

FLÁVIO AUGUSTO COELHO RESENDE

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE JUNTAS SOLDADAS DO AÇO
INOXIDÁVEL 304H EM ALTAS TEMPERATURAS NA PRESENÇA
DE SO₂, SO₃ E O₂**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

2021

FLÁVIO AUGUSTO COELHO RESENDE

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE JUNTAS SOLDADAS DO AÇO
INOXIDÁVEL 304H EM ALTAS TEMPERATURAS NA PRESENÇA
DE SO₂, SO₃ E O₂**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Eng. Sinésio Domingues Franco

Coorientador: Prof. Dr. Eng. Louriel Oliveira Vilarinho

UBERLÂNDIA – MG

2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

R433 Resende, Flávio Augusto Coelho, 1981-
2021 Avaliação do desempenho de juntas soldadas do aço
inoxidável 304H em altas temperaturas na presença de
SO₂, SO₃ e O₂ [recurso eletrônico] / Flávio Augusto
Coelho Resende. - 2021.

Orientador: Sinésio Domingues Franco.
Coorientador: Louriel Oliveira Vilarinho.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Mecânica.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.861>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Engenharia mecânica. I. Franco, Sinésio Domingues ,
1962-, (Orient.). II. Vilarinho, Louriel Oliveira ,1975-
, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia.
Pós-graduação em Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDU: 621

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091


UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
 Av. João Naves de Ávila, nº 2121, Bloco 1M, Sala 212 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4282 - www.posgrad.mecanica.ufu.br - secposmec@mecanica.ufu.br


ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Mecânica				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, nº 578, COPEM				
Data:	17/02/2021	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:30
Matrícula do Discente:	11822EMC003				
Nome do Discente:	Flávio Augusto Coelho Resende				
Título do Trabalho:	Avaliação do Desempenho de Juntas Soldadas do Aço Inoxidável 304H em Altas Temperaturas na Presença de SO ₂ , SO ₃ e O ₂				
Área de concentração:	Materiais e Processos de Fabricação				
Linha de pesquisa:	Tribologia e Materiais				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Avaliação do Desempenho de Juntas Soldadas Dissimilares em Meio Contendo SO ₂ , SO ₃ e O ₂				

Reuniu-se por meio de videoconferência a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, assim composta: Professores Doutores: Louriel Oliveira Vilarinho (coorientador) - FEMEC/UFU; Ruham Pablo Reis - FEMEC/UFU; Waldek Wladimir Bose Filho - USP/São Carlos; e Sinésio Domingues Franco - FEMEC/UFU, orientador do candidato. Ressalta-se que os Prof. Sinésio Domingues Franco, Louriel Oliveira Vilarinho, Ruham Pablo Reis e o Discente participaram da defesa por meio de videoconferência desde a cidade de Uberlândia/MG, e o Prof. Waldek Wladimir Bose Filho desde a cidade de São Carlos/SP, em atendimento a Portaria nº 36, de 19 de março de 2020, da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Sinésio Domingues Franco, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Sinesio Domingues Franco, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/02/2021, às 16:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Louriel Oliveira Vilarinho, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/02/2021, às 16:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ruham Pablo Reisz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/02/2021, às 16:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Waldek Wladimir Bose Filho, Usuário Externo**, em 17/02/2021, às 16:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2570429** e o código CRC **E005F11A**.

Dedicado à minha esposa
Marilúcia Fernandes de Paula
e aos meus filhos
Rafael Augusto de Paula Resende e
Maria Gabriela de Paula Resende

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por permitir a concretização deste sonho, por abrir as portas necessárias e por não deixar eu desistir nos momentos difíceis.

Ainda, meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a sua realização

Em especial, agradeço:

À minha esposa Marilucia Fernandes de Paula e ao meu filho Rafael Augusto de Paula Resende pelo incentivo e compreensão.

Ao meu pai, Tomaz de Aquino Coelho Resende e aos meus irmãos Fernando Henrique Coelho Resende, Tiago Alceu Coelho Resende e Marcelo Gustavo Coelho Resende que tanto me incentivaram na realização deste mestrado.

