanismos, corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio poderão ocorrer concomitantemente, mas com intensidades possivelmente variáveis. A Figura 19, adaptada da norma NACE TM 0198 [55], mostra o comportamento destes mecanismos em função da taxa de deformação e redução de área, na qual a taxa de deformação é um parâmetro de entrada do ensaio BTD e a redução de área um resultado do mesmo ensaio. A sobreposição dos comportamentos destes mecanismos foi separada em 3 regiões.

Na região 1, para taxas de deformação muito elevadas, há menos tempo efetivo para permeação do hidrogênio e conseqüentemente, não haverá fragilização, e para tempos muito baixos, até mesmo a corrosão poderá não ter tempo para nuclear as trincas superficiais, deixando o material dúctil, ou seja, alta redução de área.

Na região 2, uma taxa moderada de deformação permite uma saturação de H suficiente para que se possa analisar o mecanismo de fragilização, e o tempo é suficiente para que haja nucleação e propagação de trincas. Sendo esta região a mais apropriada para se observar os efeitos de ambos os mecanismos simultaneamente. A ASTM G129 [58] delimita essa faixa como  $2,54 \times 10^{-4}$  e  $2,54 \times 10^{-6}$  mm/s.

Na região 3, taxas extremamente baixas podem propiciar a saturação de H praticamente completa, e uma fragilização ainda maior do material, mas, para o mecanismo de corrosão sob tensão, taxas tão baixas alteram a deformabilidade do material, e neste modo de escoamento, a ductilidade se reestabelece

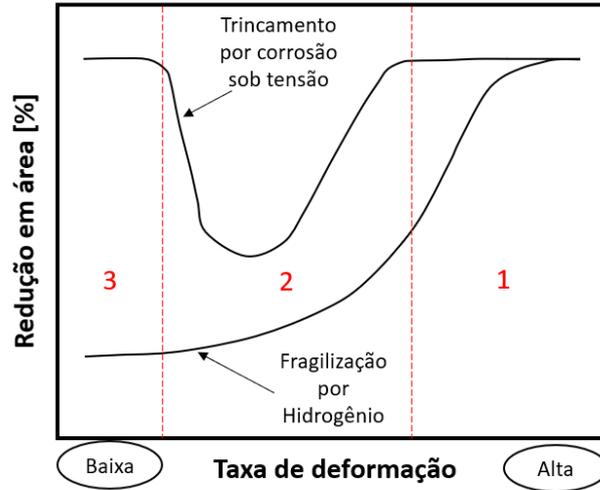


Figura 19 - Relação entre taxa de deformação e redução de área para os mecanismos de fragilização por hidrogênio e trincamento por corrosão sob tensão.

### 3 Materiais e Métodos

Nesta seção foram abordados os materiais e as metodologias que foram aplicadas para caracterização da zona termicamente afetada do aço 9% Ni do passe de raiz soldada pelo processo GTAW. Foram expostos os procedimentos adotados para a etapa de simulação física na *Gleeble<sup>®</sup> Machine*, e subsequente caracterização microestrutural e avaliação da resistência à corrosão dos diferentes ciclos térmicos ensaiados, referentes às regiões da ZTA.

Foram realizadas análises microestruturais por meio de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) a fim de confirmar a presença microconstituintes presentes. As amostras *Gleeble<sup>®</sup>* para metalografia serão obtidas por meio de corte abrasivo (*Isomet<sup>®</sup>*) para evitar que possíveis alterações microestruturais possam ser induzidas durante o corte, como por exemplo, transformação da austenita em martensita por deformação mecânica. As microestruturas simuladas termicamente tiveram o índice de permeação de hidrogênio avaliados por meio da técnica eletroquímica de permeação de hidrogênio e sua resistência à corrosão sob tensão destas microestruturas foi determinada por ensaios de tração com baixa taxa de deformação (BTD).

#### 3.1 Materiais

A soldagem das juntas foi realizada utilizando como metal base anéis de aço 9% Ni e como material de adição a superliga de níquel 625, cujas composições químicas normativas e a experimentais realizadas com espectroscopia por emissão ótica estão apresentadas na Tabela 8. Informações adicionais estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 8 - Composição química dos materiais utilizados.

Composição química (%)				
Elemento	Metal Base		Metal de Adição	
	Norma (ASTM A333 Gr.8) (máx.)	Analisado	Norma (ASW ER NiCrMo-3) (máx.)	Analisado
C	0,13	0,061	0,10	0,0164
Mn	0,90	0,607	0,50	0,103
Si	0,13–0,32	0,279	0,50	0,102
P	0,025	<0,005	0,02	<0,003
S	0,025	<0,005	0,015	0,0025
Ni	8,4–9,6	9,70	> 58	65,0
Cu	N. A.	<0,005	0,50	0,0261
Ti	N. A.	<0,005	0,40	0,199
Cr	N. A.	<0,005	20–23	20,1
Mo	N. A.	<0,005	8–10	9,63
Fe	Balanço	89,64	5,00	0,840
Pb	N. A.	<0,005	0,50	0,0386
Al	N. A.	0,026	0,40	0,148
Co	N. A.	<0,005	1,00	0,0682
Nb	N. A.	<0,005	3,15–4,14	3,30

No qual: N. A. indica quando for não aplicado.

Tabela 9 – Informações sobre o metal base e o metal de adição

Metal base		Metal de adição	
Tipo	Tubo sem costura	Tipo	Arame
Diâmetro externo	219,1 [mm]	Diâmetro	1,1 [mm]
Espessura	31,7 [mm]	Limite escoamento	de 1422 [N/mm <sup>2</sup> ]
Classificação	ASTM A333 Gr, 8	Classificação	AWS ER NiCrMo-3
Nome comercial	Aço 9% Ni	Nome comercial	Sanicro 60
Condição	Temperado e Revenido		

Os corpos de prova para as simulações termomecânicas foram extraídos do mesmo metal base como recebido. Dependendo de cada objetivo do ensaio, ou o corpo de prova foi retirado à 3 mm da parede externa do tubo, ou à 3 mm da parede interna, para menor ou maior presença de bandas de segregação respectivamente.

## 3.2 Metodologia

### 3.2.1 Simulação computacional

A simulação computacional teve por objetivo modelar os ciclos térmicos de uma junta soldada real. Os parâmetros de soldagem definidos nesta soldagem real foram utilizados para realizar a calibração inicial do modelo. Tais parâmetros estão apresentados nas Tabela 10 e Tabela 11. Destaque para o aporte térmico, cujo cálculo utilizou-se eficiência térmica de 0,77, segundo estudos conduzidos por Stenbacka [75].

Tabela 10 – Parâmetros individuais de cada passe de soldagem do presente trabalho

Parâmetro	Passe de raiz
Intensidade de corrente [A]	125
Voltagem do arco [V]	10,8
Velocidade de Soldagem ( $\times 10^{-3}$ [m/s])	0,8
Aporte térmico ( $\eta = 0,77$ ) [kJ/mm]	1,3

Tabela 11 – Parâmetros comuns a todos os passes do presente trabalho

Parâmetro	Data
Tipo e polaridade de corrente	CC/direta
Tipo/Vazão do gás de proteção	Argônio/ $4.1 \times 10^{-4}$ [m <sup>3</sup> /s]
Tempo de purga na abertura/fechamento de arco	1.5 / 1.0 [s]
Tipo/Ângulo do eletrodo	EW-La2/60°
Temperatura de preaquecimento	20 [°C]
Posição de soldagem	5G
Procedimento antes da soldagem	ISO 8501-1

Como primeiro passo foi necessário também realizar a modelagem do material base, com suas propriedades físico-químicas e microconstituintes, bem como suas morfologias e frações volumétricas. As propriedades físico-químicas são mais dependentes da composição química da liga do que dos seus microconstituintes, e sabe-se que ambas são função da temperatura, seja pela simples alteração de comportamento da matéria quanto pelas transformações de fase. As principais propriedades físico-químicas necessárias para a modelagem térmica são a condutividade térmica, a capacidade térmica, o coeficiente de dilatação e o calor específico, e para extrapolar seus valores de modo contínuo em função da temperatura, utiliza-se o recurso do primeiro nível da simulação termodinâmica, que permeia bancos de dados e relações analíticas para aplicar à solução. Alguns destes resultados simulados estão apresentados na Figura 20.

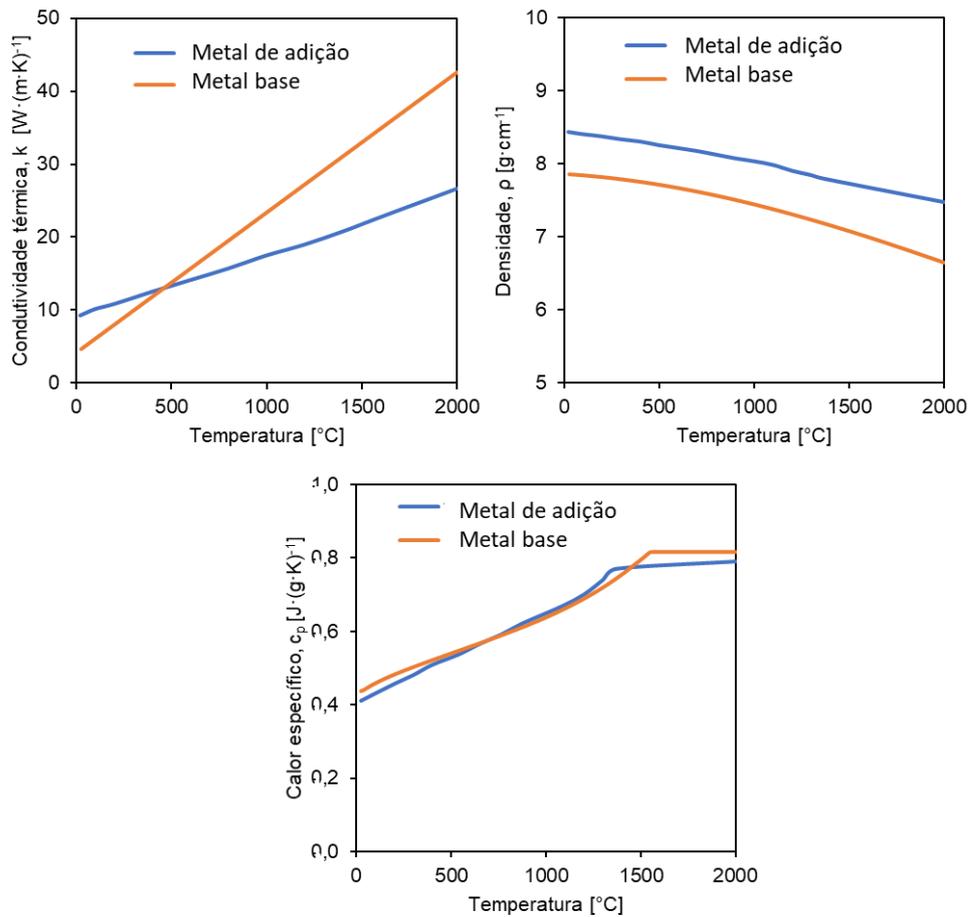


Figura 20 - Condutividades térmicas ( $k$ ), densidades ( $\rho$ ) e calores específicos ( $c_p$ ), obtidos da simulação termodinâmica usando o software comercial JMatPro<sup>®</sup>, do metal base (aço 9% Ni) e do metal de adição (superliga Ni 625)

Após esta abordagem inicial, também foi necessário realizar a modelagem das transformações que os microconstituintes podem sofrer durante diversos ciclos térmicos que foram calculados. Para tal, utiliza-se o segundo nível da simulação termodinâmica, que abrange a simulação de curvas de resfriamento contínuo. Os dados de entrada foram o tamanho de grão da austenita prévia, que é o tamanho máximo que o grão atinge durante o ciclo térmico, e a temperatura de pico do mesmo. A fim de aprimorar a simulação, dividiu-se a ZTA em duas regiões, a região de grãos grosseiros e a região de grãos finos, das quais a segunda se assemelha com o metal base pelo alto grau de refinamento. Com isso foram gerados dados para ambas as condições, e seus resultados podem ser observados na Figura 21. No gráfico foi utilizado o tamanho de grão 12 ASTM e temperatura de pico igual à 900°C para região de grãos mais finos e tamanho de grão 7,5 ASTM e temperatura de pico igual à 1350°C para região de grãos grosseiros. Os tamanhos de grãos aqui utilizados como referência foram medidos na junta soldada real.

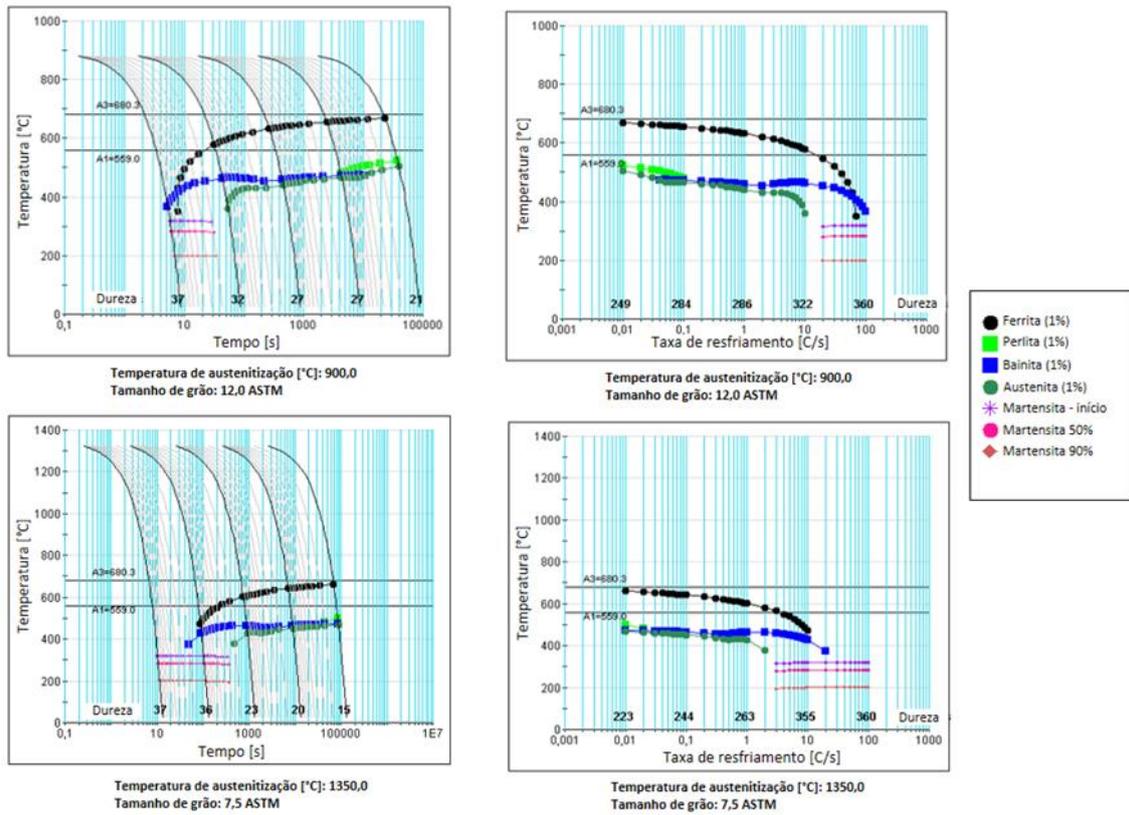


Figura 21 – Curvas de resfriamento contínuo simuladas com método de termodinâmica computacional

A modelagem da junta real ainda precisa da geometria adequada, para representação da mesma, além da aproximação do volume de metal depositado que foi feita, para posterior adequação do volume da fonte de calor modelada. Neste ponto foi realizado a transcrição da macrografia para formato CAD (*Computer Aided Design*), apresentados nas Figura 22.a e 22.b respectivamente.

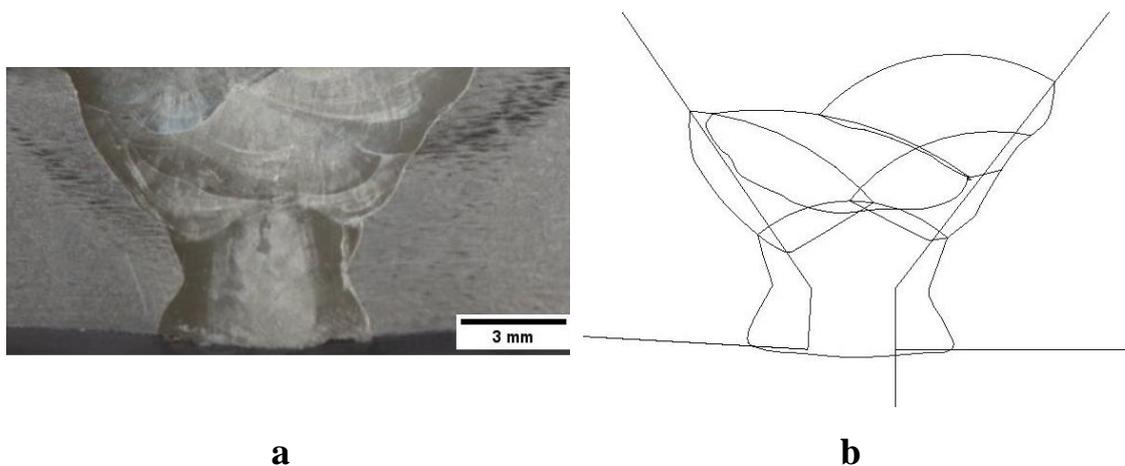


Figura 22 – a: Macrografia da região da raiz da solda. b: Representação esquemática (CAD) da macrografia

A partir da representação em esquemática (CAD), foi possível definir a estratégia para atribuir a malha de elementos nas diferentes regiões da junta soldada: metal de solda, região de grãos grosseiros, grãos finos intercrítica, e metal base. Que por sua vez podem possuir diferentes tamanhos médios, sendo mais refinados nas regiões de maior interesse, no caso a ZTA como um todo. O presente modelo adotou elementos para aplicação térmica podem possuir geometria tetragonal ou triangular. Estes detalhes podem ser observados na Figura 23.

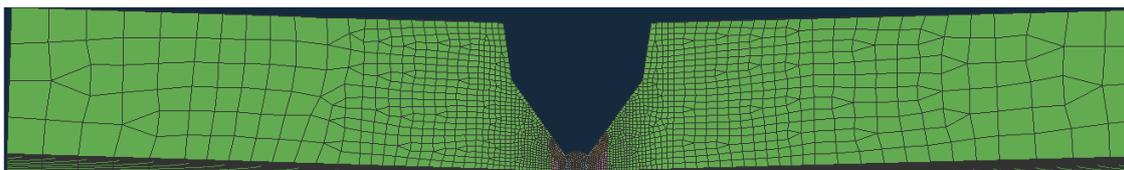


Figura 23 - Malha de elementos finitos adotada na simulação do processo de soldagem do passe de raiz.

Após a definição da malha, o Sysweld<sup>®</sup> (software comercial) permite realizar uma extrapolação do volume de metal depositado da seguinte maneira; foi realizado um comando numérico que gira a seção reta desenhada em torno de um eixo, a uma distância igual ao diâmetro interno do tubo, extrusando-a, dando origem assim a um volume de seção reta constante. Sabe-se que a solda real não foi constante, mas foi uma aproximação razoável para a aplicação fim deste caso.

As condições de contorno do ambiente foram definidas, as condições térmicas, a troca de calor com o meio, como as restrições mecânicas, que são necessárias para atribuir um referencial espacial para todos os componentes do sistema. Foi necessário também definir um volume de controle respectivo à região que teve maior potencial de fundir durante o processo. A etapa final foi a parametrização da fonte de calor de acordo com modelo duplo-elipsoide de Goldak, baseado nos parâmetros obtidos na solda real. A simulação pode não apresentar a mesma distribuição de temperatura que a indicada pela ZTA da macrografia da junta original, devido às considerações utilizadas no método. Como forma de minimizar esta diferença na distribuição pode ser feito um ajuste fino, variando a distribuição da densidade de energia entre a parte dianteira e traseira da fonte de calor.

### 3.2.2 Simulação física

As simulações termomecânicas foram realizadas em simulador Gleeble<sup>®</sup>, sem aplicação de tensões, apenas com aplicação de gradiente térmico, similar ao ciclo térmico obtido na simulação por elementos finitos. Foram escolhidos quatro ciclos térmicos com um pico de temperatura, cada um associado à uma das quatro principais regiões da ZTA da junta real. Na Tabela 12 estão apresentadas todas as temperaturas de pico utilizadas nas respectivas regiões da ZTA, assim como as taxas de resfriamento associadas:

Tabela 12 – Temperaturas de pico e taxas de resfriamento utilizadas para cada ciclo térmico simulado.

Região da ZTA	Temperatura de pico [°C]	t8/5 [°C/s]
Grãos grosseiros	1400	134
Grãos finos	1000	89
Intercrítica	718	48
Subcrítica	568	30

Após a definição destes ciclos térmicos, foram conduzidos testes preliminares para determinação da geometria ideal dos corpos de prova, que garantisse as taxas de aquecimento e de resfriamento para todas as condições e que também atendesse o requerimento de cada tipo de ensaio subsequente.

Na Figura 24 está representada a geometria dos corpos de provas utilizados para os ensaios de metalografia (microscopias ótica e eletrônica de varredura, DRX e medidas de dureza) e para ensaios de permeação de hidrogênio. Neste caso a otimização foi focada na obtenção de uma maior seção reta possível. O resultado escolhido foi o de uma seção reta circular de raio 5 mm, com um comprimento de 2,5 mm para a região homogênea. O controle do resfriamento foi feito por meio de canais coaxiais nas extremidades do corpo de prova, pelos quais foi injetado líquido refrigerante.

