

AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTO METALÚRGICO DE AÇO API 5L X65 COM LIGA NÍQUEL-COBRE 400 SOLDADO POR GTAW-HW

Rodrigo Stohler Gonzaga

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 Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Rio de Janeiro Março de 2015

AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTO METALÚRGICO DE AÇO API 5L X65 COM LIGA NÍQUEL-COBRE 400 SOLDADO POR GTAW-HW

Rodrigo Stohler Gonzaga

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

Examinada por:

cons de bouz Poujos F:

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

Prof. Enrique Mariano Castrodeza, D.Sc.

Prof. Juan Manuel Pardal, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL MARÇO DE 2015

Gonzaga, Rodrigo Stohler

Avaliação de revestimento metalúrgico de aço API 5L X65 com liga níquel-cobre 400 soldado por GTAW-HW/Rodrigo Stohler Gonzaga. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XIV, 96 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Dissertação (mestrado) - UFRJ/ COPPE/ Programa de

Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 91-96.

Soldagem revestimento. 4. Ligas de Níquel.
 Soldabilidade. I. Payão Filho, João da Cruz.
 II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,
 Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.
 III. Título.

AGRADECIMENTOS

À minha família, minha mãe Lídia Maria Stohler Sabença Gonzaga, meu pai Gervásio de Avelar Gonzaga e minha irmã Camilla Stohler Gonzaga, pelo amor, carinho, apoio e ensinamentos que me tornaram capaz de realizar este trabalho.

Ao Professor e Orientador Dr.-Ing. João da Cruz Payão Filho, pela sabedoria transmitida e amizade adquirida ao longo do desenvolvimento desta dissertação.

Aos professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pelas valiosas aulas ministradas.

Ao Dr. Marcelo de Siqueira Queiroz Bittencourt, do Instituto de Energia Nuclear (IEN/CNEN), pela ajuda na preparação metalográfica das amostras.

Ao Laboratório TORK, especialmente à Eng^a. Maria Cecília Mendes da Silva e ao Sr. Lau Gebrim Geckler, pelo auxílio na realização de ensaios de microdureza.

A todos os colegas do LNTSold, Gustavo Henrique Senna de Freitas Ligeiro da Carvalho, Pedro Netto, Rodrigo Campano, Cássio Gotardo Vasconcelos, Pedro Henrique Fontes Leitão, Tatiane Oliveira Campos, Erik Mendes, Jonas Vieira e Maurício Rangel Pacheco, pelas horas agradáveis e experiências trocadas.

À Cladtek do Brasil, especialmente à Jamile Moutinho, pela confecção dos corpos de prova.

Ao Programa de Recursos Humanos da ANP, PRH-35 – Integridade Estrutural de Instalações da Indústria de Petróleo, pela concessão da bolsa de pesquisa. Especialmente à Professora Dra. Bianca Pinheiro e Sra. Cássia Monteiro pelo apoio nas relações com o programa.

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

AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTO METALÚRGICO DE AÇO API 5L X65 COM LIGA NÍQUEL-COBRE 400 SOLDADO POR GTAW-HW

Rodrigo Stohler Gonzaga

Março/2015

Orientador: João da Cruz Payão Filho

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A construção de plataformas marítimas para exploração de petróleo em águas profundas representa um grande desafio para engenharia nacional. Os equipamentos e componentes devem ser projetados de modo a garantir alta produtividade aliada a longo tempo em serviço e baixo custo. Nestas plataformas, os sistemas de combate a incêndio são projetados com tubulações de liga de cobre, que possui alto valor comercial. Este trabalho traz o desenvolvimento de uma alternativa à utilização destas tubulações pela utilização de tubulações de aço grau API 5L X65 revestidas internamente com liga de níquel-cobre 400 com processo de soldagem GTAW-HW. O trabalho trará análises metalográficas, elaboradas com auxílio de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, análise de microdureza e espectroscopia de energia dispersiva (EDS, acrônimo inglês para energy dispersive spectroscopy) para analisar os aspectos microestruturais da junta soldada. Ensaio mecânico de dobramento lateral foi realizado para análise de integridade estrutural do revestimento, assim como ensaios não destrutivos. Ensaios de corrosão ASTM G48 método A e de névoa salina, ASTM B117, foram realizados para análise de resistência à corrosão. A discussão de relações entre os diferentes ensaios realizados e as propriedades anticorrosivas do revestimento é de suma importância para melhor entendimento que as alterações microestruturais provenientes do processo de soldagem causam nas propriedades destes materiais.

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

EVALUATION OF METALLURGICAL OVERLAY OF API 5L X65 STEEL WITH MARINE CORROSION RESISTANT ALLOYS

Rodrigo Stohler Gonzaga

March/2015

Advisor: João da Cruz Payão Filho

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The construction of offshore platforms for oil exploration in deep water is a challenge for Brazilian engineering. Equipment and components are designed to guarantee high productivity combined with long-time service at low cost. In these platforms, the fire-fighting systems are designed with copper alloy pipe, which has high commercial value. This study presents the development of an alternative the use of these pipes by the use of carbon steel pipes metallurgically cladded with nickel copper alloy 400 by welding process GTAW-HW. The work provides the welded joints metallography, containing optical microscopy, scanning electron microscopy, microhardness survey and energy dispersive spectroscopy to analyze the microstructural aspects of the welded joint. Side bending and non-destructive tests was performed to evaluate the structural cladding integrity. Corrosion tests ASTM G48 method A and salt spray test (ASTM B117) were performed to evaluate the corrosion resistance. The discussion of relations between the different tests performed and the anticorrosive properties of the cladding is very important for better understanding the microstructural changes from the welding process cause the properties of these materials.

SUMÁRIO

1.	IN	TROD	UÇÃO	1		
2.	2. REVISÃO DA LITERATURA					
	2.1.	Mate	riais utilizados em sistemas de combate a incêndio	3		
	de alta resistência e baixa liga	6				
		2.2.1.	Aços API	10		
	2.3.	Níqu	el e suas ligas	13		
		2.3.1.	Ligas de níquel comercialmente puras	14		
		2.3.2.	Ligas de níquel endurecidas por solução sólida	15		
		2.3.3.	Ligas de níquel endurecidas por precipitação	18		
	2.4.	Solda	agem de revestimento	21		
		2.4.1.	Processos de soldagem	21		
		2.4.2.	Processo de soldagem GTAW com adição de arame quente			
	~ -	a 11	com corrente pulsada	22		
	2.5.	Solda		28		
		2.5.1.	Solidificação do metal de solda	29		
		2.5.2.	Diluição	33		
		2.5.3.	Evolução microestrutural em soldagem de metais dissimilares	35		
	2.6.	Corre	osão em ambientes marinhos	45		
		2.6.1.	Corrosão generalizada	46		
		2.6.2.	Corrosão localizada	47		
3.	M	ATERI	AIS E MÉTODOS	50		
	3.1.	Mate	riais	50		
	3.2.	Méto	odos	51		
		3.2.1.	Soldagem de peça teste	51		
		3.2.2.	Integridade estrutural do revestimento	53		
		3.2.3.	Ensaios de resistência à corrosão	54		
		3.2.4.	Caracterização microestrutural	55		
		3.2.5.	Análise química	57		
4.	RE	ESULT	ADOS E DISCUSSÕES	58		
	4.1.	Integ	ridade estrutural do revestimento	58		
		4.1.1.	Ensaio de líquido penetrante	58		
		4.1.2.	Ensaio de ultrassom	58		
		4.1.3.	Ensaio de dobramento lateral	59		
	4.2.	Resis	stência à corrosão	60		

	4.2.1.	Ensaio de névoa salina	. 60
	4.2.2.	Ensaio de resistência à corrosão por pites	. 62
	4.3. Cara	cterização microestrutural	. 64
	4.3.1.	Microscopia óptica	. 64
	4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura	. 76
	4.3.3.	Ensaio de microdureza	. 85
5.	CONCLU	JSÃO	. 89
6.	SUGEST	ÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	. 90
7.	REFERÊ	NCIAS BIBLIOGRÁFICAS	. 91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. FPSO P-54 e sua estrutura de topside[3]1
Figura 2.1. Parte de componente de sistema de combate a incêndio instalado em
plataforma de petróleo no Mar do Norte. Tubulação fabricada em CuNi 90/10[11] 6
Figura 2.2. Influência dos mecanismos de endurecimento no limite de escoamento e na
temperatura de transição dúctil-frágil[12]7
Figura 2.3. Ilustração esquemática de tratamento termomecânico com e sem
resfriamento acelerado (adaptado)[18]9
Figura 2.4. Precipitação de Nb nos estágios de laminação e a influência deles no refino
de grão ferrítico e endurecimento por precipitação[20] 10
Figura 2.5. Desenvolvimento de aços grau API de alta resistência (adpatado)[23] 11
Figura 2.6. Microestruturas típicas encontradas em aços grau API 5L X60 (ferrita
poligonal e perlita), X70 (ferrita poligonal e perlita) e X80 (ferrita poligonal e bainita)
obtidos por diferentes tratamentos termomecânicos[18]12
Figura 2.7. Microestrutura típica (ferrita poligonal e perlita) obtida por microscopia
eletrônica de varredura encontrada em aço grau API 5L X65 processado em laminação
convencional[24]
Figura 2.8. Classificação de ligas de níquel e a base de níquel (adaptado)[28] 14
Figura 2.9. Diagrama de fase binário Cu-Ni[25] 17
Figura 2.10. Liga 400, trabalhada a frio e recozida em processo contínuo a 830 °C.
Solução sólida de níquel-cobre com inclusões não-metálicas (pretas) não identificadas.
Ataque com NaCN e (NH4)2S2O8. Aumento de 100x[25]17
Figura 2.11. Micrografia de precipitado γ ' em liga Ni-Al-Mo com diferentes graus de
desorientação entre matriz e precipitado[28] 20
Figura 2.12. Comparação de taxas de deposição de diferentes processos[4] 22
Figura 2.13. Princípios de operação do processo GTAW com arame quente
(adaptado)[38]
Figura 2.14. Taxa de deposição para GTAW (posição plana) com arame quente e arame
frio[39]
Figura 2.15. Macrografia da seção transversal de cordões de solda produzidos com
corrente de soldagem variando de 140-300 A, com incremento de 40 A. Note as
diferentes escalas[36]

Figura 2.16. Forma de onda de corrente contínua pulsada. (a) Parâmetros de onda de
corrente contínua pulsada e; (b) forma de onda de corrente contínua pulsada de alta
frequência (adaptado)[39]27
Figura 2.17. Macrografia da seção transversal de cordões de solda produzidos com
velocidade de soldagem variando de 40, 60, 100, 120 e 140 mm/min. Note as diferentes
escalas[36]
Figura 2.18. Solidificação com difusão limitada no líquido e sem difusão no sólido: (a)
diagrama de fases; (b) camada limite rica em soluto[41]
Figura 2.19. Fatores que controlam modo de crescimento durante solidificação de
metais líquidos[45]
Figura 2.20. Solidificação em regime fora do equílibrio com super-resfriamento
consitucional no líquido (adaptado)[48]
Figura 2.21. Ilustração esquemática de regiões utilizadas para cálculo de diluição em
juntas soldadas[49]
Figura 2.22. Chapa de liga cobre-níquel 90Cu-10Ni soldada com 70Ni-30Cu (11,8% de
Fe), 70Cu-30Ni (14,1% de Fe) e 90Cu-10Ni (11.7% de Fe) após 60 dias de exposição
em água do mar estagnada, da esquerda para a direita[52]
Figura 2.23. Representação esquemática de nucleação heterogênea em substrato sólido
(adaptado)[41]
Figura 2.24. Crescimento epitaxial de grão do metal de solda próximo à linha de fusão
(adaptado)[41]
Figura 2.25. Microestrutura da linha de fusão em sistema 409/Monel para metal de base
e de adição. (A) Micrografia da seção transversal da solda apresentando linha de fusão e
microestrutura do metal de solda. (B) Micrografia de microscópio eletrônico de
varredura(adaptado)[55]
Figura 2.26. Ilustração esquemática apresentando regiões em soldagem
heterogênea[59]
Figura 2.27. Interface entre aço inoxidável 309L e 347 elaborada por SAW (metal de
adição geometria de fita). Esquerda - Polimento mecânico e eletroliticamente atacado,
200X; Direita - Eletroliticamente polido, 500X[58]
Figura 2.28. Formação de macrosegregação na linha de fusão (zona parcialmente
diluída ZPD) quando metal de adição provoca TLS < TLB. A - praia; B - praia, península
e ilha. Círculo denota frente de fusão na linha de fusão à esquerda e frente de
solidificação à direita[62]

Figura 2.29. Formação de macrosegregação na linha de fusão (zona parcialmente
diluída ZPD) quando metal de adição provoca TLS < TLB. A - praia; B - praia, península
e ilha. Círculo denota frente de fusão na linha de fusão à esquerda e frente de
solidificação à direita[62]42
Figura 2.30. Micrografia apresentando interface dissimilar. (a) posição central ao passe
de soldagem e; (b) posição entre passes de soldagem[61]
Figura 2.31. Ilustração esquemática das regiões próximas à linha de fusão em soldagem
revestimento com utilização de materiais dissimilares[61]
Figura 2.32. Interface revestimento/substrato indicando formação de zona de transição
(ZPD)[63]
Figura 2.33. Corrosão generalizada. A distância x indica a média de perda por
corrosão[65]
Figura 2.34. Corrosão por pites (a) pequeno anodo localizado / grande superfície
catódica e (b) formas de pites (adpatado)[65]
Figura 3.1. Fluxograma de atividades desenvolvidas para avaliação de revestimento
metalúrgico de aço carbono com liga resistente à corrosão marinha
Figura 3.2. Soldagem de revestimento interno de tubo de aço carbono com liga de
níquel-cobre 400 pelo processo GTAW-HW
Figura 3.3. Ilustração esquemática apresentando ensaio de dobramento lateral 54
Figura 3.4. Exemplo de corpo de prova após ensaio de dobramento com ângulo de
180°[36]
Figura 4.1. Micrografia apontando características da junta soldada. Direção
longitudinal. Microestrutura apresenta ZTA do metal de base e metal de solda. Aumento
de 50x. Ataque: Nital 2% e ácido crômico
Figura 4.2. Micrografia apontando morfologia conhecidas como "penínsulas". Direção
longitudinal. Microestrutura apresenta ZTA do metal de base e metal de solda. Aumento
de 50x. Ataque: Nital 2% e ácido crômico
Figura 4.3. Micrografia apontando morfologia conhecidas como "penínsulas". Direção
longitudinal. Microestrutura apresenta ZTA do metal de base e metal de solda. Aumento
de 500x. Ataque: Nital 2% e ácido crômico
Figura 4.4. Micrografia apontando características da junta soldada. Direção transversal.
Microestrutura apresenta metal de solda dendrítico. Aumento de 100x. Ataque: Nítrico
acético

Figura 4.5. Micrografia apontando características da junta soldada. Direção transversal. Microestrutura apresenta metal de solda dendrítico. Aumento de 100x. Ataque Figura 4.6. Micrografia mostrando mudanças microestruturais na ZTA. Direção Figura 4.7. Micrografia da região de grãos grosseiros e de refino de grãos. Esta micrografia apresenta região de interpasse de cordões. Direção transversal. Aumento de Figura 4.8. Região de macrosegregação próximo à região interpasse de soldagem. Figura 4.9. Região de macrosegregação próximo à região interpasse de soldagem. Figura 4.10. Região de macrosegregação próximo à região interpasse de soldagem. Figura 4.11. "Ilha" formada em região de interpasse de cordões de solda. Direção Figura 4.12. "Ilha" formada em região de interpasse de cordões de solda. Direção Figura 4.13. Diagrama de equilíbrio Fe-Cu (adaptado)[74]......75 Figura 4.14. Trinca se propagando em contornos de grão de solidificação. Aumento de Figura 4.15. Trinca se propagando no interior do metal de solda. Aumento de 500x. Figura 4.16. Micrografia obtida pelo MEV de região de interface entre aço carbono e liga de níquel cobre. Direção transversal. Aumento de 100x. Ataque: Nital 2% e ácido Figura 4.17. Micrografia obtida pelo MEV de região de interface entre aço carbono e liga de níquel cobre. Note a presença de grãos equiaxiais na linha de fusão. Direção Figura 4.18. Região localizada em morfologia de "praia" apresentando microestrutura Figura 4.19. Região localizada em morfologia de "península" apresentando microestrutura martensítica. Direção transversal. Aumento de 1000x. Ataque: Nítrico

Figura 4.20. Região localizada em morfologia de "praia" apresentando microestrutura
martensítica. Direção transversal. Aumento de 1000x. Ataque: Nítrico acético
Figura 4.21. Trinca se propagando pela morfologia macroscópica de "praia" e pelos
contornos de grão de solidificação do metal de base. Direção transversal. Aumento de
200x. Ataque: Nítrico acético
Figura 4.22. Trinca se propagando pela morfologia macroscópica de "praia" e pelos
contornos de grão de solidificação do metal de base. Direção transversal. Aumento de
1000x. Ataque: Nítrico acético
Figura 4.23. Pontos de obtenção de análises químicas qualitativas. Direção transversal.
Aumento de 500x. Ataque: Nital 2% e ácido crômico
Figura 4.24. Pontos de análise de EDS em morfologia macroscópica de "península".
Direção transversal. Aumento de 500x. Ataque: Nital 2% e ácido crômico
Figura 4.25. Espectro apresentando elementos químicos obtidos para o ponto 1
Figura 4.26. Espectro apresentando elementos químicos obtidos para o ponto 2
Figura 4.27. Espectro apresentando elementos químicos obtidos para o ponto 3
Figura 4.28. Espectro apresentando elementos químicos obtidos para o ponto 4 84
Figura 4.29. Região de morfologia macroscópica de "praia" para obtenção de EDS em
linha. Aumento de 100x. Ataque: Nital 2% e ácido crômico
Figura 4.30. Espectro em linha de EDS em região de morfologia macroscópica de
"praia"
Figura 4.31. Resultados de ensaio de microdureza HV-50g em região de interpasse de
cordão. Direção transversal. Ataque: Nital 2% e ácido crômico
Figura 4.32. Resultados de ensaio de microdureza HV-50g encontrados em região
próxima à morfologia macroscópica de "praia". Direção transversal. Ataque: Nital 2% e
ácido crômico
Figura 4.33. Resultados de ensaio de microdureza HV0,05 encontrados em região
próxima à morfologia macroscópica de "praia". Direção transversal. Ataque: Nital 2% e
ácido crômico

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Densidades do níquel em diferentes temperaturas [25]
Tabela 2.2. Composição química típica de liga 400[27]. 16
Tabela 2.3. Constantes físicas da liga 400[27]. 16
Tabela 2.4. Propriedades mecânicas à temperatura ambiente da liga 400[25] 18
Tabela 2.5. Resumo dos mecanismos de endurecimento em ligas a base de níquel e
influência dos elementos de liga[28]19
Tabela 2.6. Comportamento de materiais utilizados para bombas em água estagnada e
água em movimento [66]
Tabela 3.1. Composição de tubo de aço API 5L X65 utilizado neste trabalho 50
Tabela 3.2. Composição química do metal de adição utilizado neste trabalho 50
Tabela 3.3. Parâmetros de soldagem utilizados para confecção da peça teste.52
Tabela 3.4. Ataques químicos testados durante a execução da caracterização
microestrutural
Tabela 4.1. Composição química do metal de solda à 2,0 mm da linha de fusão 59
Tabela 4.2. Resultados obtidos com ensaio de dobramento lateral. 60
Tabela 4.3. Dados do ensaio de névoa salina realizados para amostra SP-0161
Tabela 4.4. Resultados obtidos no ensaio ASTM G48 Método A (temperatura de 22 $^{\circ}$ C).
Tabela 4.5. Análise química por EDS das regiões apresentadas na Figura 4.22

1. INTRODUÇÃO

Impulsionada pelas novas descobertas de óleo e gás em profundidades cada vez maiores e em camadas geológicas cada vez mais distantes, a Petrobrás visa atingir a produção de petróleo de 4,2 milhões de barris por dia até 2020[1]. E é com este objetivo que muitas empresas fornecedoras de serviços e equipamentos da Petrobrás estão desenvolvendo produtos de alta qualidade para que a produção de óleo e gás continue aumentando até o fim desta década. É neste cenário que a parceria entre empresas privadas e universidade é bastante valiosa para o desenvolvimento de produtos e serviços que atendam as futuras necessidades deste setor.