À minha mãe Maria do Socorro Coelho Resende que não está mais fisicamente neste mundo, mas presente em espírito.

Ao meu orientador Dr. Eng. Sinésio Domingues Franco que viabilizou a realização deste trabalho, que mostrou a direção correta e me orientou de forma genial.

Ao meu coorientador professor Dr. Eng. Louriel Oliveira Vilarinho que contribuiu de forma determinante para o sucesso do trabalho.

À Universidade Federal de Uberlândia e à Faculdade de Engenharia Mecânica pela oportunidade de realizar o Curso de Mestrado Acadêmico em Engenharia Mecânica.

À Mosaic Fertilizantes, a Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial (EMBRAPII) e a Universidade Federal de Uberlândia que financiaram este trabalho.

Aos gestores da Mosaic Fertilizantes, o coordenador de engenharia Eduardo Borges Garcia e aos gerentes de manutenção Flávio Fernandes Scarambone e Carlos Henrique da Costa que permitiram minhas ausências para realização do mestrado e acreditaram na aplicabilidade deste estudo nas unidades produtoras de ácido sulfúrico da Mosaic Fertilizantes.

Ao engenheiro Luiz Fernando Maia de Almeida que participou efetivamente na realização deste trabalho.

Ao engenheiro Henry Fong Hwang que viabilizou a realização do trabalho e deu importantes contribuições.

Ao professor Dr. Eng. Waldek Wladimir Bose Filho que deu importantes contribuições neste trabalho.

Ao meu amigo, engenheiro Ronaldo Vilela Ribeiro que me incentivou a ingressar no mestrado e me motivou nos momentos difíceis.

À técnica Ângela Maria Andrade que preparou as amostras com muito cuidado e atenção.

À técnica Joyce Antunes da Silva que realizou as análises no MEV com muita atenção e paciência.

Ao engenheiro Diandro Bailoni Fernandes que participou da qualificação do processo de soldagem.

Ao Flávio Camargo que através de sua empresa OPT Brasil viabilizou a metalização das amostras.

À técnica administrativa Sandra Aparecida Rocha e Carollyne Caetano Alves Soares por auxiliar na parceria Mosaic, Embrapii e UFU e tratar diversos assuntos administrativos.

Ao técnico do Centro para Pesquisa e Desenvolvimento de Processos de Soldagem (LAPROSOLA) Douglas Mazer que realizou as soldas necessárias para a qualificação e soldagem dos corpos de prova.

Ao técnico do Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste (LTAD) Paulo Victor Cardoso pela usinagem dos corpos de prova.

RESENDE, F. A. C. **Avaliação do desempenho de juntas soldadas do aço inoxidável 304H em altas temperaturas na presença de SO₂, SO₃ e O₂**. 2021. 138 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Resumo

O presente trabalho investiga as trincas formadas em juntas soldadas com eletrodo revestido E308L utilizado para união de chapas de aço inoxidável 304H quando submetidas a longos períodos em altas temperaturas (600 °C), em um ambiente contendo SO₂, SO₃ e O₂. Tal aplicação é comum em unidades produtoras de ácido sulfúrico e as trincas que ocorrem nas uniões soldadas provocam vazamentos de gás e, conseqüentemente, perda de produção devido às paradas para correção. Além disso podem ocorrer danos ambientais e riscos de acidentes devido ao vazamento de gases tóxicos.

Inicialmente foi analisada uma trinca que ficou em operação no ambiente citado acima em um superaquecedor de uma unidade produtora de ácido sulfúrico por aproximadamente 19 anos (\cong 15.000 horas). O resultado indicou que se trata de um processo de corrosão sob tensão envolvendo sulfetação e oxidação.

A fim de desenvolver uma solução capaz de minimizar o surgimento de tais trincas foram selecionadas formas de testar as uniões soldadas variando-se o consumível de soldagem e a utilizando-se diferentes revestimentos por aspersão térmica.