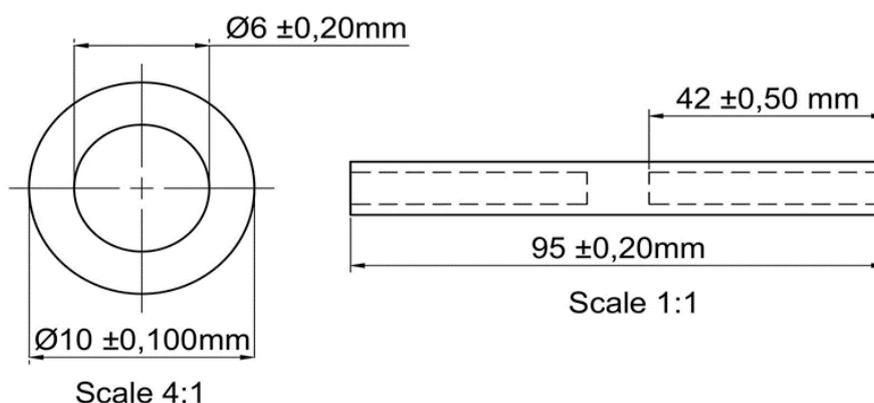


Figura 24 – Geometria de corpo de prova para avaliação de metalográfica e ensaios de permeação de H.

A Figura 25 mostra a geometria dos corpos de prova simulados fisicamente que foram destinados aos ensaios de tração com baixa taxa de deslocamento (avaliação de corrosão sob tensão). Este tipo de ensaio impõe maiores limitações, em função dos requerimentos mecânicos. Desta forma não foi possível realizar o resfriamento como na geometria anterior (Figura 24), sendo necessário realizar um resfriamento externo dos corpos de prova com jatos de líquido refrigerante para garantir a fidelidade dos ciclos termos.

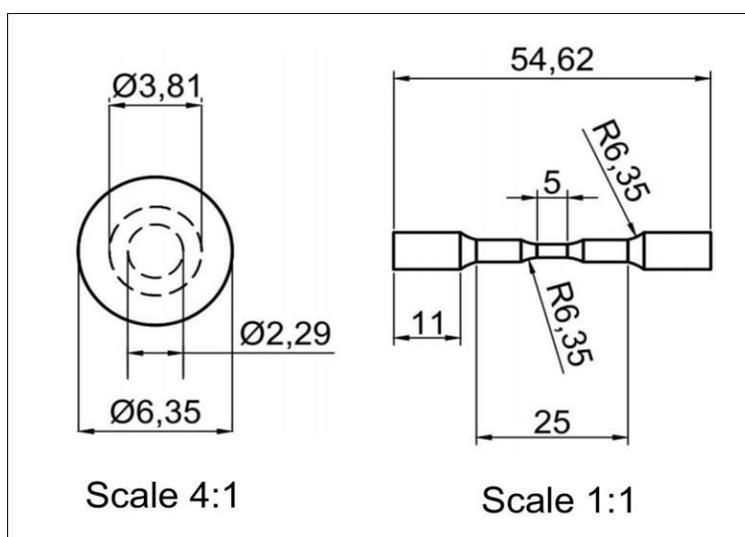


Figura 25 – Geometria de corpos de prova para ensaio de BTM (em mm).

### 3.2.3 Análise metalográfica

As amostras para metalografia seguiram o procedimento padrão, partindo de lixas grossas, de #100, até lixas de #1200, invertendo o sentido do desbaste da lixa em 90° a cada troca de lixas. Após o lixamento, as amostras serão polidas em pano de feltro com aplicações de pasta de diamante, em três estágios com diferentes granulometrias para o particulado de diamante, 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ .

Dependendo da finalidade da microscopia, diferentes ataques químicos foram utilizados. Quando necessário apenas uma abordagem inicial e investigativa por microscopia ótica, foi utilizado o ataque de Nital 2% (solução com 2% de ácido nítrico em álcool etílico) por imersão. Para a avaliação dos contornos de grãos da austenita prévia, utilizou-se uma solução de cloreto férrico e picral 4% (solução com 4% de ácido pícrico em álcool etílico) aplicada por meio de esfregamento na superfície previamente

molhada com sabão líquido neutro. Para realçar a austenita retida foi utilizado solução de picral 4%.

A microscopia ótica foi realizada em microscópio Zeiss Axio Imager 2, com conjunto de lentes (ocular e objetivas) de aumento combinado de 50, 100, 200, 500 e 1000 vezes e com mesa motorizada, permitindo aplicações de correções de nitidez e de iluminação da imagem por fusão de múltiplas imagens com foco variado. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em microscópio FEI TescanVega, com aumentos entre 1 mil até 20 mil vezes. Quando as amostras foram embutidas, fitas de carbono foram aplicadas no embutimento para permitir o caminho dos elétrons entre a amostra e o suporte interno do equipamento.

As análises quantitativas seguiram as normas ASTM E112 [76] para medição do tamanho médio dos grãos da austenita prévia utilizando o método dos interceptos, e a norma ASTM E562 [77] para medição das frações volumétricas dos microconstituintes pelo método de contagem manual.

Além do polimento mecânico, também adotou-se preparação eletrolítica, para análises de DRX. A solução eletrolítica utilizada era composta por 9% de ácido perclórico e 91% de ácido acético e o polimento eletrolítico foi realizado no equipamento Electro Met™ Polisher Etcher em uma voltagem constante de 30V por 10 minutos à 20 °C, como no trabalho de Rios [18].

A difração de raios X foi realizada em difratômetro Xpert-Pro do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), com radiação de Co, de  $K\alpha$  de 1,78901Å e  $K\beta$  de 1,62083Å. Utilizou-se um intervalo de varredura do goniômetro foi de 45° a 125°, e passo do ângulo  $2\theta$  com 0,019°, no modo escaneamento contínuo. As frações volumétricas das fases foram obtidas pela aplicação do método de Rietveld, e para isso comparou-se o um padrão das fases que se desejava encontrar, com o difratograma levantado experimentalmente, buscando a maior similaridade entre eles.

Os ensaios de microdureza Vickers, foram realizados segundo a norma ASTM E92 [78], sendo realizados em seções transversais das amostras, a fim de determinar a dureza média do material homogêneo, entre 5 e 10 indentações, com cargas de 1 e 0,1 kgf.

### 3.2.4 Ensaios eletroquímicos de permeação de hidrogênio

Os ensaios de permeação de hidrogênio utilizaram células de dois compartimentos do tipo Devanatham e Stachurski, em que um deles atuou gerando hidrogênio e o outro detectando-o. Por meio de um potenciostato, foi aplicado potencial anódico e determinada a corrente em função do tempo (cronoamperometria). Os corpos de prova utilizados, na forma de discos, com diâmetro 10 mm e espessura aproximadamente 0,45 mm, tiveram suas superfícies lixadas até #600.

No compartimento anódico, região de detecção, a solução utilizada foi hidróxido de sódio NaOH (P.A.) com  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e no compartimento catódico, na qual o hidrogênio foi gerado a solução utilizada foi ácido acético glacial  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de concentração 0,5%. Gases foram borbulhados nas diferentes etapas do ensaio, descritas a seguir, com misturas como:  $\text{N}_2$  com altíssima pureza 99,99% livre de contaminação pelo oxigênio; e mistura de  $\text{H}_2\text{S}$  0,8% com  $\text{CO}_2$  balanço. Foi importante ressaltar que os testes foram realizados a pressão de 1 bar e temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ).

Na Figura 26, está apresentado o sistema de ensaio, composto pela célula de permeação, vasos de desaeração e transferência, além do potenciostato. Os eletrodos de referência utilizados foram os de Ag/AgCl, com contra eletrodo de platina, e como eletrodo de trabalho a própria amostra, todos conectados ao potenciostato modelo AUTOLAB PGSTAT 204.

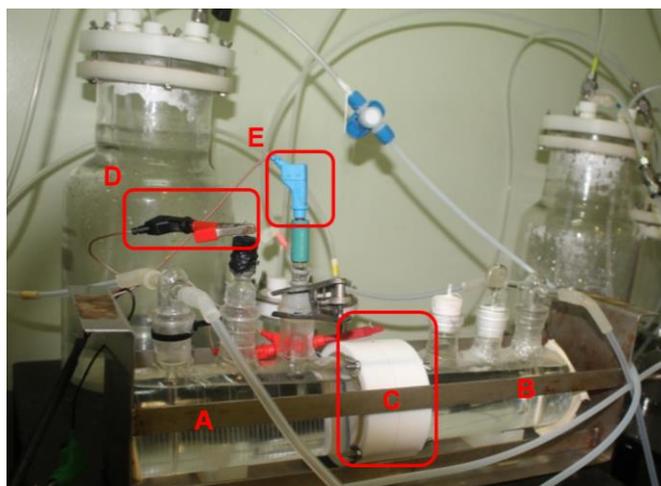


Figura 26 – Célula de ensaio de permeação de hidrogênio, A - Compartimento anódico, B – Compartimento catódico, C – Suporte com eletrodo de trabalho (amostra), D– Contra eletrodo e E – Eletrodo de referência [Imagem cedida pelo Laboratório de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  e Corrosividade do INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA]

O compartimento de detecção da célula foi conectado ao vaso de transferência que continha solução de NaOH. Deste lado foram colocados também um eletrodo de referência do tipo Ag/AgCl e um contra eletrodo de platina para controle potencioestático por meio da aplicação de potencial anódico de +100 mV sobre o potencial de circuito aberto (OCP) do sistema. O compartimento de geração da célula foi conectado a outro vaso de transferência, que continha solução de CH<sub>3</sub>COOH. Todas as partes possuíam conexões de entrada e saída para nitrogênio (N<sub>2</sub>) gasoso, enquanto que o compartimento de geração e seu vaso de transferência possuíam conexões de entrada e saída para mistura gasosa com H<sub>2</sub>S (0,8%).

O sistema foi então desaerado pela injeção de nitrogênio, com vazão de 1,0 L.min<sup>-1</sup>, por 1 h.L<sup>-1</sup> de solução. Após a desaeração foi realizada a transferência da solução de detecção e então, o fluxo de nitrogênio gasoso foi diminuído a 10 mL.min<sup>-1</sup> e mantido assim por toda a duração do ensaio. Nas duas primeiras horas, determinou-se o potencial de circuito aberto, e então se aplicou um potencial positivo de 100 mV para iniciar o monitoramento da corrente até sua estabilização abaixo de 100 nA. A solução de geração foi transferida, após ter sido saturada com a mistura gasosa de H<sub>2</sub>S com vazão de 1,0 L.min<sup>-1</sup>, por 1 h.L<sup>-1</sup> de solução. Após transferência, a vazão de gás foi reduzida também para 10 mL.min<sup>-1</sup> e mantida assim até o final do ensaio. O início da leitura propriamente dito do ensaio se deu no primeiro contato da solução de geração com o corpo de prova.

### 3.2.5 Ensaios de baixa taxa de deformação (BTD)

A análise deste ensaio deve ser meticulosa, pois diversos mecanismos podem estar atuando sem ser os que realmente deseja observar. De modo que para avaliação da fragilização causada pela presença de hidrogênio, em caráter próximo ao de saturação, foi necessário realizar uma hidrogenação prévia. A determinação do tempo ideal de hidrogenação prévia, prezando otimizar ao máximo a saturação e o tempo total do ensaio, baseou-se em um trabalho de Boes e Züchner [80], que demonstraram a partir da lei de Fick, e com condições de contorno obtidas experimentalmente (Equações 28, 29 e 30), como fluxo de hidrogênio constante no início do teste, e que para o decorrer do teste uma corrente anódica seja necessária para manter a concentração nula na superfície a ser analisada a seguinte solução. A concentração de hidrogênio na amostra foi determinada pela Equação 31.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Eq. (28)}$$

$$t = 0; \quad c = 0 \text{ for } 0 \leq x \leq s \quad \text{Eq. (29)}$$

$$t > 0; \quad \begin{cases} j_0 = D \frac{c_\infty}{s} = \text{constant} \\ c_s = 0 \end{cases} \quad \text{Eq. (30)}$$

$$c(x, t) = \frac{j_0(s-x)}{D} - \frac{8j_0^3}{D\pi^2} \sum_0^\infty \frac{-1^n}{(2n+1)^2} \sin \frac{2n+1}{2s} \pi(s-x) \exp\left(-\frac{(2n+1)^n \pi^2 Dt}{4s^2}\right) \quad \text{Eq. (31)}$$

Na qual as variáveis são:  $c$  – concentração de hidrogênio [pp%],  $t$  – tempo de ensaio [s],  $j_0$  – fluxo de hidrogênio [mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>],  $s$ - espessura da amostra [mm],  $x$  – posição dentro da amostra [mm],  $n$  – contador de iterações.

A solução da equação 31 foi compilada em código de software Matlab<sup>®</sup> por Vianna [49], e utilizando os parâmetros de entrada apresentados na Tabela 13, foi possível estimar as distribuições de concentração de hidrogênio ao longo da seção transversal da geometria corpos de prova para os seguintes tempos de hidrogenação; 12, 24, 36, 48, 60 e 72 horas. A discussão completa está apresentada na sessão de Resultados e discussão 4.5, mas em resumo, a condição de 48h atendeu de forma a otimizar o tempo total de ensaio e alcançando 99,03% da solubilidade total.

Tabela 13 - Propriedades físicas utilizadas para cálculo do fluxo de hidrogênio estimado.

Propriedades físicas	
Solubilidade [(mol H)/m <sup>3</sup> ]	3000
Difusibilidade [m <sup>2</sup> /s]	4,13 10 <sup>-11</sup>
Espessura [m]	1,905 10 <sup>-3</sup>

O ensaio em si começa com a preparação dos corpos de prova, que teve suas dimensões aferidas e sua superfície foi limpa de poeira e gorduras. Em seguida os corpos de prova foram montados nas células de ensaio, que propiciará o controle do meio. Esta por sua vez foi acoplada em uma célula de carga modelo EMIC DL1000, com deslocamento de 1,71x10<sup>-5</sup> mm/s e taxa de deformação inicial de 3,42x10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup>, valores que obedecem aos limites da norma NACE TM198 de 10<sup>-4</sup> até 10<sup>-7</sup> s<sup>-1</sup>. O meio inerte foi realizado com atmosfera com 100%, já para o meio agressivo, foi utilizada solução de

ácido acético (0,5% do volume total) em água deionizada, borbulhada com mistura gasosa de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> em concentração de 8000 ppm. Foi realizado pré-hidrogenação por 48 horas para todos os ensaios em ambiente agressivo, conforme os testes anteriores para definição desta duração. O fluxo de gases inicial durante a saturação foi de 100 ml/min e foi posteriormente reduzido para 20ml/min e a desaeração da solução de teste foi feita com Argônio com vazão de 1 L/h. O pH foi controlado no início e no final dos ensaios, e conforme a norma NACE TM 0177 [81], o pH final não ultrapassou 4.

## 4 Resultados e discussão

### 4.1 Simulação computacional

Da simulação do passe de raiz foram escolhidos pontos críticos para retirada dos ciclos térmicos, baseado em suas faixas de temperatura, como orientado pela revisão bibliográfica [2], [13][15][17][21][29]. Todos os ciclos térmicos, bem como suas taxas de resfriamento, utilizadas nas simulações físicas, foram extraídos das simulações computacionais. Seguem os resultados de taxas de resfriamento e suas respectivas regiões na ZTA (GG – Grãos grosseiros; GF – Grãos finos; IC – Intercrítico; SC – Subcrítico), apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Temperaturas de pico dos ciclos térmicos e suas taxas de resfriamento.

Condição	Temperatura de pico [°C]	Taxas de resfriamento [°C/s]*	Região da ZTA
1	1400	57	GG
2	1000	49	GF
3	718	26	IC
4	568	15	SC

Observou-se que estes ciclos térmicos apresentaram temperaturas de pico diferentes, e por este motivo, não foi possível aplicar a todas a fórmula convencional de taxa de resfriamento conhecida como  $t_{8/5}$ , que foi a taxa de resfriamento entre 800 e 500°C. Nos casos em que a temperatura de pico estava abaixo destes valores adotou-se a seguinte estratégia:

- Caso a: Ciclos com temperaturas de pico entre 800 e 600°C foram calculadas como  $t_{7/4}$
- Caso b: Ciclos com temperaturas de pico abaixo de 600°C foram calculadas com  $t_{5/2}$

O  $t_{8/5}$ , envolve esta faixa específica de temperatura, pois ela compreende a maioria das temperaturas de transformação Ac1 e Ac3 dos aços baixo carbono, e que influem fortemente na microestrutura final do aço. Quando as temperaturas de pico estão abaixo de Ac1, foi objetivado manter a mesma extensão do gradiente térmico avaliado, com 300°C. No caso a, ainda contém a temperatura Ac3, e no caso b, somente abaixo de Ac3.

Outra observação pertinente, foi a relação entre as taxas de resfriamento que cada temperatura de pico das diferentes regiões da ZTA. Pela tendência apresentada na Tabela 14, percebe-se que, quanto maior a temperatura de pico, maiores as taxas de resfriamento tenderão a ser.

As taxas de resfriamento são dependentes da temperatura de pico do ciclo, aporte térmico do passe ao qual pertence e do gradiente de temperatura (densidade de energia). Considerando uma soldagem de uma peça qualquer, quanto maior o aporte térmico aplicado, maior o fluxo de calor por uma mesma quantidade de material (redução do gradiente térmico entre pontos consecutivos), o que torna o escoamento de calor mais difícil, ou seja, taxas de resfriamento mais lentas. O inverso pode ser tomado como verdade, menores aportes térmicos terão taxas de resfriamento mais rápidas.

Além disso, as taxas de resfriamento recebem grande influência da temperatura interpasse. Quanto maior a temperatura interpasse, maior a quantidade de calor já contida na peça, e da mesma forma que o mecanismo anterior, dificultará o escoamento de calor, gerando taxas de resfriamento mais lentas. Neste estudo, este parâmetro não teve influência pois na soldagem real, a temperatura interpasse sempre esteve abaixo de 100 °C, o que foi reproduzido nas simulações.

A simulação computacional da região da raiz da junta soldada, teve como dados de entrada, a macrografia, apresentada na Figura 27, e os dados obtidos do monitoramento da soldagem real, por meio da maleta SAP, resumidos e apresentados na Tabela 15.



Figura 27 - Macrografia da região da raiz da junta soldada.

Tabela 15 - Parâmetros reais da soldagem da junta.

Corrente [A]	Tensão [V]	Velocidade de soldagem [mm/s]	Aporte de calor [kJ/mm]
125,5	10,8	0,8	1,7

Utilizando a metodologia já descrita previamente, foi possível obter os ciclos térmicos em todos os pontos da malha sobre a geometria CAD baseada na macrografia. Após o pós-processamento, pode-se destacar as temperaturas máximas atingidas, conforme a Figura 28, e com isso demonstrar a distribuição térmica gerada pelo passe de raiz. Foi possível perceber que o escoamento foi bidimensional, como o escoamento em chapas finas.

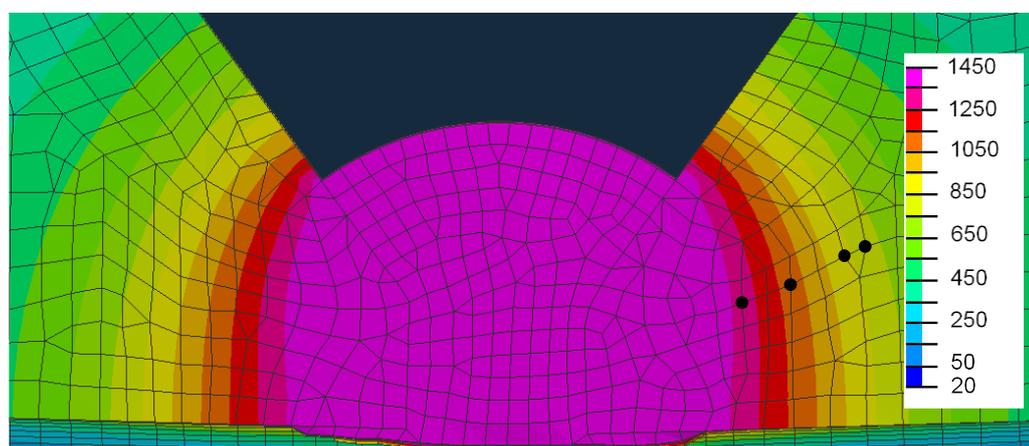


Figura 28 – Malha de elementos finitos com ampliação da região do passe de raiz já com o resultado da distribuição térmica.

Os pontos a Figura 28 marcam os nós dos quais foram colhidos os ciclos térmicos utilizados como referência para as simulação físicas (ver tópico 4.2). Estes ciclos térmicos estão apresentados na Figura 29.