As plataformas produtoras de óleo e gás possuem em suas instalações equipamentos com conteúdo altamente tecnológico com a finalidade de assegurar altos volumes de produção, baixo custo e longos tempos em serviço. Uma das maiores preocupações das plataformas é quanto ao peso das instalações localizadas no convés, também conhecidas como *topside* (parte de cima, na tradução livre). A redução do peso do *topside* das plataformas é importante, pois afeta o custo total do projeto. Projetar e fabricar *topsides* com menor peso é benéfico devido aos custos com ancoragem e comissionamento de novas instalações[2]. A figura 1.1 traz exemplo a FPSO P-54 e sua estrutura *topside*.



Figura 1.1. FPSO P-54 e sua estrutura de topside[3].

O risco de acidente é inerente à produção de óleo de gás em regiões marítimas. Por este motivo, as plataformas possuem muitas normas preventivas que os colaboradores devem seguir para evitar que acidentes ocorram, podendo causar danos aos equipamentos, interrupções de produção e até óbito dos colaboradores. O sistema de combate a incêndios é um dos sistemas de mitigação de acidentes mais importantes de uma plataforma e seu projeto e construção devem ser bem elaborados para garantir alta confiabilidade quando este for necessário.

Atualmente muitas plataformas utilizam tubulações de sistemas de combate à incêndio fabricadas de materiais de ligas de cobre-níquel. Este material apresenta boa resistência à corrosão marítima, porém possuem baixa resistência mecânica e alto custo. A utilização de tubos revestidos cresceu ao longo das últimas décadas na indústria de óleo e gás devido à sua alta rentabilidade. Tubos de aço carbono revestido com ligas resistentes à corrosão (CRA, acrônimo em inglês para *corrosion resitant alloys*) formam uma ótima alternativa para tubos feitos integralmente de CRA, pois combinam alta resistência mecânica com boa resistência à corrosão[4].

Alternativamente às ligas de cobre-níquel, tubos de aço carbono revestidos com liga de níquel-cobre 400, de nome comercial MONEL® 400¹, podem ser utilizados em sistemas de combate a incêndio se apresentarem resistência à corrosão marítima adequada para a aplicação. Diferentes processos são utilizados para revestir tubos, como chapas colaminadas, processo de expansão interna de tubos CRA, soldagem por explosão e processo de soldagem com fusão a arco, este último será abordado neste trabalho.

O trabalho trará análises metalográficas, elaboradas com auxílio microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, análise de microdureza e espectroscopia de energia dispersiva (EDS, acrônimo inglês para *energy dispersive spectroscopy*) para analisar os aspectos microestruturais da junta soldada. Suplementarmente, ensaio mecânico de dobramento lateral foi realizado para análise de integridade estrutural do revestimento, assim como ensaios não destrutivos. Ensaios de corrosão ASTM G48 método A e de névoa salina foram realizados para análise de resistência à corrosão. A discussão de relações entre os diferentes ensaios realizados e as propriedades anticorrosivas do revestimento é de suma importância para melhor entendimento.

¹ MONEL é marca registrada da empresa Special Metals.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Materiais utilizados em sistemas de combate a incêndio

Sistemas de combate a incêndio em instalações marítimas são relativamente simples, porém sua correta operação é essencial para a segurança dos trabalhadores, proteção dos equipamentos e prevenção de agravamento de acidentes[5]. A seleção de materiais para estes sistemas depende de vários fatores que incluem qualidade da água do mar, limitações do material e características de processamento. Em geral, a seleção de materiais é afetada por requisitos de confiabilidade do material, características de manufatura, disponibilidade e custo[6].

Os materiais utilizados nestas instalações podem sofrer ruptura por meio da ação de mecanismos corrosivos, enquanto outros tipos de ruptura, como fadiga, fratura frágil e fluência, são poucos prováveis devido às condições da aplicação. Materiais metálicos tradicionalmente utilizados são resistentes ao calor gerado por possível incêndio, dependendo das condições térmicas geradas pelo incêndio. Fato este não observado em materiais não-metálicos, como alguns compósitos[5]. Portanto, mecanismos de corrosão, como os listados abaixo, são os requisitos mais importantes que devem ser avaliados para seleção de materiais:

- corrosão generalizada;
- corrosão por pites;
- corrosão em frestas;
- corrosão sob depósito;
- corrosão galvânica;
- trinca assistida pelo ambiente;
- erosão/corrosão;
- corrosão integranular;
- incrustações marinhas/biológicas.

Aços ao carbono foram largamente empregados em sistemas de combate a incêndio de estruturas marítimas devido à boa resistência mecânica e baixo custo inicial, porém a baixa resistência à corrosão exigiu que os componentes fabricados nestes

materiais fossem protegidos de alguma forma para assegurar a utilização em longo prazo. Proteções do tipo revestimento ou catódica são geralmente empregadas[5,7].

Os aços ao carbono podem ser revestidos com camadas de zinco (aço galvanizado), concreto ou cimento, além disso, revestimentos orgânicos podem ser utilizados, porém suas propriedades são afetadas durante a soldagem destes componentes. Os aços galvanizados com 85 e 130 micrometros de revestimento possuem expectativa de tempo em serviço de 7 e 10 anos, respectivamente, não muito longo para plataformas modernas. O custo de manutenção das tubulações de aços galvanizados é elevado devido à obstrução dos bocais com produtos de corrosão[5,7].

Aços revestidos com concreto ou cimento encontram aplicação em instalações em terra, porém em alto mar é pouco viável devido ao peso destes componentes. Em caso de dano no revestimento, o aço é rapidamente corroído, pois não há proteção catódica como nos aços galvanizados[5].

O revestimento orgânico é normalmente aplicado externamente, mas pode ser aplicado internamente com auxílio de *spray* ou meios eletrostáticos. Porém há o risco da camada de proteção se desprender e bloquear os bocais. Há ainda problemas quanto à exposição dos trabalhadores a estas resinas, que podem conter elementos cancerígenos, como o alcatrão de carvão[5].

Ferros fundidos nodulares podem ser utilizados, porém sofrem da mesma baixa resistência à corrosão que aços ao carbono. Sua aplicação é interessante para componentes de forma complexa, como válvulas[5].

Aços inoxidáveis das classes austenítica, super-austenítica e dúplex possuem boa resistência à corrosão em certos meios corrosivos devido à camada passivadora de óxido de cromo formada em sua superfície. Nas últimas décadas, estes aços tornaram-se interessantes para sistemas de combate a incêndio, pois possuem boa resistência à corrosão atmosférica. Porém, a corrosão por pite e corrosão em frestas são preocupações em sistemas em que a água fica estagnada. Sua aplicação encontra maior interesse em sistemas em que a tubulação permanece seca, ou seja, somente é inundada em situações de emergência. Neste caso os sistemas fabricados com estes materiais poderiam permanecer em serviço por mais de 10 anos[5-7].

Outro tipo de material, não metálico, que ganhou notoriedade para tubulações de sistemas de combate a incêndio na última década é a fibra de vidro. Sua utilização é interessante devido à boa resistência à corrosão, baixa densidade, baixo custo e

facilidade de instalação. As desvantagens deste material compósito incluem a baixa resistência ao calor (para sistemas a seco), baixa resistência mecânica e susceptibilidade a degradação por raios ultravioletas em sistemas sem proteção[7]. Um fator significante no custo de instalação de tubulações de fibra de vidro é a maior complexidade do projeto e a necessidade de suportes para tubulações, quando comparado com sistemas de aço ao carbono[5].

Ligas de cobre, especialmente as ligas de cobre-níquel, têm sido tradicionalmente utilizadas em aplicações marinhas e manuseio de água do mar devido à excelente resistência à corrosão neste meio[5,8,9]. As principais ligas de cobre utilizadas são as ligas cobre-níquel com teores de níquel de 10% e 30 % em peso, denominadas CuNi 90/10 e CuNi 70/30, respectivamente. Estas ligas possuem resistência à corrosão e à incrustação marinha superior ao dos aços ao carbono, porém menor resistência mecânica. A adição de níquel nestas ligas aumenta a resistência à corrosão de maneira geral, assim como pequenas adições de ferro e manganês melhoram a resistência à erosão[9]. As principais vantagens na utilização de ligas de cobre-níquel são o longo tempo em serviço (maior que 20 anos), corrosão mínima, baixo peso, baixo coeficiente de fricção, ausência de produtos de corrosão e mínimo nível de incrustações marinhas. As desvantagens encontradas nas tubulações de ligas de cobre-níquel são o alto custo inicial, perda de propriedades mecânicas em altas temperaturas (em sistemas a seco), baixa resistência mecânica, velocidade de fluxo limitada, necessidade de suportes adicionais e apresentam maior dificuldade de instalação [7,10]. A figura 2.1 apresenta parte do componente de distribuição de água em sistema de combate a incêndio em plataforma de petróleo no Mar do Norte todo feito em liga cobre-níquel CuNi 90/10.



Figura 2.1. Parte de componente de sistema de combate a incêndio instalado em plataforma de petróleo no Mar do Norte. Tubulação fabricada em CuNi 90/10[11].

2.2. Aços de alta resistência e baixa liga

Os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL ou HSLA, acrônimo inglês para *high strength low alloy*) tiveram seu desenvolvimento impulsionado devido à demanda da indústria energética, principalmente indústrias de óleo e gás, por aços com maior tenacidade, resistência mecânica e soldabilidade. A elaboração destes aços é um interessante exemplo de interação entre pesquisa científica e produção industrial. Os aços ARBL são produzidos com maior preocupação à resistência mecânica em relação à composição química. Estes aços possuem valores de resistência ao escoamento entre 290 e 550 MPa e de resistência à tração entre 415 e 700 MPa[12-15].

O desenvolvimento dos aços ARBL teve como principais objetivos o aumento de resistência mecânica e a manutenção da tenacidade. Estes objetivos foram alcançados através de mudanças na composição química e no processamento destes aços. Para melhorar a soldabilidade, sem perder em resistência mecânica, o teor de carbono (C) diminuiu e o de manganês (Mn) aumentou. Adições de elementos microligantes, titânio (Ti), nióbio (Nb) e vanádio (V), também ganharam espaço na elaboração destas

ligas. Os elementos microligantes atuam em diferentes mecanismos de endurecimento destes aços, como refino de grão e precipitação de carbonetos e nitretos[12-14].

Os aços ARBL são endurecidos pelos seguintes mecanismos:

- (i) Refino de grão;
- (ii) Precipitação;
- (iii) Subestrutura de discordâncias, e;
- (iv) Endurecimento por solução sólida.

O endurecimento por refino de grão é o mecanismo mais desejável nestes aços, pois aumenta o limite de escoamento ao mesmo tempo em que diminui a temperatura de transição dúctil-frágil, conforme é apresentado na figura 2.2[12]. O refino de grão é atingido com adições de elementos de liga, como nióbio (Nb), titânio (Ti), vanádio (V) e alumínio (Al). Estes elementos restringem o crescimento de grão austenítico e/ou retardam a recristalização da austenita durante a laminação a quente, portanto a transformação da austenita (γ) em ferrita (α) ocorre com a austenita deformada[13]. Dentre os elementos de liga citados, o Nb é o mais utilizado, pois em pequenas quantidades ele retarda a recristalização da austenita e pode provocar algum endurecimento por precipitação[16].



Figura 2.2. Influência dos mecanismos de endurecimento no limite de escoamento e na temperatura de transição dúctil-frágil[12].

O segundo mecanismo mais desejável para aumento de limite de escoamento destes aços é o de precipitação de carbonetos, nitretos e carbonitretos. As partículas formadas em altas temperaturas, que embora controlem o tamanho de grão austenítico, não causam aumento de resistência mecânica. Os precipitados formados em temperaturas mais baixas na austenita ou na interface γ/α são os mais importantes neste mecanismo, pois sua fração volumétrica é grande e seu tamanho reduzido[12,13].

A formação de subestrutura de discordância, ou aumento da densidade de discordância, é um mecanismo de endurecimento realizado por meio de redução na temperatura de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$, através de adição de elementos de liga, e/ou por aumento na taxa de resfriamento. Cuidado deve ser tomado com estas medidas, pois formação de bainita acicular, que é prejudicial às propriedades de impacto do material, pode acontecer[12].

O endurecimento por solução sólida substitucional nestes aços provoca pouco aumento na resistência mecânica, o que torna este mecanismo economicamente inviável. Solutos podem ter diferentes efeitos na microestrutura nos aços ARBL, como refino de grão ferrítico ao reduzir temperatura de transformação no resfriamento (como o manganês), efeitos de precipitação (como carbono e nitrogênio) e retirando elementos intersticiais de solução (como o alumínio)[12].

O objetivo do processamento termomecânico de placas de aço, ainda no estado fundido, é obter dimensões finais do produto em questão, como chapas e tiras, com propriedades mecânicas adequadas à aplicação. As propriedades mecânicas dos aços ARBL atingidas ao final do processamento termomecânico, laminação convencional, laminação controlada, forjamento, entre outros, são desenvolvidas pelo conjunto de efeitos da composição química e dos parâmetros deste processamento. O processamento termomecânico é descrito pela temperatura de reaquecimento, número de estágios de deformação, e, para cada estágio de deformação, temperatura, quantidade de deformação e taxa de deformação, e tempo entre estágios de deformação, e após o último estágio de deformação a quente, a taxa de resfriamento até a temperatura ambiente[14,15,17]. A figura 2.3 apresenta ilustração esquemática de processamento termomecânico com respectiva evolução microestrutural.



Figura 2.3. Ilustração esquemática de tratamento termomecânico com e sem resfriamento acelerado (adaptado)[18].

Durante o estágio de laminação, os grãos austeníticos são deformados e, devido à presença de carbonetos e carbonitretos de nióbio, não recristalizam, adquirindo forma deformada, comumente descrita como "panquecada". Esta austenita "panquecada" contem descontinuidades, como bandas de deformação, que agem, assim como os contornos de grão, como locais preferenciais para nucleação da ferrita no estágio de resfriamento. A figura 2.4 apresenta esquematicamente a evolução microestrutural destes aços durante o tratamento termomecânico.



Figura 2.4. Precipitação de Nb nos estágios de laminação e a influência deles no refino de grão ferrítico e endurecimento por precipitação[20].

2.2.1. Aços API

Os Estados Unidos da América do Norte possuem a mais longa rede de linhas de transmissão de gás, e, portanto, maior experiência operacional e em projetos que qualquer outro país. Consequentemente, as bases para especificações mais utilizadas no planeta são as bases da *American Petroleum Institute* (API) – especialmente a API 5L, que normatiza os principais graus, desde X42 ao X100[18,21]. A API 5L *Specification for Line Pipe* padroniza os requisitos necessários para fabricação de tubos laminados sem costura e tubos longitudinalmente soldados para aplicação em sistemas de transporte na indústria de petróleo e gás natural[22].

Os aços de alta resistência como os padronizados pela API 5L possuem grãos refinados e baixo teor de impurezas, caracterizado pelo baixo teor de enxofre e quantidades reduzidas de segundas fases deletérias, como inclusões e óxidos. A figura 2.5 mostra a evolução dos graus de aços API durante os últimos 50 anos[18,21].



Figura 2.5. Desenvolvimento de aços grau API de alta resistência (adpatado)[23].

Na década de 70, o processo de laminação convencional e normalização foi substituído pelo processamento termomecânico (laminação controlada). Este processo mais controlado, com adições de elementos microligantes, como nióbio e vanádio, permitiu a obtenção de aços com menor teor de carbono e resistência mecânica mais elevada. Com advento do resfriamento acelerado, houve maior redução do teor de carbono, aumento da resistência mecânica e melhoria da soldabilidade. Aços com resistência mecânica ainda maior podem ser obtidos com adições de molibdênio, cobre e níquel e modificações no processamento termomecânico[18]. As microestruturas típicas encontradas nestes aços são apresentadas nas figuras 2.6 e 2.7[18,24]. É possível notar refino de grão e homogeneização da microestrutura à medida que a resistência mecânica é aumentada devido aos diferentes tratamentos termomecânicos



Figura 2.6. Microestruturas típicas encontradas em aços grau API 5L X60 (ferrita poligonal e perlita), X70 (ferrita poligonal e perlita) e X80 (ferrita poligonal e bainita) obtidos por diferentes tratamentos termomecânicos[18].



Figura 2.7. Microestrutura típica (ferrita poligonal e perlita) obtida por microscopia eletrônica de varredura encontrada em aço grau API 5L X65 processado em laminação convencional[24].

2.3. Níquel e suas ligas

O níquel (símbolo Ni) é um elemento da tabela periódica dos elementos do grupo de metais de transição com peso atômico de 58,6934. Possui estrutura cúbica de face centrada até a temperatura de fusão. As densidades do níquel em diferentes temperaturas são apresentadas na tabela 2.1 abaixo. Alguns dados de propriedades térmicas de níquel são relevantes para este trabalho, como temperatura de fusão de 1453 °C, temperatura de ebulição de 2730 °C e temperatura de recristalização de 370 °C[25].

Temperatura	Densidade (g/cm3)
Temperatura ambiente	8,902
Temperatura de fusão (fase líquida)	7,9
Altas temperaturas (2500 K)	7,0

Tabela 2.1. Densidades do níquel em diferentes temperaturas[25].

Ligas de níquel e ligas à base de níquel são muito importantes para a indústria moderna devido à sua capacidade de suportar diversas condições operacionais severas envolvendo ambientes corrosivos, altas temperaturas, altas tensões, e combinações destes fatores[25-27]. Estas características são facilmente explicadas pelas propriedades físicas, o níquel puro é dúctil e resistente e possui estrutura cúbica de face centrada (CFC) até a temperatura de fusão (1453 °C). Devido à estrutura CFC, o níquel puro não apresenta transição dúctil-frágil, como outros metais e ligas, por exemplo, o aço carbono. O níquel possui boa resistência à corrosão em atmosfera normal, em água natural, em ácidos desaerados não-oxidantes e em álcalis cáusticos[25].

No que diz respeito à resistência à corrosão em diferentes meios agressivos, níquel e suas ligas possuem ótima resposta em serviço em várias aplicações, como indústria química, petroquímica, engenharia aeroespacial, geração e conversão de energia, indústria de tratamento e processamento térmico, produção de óleo e gás, controle de poluição e processamento de resíduos, engenharia naval, indústria de papel e celulose, agroquímicos, aquecimento industrial e doméstico, indústria de eletrônicos e telecomunicações, entre outros setores. Porém, estas ligas possuem alto valor comercial e só devem ser utilizadas no caso de ligas mais econômicas, como aços inoxidáveis, não forem adequadas ou a qualidade do produto deva ser assegurada e considerações de segurança tornam-se importantes no projeto[27].

Não há sistema de classificação sistemática das ligas de níquel, como há para ligas de alumínio e aços, por esta razão, a maioria das ligas de níquel é conhecida por seus nomes comerciais, como liga INCONEL® 6002 e liga HASTELLOY® C-223, também referidas como liga 600 e liga C-22, respectivamente[28]. As ligas de níquel geralmente são classificadas por sua composição, como mostra a figura 2.8.



Figura 2.8. Classificação de ligas de níquel e a base de níquel (adaptado)[28]

2.3.1. Ligas de níquel comercialmente puras

As ligas de níquel comercialmente puras, classificadas entre as ligas 200 a 205, possuem baixa resistência mecânica e dureza e são resistentes a vários meios corrosivos, principalmente em meios redutores, mas também em meios oxidantes, onde elas possam manter o filme de níquel passivador na superfície metálica[25,28].

As aplicações mais usuais destas ligas são em plantas de processamento químico e na indústria eletrônica. Ligas com maiores teores de níquel (mínimo de 99,9%) são disponibilizadas para aplicações elétricas e eletrônicas[25,27]. A liga 201, com menor teor de carbono (máximo de 0,02%), pode ser utilizada em temperaturas maiores que 315 °C sem o risco de ocorrer "grafitização". Devido à alta mobilidade do carbono na

² INCONEL é marca registrada da empresa Special Metals.

³ HASTELLOY é marca registrada da empresa Haynes International Inc.

matriz de níquel em temperatura superior a 315 °C, teores de carbono maiores que o limite de solubilidade (~0,02%) resultará em precipitação de partículas de grafite que causam fragilização e enfraquecimento do material[25,28].

2.3.2. Ligas de níquel endurecidas por solução sólida

A matriz dúctil do níquel pode dissolver grande quantidade de elementos de liga em várias combinações para fornecer endurecimento por solução sólida, assim como resistência à corrosão e à oxidação. Ligas de níquel-cobre com uma única fase podem ser formadas em todo intervalo de composição química devido ao isomorfismo (completa solubilidade sólida). As ligas de Ni-Cu exibem boa resistência à corrosão e são utilizadas em ambientes marinhos e em outros ambientes corrosivos. Níquel possui, ainda, quase que solubilidade completa com ferro, solubiliza aproximadamente 35% de cromo, 20% de molibidênio e tungstênio cada e 5 a 10% de alumínio, vanádio, titânio e manganês cada. Em especial a liga de níquel-ferro, comumente conhecida como INVAR®4, com teor de ferro de 36%, aproximadamente, é utilizada devido às suas propriedades elétricas e baixo coeficiente de expansão[25,28].

2.3.2.1. Liga 400

Esta liga de níquel cobre foi desenvolvida no começo do século 20 e, mesmo após 100 anos, continua a possuir aplicações nas indústrias química e petroquímica, setor naval, refinarias e muitos outros setores. Também conhecida como liga MONEL® 400⁵, foi a primeira liga a base de níquel resistente à corrosão desenvolvida. A razão entre níquel e cobre é a mesma encontrada no minério que é derivada[29].

As principais aplicações do liga 400 são em condições de alta velocidade de fluxo e erosão como em eixos de propulsores, propulsores, pás de impulsores de bombas, revestimentos, tubos condensadores e tubos de trocadores de calor[25,27,30]. A liga 400 é uma liga endurecida por solução sólida e só pode ser endurecida por trabalho a frio e adição de elementos de liga que permanecerão em solução sólida. Possui boa resistência e tenacidade em uma boa faixa de temperatura e excelente resistência à corrosão a vários meios corrosivos[28-30].

⁴ INVAR é marca registrada da empresa francesa Imphy AS.

⁵ MONEL é marca registrada da empresa Special Metals.

A composição química e as constantes físicas são apresentadas nas tabelas 2.2 e

2.3.

Liga/UNS #	Ni + Co	Cu	Fe	Mn	С	Al, Ti
400/N04400	63,0 min	28,0 - 34,0	2,5 max	2,0 max	0,30 max	-

Tabela 2.2. Composição química típica de liga 400[27].

Tabela 2.3. Constantes físicas da liga 400[27].

Densidade, g/cm ³	8,80
Temperatura de fusão, °C	1300-1350
Módulo de elasticidade, 103 ksi	
Tensão	26,0
Compressão	26,0
Torção	9,5
Coeficiente de Poisson	0,32
Temperatura de Curie, °C	21-49

Esta liga de níquel cobre possui estrutura cúbica de face centrada, com parâmetro de rede igual a 3,534 Å, e a única transição no estado sólido é a transição magnética. O diagrama de fases no estado de equilíbrio é apresentado a seguir na figura 2.9. A linha vermelha apresenta a composição nominal da liga níquel-cobre 70/30.



Figura 2.9. Diagrama de fase binário Cu-Ni[25].

A liga 400 é uma solução sólida estável de níquel e cobre e inclusões não metálicas estão geralmente presentes na microestrutura, conforme apresenta figura 2.10. As propriedades mecânicas desenvolvidas após recozimento desta liga estão resumidas na tabela 2.4[25,27,30].



Figura 2.10. Liga 400, trabalhada a frio e recozida em processo contínuo a 830 °C. Solução sólida de níquel-cobre com inclusões não-metálicas (pretas) não identificadas. Ataque com NaCN e (NH4)2S2O8. Aumento de 100x[25].

Liga	Limit resista	e de ência	Limit escoar	te de mento	Alongamento	Mód elasti	ulo de cidade	Dureza
	MPa	ksi	MPa	ksi	em 50 mm, %	GPa	10 ⁶ psi	
400	550	80	240	35	40	180	26	110-150 HB

Tabela 2.4. Propriedades mecânicas à temperatura ambiente da liga 400[25].

A liga níquel cobre 400 é resistente à corrosão generalizada em água do mar em movimento e apresenta baixa taxa de corrosão, geralmente menor que 0,025 mm/ano. Esta liga pode sofrer corrosão localizada em água do mar estagnada, porém a taxa de ataque é consideravelmente menor quando comparada com liga de níquel comercialmente pura. Devido ao alto teor de níquel a liga é normalmente imune ao trincamento sob tensão em presença de íons de cloreto[9,27,31,32].

2.3.3. Ligas de níquel endurecidas por precipitação

As ligas de níquel endurecidas por precipitação são frequentemente chamadas de "superligas" devido à retenção de alta resistência mecânica e à corrosão em elevadas temperaturas[28]. Estas ligas encontraram grande utilidade na fabricação de palhetas de turbinas de expansão, onde as propriedades mencionadas anteriormente são fundamentais para o bom funcionamento dos componentes durante a vida útil do equipamento.

Estas características são obtidas devido à microestrutura formada pela matriz, formada pela fase gama (γ), e por precipitados, como gama *prime* (γ ', composto intermetálico formado por Ni, Al e Ti) e gama *prime* duplo (γ '', composto intermetálico formado por Ni e Nb) e ao tratamento térmico realizado. A fase gama é endurecida por solução sólida utilizando elementos refratários, como Mo, W, Nb e Re, enquanto elementos como Al, Ti, Ta e Nb contribuem para formação e endurecimento da fase gama *prime* e ou gama *prime* duplo[26,28,33].

As superligas de níquel são endurecidas por diversos mecanismos, apresentados na tabela 2.5[28]. A tabela 2.5 também traz a influência que os elementos de liga causam nestes mecanismos. O aumento de resistência mecânica da liga é obtido devido à dispersão da fase γ ', que possui uma característica especial, que é o aumento do limite de escoamento com aumento de temperatura até aproximadamente 800 °C[28].

Componente do mecanismo de endurecimento	Efeito do elemento de liga
Endurecimento de γ por solução sólida	W, Mo, Ti, Al e Cr mais efetivos
Endurecimento de γ' por solução sólida	Mo, W, Si, Ti e Cr mais efetivos
Quantidade de γ'	Cr, Ti, Al, Nb, Co, Ta, V, Fe aumentam
Energia de interface de anti-fase γ/γ'	Ti, Mo, Co, Fe aumentam; Al e Cr diminuem
Desorientação de parâmetro de rede γ/γ'	Ta, Nb, C, Ti aumentam; Cr, Mo, W, Cu, Mn, Si, V diminuem
Taxa de crescimento de γ'	Ti, Mo, Nb, Co, Fe diminuem; Cr aumenta

Tabela 2.5. Resumo dos mecanismos de endurecimento em ligas a base de níquel e influência dos elementos de liga[28].

O grau de desorientação de parâmetro de rede entre $\gamma e \gamma'$ irá ditar a geometria com que os precipitados são formados. Com baixo grau de desorientação γ/γ' , o precipitado apresentará forma esférica, que é a forma que minimiza as energias de deformação e de superfície. Com grau de desorientação γ/γ' maior, a forma encontrada para o precipitado é cuboidal, forma esta que minimiza a alta energia de deformação provocada na interface matriz/precipitado[26,28]. A figura 2.11 apresenta as diferentes geometrias de precipitados para diferentes graus de desorientação.



Figura 2.11. Micrografia de precipitado γ' em liga Ni-Al-Mo com diferentes graus de desorientação entre matriz e precipitado[28].

Os precipitados γ' possuem resistência mecânica à tração menor que a matriz γ à temperatura ambiente, com tensão de escoamento igual a 20 ksi (138 MPa), enquanto que a liga Ni-14Al solubilizada apresenta 40 ksi (276 MPa) a temperatura ambiente. Portanto, a resistência mecânica intrínseca ao precipitado não é responsável pela alta resistência mecânica destas ligas. A desorientação que exite entre γ e γ' , da ordem de 1%, causa deformações elásticas na interface das duas fases, que impedirão o deslocamento das discordâncias[26,28]. A passagem de uma discordância simples cortando os precipitados causa a criação da chamada interface antifásica (APB, acrônimo inglês para *antiphase boundary*), que representa uma camada atômica de ligação incorreta. Portanto, as discordâncias são obrigadas a se moverem em duplas, para manter o ordenamento estrutural após o cisalhamento dos precipitados[28].

2.4. Soldagem de revestimento

Muitos materiais que apresentam alta resistência à corrosão, como ligas de níquel, ligas de titânio e aços inoxidáveis, possuem, também, boa resistência mecânica e alta tenacidade, porém possuem alto valor comercial. Por esta razão, a utilização de substratos mais econômicos, como aços ao carbono ou baixa liga, revestidos com camadas de ligas resistentes à corrosão ou ao desgaste é interessante para determinadas aplicações.

A soldagem revestimento ou *cladding* é um processo bem estabelecido na indústria que possui objetivo de melhorar as propriedades, como resistência ao desgaste, à corrosão e à alta temperatura, da superfície de um equipamento. Este procedimento envolve a criação de uma nova camada superficial com composição química diferente do material de base, modificando, assim, as propriedades do substrato nesta fina camada superficial[34,35].

2.4.1. Processos de soldagem

Atualmente, muitos processos são utilizados para realização de soldagem de revestimento, cada um com características específicas em termos de materiais empregados, qualidade do revestimento, e inúmeros aspectos práticos, como velocidade de soldagem, adequação de processo, custos, entre outros[25,34,35,36].

Processos de soldagem de revestimento a arco elétrico são bastante empregados, pois apresentam boa aderência metalúrgica, boa resistência mecânica e tenacidade, além de menor custo de investimento em equipamento e mão de obra. Processos como arco submerso (SAW, acrônimo inglês para *submerged arc welding*), eletrodo revestido (SMAW, acrônimo inglês para *shielded metal arc welding*), eletrodo não consumível de tungstênio com proteção gasosa (GTAW, acrônimo inglês para *gas tungsten arc welding*), eletrodo consumível com proteção gasosa (GMAW, acrônimo inglês para *gás metal arc welding*), arco plasma transferido (PTA, acrônimo inglês para *plasma transfered arc*), revestimento por eletroescória (ESW, acrônimo inglês para *electro slag welding*), são alguns exemplos dessa categoria de soldagem de revestimento. Há ainda soldagem de revestimento empregando laser[25,34].

Fatores como a taxa de deposição, diluição e acabamento superficial são alguns dos fatores que são avaliados neste tipo de soldagem. A figura 2.12 traz os principiais procedimentos de soldagem com suas respectivas taxas de deposição.



Figura 2.12. Comparação de taxas de deposição de diferentes processos[4].

2.4.2. Processo de soldagem GTAW com adição de arame quente com corrente pulsada

O processo de soldagem *hot wire gas tungsten arc welding* (GTAW-HW) é um dos processos mais utilizados para revestimento interno com ligas resistentes à corrosão na área de petróleo e gás por apresentar alta produtividade e excelente qualidade[37]. Embora seu desenvolvimento tenha começado na década de 1960, seu emprego tem avançado bastante recentemente devido à promessa de "rapidez do MIG e qualidade do TIG".

O princípio de operação do GTAW com adição de arame quente é semelhante ao do GTAW convencional, com adição de arame frio, aquele apresentando adição de fonte de energia para aquecer o metal de adição, conforme ilustrado na figura 2.13:


Figura 2.13. Princípios de operação do processo GTAW com arame quente (adaptado)[38].

Duas fontes de energia independentes são utilizadas, uma para estabelecer o arco elétrico entre o eletrodo de tungstênio e o metal de base, aquecendo e fundindo, assim, a área de metal de base sob o arco elétrico, e outra para aquecer o metal de adição através de resistência elétrica desenvolvida com auxílio de um bico de contato. O arame é aquecido por resistência de acordo com a equação l^2R , onde a resistência R é diretamente proporcional à extensão do arame (designado "e" na figura 2.13, conhecido em inglês como *stick out*) e inversamente proporcional ao diâmetro do mesmo. A equação 2.1 apresenta a relação entre resistência e geometria de corpo cilíndrico, onde ρ é a resistividade elétrica, l é o comprimento do corpo cilíndrico e A é a área da seção transversal do corpo cilíndrico. A fonte de energia utilizada para aquecer o metal de adição deve ser do tipo tensão-constante e de corrente alternada, para evitar sopro magnético[37,39,40].

$$R = \rho \times \frac{l}{A} \tag{2.1}$$

As principais vantagens do GTAW utilizando pré-aquecimento do metal de adição são a fácil mecanização e automatização do equipamento e aumento significativo das taxas de deposição, conforme apresentado na figura 2.14. O aumento da taxa de deposição é atingido devido à maior temperatura em que o metal de adição é fornecido à região do arco elétrico, isto significa dizer que a energia do arco elétrico pode ser utilizada para outros fins, como aumentar a fusão do metal de base ou maior quantidade

de metal de adição pode ser depositada utilizando mesma energia de arco elétrico quando comparado com GTAW convencional[36,37,41], a figura 2.14 traz a comparação entre GTAW-HW e GTAW convencional. A taxa de deposição é comparada à taxa de deposição do processo GMAW[31,39,41]. Diferentes padrões de oscilação aumentam a taxa de deposição, devido ao maior tempo despendido em determinada região do metal de base, podendo, portanto, fundir maior quantidade de metal de adição.

As desvantagens desta variação do GTAW convencional estão relacionadas ao maior custo e tamanho de equipamentos e maior custo em treinamento de mão de obra. Limitações quanto ao tamanho da peça a ser soldada e a posição de soldagem também são encontradas. Há dificuldades em realização de junta tubulares na posição vertical ascendente devido à maior quantidade de material fundido, levando a perda de controle da poça de fusão[37,39].



Figura 2.14. Taxa de deposição para GTAW (posição plana) com arame quente e arame frio[39].

2.4.2.1.Parâmetros de soldagem do GTAW-HW pulsado

Os principais parâmetros de soldagem do processo GTAW, comuns ao GTAW-HW, são: tensão do arco, corrente de soldagem, velocidade de soldagem e gás de proteção. A forma como o metal de adição é introduzido à poça de fusão e a forma do metal de adição são parâmetros que influenciam a soldagem com arame quente. A quantidade de energia produzida pelo arco é proporcional a corrente e voltagem. A quantidade de material transferido para a poça de fusão é inversamente proporcional à velocidade de soldagem[39].

Corrente de soldagem: este parâmetro controla a penetração da solda no metal de base. No processo GTAW, o modo de corrente mais empregado é corrente contínua com eletrodo negativo (CCEN). Esta configuração oferece maior penetração e velocidades de soldagem mais altas. Isto é possível devido à divisão do calor gerado pelo arco elétrico, onde 70% do calor é direcionado ao metal de base (anodo) e 30% para o eletrodo de tungstênio (catodo). Esta divisão de calor também auxilia na manutenção da vida útil do eletrodo de tungstênio, não o desgastando tanto quanto na configuração de corrente contínua com eletrodo positivo (CCEP). A tabela 2.2 sumariza as principais características que cada configuração de corrente oferece.