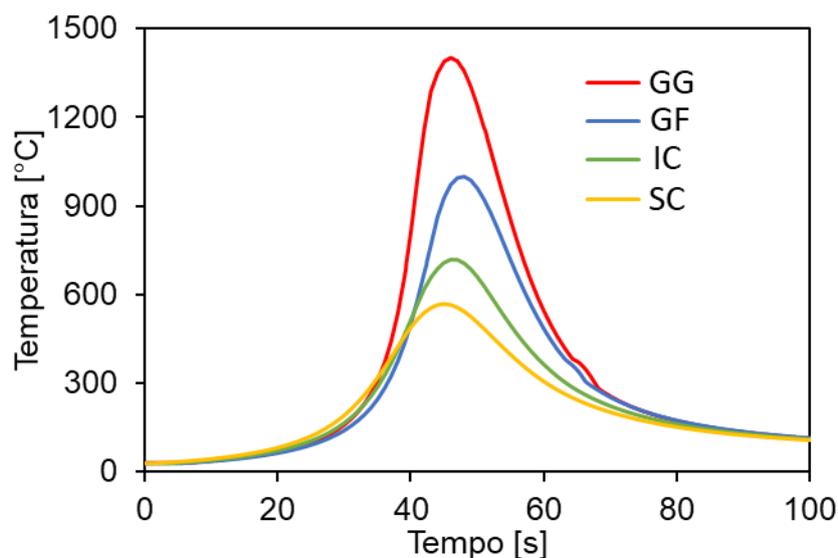


Figura 29 – Ciclos térmicos extraídos da simulação computacional por elementos finitos.

#### 4.2 Simulação física

Do ponto de vista prática, o ciclo térmico extraído da simulação computacional é uma matriz com dois vetores, o primeiro correspondendo ao tempo e o segundo correspondendo à temperatura. Cada passo de tempo da simulação gerou um par ordenado com informação de tempo e temperatura que foi então levado para o software de controle do simulador físico. Como o ciclo térmico de soldagem possui diversas fases com características diferentes, como a rampa de aquecimento brusca, e as taxas de resfriamento variáveis, pequenas adaptações foram realizadas nos ciclos térmicos com o único intuito de que a simulação física conseguisse reproduzir o mais fielmente possível o ciclo térmico simulado computacionalmente. Então, nestas regiões mais críticas, houveram adequações da frequência de pontos, ou seja, pontos foram retirados nas regiões mais lentas como no início e no fim onde menor frequência foi necessária dando celeridade à simulação, e pontos foram adicionados por meio de interpolação dos pontos simulados computacionalmente, onde uma mais alta frequência foi necessária, como no pico, evitando assim que o mecanismo de sobreaquecimento ocorresse para as maiores temperaturas de pico.

De modo geral as curvas simuladas fisicamente reproduziram bem os ciclos térmicos simulados computacionalmente. Nas Figura 30 e Figura 31 estão apresentadas as comparações para as quatro temperaturas de pico avaliadas, entre as curvas programadas com os dados extraídos da simulação com os pequenos ajustes mencionados anteriormente e as curvas reais obtidas da leitura dos termopares em contato com as

amostras durante as simulações físicas. Na Figura 30 a geometria dos corpos de prova foi a mesma utilizada para os ensaios metalográficos e eletroquímico de permeação de hidrogênio, e na Figura 31 foram os corpos de prova com geometria para ensaios de baixa taxa de deslocamento. A única irregularidade foi percebida no resfriamento, após aproximadamente 400 °C, em que a curva real se descola da curva programada, ficando em média 15 °C acima da programada durante aproximadamente 10 segundos, como pode ser visto na amostra de temperatura de pico 1400 °C destinada à ensaio BTDT, em que este efeito foi mais evidente como na Figura 32. Acredita-se que transformações de fase nessa faixa final levaram a dilatação do corpo de prova, alterando momentaneamente o fluxo de corrente, mas como foi rapidamente corrigido, e em uma temperatura bem abaixo da Ac1, não apresenta risco ao resultado gerado.

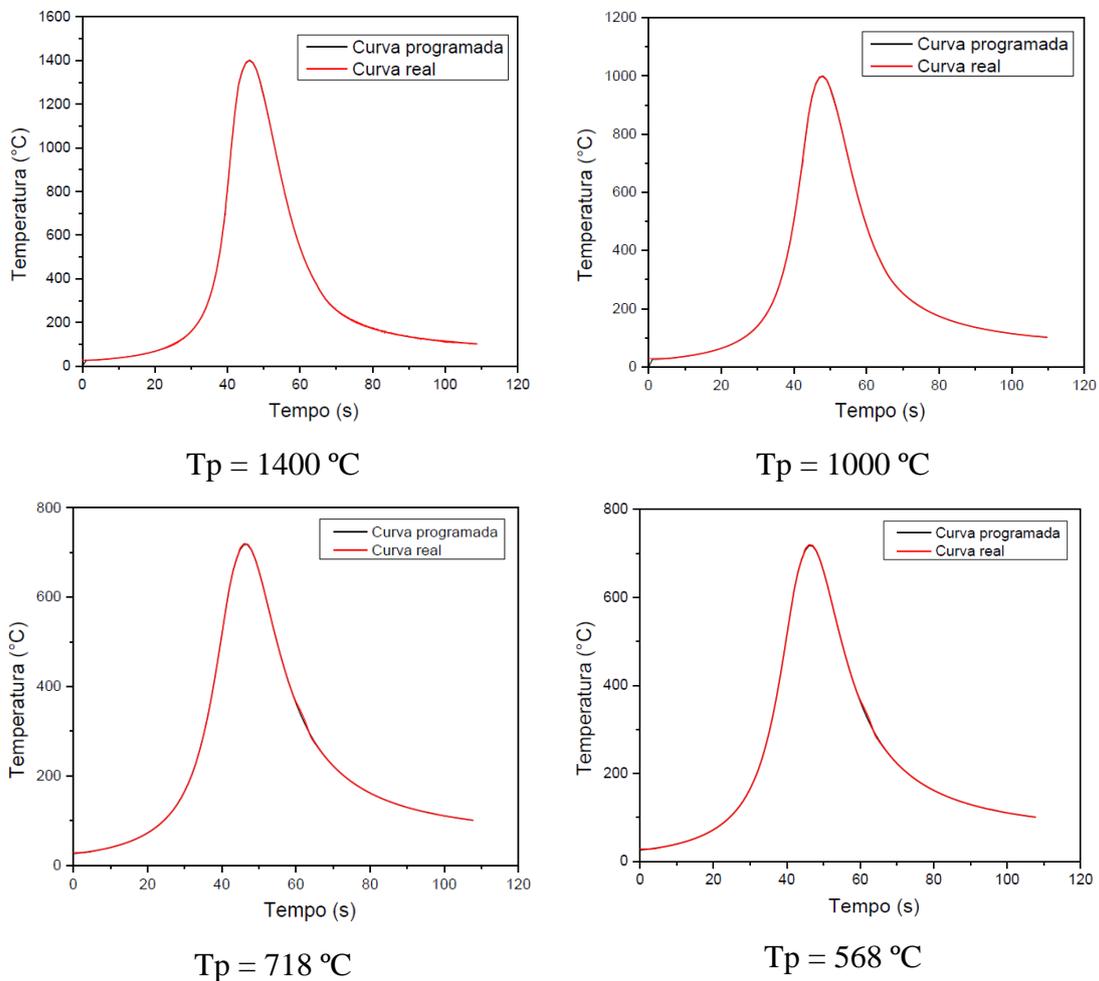
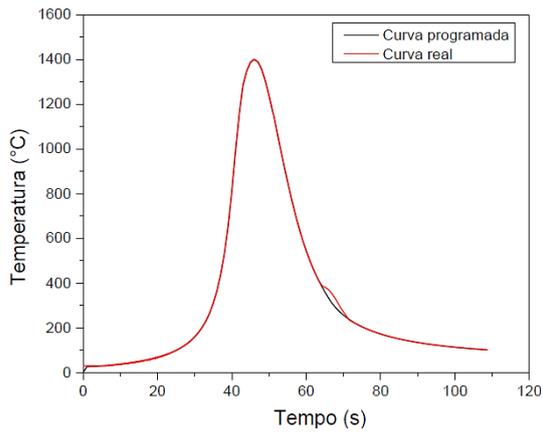
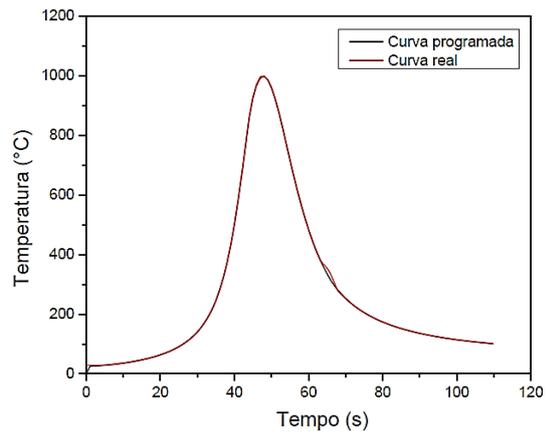


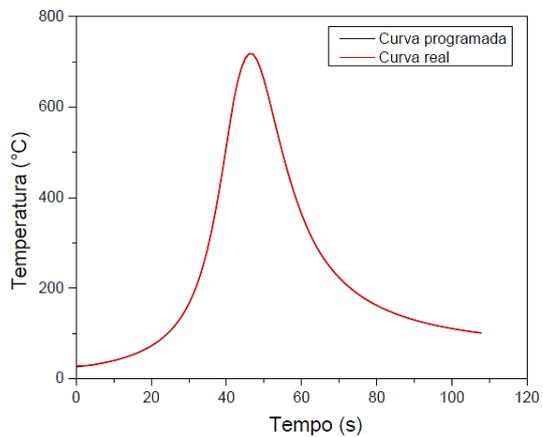
Figura 30 – Ciclos térmicos simulados fisicamente, relação entre a curva programada (simulada computacionalmente) e a curva real (medida pelos termopares) para as 4 condições de temperatura de pico ( $T_p$ ) em corpo de prova desenvolvido para testes metalográficos e eletroquímico de permeação de hidrogênio.



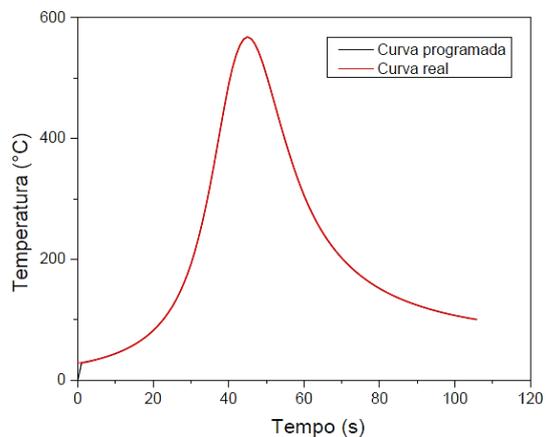
$T_p = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$



$T_p = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$

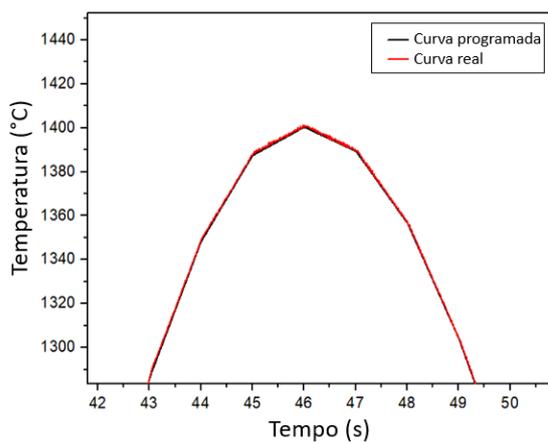


$T_p = 718 \text{ }^\circ\text{C}$

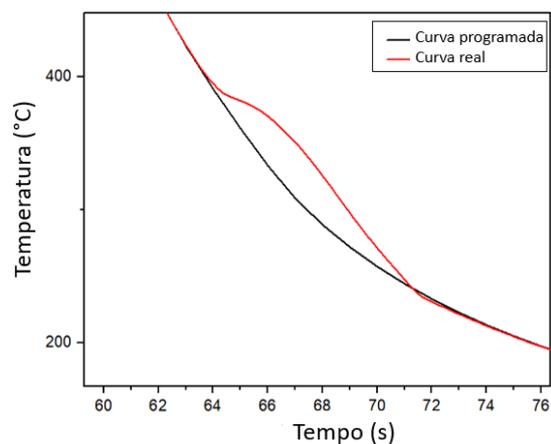


$T_p = 568 \text{ }^\circ\text{C}$

Figura 31 - Ciclos térmicos simulados fisicamente, relação entre a curva programada (simulada computacionalmente) e a curva real (medida pelos termopares) para as 4 condições de temperatura de pico ( $T_p$ ) em corpo de prova desenvolvido para BTD.



Ampliação do pico de  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$



Ampliação do resfriamento de  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$

Figura 32 – Ampliações da curva de  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  para BTD, para pico (à esquerda) e para resfriamento abaixo de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (à direita)

Em resumo, comparativamente não houve outra disparidade visível ou mensurável significativa entre as curvas das diferentes geometrias, ressaltando a validade da comparabilidade dos resultados dos diferentes testes para com os mesmos ciclos térmicos.

## 4.3 Metalografia

### 4.3.1 Qualitativo

As Figura 33 e Figura 34 apresentam imagens representativas das microestruturas das quatro condições simuladas em relação ao metal base, por meio de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. O metal base apresenta uma microestrutura típica de aços temperados e revenidos, com ferrita ( $\alpha$ ) de granulação refinada e carbeto dispersos. Este aço mais especificamente apresenta agregados de carbeto ( $M_3C$ ) com austenita retida ( $\gamma_{ret}$ ) nos contornos de grãos, como visto na Figura 34 (a).

A região subcrítica, Figura 33 (b) e Figura 34 (b), não apresentaram mudanças microestruturais significantes em relação ao metal base, pelo menos detectáveis através dos métodos utilizados. Sua microestrutura também consiste de grãos refinados de ferrita com agregados de austenita e carbeto. Isso se deve ao fato de que a temperatura de pico não excedeu a temperatura A1, ou seja, não ocorreu austenitização. No entanto foi percebido mais fortemente a presença de bandas de segregação, que são residuais da forma de fabricação do metal base (Processo Mannesmann).

A região intercrítica, Figura 33 (c) e Figura 34 (c), a qual a temperatura de pico se encontra entre as temperaturas A1 e A3, apresentou austenitização parcial, ou seja, apenas alguns grãos, os mais propícios, se transformaram em austenita durante o aquecimento. Devido à alta temperabilidade deste aço, e as taxas relativamente altas de resfriamento, estes grãos, se transformaram em martensita ( $\alpha'$ ) e bainita (B) (superior e/ou inferior). De modo geral a microestrutura continua refinada, com os grãos não austenitizados apresentando as mesmas características anteriores, predominantemente ferríticos e com presença de agregados austenita e carbeto, e com ilhas de martensita e bainita.

A região de grãos finos, cuja temperatura de pico se situa pouco acima da temperatura A3, gerou uma microestrutura predominantemente martensítica ( $\alpha'$ ), com uma pequena fração de bainita coalescida ( $B_C$ ), e ainda a presença de agregados austenita e carbeto.

Por fim a região de grãos grosseiros, que teve temperatura de pico muito superior a A3 e logicamente abaixo de temperatura *liquidus*, favorecendo a cinética de crescimento dos grãos em detrimento da nucleação. Nesta condição também, ocorre favorecimento da ocorrência da bainita coalescida, que possui fração maior do que na região de grãos finos, e em função disso, a fração de martensita foi menor do que a da condição anterior. Não foram detectados traços da presença de austenita, mas pela literatura era esperado que existisse, mas em morfologia que exigiria maior resolução do que a das técnicas empregadas.

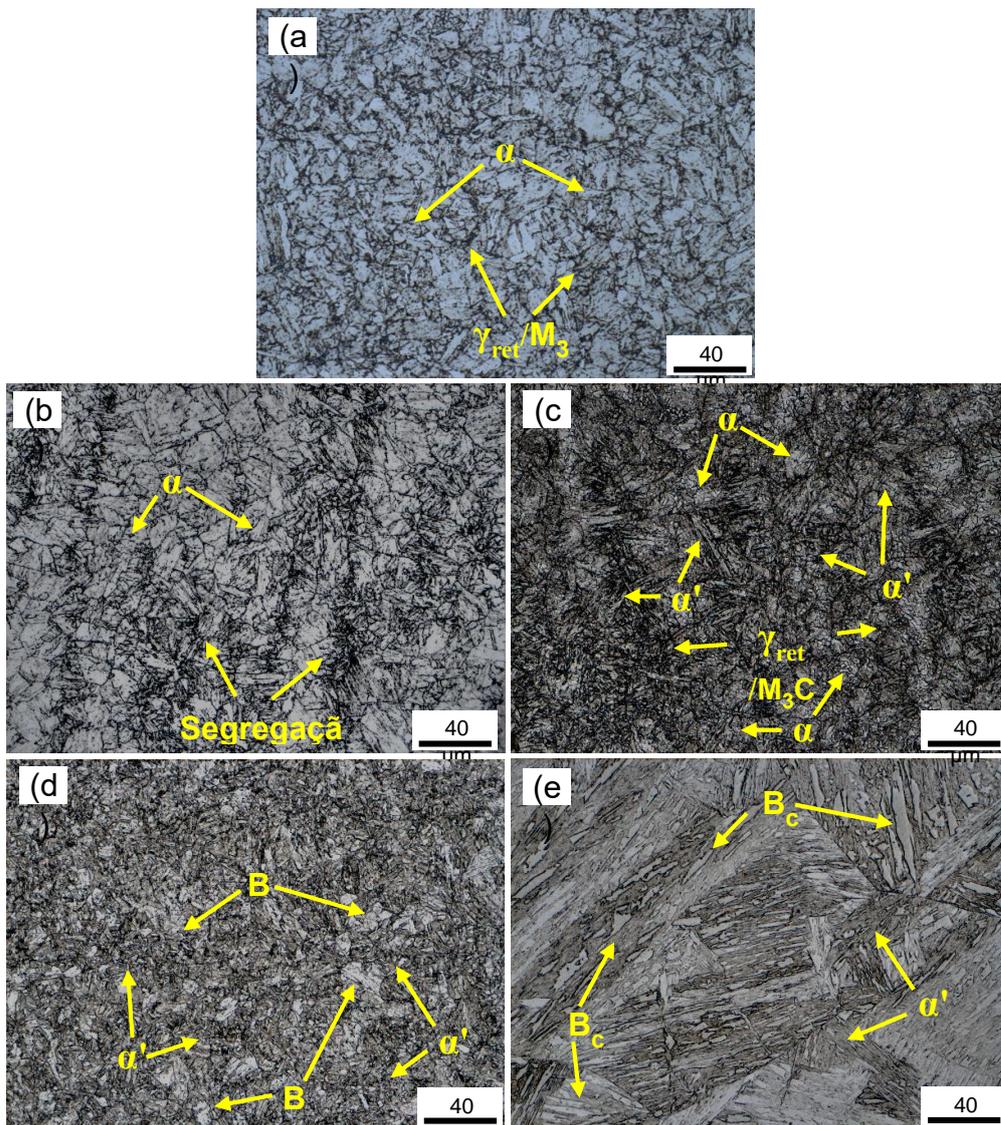


Figura 33 – Micrografias óticas do metal base (a), região subcrítica (b), região intercrítica (c) região de grãos finos (d) e região de grãos grosseiros (e)

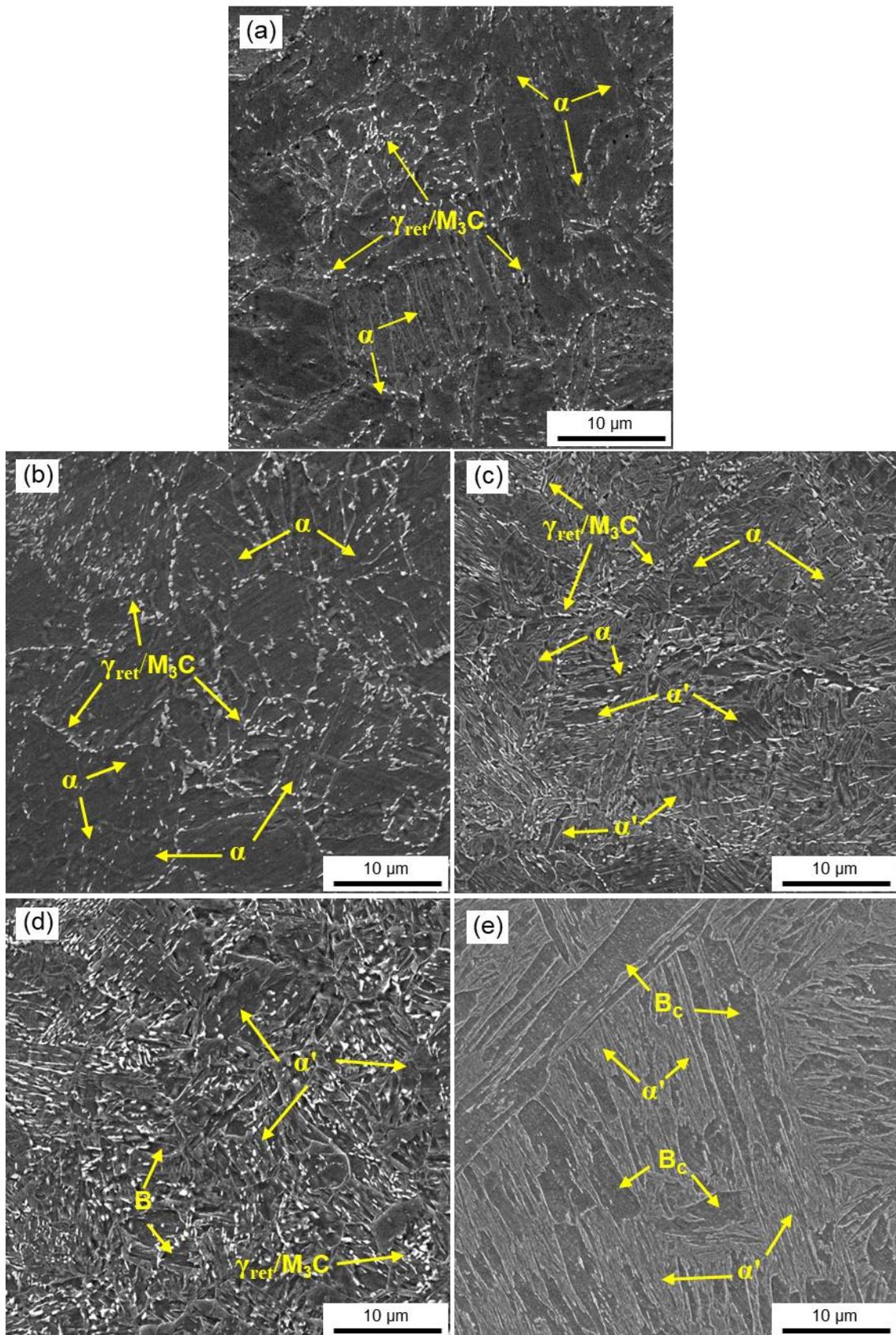


Figura 34 - Micrografias eletrônicas de varredura do metal base (a), região subcrítica (b), região intercrítica (c) região de grãos finos (d) e região de grãos grosseiros (e)

### 4.3.2 Quantitativo

O planejamento da análise microestrutural foi realizado focando no esclarecimento da microestrutura inicial do passe de raiz. Em trabalho semelhante a este, porém com foco no passe de acabamento, Rios [18], já referenciado anteriormente, foi possível traçar uma curva de tendência, para o comportamento de Ac1 e Ac3 em função das taxas de resfriamento, utilizando os dados de seu trabalho, apresentada na Figura 35.

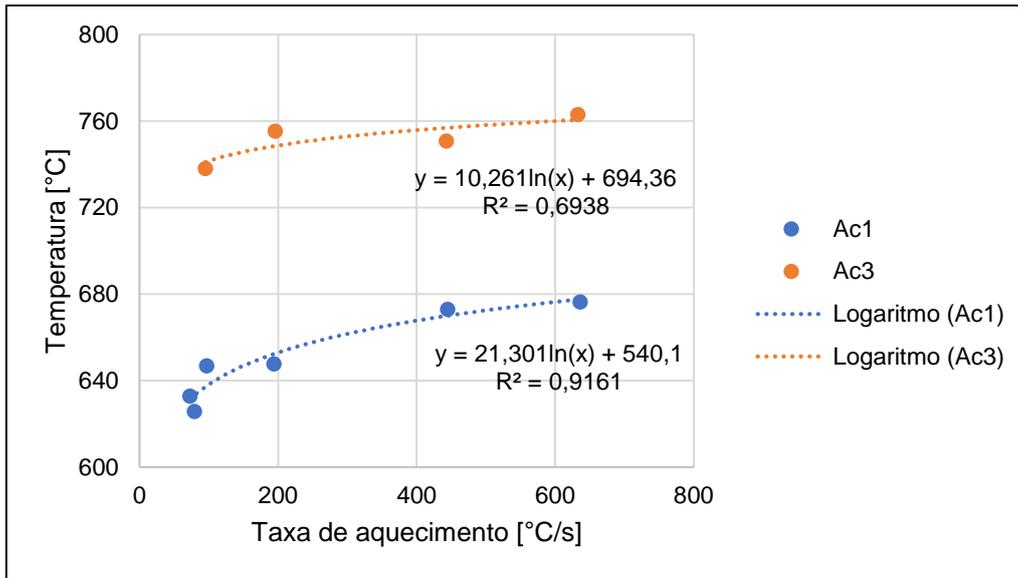


Figura 35 – Temperaturas críticas em função da taxa de aquecimento aplicada.

Assumindo a similaridade de muitas variáveis críticas, como material e método de simulação física, realizou-se a comparação dos valores da tendência com os valores praticados neste estudo. Os resultados estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Relação entre temperaturas de pico, temperaturas críticas (Ac1 e Ac3) com as taxas de aquecimento.

Amostra	Taxa de resfriamento [°C/s]	Temperaturas [°C]		
		Pico	Ac1	Ac3
1	134	1400	644	745
2	89	1000	636	740
3	48	718	622	734
4	30	568	613	729

Por esta análise foi possível confirmar a classificação já apresentada para as temperaturas de pico e as respectivas regiões da ZTA. O ciclo térmico com temperatura de pico de 1400 °C atingiu uma temperatura muito superior à Ac3, e atrelado ao tempo

de execução deste ciclo térmico, a cinética de crescimento foi favorecida, caracterizando a região de grãos grosseiros. Já o ciclo térmico com temperatura de pico de 1000 °C, relativamente pouco acima de Ac3, não favoreceram a cinética de crescimento, mas sim a cinética de nucleação de grãos, o que caracteriza a região de grãos finos. A temperatura de pico de 718 °C se localiza na faixa de 800 e 600°C, aproximadamente, possui temperatura de pico entre as temperaturas críticas (Ac1 e Ac3), caracterizando a região intercrítica. Finalmente, a temperatura de pico de 568 °C que está na faixa abaixo de Ac1, se enquadrando como região subcrítica.

Análises quantitativas foram conduzidas com o intuito de ajudar no entendimento e descrever os estágios da microestrutura: Ensaio de microdureza Vickers, com carga 0,1 kgf; quantificação de fração volumétrica de austenita por análise de imagens em micrografias de MEV e por análise de difração por raios X (DRX); tamanho de grão médio da austenita prévia. Estes resultados estão compilados e apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Dados de análises quantitativas sobre amostras de metalografia.

Amostra / Tp [°C]	TG* [μm]	TG* [ASTM]	Microdureza HV0.1	% Austenita (MEV)	% Austenita (DRX)
1 – 1400	174 ± 10	2 ± 0,5	299 ± 9	0,0 ± 0,1	1,6 ± 0,5
2 – 1000	8 ± 2	10.5 ± 0,5	309 ± 12	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,5
3 – 718	4.8 ± 0,6	12 ± 0,5	327 ± 15	2,3 ± 0,1	2,5 ± 0,5
4 – 568	6.3 ± 0,8	11.5 ± 0,5	210 ± 7	3,7 ± 0,2	3,9 ± 0,5
MB**	7,9 ± 0,5	11,0 ± 0,5	225 ± 18	2,4 ± 0,6	2,7 ± 0,5

\*TG = tamanho de grãos de austenita prévia / \*\*MB = Metal Base

Na Figura 36 estão apresentados os difratogramas obtidos por DRX. Na Figura 37, uma comparação direta entre as frações volumétricas obtidas com as duas técnicas DRX e pela análise de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Dentre os resultados, todas as regiões apresentaram grande proximidade com diferença mínima de 0,6% para a região de grãos finos, porém, para região de grãos grosseiros, não foi possível detectar a austenita pela metodologia aplicada, logo, houve disparidade acentuada com relação ao valor obtido por DRX. Mas sabe-se da literatura [17], filmes finos de austenita podem ser encontrados entre as ripas de martensita, contudo, as dimensões diminutas e o formato fino e alongado dificultaram a detecção por meio de DRX, uma vez que o seu passo de avanço foi maior que o tamanho da austenita, e o seu resultado cai para baixas frações volumétricas, portanto neste caso o valor da análise por imagens foi mais confiável.

Observou-se também que na maior parte dos casos, a fração volumétrica de austenita retida foi inferior à do metal base, cujo valor médio foi de aproximadamente 2,5%. Atribuiu-se a esse acontecimento o fato de que a austenita possui uma temperatura ótima para sua estabilização e uma taxa de resfriamento suficientemente lenta para que os elementos químicos dispersos na matriz consigam se difundir para ela e estabilizá-la, o que só aconteceu para o ciclo térmico subcrítico (aproximadamente 550°C).

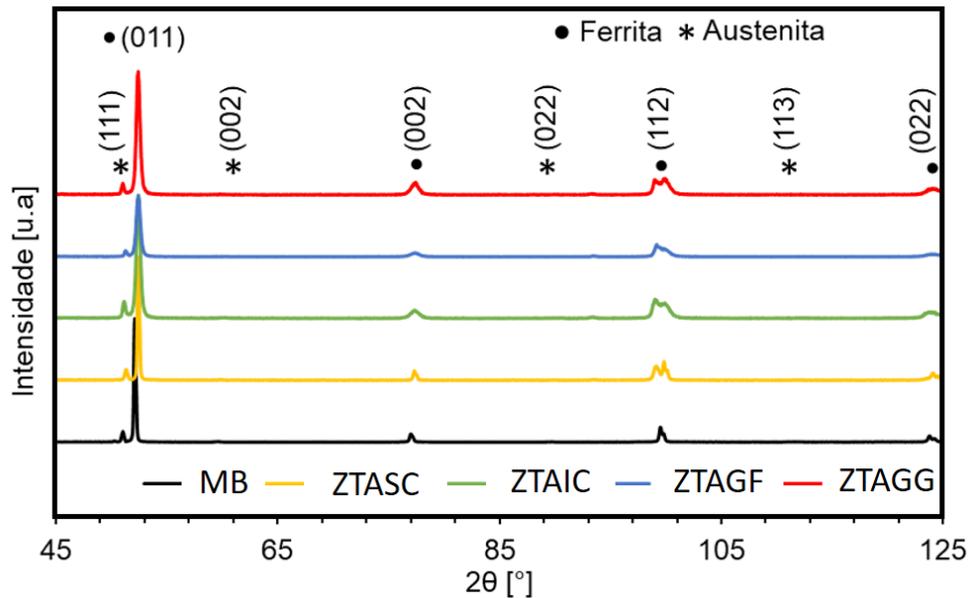


Figura 36 – Difratogramas com identificação dos picos por fase.

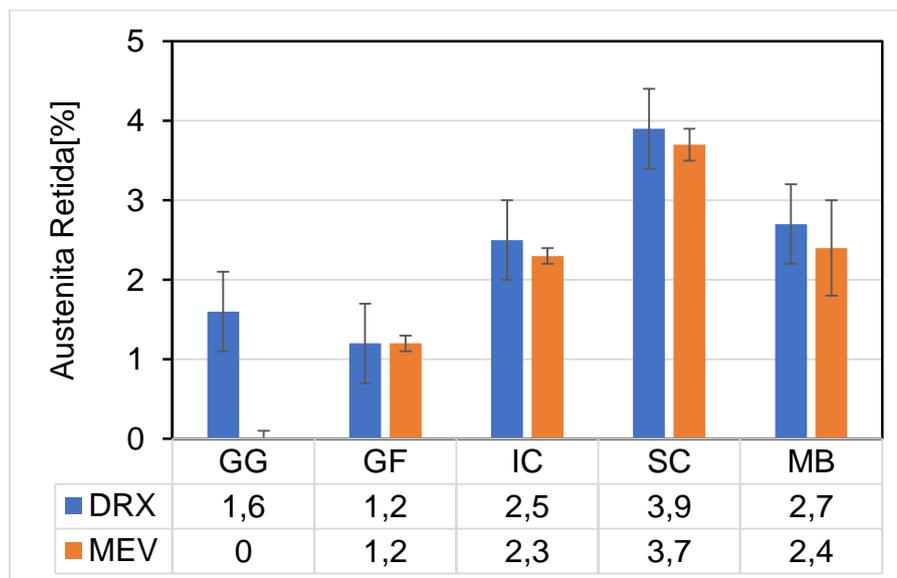


Figura 37 – Comparação entre técnicas de quantificação de austenita retida, DRX e MEV.

Em relação aos demais constituintes estas foram analisadas somente pela técnica de imagens, assim como o tamanho de grãos médio, pois os picos da Figura 36 referentes à ferrita, na verdade não foram somente referentes à esta fase, pois a diferenciação entre ferrita, martensita e bainita, é mais complexa, e precisaria de um aprofundamento nesta técnica.. O resultado pode ser observado na Figura 38. Partindo da análise da austenita, as demais fases foram sendo identificadas. A região de grãos grosseiros, constitui-se de duas fases principais, a martensita e a bainita coalescida, cuja a primeira foi predominante, e a segunda apresentou a maior fração dentre as demais condições. Esta condição também apresentou o maior tamanho de grãos, como esperado por ser altamente energética e favorável para isso pela ausência do fenômeno de choque de contornos, do inglês *impingement*. A região de grãos finos, apresentou as mesmas fases da região de grãos grosseiros mais a presença da austenita. Um ponto muito relevante é que esta região foi a que apresentou maior fração de martensita entre todas as condições. Na região intercrítica, houve dificuldade em classificar a martensita e a bainita separadamente, portanto para simplificação, estas foram contabilizadas em conjunto e separadas da austenita, de maior fração entre as condições, e da ferrita. Por fim a região subcrítica apresentou microestrutura similar à do metal base, predominantemente ferrítica, e com presença de austenita. As condições fora a região de grãos grosseiros, apresentaram tamanho de grãos refinado e próximos ao valor encontrado para o metal base.

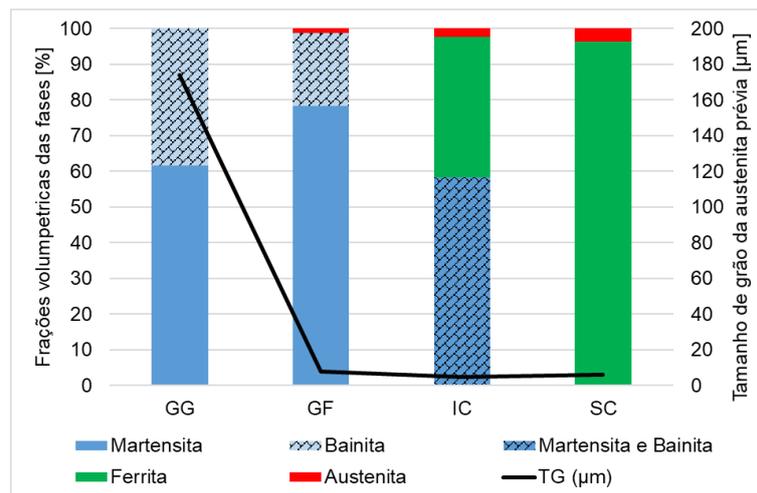


Figura 38 – Frações volumétricas das fases e tamanho de grão da austenita prévia das 4 condições simuladas.

A variação da microdureza pode ser observada na Figura 39. Primeiramente, a região subcrítica apresentou valor próximo ao do metal base, que era esperado, visto a

pouca influência que este ciclo térmico ocasionou, e praticamente nenhuma modificação mensurável na microestrutura.

As demais regiões obedecem principalmente a fração de martensita, quanto maior a fração de martensita, maior a dureza. Porém, a região intercrítica foi um caso especial, pois, apesar da fração de martensita ser menor que as demais, a martensita formada nesta condição, vem de uma austenita com maior teor de carbono, pois a temperaturas mais baixas, dentro do campo bifásico ferrita e austenita do diagrama de equilíbrio do aço carbono, realizando a regra da alavanca, percebe-se isso. E a martensita deste aço, ocorre pela influência do níquel em aumentar a temperabilidade e não pelo efeito do carbono, sendo uma martensita mais macia do que as endurecidas por carbono de aços ao carbono convencionais. Dessa forma ressalta-se que maiores concentrações de carbono podem causar aumento na dureza, como foi observado.

Além disso, a bainita gerada na região intercrítica não foi a bainita coalescida, e sim a bainita superior e inferior. Espera-se maiores durezas das bainita convencionais, visto o endurecimento por precipitados ou solução sólida que sofrem de forma mais homogênea que a bainita coalescida, que pelo seu mecanismo de geração, forma precipitados apenas no seu centro, deixando uma faixa até o contorno de grão, apenas com feixes de ferrita bainítica.

De modo geral, o efeito *dual phase*, conjugando fases ferrita e martensita, é conhecido por apresentar dureza superior do que as fases separadamente em função do mecanismo de impedimento mútuo de deformação causado pela matriz macia (ferrita) com fase dura dispersa (martensita) [82].

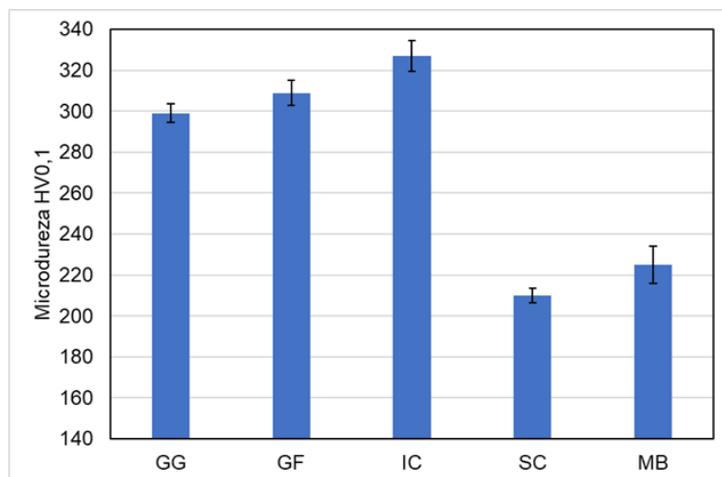


Figura 39 – Microdureza Vickers 0,1 kgf das diferentes regiões simuladas e metal base.

#### 4.4 Ensaios eletroquímicos de permeação de hidrogênio

Os principais resultados dos ensaios eletroquímicos de permeação de hidrogênio estão apresentados Tabela 18 na e de modo gráfico resumido na Figura 40. Primeiramente é necessário reportar que houve um problema com a segunda amostra da condição de grãos finos e por esta razão está sendo apresentado apenas um resultado para esta condição. Os resultados para metal base inicialmente buscavam avaliar diferentes sentidos do fluxo de hidrogenação, porém esta tratativa não foi seguida e também ficou com uma amostra apenas para condição representativa do metal base para as amostras simuladas.

De modo geral, a difusividade aparente teve seu menor valor para a condição de grãos finos e maior valor para a condição subcrítica. Enquanto que a permeabilidade apresentou o menor valor para a região de grãos grosseiros e maior valor para o metal base. E por fim a solubilidade apresentou menor valor para condição subcrítica e maior valor para região de grãos finos. Em primeira análise era de se esperar uma maior similaridade entre os valores de metal base e região subcrítica, mas podem ter ocorrido modificações nos precipitados, fazendo alterar sua eficiência como sítio aprisionador de hidrogênio.

Em relação a fração de austenita retida, era de se esperar que condições com maiores frações de austenita obtivessem menores valores de difusividade e maiores valores de solubilidade, o que não foi observado de maneira clara. Além disso, também tentou-se buscar alguma forma de tendência em relação com ao tamanho de grãos da austenita prévia, mas também não houve sucesso.

Tabela 18 – Principais resultados de ensaios eletroquímicos de permeação de hidrogênio

Amostra	Imáx [ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]	Tempo t <sub>lag</sub> [s]	Difusividade D <sub>app</sub> [ $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ]	Permeabilidade [ $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	Solubilidade [ $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]
GG-1	6,44	800	$3,50\cdot 10^{-7}$	$2,87\cdot 10^{-12}$	$8,20\cdot 10^{-6}$
GG-2	3,24	2122	$1,66\cdot 10^{-7}$	$1,54\cdot 10^{-12}$	$9,29\cdot 10^{-6}$
GF-1	11,79	4984	$8,03\cdot 10^{-8}$	$5,99\cdot 10^{-12}$	$7,46\cdot 10^{-5}$
IC-1	9,50	1022	$3,60\cdot 10^{-7}$	$4,63\cdot 10^{-12}$	$1,28\cdot 10^{-5}$
IC-2	12,43	1884	$1,95\cdot 10^{-7}$	$6,05\cdot 10^{-12}$	$3,10\cdot 10^{-5}$
SC-1	10,86	400	$7,35\cdot 10^{-7}$	$4,73\cdot 10^{-12}$	$6,43\cdot 10^{-6}$
SC-2	8,67	852	$3,96\cdot 10^{-7}$	$4,04\cdot 10^{-12}$	$1,02\cdot 10^{-5}$

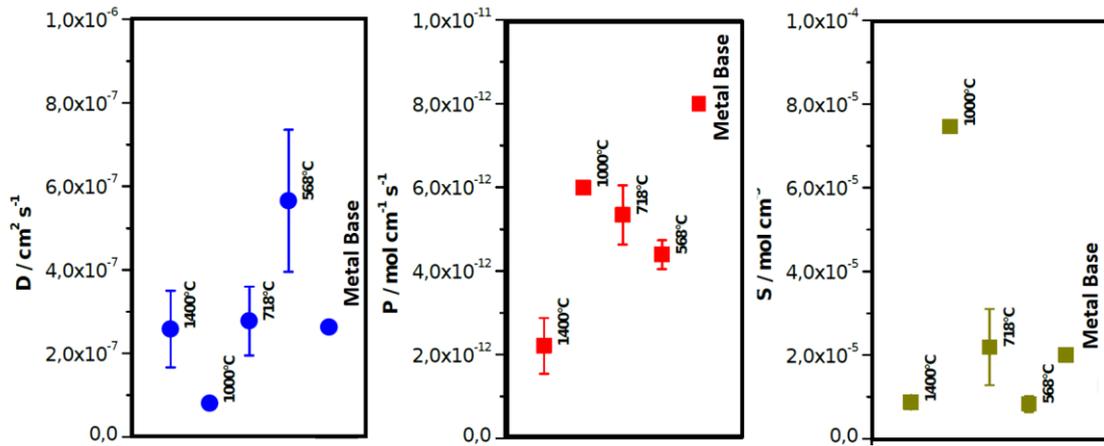


Figura 40- Difusividade, permeabilidade e solubilidade das condições simuladas em relação ao metal base.