Tipo de corrente	CCEN	CCEP	CA (balanceado)
Polaridade do eletrodo	Negativo	Positivo	
Fluxo de ions e elétrons	State of the state	Solution of the solution of th	Ship of the state
Limpeza de óxidos	Não	Sim	Sim - a cada meio ciclo
Balanço de calor no arco	70% na peça e 30%	30% na peça e 70%	50% na peça e 50%
(aprox.)	no eletrodo	no eletrodo	no eletrodo
Penetração	Profunda e estreita	Rasa e larga	Mediana
Capacidade de eletrodo	Excelente	Pobre	Boa
não consumivel	ex.: 3,2 mm 400 A	ex.: 6,4 mm 120 A	ex.: 3,2 mm 225 A

Tabela 2.2. Características dos tipos de corrente para GTAW (adaptado)[39].

Alterando a intesidade da corrente de soldagem, diferentes perfis de cordões de solda são formados. O tamanho do cordão de solda aumenta com o aumento da corrente, sendo que a largura do cordão de solda aumenta significantemente enquanto que a altura do cordão pouco varia, conforme apresentado na figura 2.15[36].



Figura 2.15. Macrografia da seção transversal de cordões de solda produzidos com corrente de soldagem variando de 140-300 A, com incremento de 40 A. Note as diferentes escalas[36].

A utilização de corrente contínua com configuração de onda pulsada, isto é, a variação repetitiva da corrente de soldagem de corrente com baixo nível de intensidade, ou corrente de base, para nível alto de intensidade de corrente, ou corrente de pico, proporcionou a combinação de características de arco com alta potência (corrente alta) com baixo aporte de calor (corrente baixa). A corrente de pico garante boa fusão e penetração enquanto a corrente de base mantém o arco e permite o resfriamento do cordão de solda[39,40]. Em soldagem mecanizada e automática, a utilização de corrente contínua pulsada em alta frequência pode ser utilizada para gerar arco elétrico de maior estabilidade. A figura 2.16 apresenta a configuração de corrente pulsada e corrente pulsada em alta frequência.



Figura 2.16. Forma de onda de corrente contínua pulsada. (a) Parâmetros de onda de corrente contínua pulsada e; (b) forma de onda de corrente contínua pulsada de alta frequência (adaptado)[39].

Tensão do arco: é a voltagem medida entre o eletrodo de tungstênio e a peça de trabalho e é um parâmetro fortemente dependente da corrente do arco, forma da extremidade do eletrodo de tungstênio, distância entre eletrodo de tungstênio e peça de trabalho e tipo de gás de proteção[39]. Desde que estas variáveis estejam predeterminadas, a tensão do arco torna-se uma forma de controlar o comprimento do arco. O comprimento do arco é proporcional à largura do cordão de solda formado.

Velocidade de soldagem: este parâmetro afeta tanto a larguRa do cordão de solda quanto a penetração, tendo efeito mais pronunciado no primeiro. Quanto menor a velocidade de soldagem, maior a largura do cordão de solda, conforme pode ser observado na figura 2.17. Em alguns casos, a velocidade de soldagem é estabelecida em questão de produtividade, sendo as outras variáveis designadas em função da velocidade de soldagem. Em outros casos, prima-se pela qualidade da solda e a velocidade de soldagem é controlada para atingir o objetivo[39].



Figura 2.17. Macrografia da seção transversal de cordões de solda produzidos com velocidade de soldagem variando de 40, 60, 100, 120 e 140 mm/min. Note as diferentes escalas[36].

Alimentação de metal de adição: a maneira como a alimentação de metal de adição é feita na poça de fusão influencia o número de passes de soldagem e a aparência do acabamento do cordão de solda. Se a alimentação de metal de adição for baixa, maior penetração é atingida e o cordão de solda será mais plano, no entanto, se a alimentação de metal de adição for muito baixa alguns defeitos podem ser ocasionados, como falta preenchimento de junta, mordedura e trinca na linha central do metal de solda. O local onde o metal de adição é alimentado também influencia na característica do cordão de solda. Normalmente, o arame é adicionado na parte posterior da poça de fusão, mais precisamente na depressão que o arco elétrico gera no metal de base. Esta configuração permite que a velocidade de soldagem seja maior que no processo GTAW com adição de metal geralmente na parte anterior da poça de fusão[37,39,42].

Geometria do metal de adição: quanto maior a distância entre o contato elétrico e o tubo guia, distância esta conhecida como *stick out*, e quanto menor a seção transversal do arame, maior será a resistência a passagem de corrente e maior será o aquecimento do arame. Quanto maior o diâmetro do arame, maior será a quantidade de corrente necessária para aquecer o metal de adição, se esta corrente for muito elevada, pode causar deflexão do arco de soldagem. Em geral, quanto maior o diâmetro do arame menor será o custo da operação[37].

2.5. Soldabilidade

O termo soldabilidade é utilizado para descrever diversas características de um material quando este é submetido à soldagem. Estas características incluem as propriedades físicas e mecânicas da estrutura soldada, a facilidade com que a soldagem pode ser realizada do ponto de vista prático, a habilidade do material de evitar degradação metalúrgica e capacidade da estrutura soldada em trabalhar em determinado ambiente[43].

A qualidade de soldagens de revestimento está relacionada com modo de solidificação do revestimento, participação do metal de base no revestimento (diluição) e microestruturas formadas. As seções seguintes abordarão estes tópicos.

2.5.1. Solidificação do metal de solda

A solidificação da poça de fusão em procedimentos de soldagem causa redistribuição de soluto e, consequentemente, variação composicional no metal de solda[44]. A segregação de elementos no metal de solda possui teorias bem fundamentadas na literatura[41, 45-48] e pode ser explicadas por conceitos provenientes da solidificação dos metais.

O caso mais observado de solidificação em ligas metálicas ocorre quando a difusão de soluto no sólido pode ser negligenciada e a difusão de soluto no líquido é limitada. Portanto, fases sólida e líquida apresentam gradientes de composição durante a solidificação. Devido à baixa difusão no líquido, o soluto se concentra na região próxima à frente de solidificação, conforme apresentado na figura 2.18. A figura 2.18 mostra a solidificação de uma liga com composição inicial C0 e à medida que a solidificação prossegue, o sólido rejeita soluto para o líquido, que fica enriquecido em soluto de maneira não uniforme. Ao final da solidificação, a região que solidifica por último apresenta maior concentração de soluto do que a composição geral da liga metálica.



Figura 2.18. Solidificação com difusão limitada no líquido e sem difusão no sólido: (a) diagrama de fases; (b) camada limite rica em soluto[41].

Durante a solidificação de ligas metálicas a interface sólido-líquido e, portanto, o modo de solidificação, pode ser planar, celular ou dendrítico, dependendo na condição de solidificação e do material envolvido[41,45,48]. O tipo de subestrutura encontrado nos metais de solda depende da forma como a frente de solidificação ocorre. Esta frente de solidificação é influenciada ao teor de soluto no metal de solda líquido, e pelo parâmetro de solidificação correspondente ao gradiente de temperatura G na direção de solidificação dividido pela taxa de avanço R da frente de solidificação. Para qualquer teor de soluto encontrado na liga, a microestrutura tende a se tornar mais dendrítica para valores menores de G/R, conforme ilustra a figura 2.19.



Figura 2.19. Fatores que controlam modo de crescimento durante solidificação de metais líquidos[45].

O modo em que a solidificação ocorrerá depende de um importante fator termodinâmico, o super-resfriamento constitucional. À medida que o soluto é rejeitado pelo sólido recém-formado, a região líquida enriquecida em soluto experimenta uma queda em sua temperatura. A temperatura nesta região é menor que a temperatura *liquidus* da liga metálica com teor médio de soluto CO. Portanto, uma camada consistindo apenas de líquido somente é estável a temperatura acima da temperatura *liquidus*, o que não ocorre nesta ocasião. Assim, a interface planar sólido-líquido é desfeita e pode originar morfologias celulares ou dendríticas. A extensão da região que sofre super-resfriamento constitucional, em estado estacionário, é igual a DL/R, onde DL é o coeficiente de difusão do soluto no líquido. A diferença de temperatura através da camada limite enriquecida em soluto é de $\Delta T = TL - TS$. Portanto, a inclinação da tangente da distribuição de temperatura *liquidus* na interface sólido-líquido é igual a $\Delta T/DL/R$ ou R $\Delta T/DL$ [41, 45, 46, 48]. Para a interface manter-se estavelmente planar, é necessário que o gradiente de temperatura real seja pelo menos igual a R $\Delta T/DL$ para que o crescimento da região sólida ocorra de maneira planar, conforme equação 2.2:

$$\frac{G}{R} \ge \frac{\Delta T}{D_L} \tag{2.2}$$

Este é o critério para crescimento planar em regime estacionário. De acordo com a equação, quanto maior o gradiente de temperatura G e menor a taxa crecimento R, mais fácil será para a interface plana se manter estável. Por outro lado, quanto maior o intervalo entre TL e TS e menor o coeficiente de difusão DL, mais difícil será para a interface plana se manter estável. A figura 2.20 mostra de maneira genérica como se obtém a extensão da região de super-resfriamento constitucional.



Figura 2.20. Solidificação em regime fora do equílibrio com super-resfriamento consitucional no líquido (adaptado)[48]

2.5.2. Diluição

Em casos envolvendo deposição de metal de adição em juntas soldadas ou superfícies revestidas, o metal de solda ou revestimento é constituído de uma combinação entre metal de base e metal de adição. O grau de diluição depende de vários fatores, como preparação da junta e processo utilizado[45]. A diluição pode ser medida de acordo com a equação 2.3 descrita abaixo:

$$D(\%) = \frac{peso \ de \ material \ de \ base \ fundido}{peso \ total \ do \ metal \ de \ solda} x \ 100$$
(2.3)

A diluição pode ser medida utilizando aproximação geométrica do cordão de solda, de acordo com a equação 2.4:

$$D(\%) = \frac{A_{MB}}{A_{MA} + A_{MB}} x \ 100 \tag{2.4}$$

Onde AMA e AMB correspondem às áreas de metal de adição e de metal de base fundido, respectivamente, conforme figura 2.21.



Figura 2.21. Ilustração esquemática de regiões utilizadas para cálculo de diluição em juntas soldadas[49].

Gittos e Gooch[50] avaliaram a influência da diluição de ferro na resistência à corrosão por pites de revestimentos à base de liga de Ni-Cr-Mo para os processos de soldagem SMAW, GMAW pulsado e GTAW com adição de arame quente. A resistência à corrosão foi avaliada através de ensaio em duas soluções distintas para determinação da temperatura crítica de corrosão por pite (CPT, acrônimo inglês para *critical pitting temperature*). Os autores observaram que para revestimentos

apresentando maiores teores de ferro a CPT obtida foi menor, concluindo que para se atingir ótima resistência à corrosão o teor de ferro deve ser controlado em valores abaixo de 5%. As regiões preferenciais para iniciação dos pites localizaram-se em regiões empobrecidas em elementos de liga, como Mo e Cr, portanto, a resistência à corrosão por pites não pode ser determinada apenas através do teor de ferro somente.

Analisando a resistência à corrosão de revestimentos à base de liga de Ni-Cr-Mo para o processo GMAW pulsado em diferentes níveis de diluição, Chubb e Billingham[51] não observaram variações significativas na microestrutura dos revestimentos com teores de ferro variando entre 5 e 20%. Nenhum composto com alto teor de ferro foi encontrado e a precipitação de carbonetos foi constante para os diferentes níveis de diluição. Testes de corrosão realizados por imersão em solução, agitada e estagnada, contendo CuCl₂ por 478 horas, a temperatura não mencionada, não indicaram sinais visíveis de locais de iniciação de corrosão. A perda de massa encontrada nestes testes foi desprezível quando comparada com a perda de massa de liga 70Cu-30Ni, liga conhecida por sua resistência à corrosão em água do mar.

Wilson e colaboradores[52] avaliaram o efeito da diluição de ferro em soldagem de chapas de aço revestidas mecanicamente com liga 90Cu-10Ni. Foram realizadas soldagens com processo SMAW utilizando consumíveis 90Cu-10Ni, 70Cu-30Ni e 70Ni-30Cu, com diferentes aportes de calor objetivando níveis de diluição de ferro crescentes. Ensaios metalográficos apresentaram metal de solda monofásico para metais de adição de liga 70Cu-30Ni e 70Ni-30Cu tanto para alta diluição quanto para média diluição de ferro. Já a soldagem realizada com metal de adição 90Cu-10Ni apresentou microestrutura bifásica com pronunciada segregação de ferro, apresentando máximo de 64,0% de ferro em algumas regiões da microestrutura em análise por microssonda. Analisando a qualidade superficial das juntas soldadas obtidas com diferentes níveis de diluição de ferro, as juntas soldadas realizadas com 90Cu-10Ni e 70Cu-30Ni contendo 10,4% e 17,5% de ferro, respectivamente, apresentaram trincas transversais para o primeiro e porosidade para o segundo. Os ensaios de corrosão realizados por imersão em água do mar estagnada durante 525 dias à temperatura ambiente para juntas soldadas de chapas de aço revestido com chapa de liga de cobre-níquel utilizando os três metais de adição apresentaram bons resultados superficiais, pouca evidência de óxido de ferro, para maiores teores de níquel no metal de adição, enquanto que para junta soldada fabricada com metal de adição 90Cu-10Ni foi observado presença massiva de óxido de ferro. A figura 2.22 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de corrosão superficiais.



Figura 2.22. Chapa de liga cobre-níquel 90Cu-10Ni soldada com 70Ni-30Cu (11,8% de Fe), 70Cu-30Ni (14,1% de Fe) e 90Cu-10Ni (11.7% de Fe) após 60 dias de exposição em água do mar estagnada, da esquerda para a direita[52].

Wilson e colaboradores[52] verificaram em ensaios de corrosão galvânica entre pinos de metal de solda com diferentes teores de ferro e metal de base (chapa de cobre níquel 90Cu-10Ni) que tanto para metal de solda fabricado com 70Cu-30Ni quanto para 70Ni-30Cu, para teores de ferro até 10%, o metal de base era atacado preferencialmente ao metal de solda, fato este que não ocorreu para metal de solda fabricado com 90Cu-10Ni.

2.5.3. Evolução microestrutural em soldagem de metais dissimilares

Metais dissimilares são definidos como metais que são quimicamente diferentes (alumínio, níquel, cobre) ou ligas de um mesmo metal, mas que são significantemente diferentes do ponto de vista metalúrgico. A soldagem por fusão de metais dissimilares é preocupante devido à diluição que existe entre o metal de base e o metal de adição[53].

A evolução microestrutural na linha de fusão em soldagem de materiais dissimilares entre ligas ferríticas e austeníticas pode influenciar significantemente a soldabilidade e o comportamento em serviço dos componentes soldados[54].

2.5.3.1. Crescimento epitaxial e não epitaxial na linha de fusão

A solidificação de metais de solda é um processo que ocorre por nucleação e crescimento de uma nova fase (sólida) na interface sólido-líquido. Este fenômeno pode

ser caracterizado como pequenas fundições e muitos dos princípios fundamentais da fundição são aplicados ao fenômeno de solidificação do metal de base[41, 55].

A nucleação heterogênea é a mais observada na solidificação de metais, pois ela requer menor temperatura de super-resfriamento, ou força motriz, que a nucleação homogênea. Na prática, a solidificação de metais e outros líquidos ocorre em numerosos agentes nucleantes, como impurezas, inoculantes e paredes de molde, fato este que explica o baixo valor de super-resfriamento[41, 55].

Quando a parede de um molde é utilizada como substrato para nucleação, a energia livre requerida é função do ângulo de molhamento entre o substrato e o cristal formado. Este é o caso típico de solda onde o substrato parcialmente fundido na linha de fusão atua como parede de molde para o metal de solda líquido. A relação entre ângulo de molhamento e energias interfaciais, considerando nucleação em volume esférico, é ilustrada na figura 2.23 e nas equações 2.5 a 2.7. Onde γ_{LS} , γ_{CS} e γ_{LC} são a tensão superficial líquido-substrato, tensão superficial cristal-substrato e tensão superficial líquido-cristal, respectivamente.



Figura 2.23. Representação esquemática de nucleação heterogênea em substrato sólido (adaptado)[41].

$$\gamma_{LS} = \gamma_{CS} + \gamma_{LC} \cos \theta \tag{2.5}$$

$$\Delta G_{HET}^* = \left[\frac{-4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{LC}\right] f(\theta) = \Delta G_{HOM}^* f(\theta)$$
(2.6)

onde,

$$f(\theta) = \left[\frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4}\right]$$
(2.7)

Como o metal de solda líquido está intimamente em contato com os grãos superficiais do metal de base e a molhabilidade entre eles é completa ($\theta = 0$), cristais nucleiam no metal de solda sobre os grãos do substrato sem dificuldades. Após este processo, o crescimento dos grãos é iniciado no metal de solda pelo ordenamento atômico na fase líquida sobre a estrutura cristalina do substrato, portanto estendendo a fase sólida sem diferença de orientação cristalográfica[41, 55]. Este processo de nucleação é chamado de crescimento epitaxial e está representado na figura 2.24.



Figura 2.24. Crescimento epitaxial de grão do metal de solda próximo à linha de fusão (adaptado)[41]

Em soldagem de metais dissimilares, onde metal de base e metal de adição apresentam grande diferença em composição química e estrutura, processos de nucleação exigindo super-resfriamentos menores podem ser necessários para iniciar o crescimento da fase sólida na linha de fusão[55].

Nelson e colaboradores [55] estudaram a natureza e evolução da linha de fusão em soldagem entre metais dissimilares de estrutura ferrítica e austenítica e observaram que crescimento não-epitaxial acontece quando o metal de base e o metal de solda apresentam estruturas cristalinas diferentes em elevadas temperaturas. Em seus experimentos, os autores obsevaram que os grãos se nuclearam de maneira heterogênea, em sítios favoráveis como inclusões, precipitados, interface de grãos da zona termicamente afetada (ZTA) parcialmente fundida, em interfaces ferrita-austenita. Analisando a linha de fusão de metal de base 409 (aço inoxidável ferrítico) e liga níquel-cobre MONEL® 400, foi observado falta de correlação ou continuidade entre contornos de grão da ZTA e contornos de grão de solidificação na linha de fusão. A presença de numerosos e pequenos grãos equiaxiais crescendo de maneira epitaxial de grãos individuais da ZTA foi constatada também. Os grãos equiaxiais remetem a zonas coquilhadas em moldes de fundição metálica e seu surgimento é explicado pela alta energia superficial existente entre metal de base e de adição resultante da diferença composional e pela alta quantidade de sítios favoráveis à nucleação heterogênea. A figura 2.25 apresenta a interface entre aço inoxidável ferrítico 409 e liga níquel-cobre MONEL® 400, com enfoque nos grãos equiaxiais próximos à linha de fusão[55].