Estas tentativas de buscar relações entre as microestruturas específicas obtiveram sucesso, muito provavelmente pela metodologia escolhida, de carregamento de hidrogênio espontâneo, que buscou em primeiro lugar a representatividade o mais fiel possível da aplicação final do material, e acabaram gerando filmes de óxidos (Figura 41), o que podem ter levado a divergências dentre os efeitos das microestruturas específicas. Os dados levantados neste trabalho poderão ser utilizados como dados de projeto em avaliações de viabilidade ou de manutenção de equipamentos com este aço.

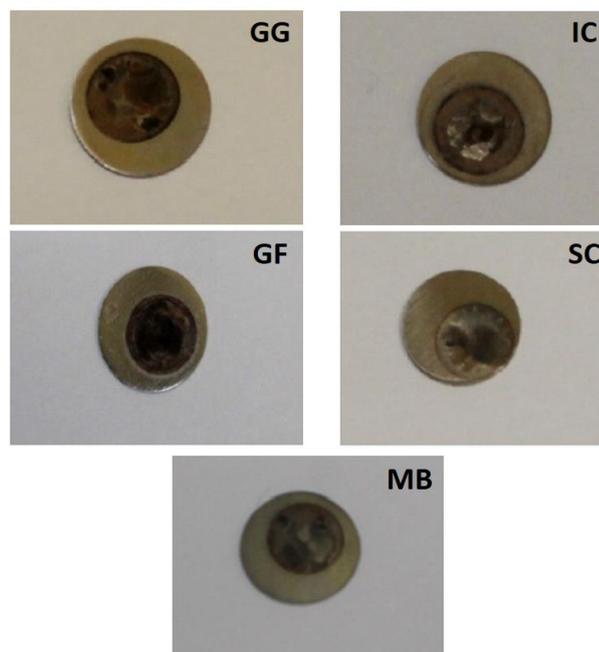


Figura 41 – Amostras após ensaio eletroquímico de permeação com presença de filme de óxido.

Esse aspecto ficou claro pelos resultados de Sá [53], que ao realizar ensaios com carregamento catódico, em regime passivo, conseguiu perceber por exemplo a influência da variação do teor da austenita conforme a literatura apontava, já com o carregamento espontâneo, o mesmo não havia sido constatado pelo autor.

As curvas de cronoamperometria dos ensaios de permeação de hidrogênio das condições simuladas estão apresentadas nas Figura 42, Figura 43, Figura 44 e Figura 45, nas quais A e B são referentes às amostras 1 e 2 de cada condição respectivamente. Em praticamente todas as curvas ocorre um segundo patamar, como reportado por De Queiroz [54] para aço similar ao deste estudo, porém, a autora observou o primeiro patamar para valores de corrente menores e em tempos muito inferiores aos detectados neste trabalho, sendo esta mais uma evidência de que o segundo patamar possa ter surgido em função do filme de óxido formado que por si só dificulta a permeação do hidrogênio.

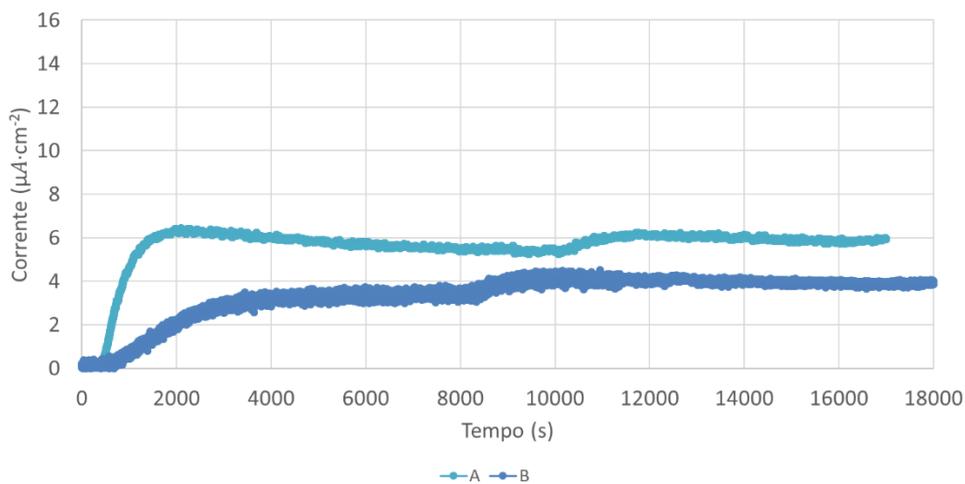


Figura 42 - Resultado do ensaio de permeação de hidrogênio para a amostra 1 (1400°C).

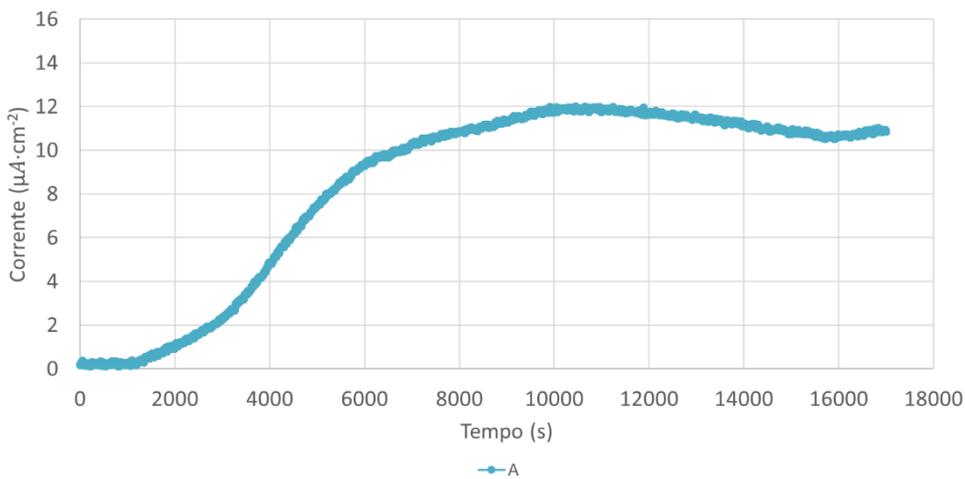


Figura 43 - Resultado do ensaio de permeação de hidrogênio para a amostra 2 (1000°C).

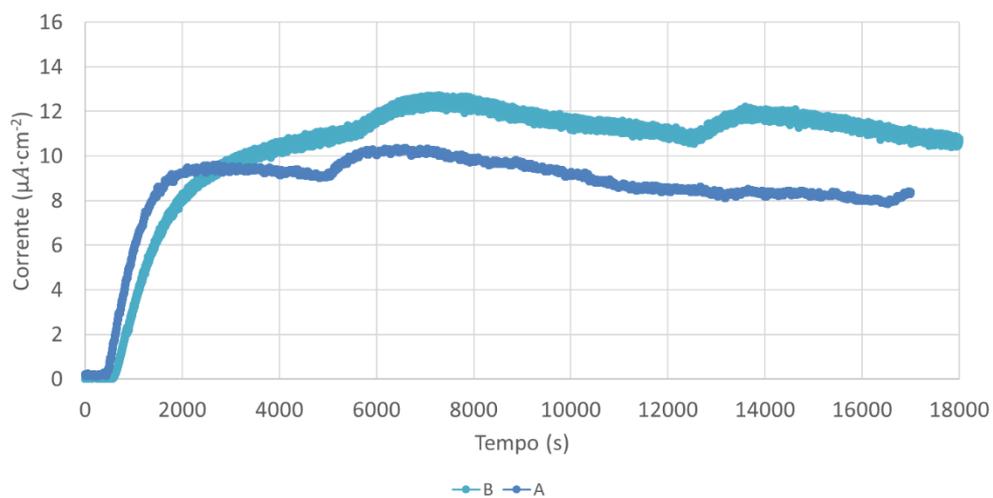


Figura 44 - Resultado do ensaio de permeação de hidrogênio para a amostra 3 (718°C).

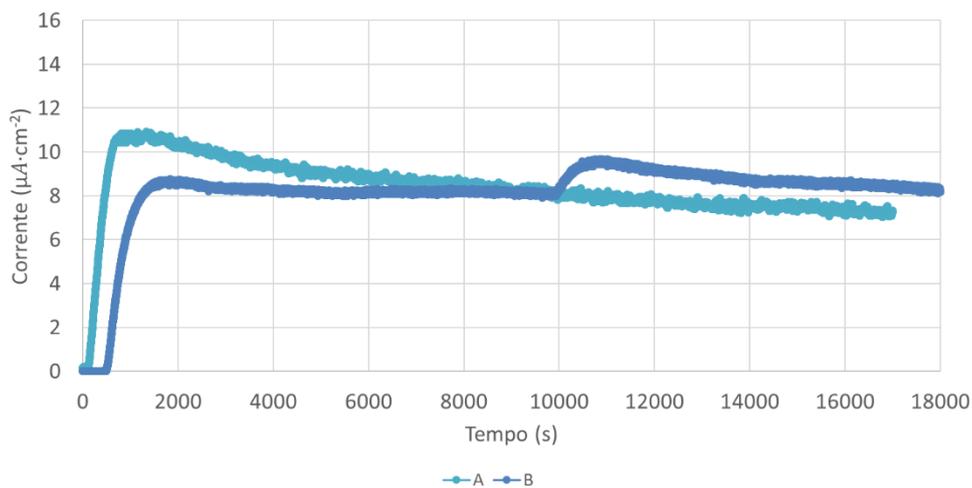


Figura 45 - Resultado do ensaio de permeação de hidrogênio para a amostra 4 (568°C).

#### 4.5 Ensaios de baixa taxa de deformação - BTD

Conforme iniciando na seção de Materiais e métodos 3.2.5, aqui segue o detalhamento da escolha do tempo de pré-hidrogenação dos corpos de prova para o ensaio de BTB. Na Figura 46 estão apresentados os resultados calculados

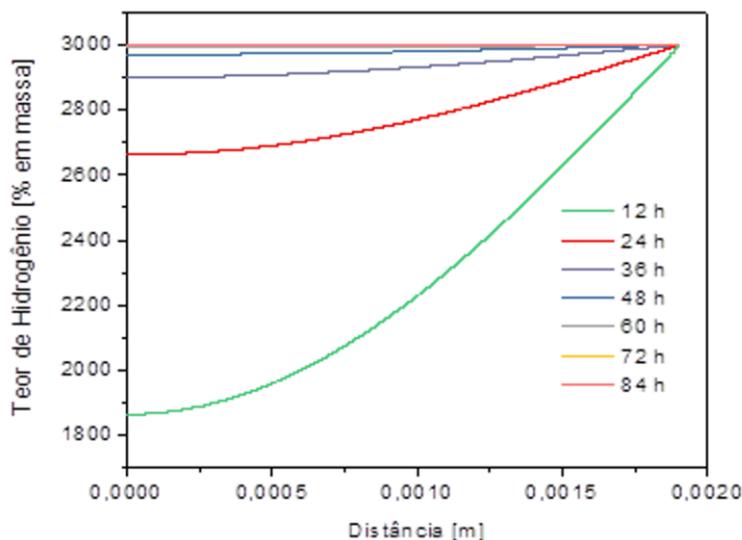


Figura 46 – Teor de Hidrogênio calculado para espessura do corpo de prova utilizado em função de diversos tempos de hidrogenação.

Observou-se que os primeiros incrementos na duração da hidrogenação aumentaram mais rapidamente o teor de hidrogênio difundido do que os aumentos subsequentes, pois quanto mais hidrogênio solubilizado, mais difícil se torna a movimentação do hidrogênio, e menos sítios disponíveis existem para aumentar o teor total. Percebeu-se também que com 48 horas foi atingido 99,03% da solubilidade total, enquanto que os tempos superiores, 60, 72 e 84 horas atingiram 99,6, 99,9 e 99,93% respectivamente.

Foram então realizados testes reais com três condições dentre as simuladas; 24, 48 e 72 horas, ensaiados em corpos de prova padrão da norma NACE TM198 [55], com microestrutura homogênea em estado como recebido (metal base), retirados da parede externa do tubo, para evitar interferências de bandas de segregação. A NACE TM198 recomenda dois tipos de avaliação, por meio da redução de área e a deformação plástica. Como não foi detectado uma redução de área significativa, foi realizada uma análise qualitativa da superfície de fratura e se optou pela utilização do segundo método para análise quantitativa. As superfícies de fratura das regiões hidrogenadas e do meio de referência (ao ar) estão apresentadas na Figura 47, nas quais observou-se que as áreas de colapso plástico (dúctil) representam 45, 37 e 33 % da área total da seção reta dos corpos de prova, para as condições 24, 48 e 72 horas respectivamente, o restante das áreas foi caracterizada como frágil. Isto indica o claro

aumento da fragilização com o aumento do tempo de hidrogenação, mas um incremento menor entre as condições de 48 e 72 horas.

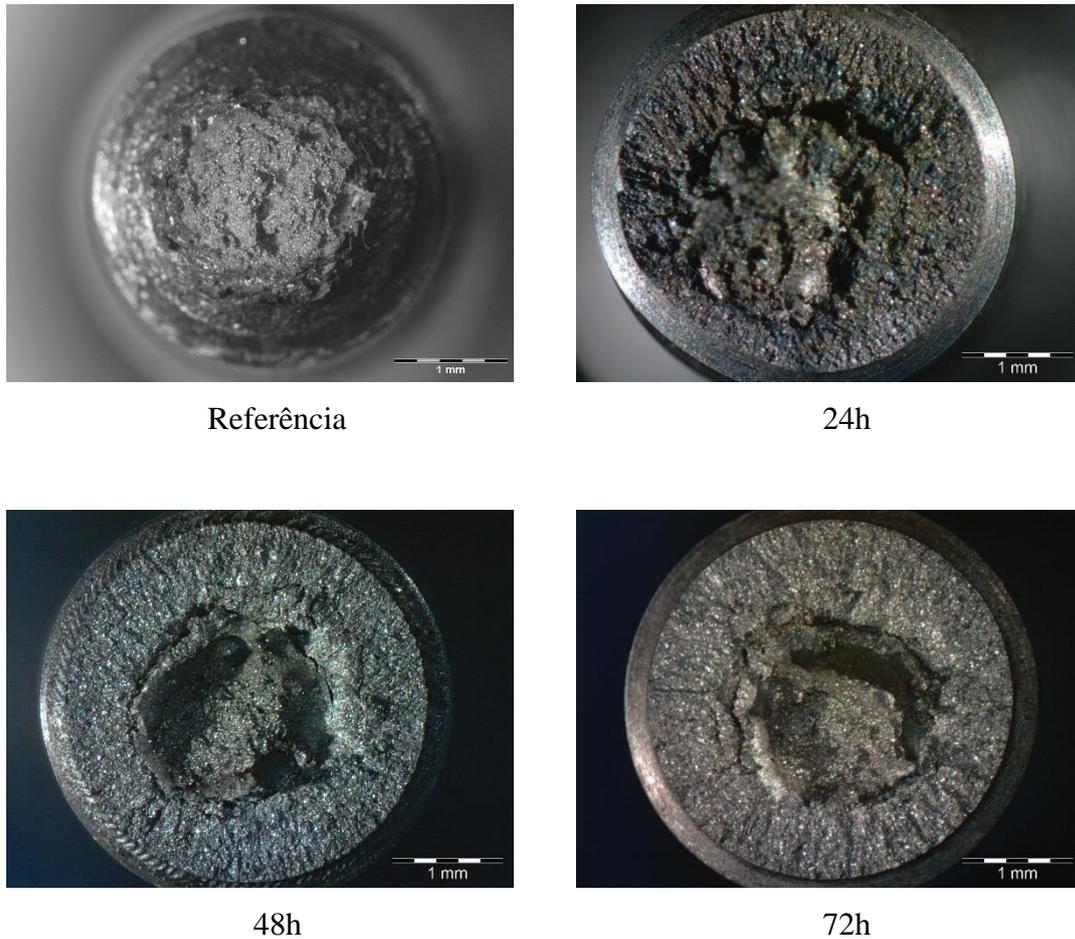


Figura 47 – Macrografia da superfície de fratura das amostras hidrogenadas por 24, 48 e 72 horas e referência em Ar.

Os resultados de carga por tempo, indiretamente também visto como a deformação, pois a foi utilizada a taxa constante de  $2,95 \times 10^{-5}$  mm/s, estão apresentados na Figura 48. Estes permitem a comparação quantitativa mais apurada do impacto da fragilização causada em cada uma destas condições.

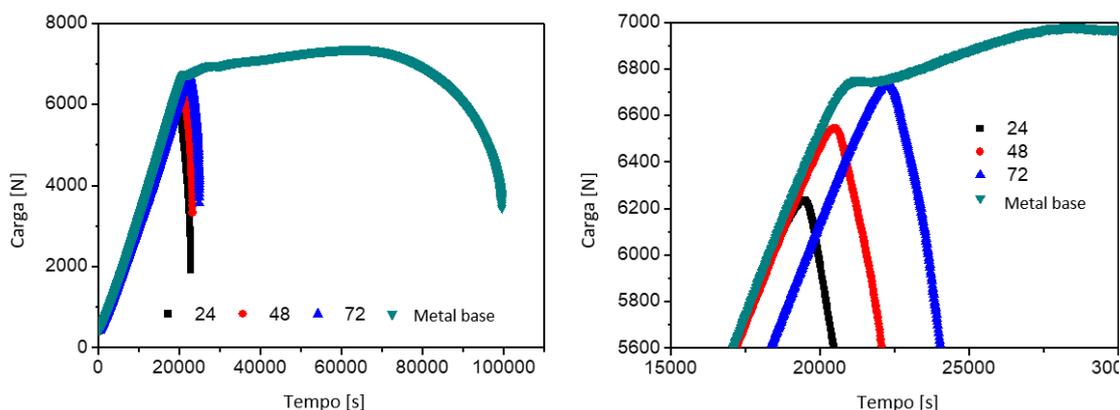


Figura 48 – Curvas de carga por tempo para testes de hidrogenação

O gráfico mostra o grau de fragilização que as amostras sofreram em todas as condições, mas pouco foi possível diferenciar entre os resultados fragilizados, sendo necessária a análise quantitativa da deformação plástica  $E_p$  por meio da Equação 26.

Tabela 19 - Resultados quantitativos dos testes de hidrogenação

Parâmetros	Condições			
Tempo de hidrogenação [h]	24	48	72	Referência
$E_p$ [%]	1,95	1,48	1,52	10,24
$E_pR$ [%]	19,06	14,47	14,82	100

Observou-se, assim como pela análise qualitativa da relação de área frágil e dúctil, que as condições de 48 e 72 horas possuem valores próximos e mais fragilizados que a condição de 24 horas. Além disso foi constatado pelas análises do modelo de hidrogenação, que a diferença de percentual de solubilidade entre as condições 48 e 72 horas foi de apenas 0,9%. Baseado nessas ponderações foi escolhido a condição com 48 horas de hidrogenação para ser aplicada a todos os ensaios submetidos ao meio corrosivo.

As amostras e resultados apresentados nesta seção foram ensaiados no meio de controle e em meio agressivo. O conjunto de amostras inicial era constituído de duas amostras para meio de controle, ou seja, duplicata, pois nesta condição a susceptibilidade à variações foi baixa. Já para a condição de meio agressivo, foi planejado realizar triplicatas, pela maior instabilidade de controle de parâmetros. Nem sempre foi possível executar todos os ensaios planejados. A Tabela 20 mostra o estado final das amostras quanto à execução dos ensaios. Desta forma, os resultados apresentados serão médias dos ensaios executados para cada condição.

Tabela 20 - Estado final dos ensaios por condição em relação aos corpos de prova produzidos inicialmente.

CONDIÇÃO	Meio	Situação
Externas	Inerte	Teste realizado
	Inerte	Teste realizado
	Agressivo	Teste realizado
	Agressivo	Teste realizado
	Agressivo	Teste realizado
568°C	Inerte	Teste realizado
	Inerte	Teste realizado
	Agressivo	Teste realizado
	Agressivo	Teste realizado
	Agressivo	Teste realizado
718°C	Inerte	Teste realizado
	Inerte	Teste realizado
	Agressivo	Teste realizado
	Agressivo	Teste realizado
	Agressivo	Teste realizado
1000°C	Inerte	Teste realizado
	Inerte	Teste realizado
	Agressivo	Teste realizado
	Agressivo	Teste realizado
	Agressivo	Teste realizado
1400°C	Inerte	Ruptura fora do entalhe
	Inerte	Teste realizado
	Inerte	Ruptura fora do entalhe
	Agressivo	Teste realizado
	Agressivo	Teste realizado

Os resultados do ensaio de tração com baixa taxa de deslocamento geram dois parâmetros a redução de área e o alongamento. Sob a condição de referência, atmosfera controlada com argônio puro, foi possível analisar o comportamento do material sem influência de qualquer tipo de fragilização. Estes primeiros resultados são apresentados na Figura 49.

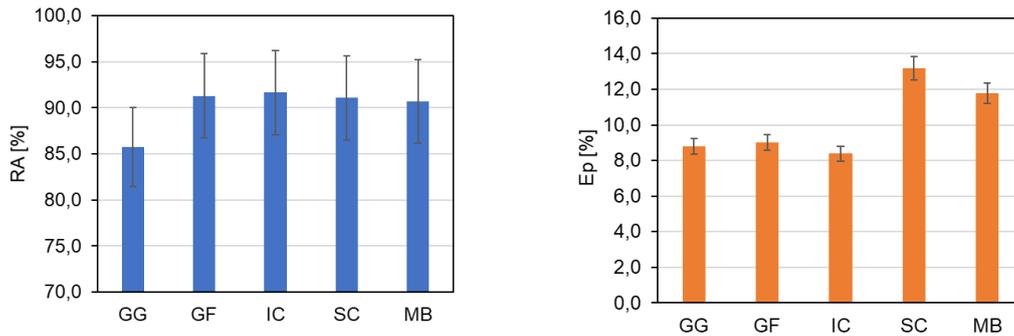


Figura 49 – Redução de área (à esquerda) e alongamento (à direita) em meio de referência.

Em relação a redução de área, o comportamento predominante está associado ao tamanho de grão da austenita prévia, pois apenas a região de grãos grosseiros apresentou valor abaixo das demais condições, que pelo desvio padrão aplicado, são matematicamente equivalentes.

Já em relação ao alongamento, as três primeiras condições (grãos grosseiros, grãos finos e intercristica) apresentaram valores equivalentes e inferiores ao metal base e região subcrítica. A principal diferença entre estes conjuntos foi a existência de valores consideráveis de martensita no primeiro grupo, e a microestrutura predominantemente ferrítica no segundo grupo.

Em seguida, segundo a norma (NACE TM 0198 [55]), os resultados ao meio corrosivo devem ser ponderados com relação aos resultados no meio de referência, dessa forma criando um fator percentual, cujo valor máximo representa a melhor resistência à corrosão sob tensão e/ou fragilização pelo hidrogênio.

No caso da redução de área para condição em meio corrosivo, praticamente não houve redução de área, indicando o alto grau de fragilização do material. Os resultados gerados praticamente captaram variações na usinagem dos corpos de prova, e sendo assim, estes resultados não puderam ser empregados aqui de forma quantitativa para diferenciação de comportamento entre as microestruturas das condições simuladas.

Já no caso do alongamento, os resultados apresentaram maior diferenciação entre as condições simuladas, como apresentado na Figura 50, em que foi possível observar os valores da condição em meio de referência e meio corrosivo lado a lado, e também pelo fator da razão entre eles, conforme recomendado pela norma. Primeiramente foi notável o grau de fragilização do material, visto que os maiores valores de EpR foram em torno de 15% para metal base e região subcrítica, indicando que a pré-hidrogenação de 48 horas aplicada alcançou níveis de saturação elevados, levando à esta grande fragilização do material. Foram perceptíveis a concordância entre os valores do metal de base e a região

subcrítica, devido a semelhança microestrutural. Já as demais condições apresentaram resultados mais graves.

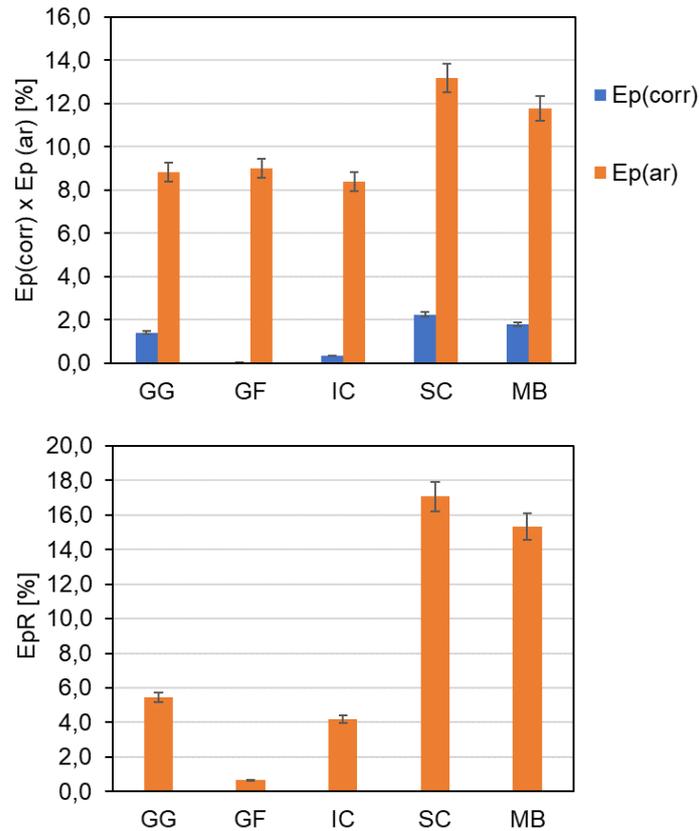


Figura 50 – Resultados de alongamento: Comparação entre meio de referência (ar) e meio corrosivo (corr) e razão entre estes resultados (EpR[%]).

A região de grãos grosseiros que apresentou o terceiro pior valor, de 5,5%, foi a região com maior fração de bainita coalescida e praticamente nenhum teor de austenita, também se destacou com o maior tamanho de grãos. A intercrítica apresentou o segundo pior valor, de 4,2%, esta região foi a com maior teor de austenita entre estas 3 condições (2,5%), e apresenta microestrutura predominantemente ferrítica com ilhas de martensita e bainita. A região de grãos finos apresentou o pior valor, de 0,7%, esta região foi a que apresentou maior fração de martensita entre todas as condições, também possui presença de bainita coalescida e 1,2% de austenita, e seu tamanho de grãos foi da mesma ordem que a região intercrítica. Além disso, a austenita formada na região de grãos finos apresenta menor estabilidade do que a austenita da região intercrítica.

Este pior resultado para a região de grãos finos foi atribuído ao fato de que esta região apresentou maior fração de martensita, e esta foi a fase de maior criticidade quanto a fragilização ao hidrogênio pois sua resistência foi baixa. Resultado semelhante foi relatado por Pereira [56] em seus estudos.

Associando aos resultados dos ensaios eletroquímicos de permeação de hidrogênio, a condição de região de grãos finos apresentou a maior coeficiente de solubilidade aparente, mostrando que o maior teor de hidrogênio nesta amostra otimizou a sua fragilização.

Também foi possível atribuir o efeito de outro fator, o de que a austenita ao ser tracionada, se transforma em martensita, podendo expulsar hidrogênio para a microestrutura vizinha, fragilizando-a, além de que a martensita que gera estará saturada e fragilizada sendo ponto crítico susceptível para nucleação de trincas.

Em relação à condição intercrítica, este mecanismo da transformação da austenita em martensita por meio da tensão parece ter papel importante também, visto que esta condição apresentou maior fração de austenita do que a condição de grãos grosseiros, e nos ensaios de permeação de hidrogênio também apresentou solubilidade superior, sendo indícios para explicar a melhor resistência da região de grãos grosseiros em relação a região intercrítica.

Todas as curvas tensão deformação e as superfícies de fratura dos corpos de prova referentes às condições listadas na Tabela 20 estão apresentados entre a Figura 51 até a Figura 60. A discussão das curvas já foi realizada de modo quantitativo por meio da análise dos parâmetros de ductilidade (redução de área e alongamento). Quanto à análise das superfícies de fratura, basicamente as condições ao meio de referência apresentaram característica de fratura completamente dúctil, com formato de cone, e presença clara de microcavidades esféricas, do inglês *dimples*. Já as amostras em meio corrosivo foram extremamente fragilizadas, e, portanto, sofreram fratura frágil, ou seja, superfície aproximadamente plana, com planos de clivagem.

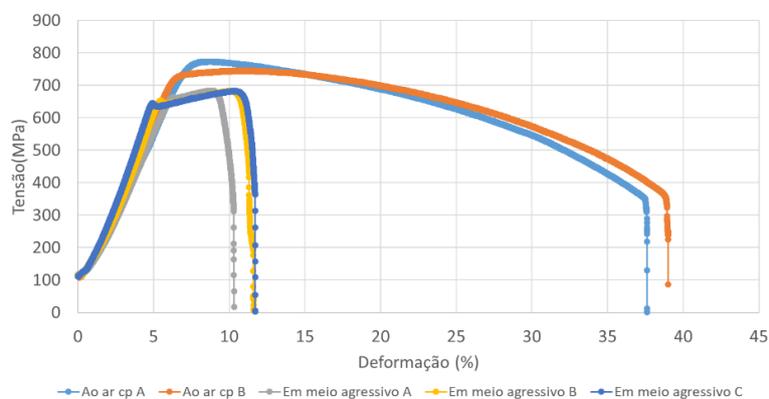


Figura 51 - Resultado do ensaio BTB para o metal base

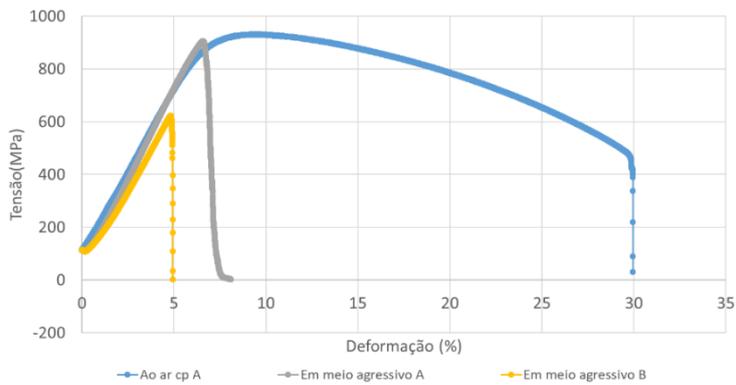


Figura 52 - Resultado do ensaio BTB para a amostra 1 (1400°C)

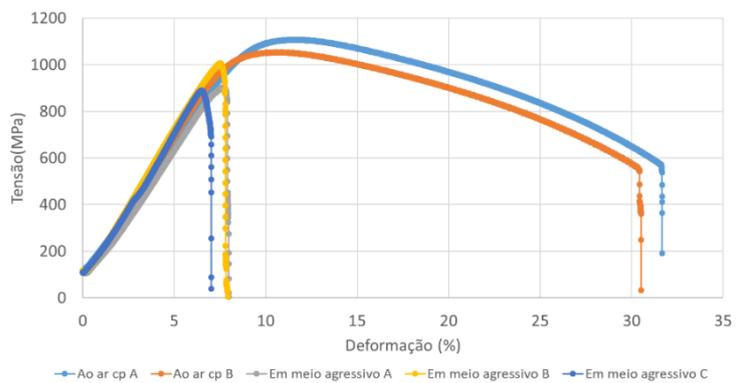


Figura 53 - Resultado do ensaio BTB para a amostra 2 (1000°C)

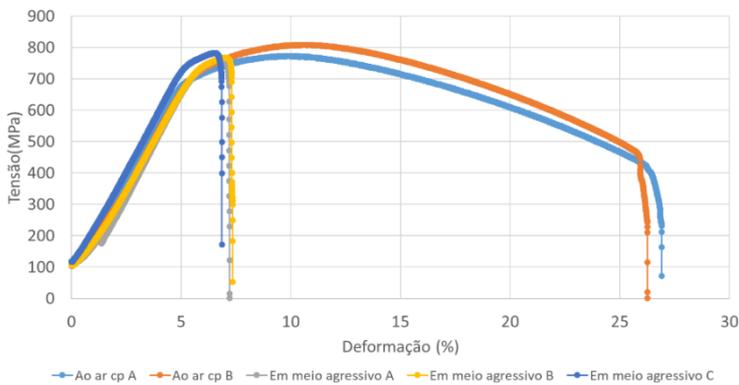


Figura 54 - Resultado do ensaio BTB para a amostra 3 (718°C)

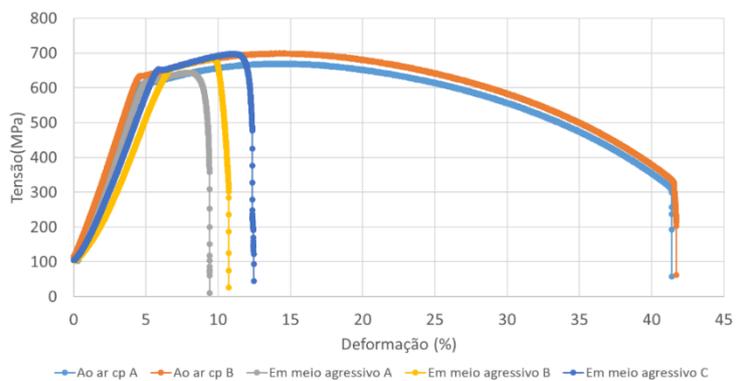


Figura 55 - Resultado do ensaio BTB para a amostra 4 (568°C)

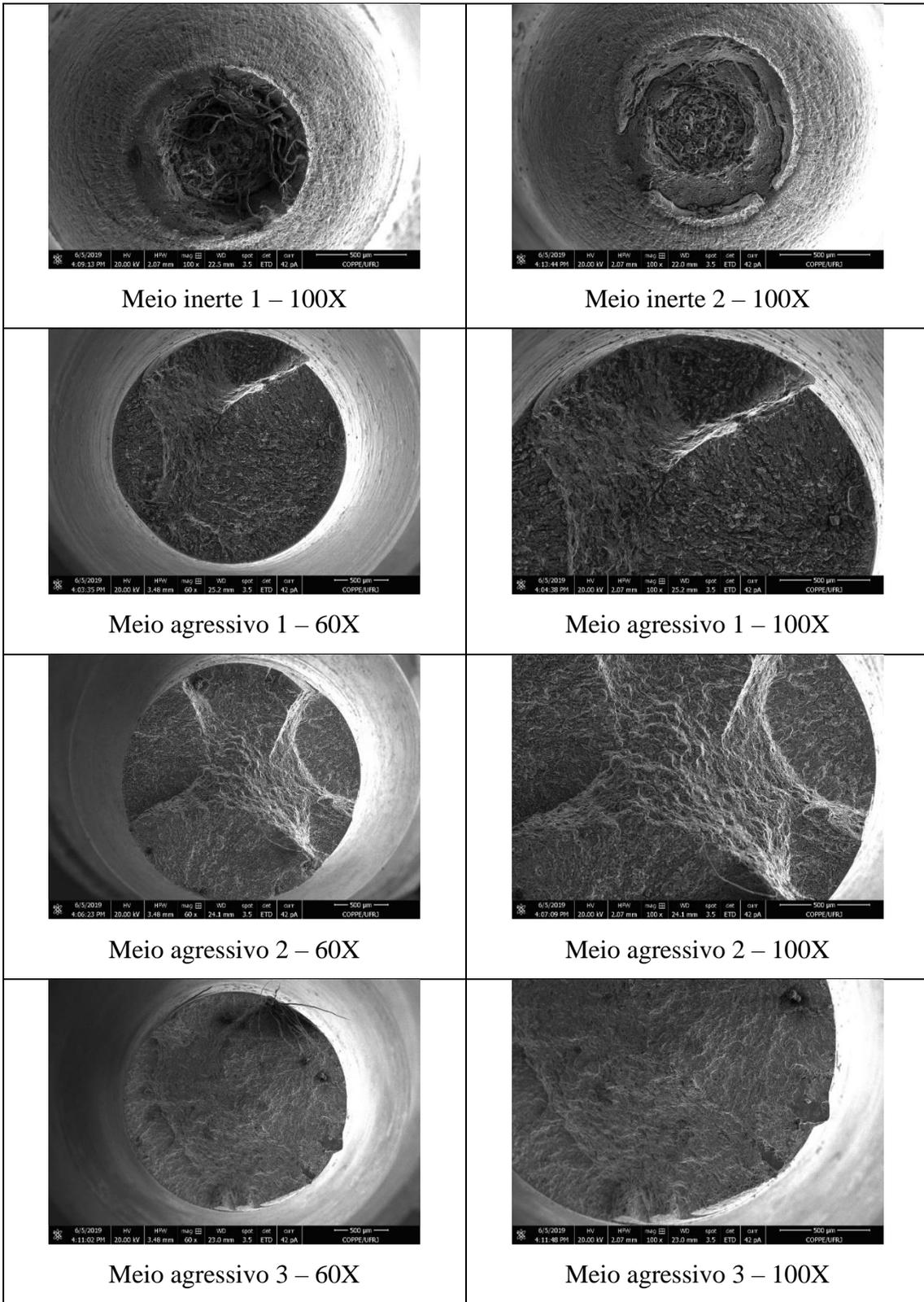


Figura 56 - Superfície de fratura de todos os corpos de prova do ensaio BTd para metal base.

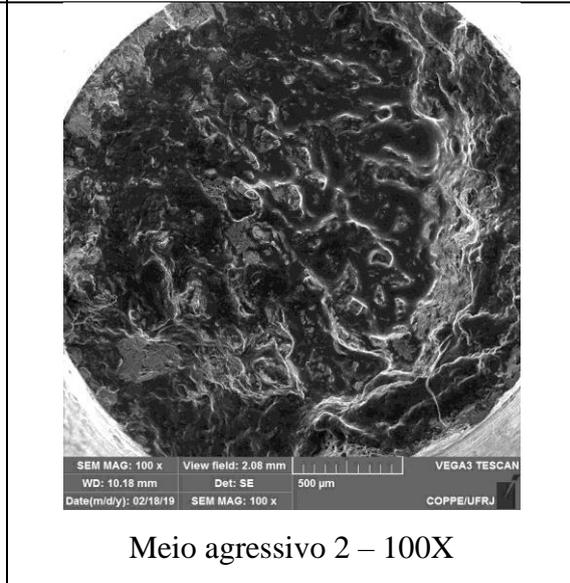
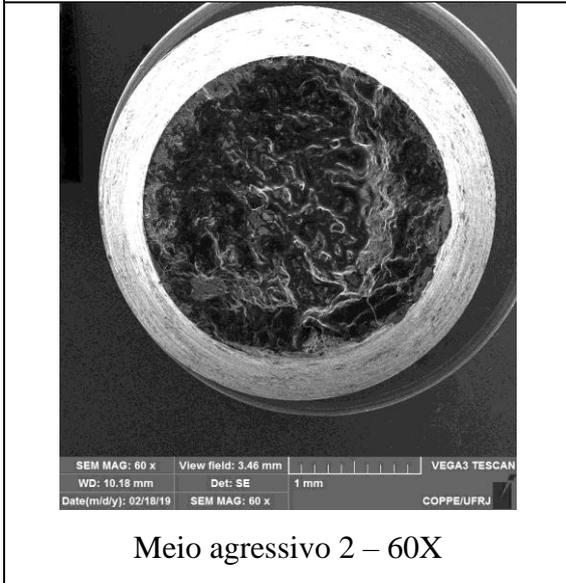
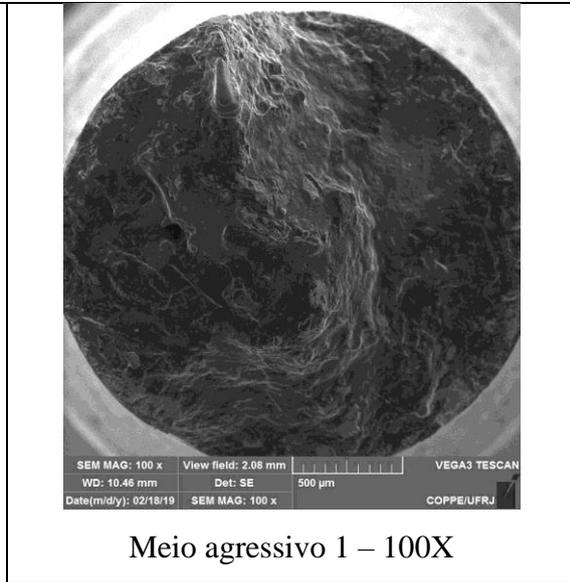
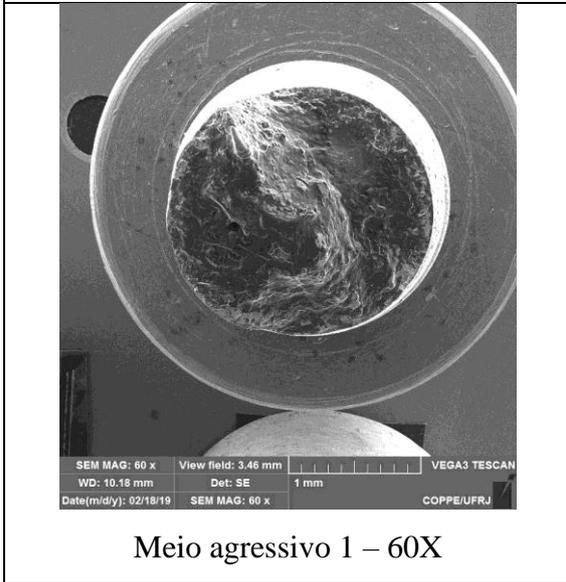
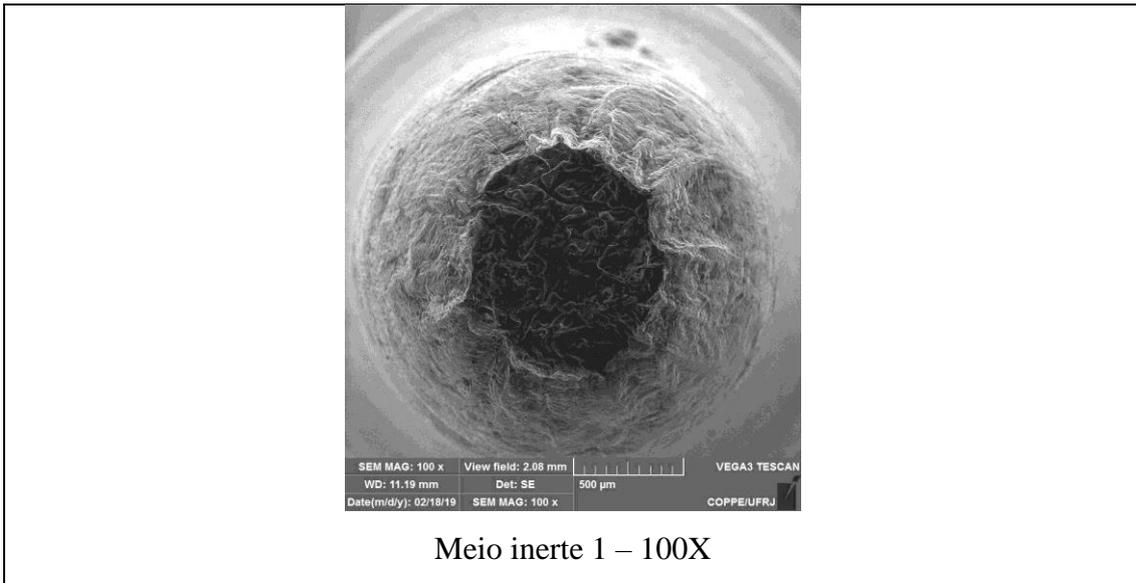


Figura 57 - Superfície de fratura de todos os corpos de prova do ensaio BTd para condição 1 (1400°C).