Figura 2.25. Microestrutura da linha de fusão em sistema 409/Monel para metal de base e de adição. (A) Micrografia da seção transversal da solda apresentando linha de fusão e microestrutura do metal de solda. (B) Micrografia de microscópio eletrônico de varredura(adaptado)[55].

2.5.3.2. Zonas parcialmente diluídas

A deposição de metais de adição austeníticos em aços baixa liga provoca diversos efeitos que afetam a qualidade da junta soldada. O primeiro destes efeitos é a

diluição do metal de base no metal de solda, já discutido na seção 2.5.2. Outro efeito conhecido é a formação de uma região localizada na interface entre metal de base e metal de solda. A formação desta região é atribuída à segregação resultante do processo de solidificação, com difusão limitada no líquido e sem presença de convecção[56].

Na literatura, estas regiões recebem diferentes nomes, como "zonas parcialmente diluídas (ZPD)", "zonas enriquecidas em carbono", "zonas não misturadas", "zonas de transição" e "zonas parcialmente misturadas"[48, 56, 57, 58]. No presente trabalho a terminologia de "zona parcialmente misturada" ou simplesmente ZPD será empregada. A ZPD é geralmente associada a fenômenos que comprometem a integridade estrutural dos componentes em serviço, podendo apresentar problemas como fragilização por hidrogênio, perda de tenacidade, descolamento, corrosão sob tensão e corrosão[57- 61].

Savage e colaboradores[59] observaram a formação de diferentes regiões em juntas soldadas de metais dissimilares, não somente metal de solda, linha de fusão, zona termicamente afetada e metal de base. Os autores observaram a presença de estrutura mais complexa, formada de metal de base não afetado, metal de base afetado pelo calor, linha de fusão, zona parcialmente fundida, zona parcialmente diluída (ou zona não misturada, como os autores nomearam) e metal de solda. A figura 2.26 apresenta esquematicamente a divisão proposta pelos autores.



Figura 2.26. Ilustração esquemática apresentando regiões em soldagem heterogênea[59].

A revelação da microestrutura presenta nestas zonas é tarefa complexa e envolve ataques com diferentes reagentes químicos. A utilização de ataques eletrolíticos, polimento eletrolítico e ataques químicos coloridos são frequentemente realizados para que se consiga observar a microestrutura formada nestas regiões conforme exemplifica figura 2.27. Gittos e Gooch[58] observaram, em soldagem de revestimento entre aço carbono e aços inoxidáveis austeníticos, que a microestrutura martensítica localizada próxima à linha de fusão se revelou após polimento eletrolítico, caso este não observado para polimento mecânico.



Figura 2.27. Interface entre aço inoxidável 309L e 347 elaborada por SAW (metal de adição geometria de fita). Esquerda - Polimento mecânico e eletroliticamente atacado, 200X; Direita - Eletroliticamente polido, 500X[58].

Yang e Kou[62] propuseram mecanismos para explicar a macrosegregação formada em soldagem de metais dissimilares. Os autores utilizaram metais de adição com temperaturas de solidificação maior e menor que temperatura de solidificação de metais de base. Neste trabalho será detalhado o caso de metal de adição com temperatura de solidificação (T_{LS}) menor que temperatura de solidificação do metal de base (T_{LB}).

Os autores propuseram mecanismo de formação das ZPDs e algumas características inerentes à elas. Considera-se difusão entre o metal de solda líquido e a camada de metal de base líquida localizada próxima à linha de fusão e convecção do metal de solda líquido. A camada de metal de base líquido próximo a linha de fusão solidifica-se em temperatura maior que TLS, portanto não se mistura ao metal de solda líquido, formando uma camada deficiente em metal de adição. Esta região possui morfologia peculiar e os autores a designaram como "praia". Em adição a este

fenômeno ocorre difusão de solutos na interface entre metal de solda líquido e metal de base líquido. Portanto, existirá uma região com gradiente composicional, que pode prolongar-se por toda a ZPD, ou por esta ser muito fina ou devido à alta difusão dos solutos ou ambos, e, no último caso, a ZPD possuirá gradiente composicional por toda a sua extensão, excluindo a característica de "zona não misturada". Considerando agora a convecção do metal de base líquido não misturado com temperatura maior que T_{LS}, porém com temperatura menor que T_{LB}, o metal de base líquido que penetra região cuja temperatura é menor que T_{LB} e se solidifica em morfologia designada como "península" ou, caso a convecção seja mais intensa, morfologia de "ilha". Geralmente estas morfologias se apresentam paralelas à linha de fusão. As figuras 2.28 e 2.29 apresentam esquematicamente a formação destas regiões.



Figura 2.28. Formação de macrosegregação na linha de fusão (zona parcialmente diluída ZPD) quando metal de adição provoca TLS < TLB. A - praia; B - praia, península e ilha. Círculo denota frente de fusão na linha de fusão à esquerda e frente de solidificação à direita[62].</p>



Figura 2.29. Formação de macrosegregação na linha de fusão (zona parcialmente diluída ZPD) quando metal de adição provoca TLS < TLB. A - praia; B - praia, península e ilha. Círculo denota frente de fusão na linha de fusão à esquerda e frente de solidificação à direita[62].</p>

Em análise feita em soldagem dissimilar entre aço baixa liga 8630M e liga de níquel-cromo 625, Beaugrand e colaboradores[61] investigaram os fenômenos metalúrgicos que ocorrem na interface entre metal de base e metal de solda. Os autores observaram a presença de seis zonas morfológicas distintas, não por toda extensão da linha de fusão, porém quando encontradas sempre estavam ordenadas do metal de base para metal de solda na seguinte ordem:

As figuras 2.30 e 2.31 trazem micrografia com identificação proposta pelos autores e ilustração esquemática das microestruturas formadas, respectivamente. Onde as regiões são descritas a seguir:

- Metal de base apresentando microestrutura ferrítica fina, possuindo ocasionais "infiltrações" de mtal de solda com alta diluição;
- Zona Δ Região estreita de descarbonetação imediatamente adjacente à linha de fusão, contendo poucas partículas de alto número atômico;
- Zona M Imediatamente após a linha de fusão (contida na ZPD, mas podendo se estender levemente para o metal de base não fundido), ripas

martensíticas de alto teor de ferro estendendo poucos mícrons dentro da ZPD;

- Zona Φ Região com ausência de característica imediatamente adjacente à linha de fusão exibindo microestrutura aparentemente monofásica e homogênea em escala microscópica;
- Zona Π Região contendo partículas de alto número atômico. Estas partículas exibem distribuição interdendrítica, possuindo segregação de Mo e Nb conforme esperado do processo de solidificação;
- Camada de metal de solda com composição química semelhante à da liga de níquel-cromo 625, possuindo menor segregação interdendrítica de Mo e Nb.



Figura 2.30. Micrografia apresentando interface dissimilar. (a) posição central ao passe de soldagem e; (b) posição entre passes de soldagem[61].



Figura 2.31. Ilustração esquemática das regiões próximas à linha de fusão em soldagem revestimento com utilização de materiais dissimilares[61].

Analisando a região de interface em soldagem de aço baixa liga com ligas de níquel, Silva e colaboradores[63] adicionaram uma sétima zona morfólogica, denominada zona Ω . Esta zona exibe morfologia semelhante ao molde de solidificação celular e ausência de precipitados. Nesta zona foi notado que o teor de Fe ainda é elevado, porém o elemento passa a ser soluto em região com maior quantidade de Ni. A figura 2.32 apresenta a zona Ω enriquecida de Fe.



Figura 2.32. Interface revestimento/substrato indicando formação de zona de transição (ZPD)[63].

2.6. Corrosão em ambientes marinhos

Corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos[64]. A oxidação de aço carbono comum é o tipo de corrosão mais encontrado, gerando a maior parte dos custos atribuídos à corrosão e ao seu controle. Os custos podem originar da própria corrosão, isto é, perda de material, ou dos revestimentos necessários para prevenir ou controlar a corrosão[65].

Em água do mar, os tipos de corrosão mais frequentes são: corrosão uniforme, por placas e por pite. Em condições de imersão devem ser considerados como fatores: presença de metais como cobre e seus íons (Cu^{2+} e Cu^+), áreas de estagnação e deposição de sólidos. A presença de cobre e seus íons possibilita a ocorrência de corrosão galvânica, e a presença de áreas de estagnação com a deposição de sólidos criam condições formadoras de áreas diferentemente aeradas.

Temperatura e velocidade da água são fatores físicos que influenciam a taxa de corrosão dos metais. O aumento da temperatura acelera a corrosão na maioria dos casos, pois têm-se a diminuição da polarização e o aumento da condutividade do eletrólito e da velocidade de difusão dos íons. Porém, em alguns casos pode haver diminuição do processo corrosivo devido à diminuição da solubilidade de oxigênio e outros gases na água. O aumento de temperatura para ligas de cobre acelera a formação de filme passivador[64-66].

A velocidade do fluxo de água pelos sistemas de bombeamento é controlada por considerações corrosivas. Em geral, um aumento de velocidade eleva a taxa de corrosão e remove camadas de produto de corrosão que, aderidas ao material metálico, pode retardar o processo corrosivo. Altas velocidades podem causar aumento de oxigênio em regiões catódicas e efeitos mecânicos levando à cavitação. Aços inoxidáveis e ligas de níquel-cobre podem sofrer corrosão por pites em baixas velocidades. Por outro lado, ligas de cobre apresentam aumento de corrosão em velocidades maiores devido à remoção de filmes protetores[64-66]. A tabela 2.6 apresenta o comportamento de materiais utilizados para bombas para água estagnada e água em movimento.

	Água do mar calma 0 - 0.6 m/s				8,2 m/s		35 - 42 m/s	
	Taxa de corrosão média		Profunidade de pite máxima		Taxa de corrosão média		Taxa de corrosão média	
Liga	mm/ano	(mils/ano)	mm	mils	mm/ano	(mils/ano)	mm/ano	(mils/ano)
Aço carbono Ferro fundido cinzento	0,075*	(3)*	2	(78)	-	-	4,5	(177)
(grafitizado)	0,55*	(22)*	4,9	(193)	4,4	(173)	13,2	(520)
C44300 & C52400	0,027+	(1)+	0,25	(9,8)	0,9	(3,5)	1,07	(42)
C83600	0,017~	(0,8)~	0,032	(12,6)	1,8	(71)	1,32	(52)
C95500 F47001 (ferro fundido austenítico	0,055	(2)	1,12	(44)	0,22	(8,7)	0,97	(38)
ao níquel)	0,02	(0,08)	Nulo	Nulo	0,2	(8)	0,97	(38)
C71500	<0,02*	(0,25)*	0,25	(9,8)	0,12	(4,7)	1,47	(58)
S31600	0,02*	(0,8)*	1,8	(71)	<0,02	(0,8)	<0,01	(0,4)
N04400	0,02*	(0,8)*	1,3	(51)	<0,01	(0,8)	0,01	(0,4)

Tabela 2.6. Comportamento de materiais utilizados para bombas em água estagnada e água em movimento [66].

* 3 anos de teste em Harbour Island, NC, E.U.A. + 42 meses de teste em Freeport, TX, E.U.A.

~ 6 anos de teste em Kure Beach, NC, E.U.A.

Todos os dados acima foram retirados de resultados de testes reais e, portanto, não exatamente reproduzíveis. Particularmente para profundidade máxima de pites que podem variar bastante de teste para teste

2.6.1. Corrosão generalizada

Este tipo de corrosão se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura. É o tipo de corrosão mais comum e é identificada no aço como oxidação no ar. Também é conhecida como corrosão uniforme[64,65].

A área anódica torna-se mais fina a medida que a corrosão ocorre e novas áreas adjacentes à área anterior tornam-se mais ativas. Estas trocas de regiões anódicas e catódicas levam a um ataque razoavelmente uniforme durante o tempo. Por esta razão, a corrosão pode ser mensurada em termos de perda de espessura durante certo tempo, por exemplo µm/ano. Isto é útil, pois possibilita o engenheiro ou projetista a calcular a resistência mecânica da sessão útil restante. A imagem 2.33 apresenta esquema da corrosão generalizada[65].



Figura 2.33. Corrosão generalizada. A distância x indica a média de perda por corrosão[65].

Considerando o caso do ferro imerso em solução aquosa de cloreto de sódio como eletrólito, temos as seguintes reações:

- anodo Fe \rightarrow Fe²⁺ + 2 e⁻
- área catódica H₂O + $\frac{1}{2}$ O₂ + 2e⁻ \rightarrow 2 OH⁻

Uma reação em região intermediária se processa formando Fe(OH)₂, não apresentando características protetoras, conforme reação abaixo:

$$Fe^{2+} + 2 OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2$$

2.6.2. Corrosão localizada

Na corrosão localizada, ao contrário da corrosão generalizada, as áreas catódicas e anódicas não mudam de local tão facilmente e a corrosão torna-se localizada a um certo número de regiões anódicas, sendo que a superfície geral torna-se predominantemente catódica[65]. As formas de corrosão por pites e corrosão por frestas serão abordados neste tópico.

A corrosão por pites ou puntiforme se processa em pontos ou pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e diâmetro geralmente menor que a profundidade, como apresentado na figura 2.34. Em grande parte dos casos a perda de massa é baixa e a corrosão por pites não afeta seriamente a resistência mecânica ou a utilização da liga. Em outros casos, o pite pode atravessar o componente e causar vazamentos de fluido. Este tipo de

corrosão é muito prejudicial, pois, embora afete somente pequenas partes da superfície metálica, pode causar rápida perda de espessura do material metálico originando perfurações e pontos de concentrações de tensões, causando redução na resistência mecânica do material e consequente possibilidade de fratura[64].



Figura 2.34. Corrosão por pites (a) pequeno anodo localizado / grande superfície catódica e (b) formas de pites (adpatado)[65].

O mecanismo de corrosão por pites pode ser explicado devido à formação de regiões catódicas na superfíce metálica e regiões anódicas no interior do pite. O efeito da redução do teor de oxigênio e da formação de H+ no interior do pite devem ser levados em consideração. Em áreas de estagnação do meio corrosivo, a corrosão por pites é favorecida, devido a presença de depósitos e permanência de solução em frestas. Os mecanismos propostos para explicar o início da formação por pites admitem: (1) aumento de condutividade iônica através da penetração de íon, exemplo cloreto, da película, ocasionando ataque anódico localizado com formação de pite e (2) adsorção de íon na interface "película de passivação (óxido) – solução", diminuindo a energia interfacial, ocorrendo fraturas da película[64].

O crescimento do pite se dá por processo autocalítico. Exemplificando o processo autocalítico de aço em presença de água aerada contendo cloreto, as seguintes possíveis reações ocorrem no interior do pite:

 na área anódica, ocorre a oxidação o aço com formação dos íons Fe²⁺, Cr²⁺ e Ni²⁺, para o ferro temos: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$,

produzindo excesso de carga positiva nessa área e ocasionando migração, para dentro do pite, de íons cloreto, com consequente aumento da concentração do sal FeCl₂. Este sal sofre hidrólise, formando ácido clorídrico, HCl (H⁺⁺ Cl⁻)

 $FeCl_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H + 2Cl^-$

 o aumento da concentração de íons H+, isto é, decréscimo de pH, acelera o processo corrosivo, pois tem-se o ataque do material metálico pelo HCl formado

 $Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H2$

com consequente formação de FeCl2, que voltará a sofre hidrólise, mantendo a continuidade do processo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os materiais utilizados na confecção das peças testes utilizadas deste trabalho consistem de metal de base e consumíveis de soldagem, metais de adição e gás de proteção. O metal de base utilizado é um aço de grau API 5L X65 de espessura de 22,2 mm e diâmetro externo de 219,1 mm, com a composição química apresentada na tabela 3.1.

Composição química (% em peso)							
С	Si	Mn	Р	S	V	Nb	Ti
0,11	0,18	1,24	0,009	0,002	0,042	0,027	0,001
Ni	Cr	Мо	Al	Cu	В	Ca	Fe
0,01	0,03	0,01	0,032	0,004	0,002	0,0021	98,3

Tabela 3.1. Composição de tubo de aço API 5L X65 utilizado neste trabalho.

O metal de adição utilizado foi um arame de liga níquel-cobre, com denominação comercial de MONEL® 400 e identificação AWS ER NiCu-7. O diâmetro do arame utilizado é de 1,2 mm. A composição química do ER NiCu-7 é descrito na tabela 3.2:

Tabela 3.2. Composição química do metal de adição utilizado neste trabalho.

Composição química (% em peso)						
С	Si	Mn	Р	S		
0,010	0,10	3,20	0,002	0,002		
Ni	Cu	Al	Fe	Ti		
64,5	Bal.	0,080	0,900	2,30		

O gás de proteção utilizado na soldagem da peça teste foi Argônio puro (99,998%).

3.2. Métodos

A metodologia utilizada no presente trabalho engloba atividades de confecção de corpos de prova, avaliação de integridade estrutural do revestimento, avaliação de resistência à corrosão do revestimento, caracterização microestrutural do revestimento e análise química. A figura 3.1 apresenta as etapas de maneira resumida.



Figura 3.1. Fluxograma de atividades desenvolvidas para avaliação de revestimento metalúrgico de aço carbono com liga resistente à corrosão marinha

3.2.1. Soldagem de peça teste

A soldagem da peça teste foi realizada com processo GTAW mecanizado com adição de arame quente. A posição de soldagem utilizada para a confecção da peça teste foi a posição plana onde o tubo era girado axialmente por manipuladores mecanizados. A corrente de soldagem utilizada nos procedimentos é da forma pulsada, com tempo de corrente de pulso de 0,3 segundos e tempo de corrente de base de 0,3 segundos. O aquecimento do metal de adição foi feito com passagem de corrente alternada de 40 A. A temperatura interpasse foi controlada para valor máximo de 250 °C. O fluxo de gás de proteção utilizado foi de 18 litros por minuto. Foi utilizada a técnica de sobreposição de passes com valor de 50% para evitar altos valores de diluição com metal de base. O revestimento foi confeccionado a partir de duas camadas de revestimento. A espessura de revestimento gerada pelo procedimento foi de 2,4 mm. O tempo total do procedimento de soldagem foi de 6 horas. O aporte de calor foi calculado de acordo com a equação 3.1 para corrente média (Im) e equação 3.2 para aporte de calor. Os parâmetros utilizados para confecção estão descritos na tabela 3.3. A figura 3.2 apresenta o equipamento utilizado para soldagem da peça teste.

$$Im = \frac{Ipico * tpico + Ibase * tbase}{tpico + tbase}$$
(3.1)

Onde Ipico é a corrente de pico, Ibase é a corrente de base, tpico é o tempo de corrente de pico e tbase é o tempo de corrente de base.