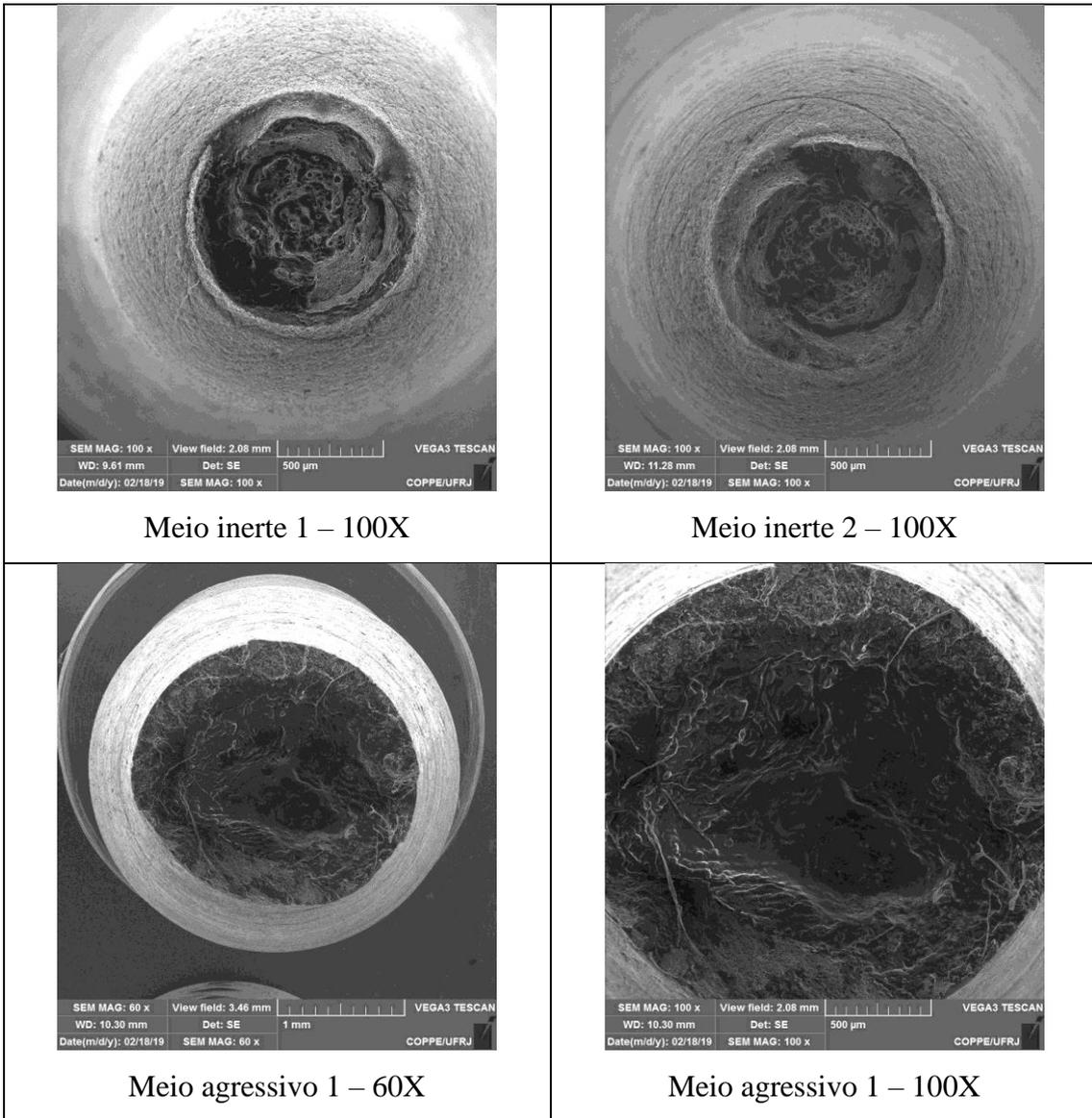
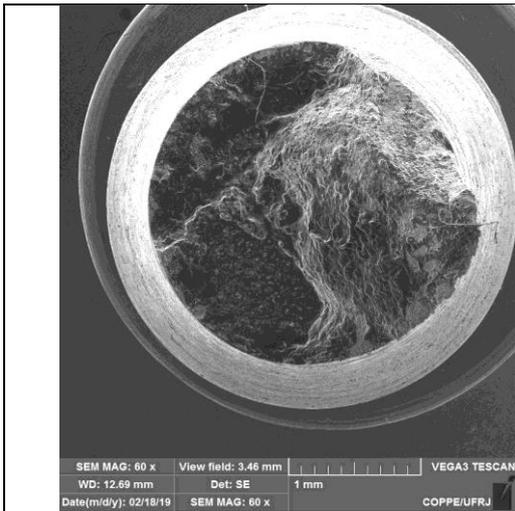
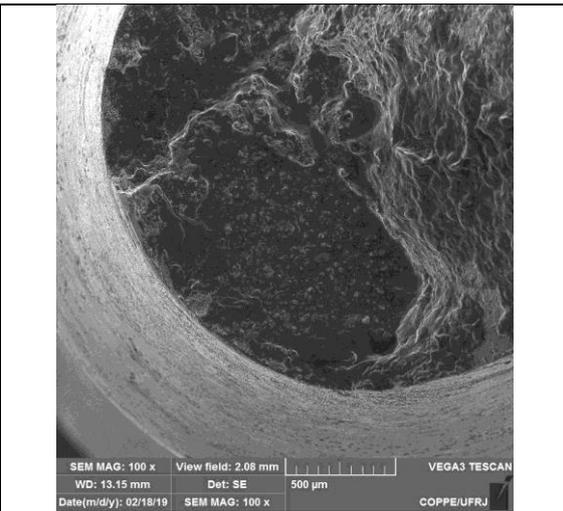


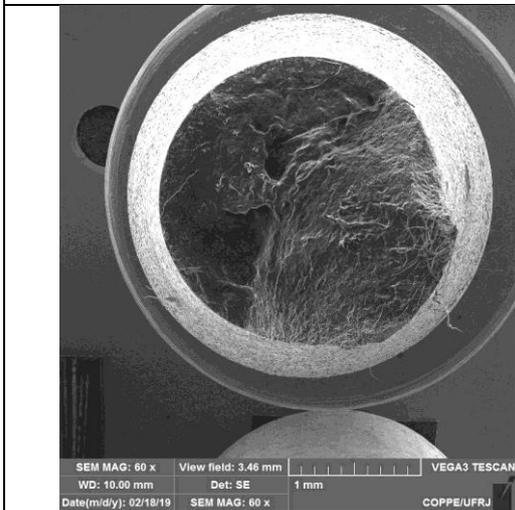
Figura 58 - Superfície de fratura de todos os corpos de prova do ensaio BTd para condição 2 (1000°C)



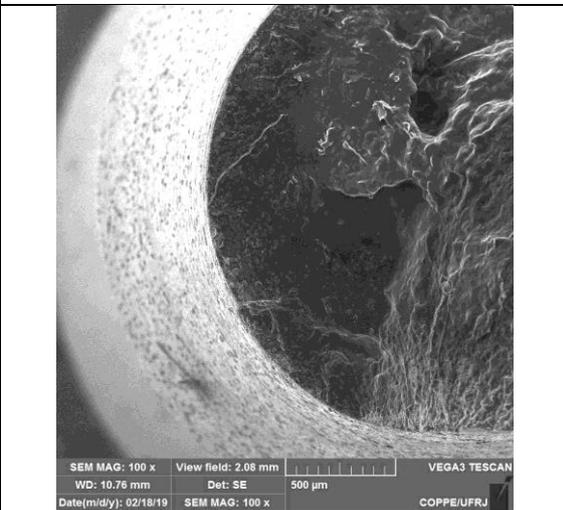
Meio agressivo 2 – 60X



Meio agressivo 2 – 100X



Meio agressivo 3 – 60X



Meio agressivo 3 – 100X

Continuação da figura 56- Superfície de fratura de todos os corpos de prova do ensaio BTD para condição 2 (1000°C)

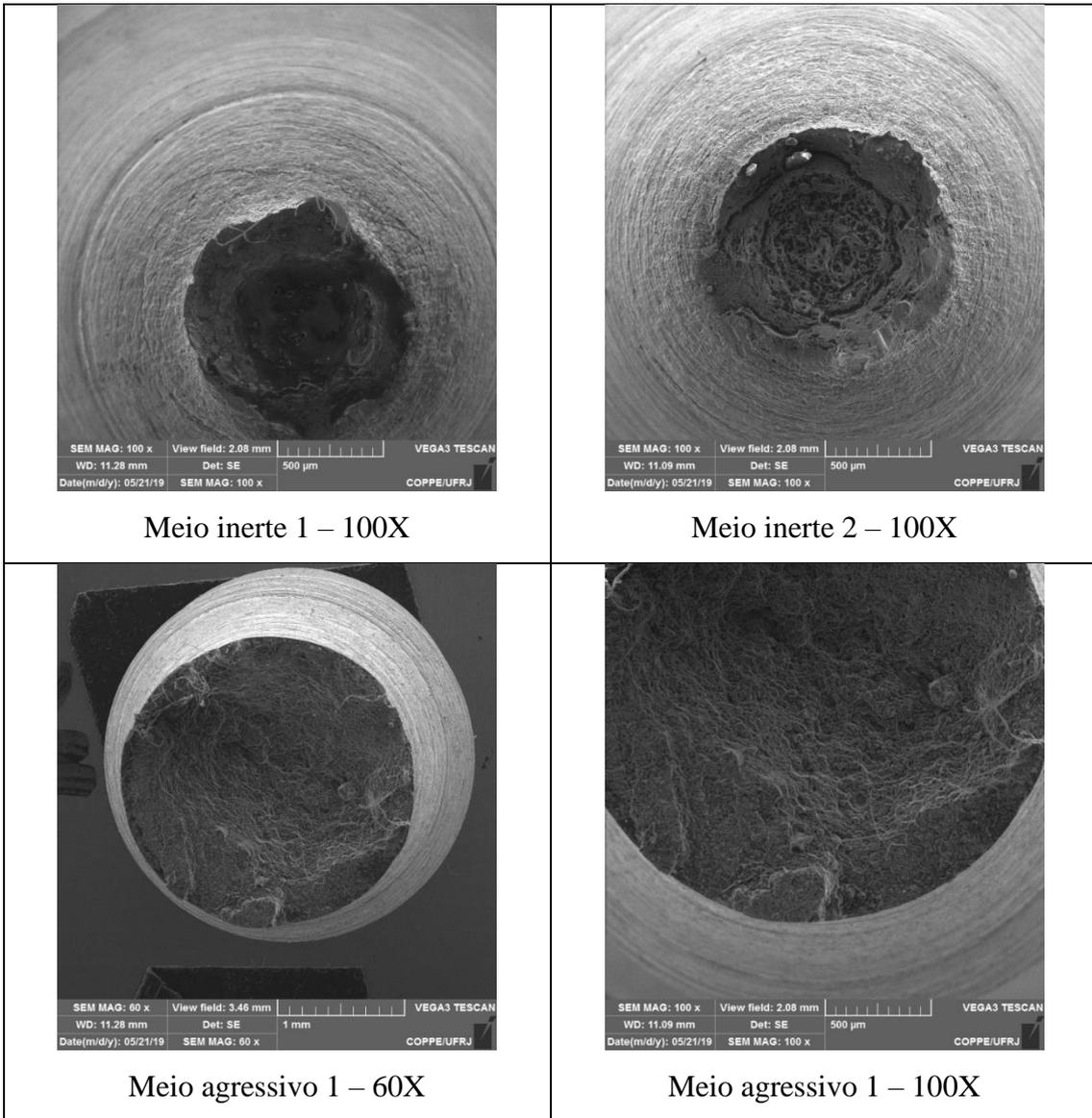
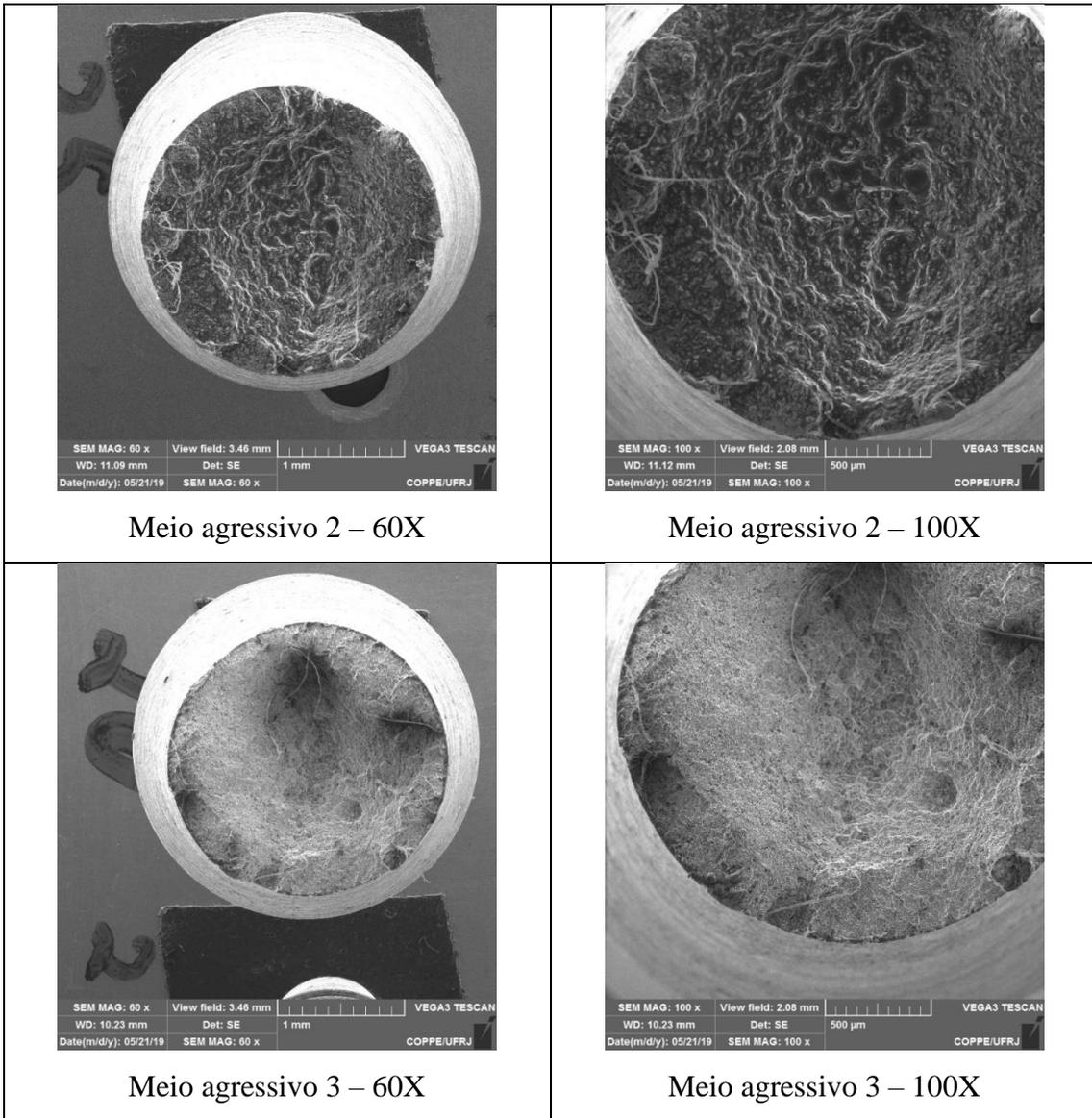


Figura 59 - Superfície de fratura de todos os corpos de prova do ensaio BTd para condição 3 (718°C)



Meio agressivo 2 – 60X

Meio agressivo 2 – 100X

Meio agressivo 3 – 60X

Meio agressivo 3 – 100X

Continuação da figura 58 - Superfície de fratura de todos os corpos de prova do ensaio BTB para condição 3 (718°C)

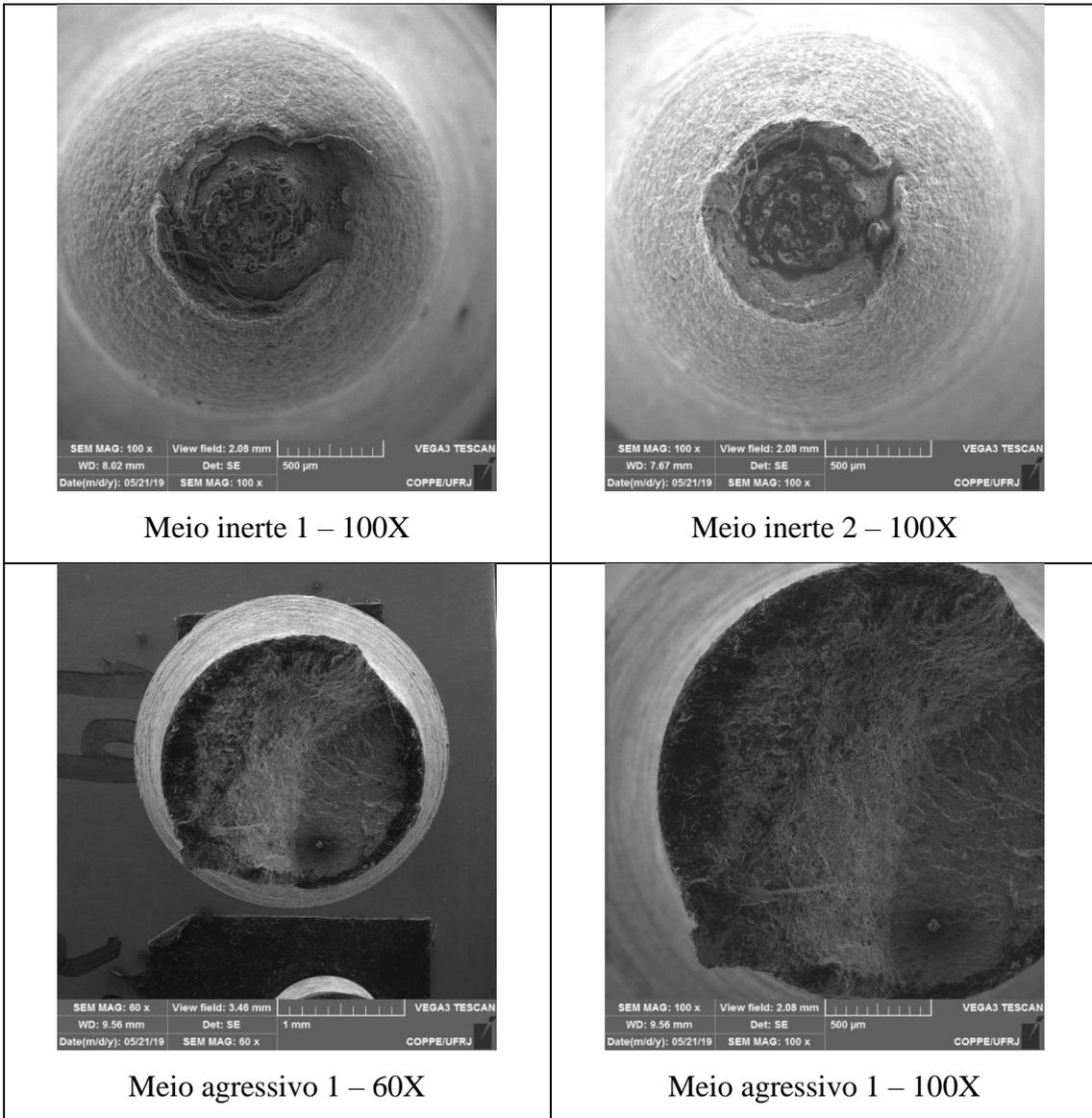
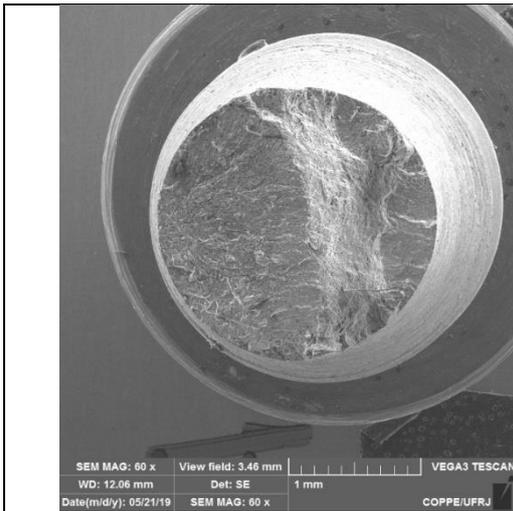
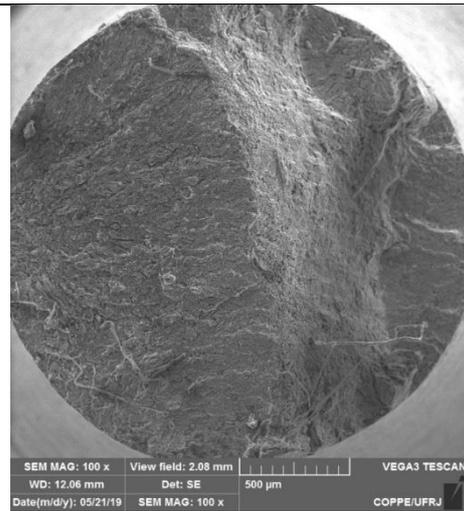