Aporte de Calor =
$$\frac{Im * V}{Vel} + \frac{Ihw * Vhw}{Vel}$$
 (3.2)

Onde V, Ihw, Vhw e Vel são tensão do arco elétrico, corrente de aquecimento de metal de adição e tensão de aquecimento de metal de adição, respectivamente.

Tabela 3.3. Parâmetros de soldagem utilizados para confecção da peça teste.

Camada	Corrente (A)		Voltagem	Velocidade do	Velocidade	Aporte de
	Base	Pico	(V)	arame (m/min)	de soldagem (mm/min)	calor (kJ/mm)
1ª camada	142,1	235,9	12,0	1,0	350	0,4025
2ª camada	145,6	249,5	13,0	1,0	350	0,4540



Figura 3.2. Soldagem de revestimento interno de tubo de aço carbono com liga de níquel-cobre 400 pelo processo GTAW-HW.

3.2.2. Integridade estrutural do revestimento

A integridade do revestimento foi avaliada através de ensaios não destrutivos e ensaio mecânico de dobramento lateral. Os ensaios não destrutivos utilizados caracterizaram o revestimento superficialmente e internamente com auxílio de técnicas de líquido penetrante e ultrassom. O ensaio de líquido penetrante foi realizado com líquido penetrante do tipo visível colorido e lavável em água. O revelador utilizado foi do tipo úmido e não-aquoso, constituído de partículas brancas e absorventes, que servem de fundo branco para o contraste com o pentrante. A superfície foi analisada com auxílio de um luxímetro.

O ensaio mecânico de dobramento lateral foi realizado de acordo com a norma ASME *Boiler and Pressure Vessel Code – Section IX: Welding and Brazing Qualifications*, edição de 2010[67]. A distância entre roletes, diâmetro de cutelo e ângulo de dobramento utilizados foram 60,4 mm, 38,1 mm e 180 °C, respectivamente. A figura 3.3 apresenta ilustração esquemática do ensaio de dobramento lateral. O corpo de prova, de dimensões de 24,60 mm e 10,00 mm foi dobrado com a sua seção transversal (sentido transversal à direção de soldagem) em regime de tração/compressão. Um exemplo de corpo de prova revestido metalurgicamente após o ensaio de dobramento lateral é apresentado na figura 3.4.



Figura 3.3. Ilustração esquemática apresentando ensaio de dobramento lateral.



Figura 3.4. Exemplo de corpo de prova após ensaio de dobramento com ângulo de 180°[36].

3.2.3. Ensaios de resistência à corrosão

A resistência à corrosão do revestimento foi avaliada através de dois ensaios, a saber, são eles, ensaio de corrosão por exposição à névoa salina e ensaio de resistência à corrosão por pites. Para realização dos ensaios, foram utilizadas as normas

ASTM B 117 – Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus[68] e ASTM G 48 Método A - Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution[69].

O ensaio de resistência à corrosão por pites foi realizado a temperatura de 22 °C durante período de 24 horas. A solução utilizada foi cloreto férrico, composto de 100 g de FeCl₃.6H₂O e 600 ml de reagente aquoso tipo IV. Os dados obtidos no ensaio foram quantitativos e qualitativos, isto é, perda de massa e presença ou não de pites em aumento de 20 vezes. O corpo de prova utilizado foi retirado a 2,4 mm da linha de fusão, isto é, da superfície do revestimento. O corpo de prova não foi polido previamente, para manter a superfície próxima à condição da aplicação. O corpo de prova foi atacado previamente ao ensaio com solução aquosa contendo 5% em peso de HF em 20% em peso de HNO₃ por 60 minutos em temperatura ambiente.

O ensaio de corrosão por exposição à névoa salina foi realizado a temperatura de 35 °C durante período de 504 horas com inspeções realizadas de 24 em 24 horas. A solução salina é composta de 5 partes de massa de cloreto de sódio e 95 partes de água destilada. Dados foram coletados da amostra e da solução, tanto para inspeção superficial da amostra quanto da adequação da solução salina ao ensaio realizado.

3.2.4. Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural do revestimento inclui o metal de base, a zona termicamente afetada, a linha de fusão, a zona de transição e o metal de solda. Amostras foram retiradas do tubo no sentido transversal e longitudinal à direção de soldagem. A preparação das amostras seguiu as técnicas padrões de lixamento mecânico e polimento mecânico. Diferentes ataques químicos e eletrolíticos foram utilizados para melhor visualização de todas as regiões mencionadas anteriormente. Conforme descrito na literatura especializada[28,49,55], a revelação de regiões próximas à linha de fusão é muito complexa e um dos objetivos desta etapa foi prover técnicas de ataques químicos e eletrolíticos para revelação microestrutural. A tabela 3.4 apresenta os principais ataques testados.

N°	Reagente	Composição / Aplicação	Notas	Referência
1	Nítrico acético	10 ml de HNO ₃ e 90 ml de ácido acético. Imersão por tempo de 30 a 60 segundos	Utilizado para ligas de Ni e NiCu	[28]
2	10% Crômico	10g CrO ₃ (ácido crômico) e 90 ml de água. Ataque eletrolítico realizado a 6 volts por 60 segundos. Aço carbono atacado previamente por imersão em Nital 2%.	Ataque generalista para revelar microestrutura do metal de base e metal solda. Revela padrões de segregação e contornos de grão do metal de solda.	[49]
3	Cloreto férrico III eletrolítico	5g de Fe ₃ Cl, 2ml de HCl e 99 ml de metanol. Ataque eletrolítico realizado a 3 volts por 30 segundos.	Ataque para revelar microesrtutura do metal de solda.	[55]
4	Nital 2%	2 ml de HNO_3 e 98 ml de etanol.	Ataque utilizado para revelar microestrutural ferrítica- perlítica do metal de base.	[49]
5	Ácidos mistos	Partes iguais de HCl, HNO3 e ácido acético	Ataque generalista para revelar padrões de segregação, precipitados e contornos de grão.	[28]
6	Glicerégia	15 ml de glicerol, 10 ml de HCl e 5 ml de HNO ₃ . Imersão a temperatura ambiente.	Destaca ferrita e austenita, e ataca martensita e fase sigma, e revela carbonetos e contornos de grão. Utilizado para ligas NiCrFe e NiFeCr.	[28]

Tabela 3.4. Ataques químicos testados durante a execução da caracterização microestrutural.

Os reagentes acima foram testados para escolha de quais seriam incorporados ao trabalho. Os ataques de número 1 ao 4 obtiveram bons resultados para observação microscópica, porém os ataques de número 5 e 6 não apresentaram bons resultados e não serão incorporados ao presente trabalho.

A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e mapeamento com indentações de microdureza Vickers com carga de 50 gramas (HV 0,05). O durômetro utilizado foi do tipo SHIMADZU TYPE M.

3.2.5. Análise química

Análises químicas foram realizadas no revestimento com a técnica de emissão óptica, de acordo com a norma ASTM A 751 - *Standard Test Methods, Practices, and Terminology for Chemical Analysis of Steel Products*[70].

Análise química qualitativa foi realizada com a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS, acrônimo inglês para *energy dispersive spectroscopy*) ao longo do metal de base, zona de ligação e metal de solda. Esta análise química foi realizada por meio do microscópio eletrônico de varredura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Integridade estrutural do revestimento

A integridade estrutural do revestimento avaliada por dobramento lateral e por ensaios não destrutivos foi considerada satisfatória, visto que nenhum dos ensaios utilizados apontou descontinuidades significativas levando em consideração os critérios de aceitação das normas ASME IX[67] e ASME VIII[71].

4.1.1. Ensaio de líquido penetrante

O ensaio de líquido penetrante não revelou descontinuidades superficiais. Este resultado mostra que o processo de soldagem foi realizado de maneira correta, evitando defeitos como poros e falta de deposição de revestimento. Estes defeitos ocorrem se o gás de proteção estiver contaminado com gases como CO₂, O₂ e H₂O, que são provenientes do ar atmosférico. Tendo isto em vista, pode-se concluir que o gás utilizado e a vazão utilizada, argônio e 18 litros por minuto, respectivamente, estão adequados para a realização de soldagem revestimento e que o procedimento operacional está de acordo para evitar defeitos na soldagem.

4.1.2. Ensaio de ultrassom

O ensaio de ultrassom foi realizado pela superfície externa do tubo e não apontou indicações na interface entre metal de base e revestimento. Este resultado aponta que descontinuidades significativas não foram encontradas, o que foi posteriormente confirmado com análise metalográfica. Descontinuidades metalúrgicas ou provenientes do processo de soldagem, como falta de fusão e trincas, podem ocorrer por parâmetros operacionais inadequados, como alta velocidade de soldagem e baixa corrente utilizada. A ausência destas descontinuidades aponta para boa soldabilidade entre os metais e parâmetros de soldagem adequados para a realização da soldagem revestimento.
4.1.3. Análise química

Análise química foi realizada por meio de emissão óptica a 2,0 mm da linha de fusão. A composição química apresentou-se satisfatória e dentro dos limites estabelecidos pela AWS A5.14 para a liga de níquel cobre 400, conforme apresentou tabela 3.2. A tabela 4.1 aprensenta os resultados:

Elemento químico	% em peso
С	0,036
Si	0,10
Mn	3,14
Р	0,016
S	0,007
Ni	62,67
Со	0,05
Fe	2,50
Al	0,02
Ti	2,06
Cu	29,40

Tabela 4.1. Composição química do metal de solda à 2,0 mm da linha de fusão.

Podemos perceber que o teor de ferro está abaixo do valor sugerido por Wilson[52] (máximo de 10%) para cordões de solda de chapas de aço revestidas com liga de cobre níquel 90/10. Wilson observou que cordões de solda preparados com CuNi 70/30 e NiCu 70/30 não sofreram ataques corrosivos preferenciais em água do mar estagnada, quando conectados ao metal de base CuNi 90/10.

4.1.4. Ensaio de dobramento lateral

O ensaio de dobramento lateral realizado avaliou a ductilidade e integridade estrutural do revestimento e não apontou descontinuidades na interface, metal de base e metal de solda. Este resultado apresenta a boa ductilidade do metal de adição e da interface do revestimento. Defeitos originários da interface entre o metal de base e o metal de adição podem ser encontrados caso parâmetros de soldagem utilizados não sejam adequados, gerando revestimento altamente diluído com formação de fases duras. A tabela 4.2 apresenta os resultados dos ensaios de dobramento lateral.

СР	Dimensões mm	Cutelo mm	Distância entre roletes mm	Ângulo de dobramento	Resultados
DO-1	24,60 x 10,00	38,1	60,4	180°	Não apresentou descontinuidades
DO-2	24,60 x 10,00	38,1	60,4	180°	Não apresentou descontinuidades
DO-3	24,60 x 10,00	38,1	60,4	180°	Não apresentou descontinuidades
DO-4	24,60 x 10,00	38,1	60,4	180°	Não apresentou descontinuidades

Tabela 4.2. Resultados obtidos com ensaio de dobramento lateral.

4.2. Resistência à corrosão

Ensaios de resistência à corrosão são importantes para prever o comportamento do revestimento em condições semelhantes e/ou mais severas que as condições encontradas na aplicação a qual se destina.

4.2.1. Ensaio de névoa salina

O ensaio de névoa salina obteve bons resultados para as amostras testadas e ao final do teste não apresentou alterações superficiais do revestimento. O ensaio foi realizado durante 504 horas e teve os principais parâmetros controlados conforme tabela 4.3. O volume de solução salina coletada no interior da câmara é representado por mililitro por hora por 80 cm². A concentração de sal na névoa salina coletada e pH da solução coletada foram medidos a 25 °C.

Dados da câmara		Dados de solução coletada			Dados da amostra SP-01	
Exposição h	Temp. °C	Volume ml/h	Conc., a 25°C (%)	pH, a 25 °C	Eventos	Situação
0	35,0	-	-	-	Entrada na câmara	Início de teste
24	35,0	2,0	4,5	6,8	Inspeção	Sem alterações
48	35,0	2,0	4,5	6,8	Inspeção	Sem alterações
72	35,0	2,0	4,5	6,8	Inspeção	Sem alterações
96	35,0	1,1	5,0	6,9	Final de semana	Não verificado
120	35,0	1,1	5,0	6,9	Final de semana	Não verificado
144	35,0	1,1	5,0	6,9	Inspeção	Sem alterações
168	35,1	1,1	4,8	6,0	Inspeção	Sem alterações
192	35,1	1,9	4,7	6,4	Inspeção	Sem alterações
216	35,1	1,9	4,7	6,4	Inspeção	Sem alterações
240	35,1	1,0	5,0	6,6	Inspeção	Sem alterações
264	35,1	1,0	5,0	6,8	Final de semana	Não verificado
288	35,1	1,0	5,0	6,8	Final de semana	Não verificado
312	35,1	1,0	5,0	6,8	Inspeção	Sem alterações
336	35,1	1,1	4,7	6,0	Inspeção	Sem alterações
360	35,0	1,1	4,7	6,0	Inspeção	Sem alterações
384	35,0	1,1	4,7	6,8	Inspeção	Sem alterações
408	35,0	1,0	4,7	6,5	Inspeção	Sem alterações
432	35,0	1,0	5,1	6,8	Final de semana	Não verificado
456	35,0	1,0	5,1	6,8	Final de semana	Não verificado
480	35,0	1,2	5,1	6,8	Inspeção	Sem alterações
504	35,1	1,7	5,0	6,8	Inspeção	Sem alterações

Tabela 4.3. Dados do ensaio de névoa salina realizados para amostra SP-01.

A exposição da amostra à solução salina foi considerada satisfatória, visto que a mesma não apresentou alterações, como oxidação superficial, ao final do ensaio. Este resultado permite concluir o que já era esperado, o revestimento fabricado de liga de níquel-cobre ER NiCu-7 possui boa resistência à corrosão quando exposto a atmosfera salina. O teor de ferro encontrado no revestimento, próximo a 2,5%, é bem inferior ao proposto por Wilson[52], abaixo de 10%, para metais de solda, fabricados com liga de níquel cobre 70Ni-30Cu, que serão submetidos a condições de trabalho em ambientes marinhos. Portanto, era esperado que as amostras não apresentassem alterações após o ensaio e o revestimento, observando apenas os resultados deste ensaio, seria adequado para serviços em atmosfera salina. Porém a tubulação será utilizada em sistemas de combate a incêndio que conterão água do mar natural em tempo integral, e não apenas

atmosfera marinha, e este ensaio não reproduz fielmente as condições de serviço das tubulações.

O resultado positivo para este ensaio era esperado, visto que uma das primeiras aplicações da liga de níquel cobre 400, datada do início do século XX, foi de recobrir telhados em regiões portuárias dos Estados Unidos, como a *Penn Station* em Nova Iorque. Outra aplicação conhecida desta liga é em evaporadores para produção de sal[66].

4.2.2. Ensaio de resistência à corrosão por pites

O ensaio de corrosão por pites avaliou a resistência à corrosão por pites do revestimento e obteve bons resultados quanto à ocorrência de pites. Não foram observados pites na amostra, com auxílio de estereoscópio com aumento de 20 vezes. Este resultado é muito positivo, pois em condições de água marinha estagnada a liga de níquel-cobre pode apresentar pites[72-74].

Porém a perda de massa observada no experimento foi alta, conforme apresenta as tabelas 4.4.

Dimensão	Área de exposição		Peso		Perda de peso	
[mm]	[mm ²]	[m ²]	Inicial [g]	Final [g]	[g]	[g/m ²]
49,05 x 15,28 x 1,58	1702,3	0,001702	8,0546	7,5345	0,5201	305,54

Tabela 4.4. Resultados obtidos no ensaio ASTM G48 Método A (temperatura de 22 °C).

Os resultados acompanham os resultados aprensentados por Wilson[52], onde a perda de massa dos pinos, que simularam metais de solda com teores de ferro distintos, galvanicamente conectados a chapas de CuNi 9010, foi aproximadamente de 300 g/m2, em água do mar. Estes resultados mostram que o material revestido possui boa resistência à corrosão por pites, porém a resistência à corrosão generalizada não é satisfatória quando comparada com revestimento fabricados com liga de níquel-cromo-molibdênio[50].

A norma norueguesa Norsok 601 – Welding and inspection of piping[74], bastante utilizada em construção de estruturas marítimas no Brasil, traz requisitos

mínimos que qualificações de soldas de topo de aços inoxidáveis Tipo 6Mo e Tipo 25Cr e ligas a base de níquel devem apresentar após ensaio de resistência à corrosão pelo teste ASTM G48 Método A. A norma é generalista e agrupa as ligas à base de níquel em um único grupo, o que não é boa prática, visto que as características das ligas à base de níquel variam bastante e suas aplicações são diversas. A utilização desta norma para avaliação deste tipo de revestimento não deve ser feita, pois pode levar à conclusões errôneas. A norma especifica perda de massa máxima de 4,0 g/m2 e ausência de pites nas superfícies interna e externa. Estes requisitos não devem ser utilizados para avaliação de liga níquel-cobre, visto que esta liga possui características distintas das ligas de níquel comumentes utilizadas, como UNS 06625.

O teste ASTM G48 tem por objetivo avaliar se compostos intermetálicos ou defeitos, que podem ser locais preferências de ataques corrosivos, foram formados durante fabricação do componente. Geralmente, o risco de fases deletérias serem formadas durante a soldagem ou o processamento aumenta com maiores teores de cromo e molibdênio. Consequentemente, o teste G48 Método A é especificado principalmente para ligas resistentes à corrosão altamente ligadas ao cromo e molibdênio, visto que estes elementos formam fases deletérias à resistência à corrosão[76].

Portanto, a construção de tubulações revestidas destinadas a sistemas de combate a incêndios deve ter sua resistência à corrosão avaliada segundo critérios que analisem os requisitos mínimos necessários para o serviço a qual estão sendo construídas e não critérios generalistas que, apesar de prezarem pela maior segurança das instalações marítimas, podem, por vezes, exigir dos materiais requisitos que não são necessários a serviço.

63

4.3. Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural teve por objetivo analisar as regiões próximas à linha de fusão, zona termicamente afetada e metal de solda. Micrografias foram obtidas com auxílio de microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura. Medidas de microdureza Vickers com 50 gramas de carga foram realizadas para melhor identificação de compostos formados em regiões onde o ataque químico e/ou eletrolítico não foi plenamente conclusivo.

4.3.1. Microscopia óptica

Nesta seção serão abordados as análises realizadas através de microscopia óptica. Foram realizadas análises quanto à eficácia dos reagentes químicos e análise microestrutural das amostras.

4.3.1.1. Análise de ataques químicos/eletrolíticos

As análises realizadas por microscopia óptica foram feitas após testes de ataques químicos e eletrolíticos nas amostras para verificar qual dos ataques mencionados no item 3.2.4 seriam eficazes em revelar a microestrutura do metal de base, linha de fusão e metal de solda. Os ataques que obtiveram bons resultados serão comparados nos próximos parágrafos.

Os ataques realizados com Nital 2% no metal de base seguido de ataque eletrolítico com ácido crômico obtiveram bons resultados, conforme mostra a figura 4.1. Porém as regiões próximas à linha de fusão não sofreram ou foram muito pouco atacadas, mostrando-nos que esta região apresenta características distintas do revestimento e do metal de base. É possível observar ainda que as regiões mais distantes do metal de base foram mais atacadas, provavelmente devido à maior homogeneidade de composição química, isto é, menor diluição de metal de base.



Figura 4.1. Micrografia apontando características da junta soldada. Direção longitudinal. Microestrutura apresenta ZTA do metal de base e metal de solda. Aumento de 50x. Ataque: Nital 2% e ácido crômico.

Esta observação é ainda mais perceptível nas figuras 4.2 e 4.3. Pode-se observar que quão mais distante a região for do metal de base, mais atacada a microestrutura será. Pode-se notar também que as regiões conhecidas como "penínsulas" foram atacados pelo reagente Nital 2% e regiões parcialmente diluídas próximas a estas morfologias também são atacadas pelo reagente Nital 2%. Este fato permite concluir que tais regiões possuem altos teores de ferro, como o metal de base. Este fato será elucidado mais adiante, quando for abordado técnicas de espectrometria de energia dispersiva (EDS). Ainda sobre as regiões próximas à linha de fusão, é possível observar formação de microestrutura com aspecto de agulhas, decorrentes de mudança de fase de alta taxa de resfriamento. A península formada na figura 4.2, descrita no trabalho de Kou e Yang[62], é formada em direção contrária à direção de soldagem devido à forte convecção de metal líquido na poça de fusão, que pode carregar parte do metal de base que não se misturou com o metal de adição.



Figura 4.2. Micrografia apontando morfologia conhecidas como "penínsulas". Direção longitudinal. Microestrutura apresenta ZTA do metal de base e metal de solda. Aumento de 50x. Ataque: Nital 2% e ácido crômico.



Figura 4.3. Micrografia apontando morfologia conhecidas como "penínsulas". Direção longitudinal. Microestrutura apresenta ZTA do metal de base e metal de solda. Aumento de 500x. Ataque: Nital 2% e ácido crômico.

O ataque realizado com reagente nítrico acético obteve melhores resultados para identificação do metal de solda em relação ao reagente ácido crômico. Porém o metal de base sofreu ataque extensivo, prejudicando, assim, a análise metalográfica completa. A figura 4.4 apresenta micrografia de região da linha de fusão com aumento de 100 vezes. É possível observar uma região delimitando a 1ª e 2ª camada. A estrutura bruta de fusão é facilmente identificada pela formação de dendritas.



Figura 4.4. Micrografia apontando características da junta soldada. Direção transversal. Microestrutura apresenta metal de solda dendrítico. Aumento de 100x. Ataque: Nítrico acético.

Análises realizadas após ataque eletrolítico com cloreto de ferro III apresentou metal de solda fracamente atacado em regiões mais próximas ao metal de base e metal de solda mais fortemente atacado em regiões mais distantes do metal de base, característica observada no ataque com reagente de ácido crômico. O metal de base sofreu "superataque" e não foi possível obtenção de micrografias nítidas em aumentos maiores. Nelson e colaboradores[55] obtiveram bons resultados com este ataque (ver figura 2.25), porém não mencionam os parâmetros utilizados (voltagem e tempo) para o ataque eletrolítico. A figura 4.5 mostra ataque realizado com cloreto de ferro III.



Figura 4.5. Micrografia apontando características da junta soldada. Direção transversal. Microestrutura apresenta metal de solda dendrítico. Aumento de 100x. Ataque eletrolítico: Cloreto de ferro III.

4.2.3.2. Análise microestrutural

A análise microestrutural das juntas soldadas revelou características interessantes de regiões próximas à interface entre revestimento e metal de base. Primeiramente, foi realizada a caracterização da zona termicamente afetada. Esta região apresentou características similares àquelas de juntas soldadas de topo, isto é, a presença de região que atingiu altas temperaturas no campo austenítico e apresentou crescimento de grão, região de grãos grosseiros (RGG), a presença de região que atingiu baixas temperaturas no campo austenítico e apresentou refino de grão, região de refino de grãos (RRG), a presença de região que atingiu baixas temperaturas no campo austenítico e apresentou refino de grão, região de refino de grãos (RRG), a presença de região que atingiu temperaturas intercríticas, isto é, entre Ac3 e Ac1, sendo, portanto, austenitizada parcialmente, região intercrítica (RIC), e finalmente a presença de região que foi aquecida em temperaturas inferiores à temperatura Ac1, região subcrítica. Pode-se notar que a ZTA se estende pouco mais de 2,0 mm. As figuras 4.6 e 4.7 apresentam micrografias que mostram estas regiões.

A figura 4.7 apresenta micrografia de região onde houve sobreposição de passes durante a soldagem, comumente chamada de região de interpasse. Podemos notar que estas regiões apresentam faixas onde a ZTA gerada pelo passe anterior foi sobreposta por ZTA do passe subsequente. É possível observar que parte da RGG sofreu refino de grão.



Figura 4.6. Micrografia mostrando mudanças microestruturais na ZTA. Direção transversal. Aumento de 25x. Ataque: Nital 2% e ácido crômico.



Figura 4.7. Micrografia da região de grãos grosseiros e de refino de grãos. Esta micrografia apresenta região de interpasse de cordões. Direção transversal. Aumento de 100x. Ataque: Nital 2% e ácido crômico.

Yang e Kou[78] propuseram mecanismos para surgimento de macrosegregações próximas à linha de fusão. Estas macrosegregações são originárias da convecção dos fluidos (metal de base e metal de solda líquidos, misturados ou não) e da diferença de temperaturas de fusão do metal de base e do metal de adição. A liga de níquel cobre 400 apresenta temperatura de fusão (TLS) próxima à 1350 °C enquanto que o aço grau API 5L X65 possui temperatura de fusão (TLB) próxima à 1540 °C. Portanto existe uma vasta região para o metal de solda estar entre TLS e TLB, isto é TLS < TMS < TLB. Esta condição permite que, ao ocorrer convecção do metal de solda, parte do metal de base seja carregado para estas regiões e solidifique antes deste ser misturado ao metal de solda, formando macrosegregações em forma de "penínsulas", "ilhas" e "praias".

Nas amostras analisadas foram observadas presenças de macrosegregações relatadas em alguns trabalhos[61, 62, 77]. As figuras 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam regiões de macrosegregação caracterizadas como "penínsulas" em diferentes aumentos.



Figura 4.8. Região de macrosegregação próximo à região interpasse de soldagem. Direção transversal. Aumento de 200x. Ataque: Nítrico acético.



Figura 4.9. Região de macrosegregação próximo à região interpasse de soldagem. Direção transversal. Aumento de 500x. Ataque: Nítrico acético.



Figura 4.10. Região de macrosegregação próximo à região interpasse de soldagem. Direção transversal. Aumento de 500x. Ataque: Nítrico acético.

Nestas micrografias é possível observar que o metal de solda consegue penetrar em regiões abaixo da "península" até certo ponto e, após este ponto, é constatado, pela microestrutura refinada ferrítica, que o metal de base líquido desta região não se misturou com metal de solda. A microestrutura formada entre as "penínsulas" adquire morfologias típicas de estruturas de alta taxa de resfriamento.

Em ocasiões onde a convecção de metal de solda líquido é suficientemente alta, a possibilidade de surgirem regiões que emanciparam por completo do metal de base também existe. As figuras 4.11 e 4.12 apresentam região onde ocorreu formação de uma "ilha" de metal de base envolta de metal de solda. Esta região está situada em região de interpasse. Percebe-se que a mesma microestrutura que é formada na linha de fusão também se forma ao redor desta "ilha". Microestrutura que desenvolveu crescimento planar e não apresenta características definida, também conhecida na literatura inglesa como *featureless zone*.



Figura 4.11. "Ilha" formada em região de interpasse de cordões de solda. Direção transversal. Aumento de 200x. Ataque: Ácido crômico e Nital 2%.



Figura 4.12. "Ilha" formada em região de interpasse de cordões de solda. Direção transversal. Aumento de 500x. Ataque: Ácido crômico e Nital 2%.

A figura 4.12 apresenta "ilha" de metal de base com zona parcialmente misturada. Pode ser que a região à direita da ilha tenha se misturado parcialmente com o

metal de solda, devido à falta de característica do metal de base, como no restante da "ilha".

O metal de solda se mostrou dúctil, comportamento esperado pela liga de níquel cobre 400. Em uma região da linha de fusão, em local do metal de base que sofreu fusão e solidificou sem misturar com o metal de solda, foi observado um pequeno poro, como apresenta as figuras 4.14 e 4.15. Este poro pode ter originado uma trinca que se estendeu até o metal de solda. Vale notar que a trinca se propagou em regiões de contornos de grão de solidificação. Tais regiões são conhecidas por apresentarem fragilidade devido à segregação de elementos de liga[28]. É possível observar ainda ramificações desta trinca em contornos de subgrão de solidificação. No metal de base, a trinca se propagou em direção paralela à linha de fusão, mais precisamente entre o metal de base que fundiu e se solidificou e o metal de base que não fundiu. Esta observação permite concluir que esta região próxima à linha de fusão pode ser frágil.

As trincas de solidificação em ligas que se solidificam em austenita e não formam compostos intermetálicos e/ou carbonetos no final da solidificação, a susceptibilidade a este tipo de trinca é controlada basicamente pelo grau de impureza do material, avaliado pelos teores de enxofre e fósforo mais frequentemente e às vezes chumbo e prata, e/ou elementos residuais[28]. Levando este fato em consideração e análise química encontrada para o metal de solda, onde o teor de enxofre é de 0,007% em peso e o teor de fósforo é de 0,016% em peso, e as baixas tensões restritivas em processos de soldagem revestimento, não é possível afirmar que esta trinca se originou no metal de solda. Porém, pelo fato de os contornos de solidificação apresentarem maior segregação de cobre ao final da solidificação, é possível que compostos de baixo ponto de fusão formados por cobre e ferro sejam formados, originando juntamente com as contrações térmicas de soldagem este tipo de trinca. A figura 4.13 apresenta diagrama de equilíbrio Fe-Cu. Este tipo de trinca só perceptível em regiões onde estes poros foram encontrados, tendo os contornos de grão de solidificação como caminhos para propagação. Uma hipótese para este fenômeno surge devido à localização dos poros, que foram encontrados na extremidade do tubo, onde as contrações térmicas são maiores devido à menor quantidade de metal de base para dissipação de calor ocorrer.



Figura 4.13. Diagrama de equilíbrio Fe-Cu (adaptado)[74]



Figura 4.14. Trinca se propagando em contornos de grão de solidificação. Aumento de 200x. Ataque: Nítrico acético.



Figura 4.15. Trinca se propagando no interior do metal de solda. Aumento de 500x. Ataque: Nítrico acético.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

As regiões analisadas com microscópio óptico foram analisadas também com microscópio eletrônico de varredura para obtenção de outras fontes de análise das microestruturas geradas. A figura 4.16 apresenta o aspecto geral da microestrutura de soldagem revestimento de aço carbono com liga de níquel cobre. Pode-se observar que o metal de solda desenvolve-se de maneira planar, na região próxima à linha de fusão, posteriormente adquire morfologia celular e no final a estrutural dendrítica é mais favorável para que a solidificação ocorra. É possível observar os diferentes grãos formados no metal de solda com diferentes orientações, delimitados por contornos de grão de solidificação. Ao observar a mesma figura com aumento maior, figura 4.17, pode ser notado a presença de grãos equiaxiais próximo à linha de fusão. Estes grãos formados não-epitaxialmente e formam uma zona parecida com zonas coquilhadas de presentes em processos de fundição.



Figura 4.16. Micrografia obtida pelo MEV de região de interface entre aço carbono e liga de níquel cobre. Direção transversal. Aumento de 100x. Ataque: Nital 2% e ácido crômico.



Figura 4.17. Micrografia obtida pelo MEV de região de interface entre aço carbono e liga de níquel cobre. Note a presença de grãos equiaxiais na linha de fusão. Direção transversal. Aumento de 200x. Ataque: Nita 2% e ácido crômico.

As morfologias macroscópicas parcialmente misturadas, isto é "praias", "penínsulas" e "ilhas", apresentaram microestruturas martensíticas próximas à linha de fusão. Este aspecto foi abordado em trabalhos recentes envolvendo soldagem de materiais dissimilares[61, 63]. A causa para formação de martensita nestas regiões diz respeito à alta taxa de solidificação e à elevada velocidade de resfriamento. A alta taxa de solidificação impede que ocorra difusão de elementos nos materiais ainda líquidos e a alta velocidade de resfriamento propicia surgimento de estruturas martensíticas. As figuras 4.18, 4.19 e 4.20 exemplificam as regiões martensíticas em "península", "praia" e "ilha", respectivamente. É possível observar a característica de agulhas destas regiões.



Figura 4.18. Região localizada em morfologia de "praia" apresentando microestrutura martensítica. Direção transversal. Aumento de 1000x. Ataque: Nítrico acético.



Figura 4.19. Região localizada em morfologia de "península" apresentando microestrutura martensítica. Direção transversal. Aumento de 1000x. Ataque: Nítrico acético.



Figura 4.20. Região localizada em morfologia de "praia" apresentando microestrutura martensítica. Direção transversal. Aumento de 1000x. Ataque: Nítrico acético.

A região onde foi encontrada trinca também foi analisada com auxílio do MEV. Nas imagens obtidas com MEV, é possível observar que o "micro-poro" encontra-se próximo à região de morfologia macroscópica de "praia" e esta região oferece pouca ou nenhuma resistência à propagação da trinca. Foi constatado que a trinca se propaga em contornos de grão de solidificação, fato este já comprovado com a técnica de microscopia óptica. O caminho de propagação da trinca é formado perpendicularmente às ripas de martensita e quando a trinca encontra locais mais favoráveis à sua propagação, como é o caso de contornos de subgrão de solidificação, esta tende à mudar sua direção. As figuras 4.21 e 4.22 apresentam estas regiões.



Figura 4.21. Trinca se propagando pela morfologia macroscópica de "praia" e pelos contornos de grão de solidificação do metal de base. Direção transversal. Aumento de 200x. Ataque: Nítrico acético.



Figura 4.22. Trinca se propagando pela morfologia macroscópica de "praia" e pelos contornos de grão de solidificação do metal de base. Direção transversal. Aumento de 1000x. Ataque: Nítrico acético.

4.3.2.1. Análise por espectrometria de energia dispersiva

Análises de espectrometria de energia dispersiva (EDS, acrônimo em inglês para *energy dispersive spectroscopy*) foram realizadas na região da interface para melhor averiguação da variação de composição química entre metal de base e metal de solda. Devido ao escoamento laminar do metal de solda, existe uma região de estagnação de fluido próxima à superfície, portanto o material de base fundido não misturado inteiramente com o metal de solda. O EDS realizado no metal de solda em região próxima à linha de fusão apresentou características esperadas para o procedimento de soldagem, isto é, alto teor de ferro nas proximidades à linha de fusão e, à medida que a distância aumenta para a linha de fusão, o teor de ferro começa a abaixar, conforme aponta a tabela 4.5. A figura 4.23 apresenta as regiões que foram obtidos o EDS. É observado que regiões muito próximas à linha de fusão apresentam teor de ferro mais elevado, enquanto que o manganês é similar ao obtido no metal de base. Os teores de níquel e cobre nesta região são mais elevados que os teores destes elementos apresentados no metal de base. Pode-se obter como conclusão que esta região não é uma

região de estagnação de fluido, devido à mistura com metal de adição. Ainda assim a composição química apresentada possui teores menores de níquel e cobre que as regiões dos pontos 2 e 3.



Figura 4.23. Pontos de obtenção de análises químicas qualitativas. Direção transversal. Aumento de 500x. Ataque: Nital 2% e ácido crômico.

Tabela 4.5. Análise química por EDS das regiões apresentadas na Figura 4.22.

% em peso							
	Ti	Mn	Fe	Ni	Си		
Ponto 1	0.87	1.17	49.46	24.68	7.71		
Ponto 2	1.16	1.84	27.88	33.80	13.41		
Ponto 3	1.31	2.15	27.77	33.39	14.34		

Ao analisar regiões de morfologia macroscópica de "península", foi observado que diferentes composições químicas foram obtidas para regiões na "península", para regiões no interior da "península" e para regiões externas à "península", conforme figura 4.24 e gráficos 4.25, 4.26, 4.27 e 4.28. Os espectros permitem observar que regiões no interior da "península" apresentam elementos típicos do metal de base e, para o ponto 3, pode ser observado presença de elementos provenientes do metal de adição.



Figura 4.24. Pontos de análise de EDS em morfologia macroscópica de "península". Direção transversal. Aumento de 500x. Ataque: Nital 2% e ácido crômico.



Figura 4.25. Espectro apresentando elementos químicos obtidos para o ponto 1.



Figura 4.26. Espectro apresentando elementos químicos obtidos para o ponto 2.



Figura 4.27. Espectro apresentando elementos químicos obtidos para o ponto 3.



Figura 4.28. Espectro apresentando elementos químicos obtidos para o ponto 4.