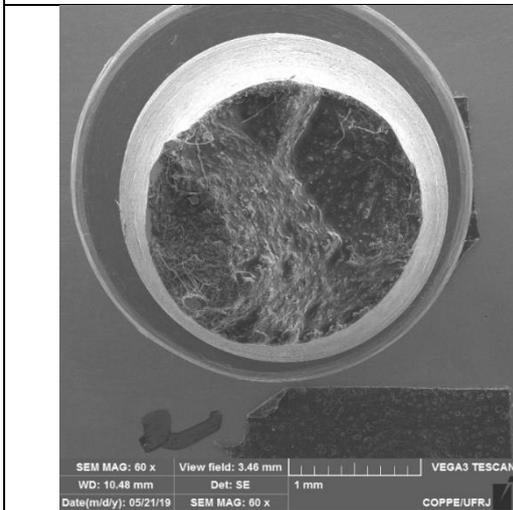
Figura 60 - Superfície de fratura de todos os corpos de prova do ensaio BTM para condição 4 (568°C)



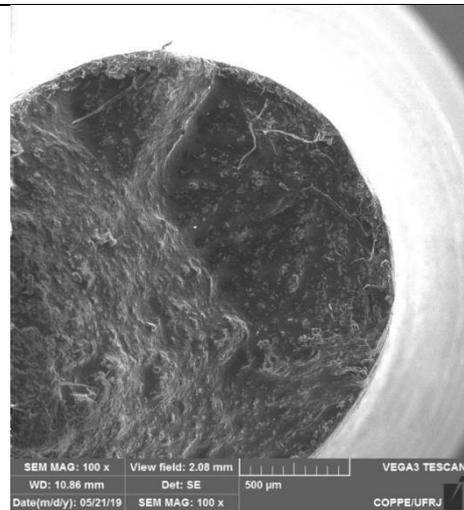
Meio agressivo 2 – 60X



Meio agressivo 2 – 100X



Meio agressivo 3 – 60X



Meio agressivo 3 – 100X

Continuação da figura 60- Superfície de fratura de todos os corpos de prova do ensaio BTB para condição 4 (568°C)

## 5 Conclusões

O presente trabalho avaliou as propriedades de diferentes microestruturas simuladas computacional e fisicamente da região afetada pelo calor de junta soldada de aço 9% Ni. Dentre estas propriedades foram realizadas a caracterização metalúrgica qualitativa e quantitativa, avaliação da permeabilidade de hidrogênio e susceptibilidade à corrosão sob tensão.

Foi desenvolvida e aplicada a metodologia de simulação computacional e física para geração de corpos de prova representativos de regiões pontuais de uma ZTA real, e avaliação destas microestruturas em ensaios de caracterização metalográfica e ensaios de corrosão.

Apesar de possível influência de filmes de óxidos nas leituras de corrente para os ensaios eletroquímicos de permeação de hidrogênio, estes resultados representaram uma condição real, e podem ser usados como dado de projeto para aplicação final similar. Além disso, o resultado de alta permeabilidade e baixa difusividade para a região de grãos finos corrobora com o resultado de mais baixa ductilidade do ensaio de tração com baixa taxa de deslocamento, para a mesma condição.

Os resultados dos ensaios de tração com baixa taxa de deslocamento permitiram uma comparação entre as microestruturas, classificando-as da mais susceptível para a menos susceptível à fragilização pelo hidrogênio como: grãos finos, intercrítica, grãos grosseiros e subcrítica e metal base como igualmente mais resistente.

Importante papel da martensita na susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio, sendo uma fase altamente susceptível, foi predominante da condição de pior condição de ductilidade no ensaio BTD (Intercrítica).

Não foi possível detectar influência do tamanho de grão da austenita prévia na difusividade do hidrogênio nem na resistência à fragilização pelo hidrogênio.

De modo geral, o aço 9% Ni se mostrou susceptível à fragilização pelo hidrogênio, e a aplicação dos ciclos térmicos de soldagem somente agravaram essa condição inicial, sendo assim, o uso deste material em condições conforme estudadas pode ser um risco, como nas condições equivalente às encontradas em sistemas de reinjeção de CO<sub>2</sub> em poços de petróleo no pré-sal brasileiro.

## **6 Sugestões para trabalhos futuros**

- Aprofundamentos das análises com a simulação computacional e física de ciclos múltiplos de soldagem, no intuito de analisar a evolução microestrutural
- Melhorar metodologia de ensaio eletroquímico de permeação de hidrogênio para maior diferenciação microestrutural entre as condições, ou seja, aplicar carregamento catódico para não ocorrência de filme de óxido ou então aplicação de revestimento de Ni ou Pt na face catódica da amostra.
- Aplicação da metodologia desenvolvida para outros aços de modo a consolidar o papel da simulação computacional e física (mais rápida e eficiente) como alternativa ao método convencional de validação de parâmetros de soldagem (dispendioso e demorado)

## Referências Bibliográficas

- [1] ASTM A333 / A333M-16, 2016, Standard Specification for Seamless and Welded Steel Pipe for Low-Temperature Service and Other Applications with Required Notch Toughness, ASTM International.
- [2] R. H. THARBY, D. J. HEATH, J. W. FLANNERY, 1973, “Welding 9% nickel steel – a review of the current practices”. Proceeding of the Conference on Welding Low Temperature Containment Plant, TWI.
- [3] BELTRÃO, R.L.C., SOMBRA, C.L., LAGE, A.C.V.M., NETTO, J.R.F., HENRIQUES, C.C.D. “Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-salt Cluster”. OTC 19880, Brazil (2009).
- [4] VOLLMER, L. W. “Hydrogen Sulphide Corrosion Cracking in Steel”. Corrosion, v. 8, n. 10 (Out.), p. 326–332, 1952.
- [5] BOWERS, C. N.; MCGUIRE, W. J.; WIEHE, A. E. “Stress Corrosion Cracking of Steel Under Sulfide Conditions. Corrosion”, v. 8, n. 10 (Out.), p. 333–341, 1952.
- [6] PRANGE, F. A. “Hydrogen Embrittlement Tests on Various Steels”. Corrosion, v. 8, n. 10 (Out.), p. 355–360, 1952.
- [7] TRESEDER, R. “Field Experience with Cracking of High Strength Steels in Sour Gas and Oil wells”. Corrosion, v. 8, n. 10 (Out.), p. 351–354, 1952.]
- [8] FÉLIX, L. M., DA FONSECA, J. E. F., KWIETNIEWSKI, C. F., BORGES, M. F., HAAG, J., DALPIAZ, G. “The Effect of Nickel on Fracture Toughness at Low Temperature for Hydrogen Pre-Charged Steel Samples”. In ASME 2014 33rd International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering (pp. V005T03A007-V005T03A007). American Society of Mechanical Engineers.USA June 2014.
- [9] FARIAS, CIPRIANO. “Microstructural and Mechanical Characterization of the Transition Zone of 9% Ni Steel Cladded with Ni-Based Superalloy 625 by GTAW-HW”. Metals, v. 8, n. 12, p. 1007, 2018.
- [10] EMYGDIO, P. G. Z., SANTOS, K. A., ZEEMANN, A., MATTOS, O. R. (2016). “Behavior of 9Ni Steel in the Presence of Aqueous Solutions Containing CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S”. Corrosion, 73(3), 303-314.
- [11] LOW TEMPERATURE PROPERTIES OF NICKEL ALLOY STEELS. Brochura de produtos da INCO – The International Nickel Company, Inc. 1975

- [12] KHODIR, S., SHIBAYANAGI T., TAKAHASHI M., ABDEL-ALEEM H., IKEUCHI K. 2014. "Microstructural evolution and mechanical properties of high strength 3–9% Ni-steel alloys weld metals produced by electron beam welding". *Materials and Design*, pp. 391 – 400.
- [13] BHADSHIA, H.K.D.H., KEEHAN, E., KARLSSON, L., et al., 2006, "Coalesced Bainite". In *Transactions of the Indian Institute of Metals*. v. 59, pp. 689–694.
- [14] KEEHAN, E., KARLSSON, L., ANDRÉN, H.O., et al., 2005, "Understanding Mechanical Properties of Novel High Strength Steel Weld Metals Through High-Resolution Microstructural Investigations". In: *Proceedings of the 7th International Conference on Trends in Welding Research*. pp. 969–974.
- [15] PAK, J., SUH, D.W., BHADSHIA, H.K.D.H., 2012, "Promoting the coalescence of bainite platelets". In: *Scripta Materialia*. v. 66, pp. 951–953.
- [16] RODRIGUES, R. C., 2016, *Avaliação das Transformações de Fase do Aço com 9% de Níquel e das Zonas Termicamente Afetadas Simuladas in situ com Difração de raios-X Síncrotron*. Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, Brasil.
- [17] NIPPES, E., BALAGUER, J. 1986. *A Study of the Weld Heat-Affected Zone Toughness of 9% Nickel Steel*. *Welding Research Supplement*, 237–243. Extraído de: [http://aws.org/w/a/wj/supplement/WJ\\_1986\\_09\\_s237.pdf](http://aws.org/w/a/wj/supplement/WJ_1986_09_s237.pdf)
- [18] RIOS, M. C. G., *Caracterização Microestrutural da Zona Termicamente Afetada do Passe De Acabamento de Junta de Aço 9% Ni Soldada pelo Processo GMAW por meio de Simulações Física e Computacional*. Dissertação de M.Sc. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. Brasil.
- [19] LU J., HOLMSTROM E., HULTMAN L., GREHK M. 2016. "Stacking fault energies in austenitic stainless steels". *Acta Materialia*
- [20] FERNANDES, V.S., CIPRIANO FARIAS, F.W., DA CRUZ PAYÃO FILHO, J., 2020, "Fracture toughness of a 9% Ni steel pipe girth welded with Ni-based superalloy 625 filler metal operating in a sour environment". In: *Journal of Materials Research and Technology*. v. 9, pp. 6305–6321.
- [21] KOU, S., 2003, *Welding Metallurgy*. 2 ed. New York, John Wiley.
- [22] ASM Handbook –Welding, Brazing and soldering, volume 6. ASM International. ISBN 0-87170-377-7(V.1)
- [23] LIPPOLD, J. C., KISER S. D., DUPONT, J. N., 2009, *Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-Base Alloys*. 1 ed. New Jersey, John Wiley & Sons.

- [24] CHIAVERINI, V., 1988, *Aços e Ferros Fundidos*. 6 ed. São Paulo, ABM.
- [25] PORTER, D. A., EASTERLING K.E., 1996, *Phase Transformation in Metals and Alloys*, 2 ed. London, Chapman & Hall.
- [26] REED-HILL, R.E., 1982, *Princípios de Metalurgia Física*, 2 ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois.
- [27] MECELIS, G.R., DE ASSIS, C.L.F., GALLEGOS, J., 2016, "Relação De Hall-Petch Em Aços Microligados Produzidos Como Tiras a Quente". In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. pp. 4824–4833.
- [28] CHEN, J.L., RUAN, S.P., WANG, L.J., et al., 2016, "Effect of austenite grain size on hardenability and impact toughness of SCM435H". In: *Materials Science Forum*. v. 867, pp. 50–54.
- [29] PENG, K., YANG, C., FAN, C., et al., 2018, "Thermal processes, microstructure, and mechanical properties near weld toe in double-sided double gas tungsten arc backing welding joint of 10CrNi3MoV steel". In: *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. v. 96, pp. 677–684.
- [30] LINDGREN, L.E., 2001, "Finite element modeling and simulation of welding part 1: Increased complexity". In: *Journal of Thermal Stresses*. v. 24, pp. 141–192.
- [31] LUNDBÄCK, A., 2002, "CAD-support for heat input in FE-model". *Mathematical Modelling of Weld Phenomena*, Vol. 6
- [32] FARAJPOUR, M., RANJBARNODEH, E., 2018, "Finite element simulation of welding distortion in dissimilar joint by inherent deformation method". In: *Soldagem e Inspeção*. v. 23, pp. 60–72.
- [33] LOTTI, R.S., MACHADO, A.W., MAZZIEIRO, Ê.T., et al., 2006, "Aplicabilidade científica do método dos elementos finitos". *Dental Press Ortodon Ortop Facial*. pp. 35–43.
- [34] ANCA, A., CARDONA, A., RISSO, J., et al., 2011, "Finite element modeling of welding processes". In: *Applied Mathematical Modelling*. v. 35, pp. 688–707.
- [35] GOLDAK, J., CHAKRAVARTI, A., BIBBY, M., 1984, "A New Finite Element Model for Welding Heat Sources". In: *Metallurgical Transactions B*. v. 15, pp. 299–305.
- [36] SANTOS, F., 2018, "Expoente De Avrami Pela Equação De Jmak Para Método Não-Isotérmico De Análise Térmica". In: *Journal of Experimental Techniques and Instrumentation*. v. 1, pp. 1–14.

- [37] KOISTINEN, D.P., MARBURGER, R.E., 1959, "A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels". In: *Acta Metallurgica*. v. 7, pp. 59–60.
- [38] LEBLOND, J. B., DEVAUX, J., 1984, "a New Kinetic Model for Anisothermal". In: *Acta Metall.* v. 32, pp. 137–146.
- [39] WROŻYNA, A., PERNACH, M., KUZIĄK, R., et al., 2016, "Experimental and Numerical Simulations of Phase Transformations Occurring During Continuous Annealing of DP Steel Strips". In: *Journal of Materials Engineering and Performance*. v. 25, pp. 1481–1491.
- [40] KAUFMAN, L., H. 1970, *Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals Volume 4 Refractory Materials*. Academic Press
- [41] LINDGREN, L.E., 2007, *Computational Welding Mechanic: Thermomechanical and microstructural simulation*. Woodhead Publishing, Cambridge England.
- [42] MANDZIEJ, S.T., 2010, "Physical simulation of metallurgical processes". In: *Materials and technology*. v. 44, pp. 105–119.
- [43] MIRANDA, R.M., FORTES, M.A., 1989, "Austenite grain growth, microstructure and hardness in the heat-affected zone of a 2.25 Cr-1Mo steel". In: *Materials Science and Engineering A*. v. 108, pp. 1–8.
- [44] ALEXANDROV, B.T., LIPPOLD, J.C., 2004, "Methodology for In-situ Investigation of Phase Transformations in Welded Joints". In: *IIW Doc*. pp. 1–13.
- [45] DOHERTY, R.D., 2004, "Primary Recrystallization". In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. pp. 7847–7850.
- [46] FUKAI, Y. *The Metal-Hydrogen System*, v. 9. Springer Series in Material, Science Letters, 2005. FUKAI, Y., 2000, "1 Hydrogen". In: . pp. 1–8.
- [47] KRONMULLER, H., 1978, "Hydrogen in Metals I". In: *Topics in Applied Physics*. v. 28, pp. 289–320.
- [48] CARVALHO, F. L., 2007, *Influência do tamanho de grão austenítico na resistência à corrosão sob tensão de aços para aplicação sour service*. Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais-MG.
- [49] C. S. VIANNA, *Comportamento mecânico do aço api 5L X-60 com e sem hidrogênio*. Dissertação de M.Sc. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. Brasil.

- [50] CHALAFTRIS, G., 2003, *Evaluation of Aluminium-Based Coatings for Cadmium Replacement*. Cranfield University - School of Industrial and Manufacturing Science. PhD
- [51] ASTM G148 Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique, ASTM International
- [52] GARCIA, D. C. de SOUZA, 2012, *Estudo da correlação entre corrosão sob tensão e permeação de hidrogênio em aço carbono utilizando técnicas eletroquímicas para verificação da influência do meio H<sub>2</sub>S no aço utilizado*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte –MG.
- [53] SÁ, J. S., *Estudo de Fragilização pelo Hidrogênio em Aço 9% Ni Temperado e Revenido*. Dissertação de Msc. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. Brasil
- [54] 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.
- [55] NACE TM0198. Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service. NACE Standard, 2004.
- [56] PEREIRA, L. A. *Avaliação da fragilização pelo hidrogênio do aço 9Ni em função da microestrutura resultante após simulação de ciclos térmicos*. Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.
- [57] ASTM G193-20, 2020, Standard Terminology and Acronyms Relating to Corrosion. ASTM International.
- [58] ASTM G129-00, 2000, Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking. ASTM International.
- [59] PARVATHAVARTHINI, N., SAROJA, S., DAYAL, R.K., et al., 2001, "Studies on hydrogen permeability of 2.25% Cr-1% Mo ferritic steel: Correlation with microstructure". In: Journal of Nuclear Materials. v. 288, pp. 187–196.
- [60] FRAPPART, S., FEAUGAS, X., CREUS, J., et al., 2012, "Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe-C-Cr martensitic steel under various mechanical stress states". In: Materials Science and Engineering A. v. 534, pp. 384–393.

- [61] MARCHI, C.S., SOMERDAY, B.P., ROBINSON, S.L., 2007, "Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures". In: *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 32, pp. 100–116.
- [62] ORIANI, R. A. "The diffusion and trapping of hydrogen on steel", *Acta Metallurgica*, v. 18, pp. 147–157, 1970.
- [63] BIRNBAUM, H. K., SOFRONIS, P. "Hydrogen enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen related fracture", *Material Science Engineering: A*, v. 176, pp. 191–202, 2001.
- [64] HAQ, A.J., MUZAKA, K., DUNNE, D.P., 2013, "Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels". In: *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 38, pp. 2544–2556.
- [65] CALDER RD, ELLEMAN TS, VERGHESE K. "Grain boundary diffusion of tritium in 304- and 316-stainless steels". *Journal of Nuclear Materials* 1973; 46: 46-52.
- [66] TSURU T, LATANISION RM. 1982 "Grain boundary transport of hydrogen in nickel". *Scripta Metallurgica*
- [67] BRASS, A.M., CHANFREAU, A., 1990, "Electrochemical permeation of hydrogen in high purity nickel at 100°C". In: *Scripta Metallurgica et Materiala*. v. 24, pp. 499–504.
- [68] WERT, C.A., 1978, "Trapping of Hydrogen in Metals.". In: *Hydrogen in Met* 2. pp. 305–330.
- [69] ICHIMURA, M., SASAJIMA, Y., IMABAYASHI, M., 1991. "Grain boundary effect on diffusion of hydrogen in pure aluminum". . 1991. S.l.: s.n.
- [70] YAZDIPOUR, N., HAQ, A.J., MUZAKA, K., et al., 2012, "2D modelling of the effect of grain size on hydrogen diffusion in X70 steel". In: *Computational Materials Science*.
- [71] KIRCHHEIM,R.,SOMERDAY,B.,SOFRONIS,P. "Chemomechanical effects on the separation of interfaces occurring during fracture with emphasis on the hydrogen-iron and hydrogen-nickel system", *Acta Materialia*, v. 99, pp. 87–98,2015.
- [72] ROBERTSON, I. M. "The effect of hydrogen on dislocations dynamics", *Engineering Fracture Mechanics*,v.68,pp.671–692,2001.
- [73] DEUTGES, M., BARTH, H. P., CHEN, Y., et al. "Hydrogen diffusivities as a measure of relative dislocation densities in palladium and increase of the density by

plastic deformation in the presence of dissolved hydrogen”, *Acta Materialia*, v.82, pp.266–274, 2015.

- [74] ANSI/NACEMR0175/ISO15156-3. Petroleum and natural gas industries Materials for use in H<sub>2</sub>S containing environments in oil and gas production: Part 3: Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys. 2011.
- [75] STENBACKA, N., 2013, "On arc efficiency in gas tungsten arc welding". In: *Soldagem & Inspeção*. v. 18, pp. 380–390.
- [76] ASTM E112-13, 2013, "Standard test methods for determining average grain size". In: *ASTM International*.
- [77] ASTM E562-19, 2019, "Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count". In: *ASTM International*.
- [78] ASTM E92-17, 2009, "Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials". In: *ASTM International*.
- [79] HARDNESS, K., MACHINES, T., HARDNESS, K., et al., 17AD, "Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials” In: . pp. 1–27.
- [80] N. BOES, H. ZÜCHNER, 1976, “Electrochemical methods for studying diffusion permeation and solubility of hydrogen in metal”. *Journal of less-common metals*, 49, 233-240.
- [81] NACE TM0177, 2005, Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H<sub>2</sub>S environments. NACE Standard
- [82] A. EBRAHIMIAN, S.S.G. BANADKOUKI, “Mutual mechanical effects of ferrite and martensite in a low alloy ferrite-martensite dual phase steel”, *J. Alloys Compd.* 708 (2017) 43-54.