Ao realizar EDS em linha em região com presença de morfologia macroscópica de "praia", conforme apresentado nas figuras 4.29 e 4.30, pode ser observado que há um patamar entre as composições químicas do metal de base e do metal de solda nesta região. Outros autores também observaram este mesmo patamar nesta região[49, 79]. A zona M é bem estreita e não aparece de maneira regular por toda extensão da linha de fusão, fato este que é importante para manter a integridade estrutural do revestimento quando este for solicitado mecanicamente.



Figura 4.29. Região de morfologia macroscópica de "praia" para obtenção de EDS em linha. Aumento de 100x. Ataque: Nital 2% e ácido crômico.



Figura 4.30. Espectro em linha de EDS em região de morfologia macroscópica de "praia".

4.3.3. Ensaio de microdureza

Indentações de microdureza foram realizadas para melhor visualização das microestruturas formadas em regiões próximas à linha de fusão. Primeiramente foi analisada à região próxima à linha de fusão de forma generalizada, para verificação dos valores de microdureza obtidos em cada região: zona termicamente afetada, linha de fusão e metal de base. A figura 4.31 apresenta os resultados obtidos. Os valores de microdureza obtidos são relativamente baixos tanto para o metal de solda quanto para o metal de base. O maior valor encontrado foi de 175 HV-50g na região de grãos grosseiros da zona termicamente afetada. A indentação mais próxima à linha de fusão apresentou valor de 154 HV-50g, este valor condiz com o metal de adição de liga de níquel cobre, porém não era esperado, visto que é uma região onde supostamente teria pouca mistura entre metal de base e metal de solda.



Figura 4.31. Resultados de ensaio de microdureza HV-50g em região de interpasse de cordão. Direção transversal. Ataque: Nital 2% e ácido crômico.

Ao analisar a região de morfologia macroscópica de "praia" localizada à esquerda na figura 4.32, a indentações de microdureza encontradas foram relativamente baixas, apontando que houve alguma mistura entre metal de base e metal de solda. O valor de microdureza encontrado próximo à morfologia macroscópica de "praia" foi de 192 HV-50g, valor que não caracteriza presença de martensita. O valor encontrado ainda é superior aos valores detectados para o metal de solda, caracterizando diferença microestrutural, como formação de compostos de maior taxa de resfriamento.



Figura 4.32. Resultados de ensaio de microdureza HV-50g encontrados em região próxima à morfologia macroscópica de "praia". Direção transversal. Ataque: Nital 2% e ácido crômico.

Ao analisar regiões de morfologia macroscópica de "península", o valor de microdureza obtidos foi alto, comprovando formação de microestruturas martensíticas. A figura 4.33 apresenta os valores obtidos para ensaio de microdureza na região de morfologia macroscópica de "península". O alto valor é resultado de mistura incompleta do metal de base com o metal de solda, propiciando formação de estruturas martensíticas. As regiões na região externa à "península" apresentam valores esperados para o metal de base e para o metal de solda, caracterizando a singularidade destas morfologias.



Figura 4.33. Resultados de ensaio de microdureza HV0,05 encontrados em região próxima à morfologia macroscópica de "praia". Direção transversal. Ataque: Nital 2% e ácido crômico.

5. CONCLUSÃO

A soldagem revestimento de tubo de aço grau API 5L X65 com liga de níquelcobre 400 empregando o processo GTAW com adição de arame quente se mostrou satisfatória, obtendo bons resultados de dobramento lateral e ensaios não destrutivos. A soldagem da peça obteve êxito para os parâmetros de soldagem utilizados, obtendo-se, assim, zona de ligação com propriedades mecânicas e metalúrgicas adequadas. A diluição de ferro na primeira camada de revestimento foi controlada pelos parâmetros de soldagem, onde o aporte de calor foi mantido em níveis baixos.

Os resultados do ensaio de corrosão ASTM G 48 não foram considerados satisfatórios na solução que foi testada, embora não tenha apresentado corrosão por pites, visto que a perda de massa foi alta. Uma análise quanto ao ensaio para avaliar a resistência à corrosão do revestimento é necessária. O ensaio ASTM G 48, requisitado por normas e especificações de fabricação, é demasiadamente severo para aplicação a qual os tubos revestidos com liga de níquel-cobre se destina.

As análises metalográficas realizadas apresentaram resultados esperados e muito estudados na literatura citada para soldagem de revestimento de aço carbono com ligas resistentes à corrosão. Porém, este tipo de análise para soldagem revestimento de aço carbono com liga de níquel-cobre não é facilmente encontrada na literatura. É perceptível que as morfologias formadas em regiões de interpasse de cordões também são encontradas neste tipo de revestimento. Estruturas martensíticas foram encontradas em algumas regiões, não caracterizando filmes contínuos de martensita ao longo do revestimento. As estruturas martensíticas foram mais facilmente visualizadas em microscopia eletrônica de varredura com ataque químico de nítrico acético.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação de efeitos de parâmetros de soldagem na diluição e na formação de morfologias macroscópicas;
- Análise de resistência à corrosão através de métodos menos severos;
- Avaliação de revestimento metalúrgico de outras ligas resistentes à corrosão, como liga cobre-níquel.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] PETROBRÁS, Notícias, **Completamos 60 anos com meta de dobrar produção.** Disponível em http://www.petrobras.com.br/pt/noticias/completamos-60-anos-com-meta-de-dobrar-producao/. Acessado em: 10/12/2013

[2] BOYD, N. G. "Topsides Weight Reduction Design Techniques For Offshore Platforms", **Offshore Technology Conference**. 5257, Houston, Texas, USA, January, 1986.

[3] ESTALEIRO JURONG ARACRUZ. **FPSO P-54**. Disponível em http://www.jurong.com.br>. Acessado em 10/12/2013

[4] SMITH, L. "Engineering with CLAD STEEL", Nickel Institute Technical Series
 N° 10064. 2a edição, p.24. Outubro, 2012.

[5] WILLIAMS, S., CONROY, P. "A review of degradation of firewater piping and nozzle performance due to blockage", **Offshore Technology Report**. Julho, 2000.

[6] MORROW, S. J. "Materials selection for seawater pumps". In: **Proceedings of the twenty-sixth international pump users symposium**. Houston, Texas. pp. 73-80. Mar. 2010.

[7] API RP 14G. "Recommended practice for fire prevention and control on fixed opentype offshore production platforms". 4a edição, p. 42. Abril, 2007.

[8] THIELE Jr., E. W. "Copper alloys in marine environment". In: OCEAN 75Conference. vol., no., pp. 528-532. 22-25 Set. 1975.

[9] El DIN, A. M. S. "Copper alloys for desalination plants". Desalination, vol 93, no.1-3, Ago. 1993. pp. 499-516.

[10] LIM, L. H. "Use of copper-nickel alloy materials for offshore sea water piping", In:Offshore Europe Conference, vol., no., Aberdeen, Reino Unido, 14-15 Set. 1977.

[11] ANÔNIMO, "Copper-nickel alloys, properties and applications". **The Nickel Institute Series N°12007**. Setembro, 1982, pp. 1-28.

[12] PICKERING, F. B. **Physical metallurgy and the design of steels**. 1 ed. London: Applied Science Publishers, 1978:

[13] LESLIE, William C. **The physical metallurgy of steels**. Hemisphere Publishing Corp, p. 396, 1981.

[14] ASM Handbook, Volume 01 – Properties and Selection: Iron, Steels, and High-Performance Alloys (1990), pp. 1009-1101 por Comitê, ASM International Handbook.

[15] SILVA, A. L. V. C., MEI, P. R. Aços e ligas especiais. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2010.

[16] GRAY, J. M., SICILIANO, F. "High Strength Microalloyed Linepipe: Half a Century of Evolution", In: **Proceedings of the 5th International Conference on Pipeline Technology**, Ostend, Bélgica, Agosto 2009.

[17] BHADESHIA, H. K. D. H., Sir Robert Honeycombe. Steels, microstructures and properties. 3 ed. Londres, Elsevier, 2006.

[18] HILLENBRAND H. G., GRÄF M., KALWA C. "Development and production of high strength pipeline steels". In: **Niobium Science & Technology**. TMS; 2001. p. 543-569.

[19] KALWA C., HILLENBRAND H.G. and GRÄF M. "High strength steel pipes – new developments and applications". In: **Proceedings of the Onshore Pipeline Conference**. EUROPIPE; 2002. p. 1-12.

[20] NISHIOKA, K., ICHIKAWA, K. Progress in thermomechanical control of steel plates and their commercialization. Science Technology in Advanced Materials. Vol. 13. Abril, 2012.

[21] CLAY, D. B., McCUTCHEON, D. B., Development of line pipe steel. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**. Vol. 282, n° 1307, pp. 305-138 Rosenhain Centenary Conference: The Contribution of Physical Metallurgy to Engineering Practice. Julho, 1976.

[22] API 5L. "Specification for line pipe steel". 44a edição, p. 210. Outubro, 2008.

[23] HILLENBRAND, H. G., KALWA C. High strength line pipe for project cost reduction. **World Pipelines**. 2002; 2(1):1-10.

[24] WANG, J. Q., ATRENS, A., COUSENS, D. R., KINAEV, N. Microstructure of X52 and X65 pipeline steels. **Journal of materials science**. Vol. 34, p. 1721-1728. Australia, 1999.

[25] DAVIS, J. R. et al. (Ed.). Nickel, cobalt, and their alloys. ASM international, 2000.

[26] BROOKS, C. R. Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys.Metals Park, Ohio: American Society for metals, 1982.

[27] WESSEL, J. K. The handbook of advanced materials: enabling new designs. John Wiley & Sons, 2004.

[28] LIPPOLD, J. C.; KISER, S. D.; DUPONT, J. N. Welding metallurgy and weldability of nickel-base alloys. John Wiley & Sons, 2011.

[29] SHOEMAKER, L. E.; SMITH, G. D. "A century of monel metal: 1906–2006". **JOM**, v. 58, n. 9, p. 22-26, 2006.

[30] ROSENBERG, S. J. Nickel and its alloys. National Bureau of Standards Gaithersburg MD, 1968.

[31] FOWLER, D. W. "Marine metal corrosion". Gemini Marine Survey Company.

[32] MAYLOR, J. B. "Corrosion resistance of high nickel alloy in sea water". Anticorrosion Methods and Materials, vol. 25, no. 7, pp. 3-9, Julho, 1978.

[33] POLLOCK, T. M.; TIN, S. "Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties", **Journal of propulsion and power**, v. 22, n. 2, p. 361-374, 2006.

[34] CORGAN, K.; HAAKE, J. Cladding With High Power Direct Diode Lasers vs. Cladding With Traditional Arc Welding Processes. In: **Heat Treating: Proceedings of the 23rd Heat Treating Society Conference, September 25-28, 2005, David L. Lawrence Convention Center, Pittsburgh, Pennsylvania, USA**. ASM International, 2005.

[35] DAVIS, J. R. (Ed.). Surface engineering for corrosion and wear resistance. ASM international, 2001.

[36] KUMAR, V., LEE, C., VERHAEGHE, G., RAGHUNATHAN S., "CRA weld overlay – Influence of welding process and parameters on dilution and corrosion resistance". In: **Stainless Steel World America 2010 Conference**. Houston, Texas, USA, Outubro, 2010.

[37] HENON, B. K. "Advances in automatic hot wire GTAW (TIG) welding". Disponível em: http://www.arcmachines.com. Acessado em 10/12/2013.

[38] HORI, K., WATANABE H., MYOGA T., KUSANO K. "Development of hot wire TIG welding methods using pulsed current to heat filler wire–research on pulse heated hot wire TIG welding processes". Welding international, v. 18, n. 6, p. 456-468, 2004.
[39] HANDBOOK, Welding. AWS. Welding Processes, v. 2, 1991.

[40] HANDBOOK, A. S. M. Volume 6. Welding, Brazing and Soldering, ASM International Materials Park, USA, p. 518-530, 2000.

[41] KOU, S. Welding metallurgy. New York, 1987.

[42] ZHENG, S.; MIN, K.; DAYOU, P. "Twin Wire Gas Tungsten Arc Cladding". Welding Journal, v. 78, p. 61-64, 1999.

[43] LIPPOLD, J. C. "Recent developments in weldability testing for advanced materials". ASM International-Joining of Advanced and Specialty Materials. VII, 2005.

[44] SAVAGE, W. F.; NIPPES, E. F.; ERICKSON, J. S. "Solidification mechanisms in fusion welds". Welding journal, v. 55, n. 8, p. S213-S221, 1976.

[45] LANCASTER, J. F. Welding Metallurgy. Pergamon Press Ltd., Encyclopedia of Materials Science and Engineering., v. 5, 1986.

[46] EASTERLING, K. Introduction to the physical metallurgy of welding. Elsevier, 2013.

[47] REED-HILL, R. E.; ABBASCHIAN, R. Physical metallurgy principles. 1973.

[48] MESSLER, R. W. Joining of advanced materials. Butterworths, 1993.

[49] SILVA, C. C., 2010, Revestimentos de liga de níquel depositados pelo processo TIG com alimentação de arame frio: aspectos operacionais e metalúrgicos. Tese de D.Sc. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil.

[50] GITTOS, M. F.; GOOCH, T. G. "Effect of iron dilution on corrosion resistance of Ni-Cr-Mo alloy cladding". **British Corrosion Journal**, v. 31, n. 4, pp. 309-314, 1996.

[51] CHUBB, J. P.; BILLINGHAM, J. Effect of Iron on the Performance of IN 625 Weld Deposits. In: Staff publications - School of Applied Sciences, Cranfield Institute of Technology, 1984.

[52] WILSON, R. K.; KELLY, T. J.; KISER, S. D. "The effect of iron dilution on Cu-Ni weld deposits used in seawater". **Welding Journal**, pp. 280s-287s, 1987.

[53] HANDBOOK, Welding. AWS. Welding Processes, v. 4, 1991.

[54] SON, T. W.; LIPPOLD, J. C.; MILLS, M. J. "Nature and evolution of the fusion boundary in ferritic-austenitic dissimilar metal welds. Part 2-On-cooling transformations". **Welding Research**, pp. 267s-77s, 2000.

[55] NELSON, T. W.; LIPPOLD, J. C.; MILLS, M. J. "Nature and evolution of the fusion boundary in ferritic-austenitic dissimilar weld metals, Part 1-Nucleation and growth". Welding Journal, v. 78, p. 329-s, 1999.

[56] WEISS, B. Z., MINKOFF I., SOUNDRY, J., ORNATH, F. "Weld Pool Segregation During the Welding of Low Alloy Steels With Austenitic Electrodes". Welding Journal., v. 60, n. 11, pp. 227, 1981.

[57] BAESLACK, W.A. III; LIPPOLD, J. C.; SAVAGE, W. F. "Unmixed zone formation in austenitic stainless steel weldments". **Welding Journal**, v. 58, n. 6, pp. 168s-176s, 1979.
[58] GITTOS, M. F.; GOOCH, T. G. "The interface below stainless steel and nickelalloy claddings". **Welding Research Suplement**, v. 2, pp. 461s-472s, 1992.

[59] SAVAGE, W. F.; NIPPES, E. F.; SZEKERES, E. S. "Study of weld interface phenomena in a low alloy steel". **Welding Journal**, v. 55, n. 9, pp. 260s-268s, 1976.

[60] ROWE, M. D.; NELSON, T. W.; LIPPOLD, J. C. "Hydrogen-induced cracking along the fusion boundary of dissimilar metal welds". **Welding Research Supplement**, v. 78, pp. 31s-37s, 1999.

[61] BEAUGRAND, V. C. et al. Subsea dissimilar joints: failure mechanisms and opportunities for mitigation. **CORROSION 2009**, 2009.

[62] KOU, S.; YANG, Y. K. "Fusion-boundary macrosegregation in dissimilar-filler welds". Welding Journal, v. 86, n. 10, p. 303s-312s, 2007.

[63] SILVA, Cleiton Carvalho et al. Aspectos metalúrgicos de revestimentos dissimilares com a superliga à base de níquel inconel 625. **Soldag. insp**, v. 17, n. 3, 2012.

[64] GENTIL, Vicente. Corrosão. In: Corrosão. Guanabara dois, 1982.

[65] CHANDLER, Kenneth A. Marine and Offshore Corrosion: Marine Engineering Series. Elsevier, 2014.

[66] TODD, B. Materials Selection for High Reliability Seawater Systems, Paper from a Seminar, The Application of Copper-Nickel Alloys in Marine Systems, Presented Jointly by ICA, CDA and Nickel Development Institute in Cooperation with Japan Copper Development Association, Korean Institute of Metals, Tokyo, Osaka and Nagasaki, Japan, Pusan and Kirje Island, Republic of South Korea, November, 1991. **CDA Rep, USA**, 1991.

[67] ASME, I. X. Boiler and Pressure Vessel Code. Section IX Welding and Brazing Qualifications, American Society Mechanical Engineers, 2009.

[68] ASTM B117-11. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, www.astm.org

[69] ASTM G48-11. Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011, www.astm.org

[70] ASTM A751-14a. Standard Test Methods, Practices, and Terminology for Chemical Analysis of Steel Products. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, www.astm.org

[71] CODE, A. S. M. E. Section VIII. Pressure Vessels, Division, v. 1, 1994.

[72] KAIN, R. M.; WEBER, B. E. Effects of alternating seawater flow and stagnant layup conditions on the general and localized corrosion resistance of CuNi and NiCu alloys in marine service. NACE International, Houston, TX (United States), 1997.

[73] SHERIF, E. et al. Corrosion of Monel-400 in Aerated Stagnant Arabian Gulf Seawater After Different Exposure Intervals. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 6, p. 5430-5444, 2011.

[74] LEE, J. S. et al. Corrosion Mechanisms of UNS N04400 in Sea Water. NAVAL RESEARCH LAB STENNIS SPACE CENTER MS OCEANOGRAPHY DIV, 2003.

[75] NORSOK STANDARD M-601: "Welding and Inspection of Piping". Rev. 4, July 2004.

[76] MATHIESEN, T.; ALLE, P.; ANDERSEN, A.. Challenges in Pre-Qualification Corrosion Testing of CRAs based on ASTM G48. In:**CORROSION 2014**. NACE International, 2014.

[77] HANDBOOK, A. S. M. Alloy phase diagrams, vol. 3. **ASM, Metals Park, OH**, 1992.

[78] YANG, Y. K.; KOU, S. Macrosegregation in Cu–30Ni welds made with dissimilar filler metals. **Science and Technology of Welding & Joining**, v. 13, n. 4, p. 318-326, 2008.

[79] KEJELIN, N. Z.; BUSCHINELLI, AJA; BOHÓRQUEZ, E. N. Soldagem Dissimilar do Aço X-60 com Inconel 625. 2008.