Para a fabricação desses corpos de prova foi utilizado o AISI 304H. Como material de adição, foram selecionados eletrodos de E308L e E316L. Adicionalmente, foram selecionados alumínio e uma superliga de níquel, no caso, o Colmonoy 6, para serem aplicados por aspersão térmica sobre as juntas soldadas. Procurou-se selecionar processos de aspersão que pudessem depois ser usados em campo na proteção das juntas soldadas, resultando em camadas compactas e que possam reduzir a difusão do enxofre.

Os corpos de prova foram projetados para trabalhar pelo princípio do *Double-beam* (ASTM G39 (2016)), permitindo assim, a alocação de corpos de prova em quantidade suficiente para a realização dos ensaios de campo, muito embora se dispusesse de um pequeno espaço.

Os parâmetros de soldagem empregados, bem como a geometria dos chanfros nas chapas foram qualificados e garantidos através de ensaios de tração e de dobramento, cujos resultados atenderam às respectivas normas.

O ensaio de campo foi realizado a uma temperatura de quase 600 °C por 122 dias, perfazendo quase 3.000 h de exposição à atmosfera corrosiva. Após a retirada dos corpos de

prova e sua análise usando microscopia ótica e eletrônica de varredura, pode-se concluir que as juntas produzidas com o eletrodo E308L desenvolveram trincas, enquanto as produzidas com o eletrodo E316L não desenvolveram essas trincas. Mostrando o melhor desempenho destas juntas quando produzidas com esse material.

Análises microestruturais dos cordões de solda na região dos entalhes introduzidos mostraram que a trinca, quando formada, evolui preferencialmente através dos microconstituintes frágeis que se formam durante a operação do superaquecedor. Observou-se que o E316L apresentou uma formação levemente mais lentas dos constituintes intermetálicos, especialmente fase sigma. Além disto este material é mecanicamente mais resistente em temperaturas elevadas.

Foram encontrados alguns sinais de um processo corrosivo que somado aos sulfetos formados nos corpos de prova após 19 anos (\cong 166 kh) em operação dá indícios que um processo corrosivo pode estar influenciando na formação da trinca.

O uso dos revestimentos em alumínio e da superliga de níquel aspergidos termicamente não se mostraram eficientes, uma vez que eles não conseguiram garantir a necessária adesividade ao metal base. Ou seja, não garantiram o isolamento da junta na atmosfera corrosiva.

RESENDE, F. A. C. **Performance evaluation of welded joints of 304H stainless steel at high temperatures in the presence of SO₂, SO₃ and O₂**. 2021. 138 p. M. Sc. Dissertation, Federal University of Uberlândia, Uberlândia.

Abstract

This work investigates the cracks formed in welded joints with covered electrode E308L used for joining 304H stainless steel sheets when subjected to long periods at high temperatures (600 ° C), in an environment containing SO₂, SO₃ and O₂. This application is common in sulfuric acid producing units and cracks that occur in welded joints cause loss of production due to unit stops for correction. Beside that can occur environmental damage and risk of accidents due to the leakage of toxic gases.

Initially, a crack was analyzed in a weld that remained in operation in the environment mentioned above in a superheater of a sulfuric acid producing unit for approximately 19 years (\cong 15,000 hours). The result indicated that it is a stress corrosion process involving sulfide and oxidation.

To develop a solution capable to reducing the appearance of such cracks, ways of testing the welded joints were selected by varying the welding consumable and using different thermal spray coatings.

For the manufacture of these specimens, AISI 304H was used. As addition material, electrodes of E308L and E316L were chosen. Additionally, aluminum and a nickel superalloy were selected, in this case, Colmonoy 6, to be applied by thermal spraying on the welded joints. Spraying processes were selected in a way that could later be used in the field to protect welded joints, resulting in compact layers that can reduce the diffusion of sulfur.

The specimens were designed to work by the Double-beam principle (ASTM G39 (2016), allowing the allocation of samples in sufficient quantity to carry out field tests, even though a small space was available.

The welding parameters used, as well as the geometry of the chamfers in the plates, were qualified and guaranteed through tensile and bending tests, and the results met the respective standards.

The field test was carried out at a temperature of almost 600 ° C for 122 days, totaling almost 3,000 h of exposure to the corrosive atmosphere. After the removal of the specimens and its analysis using optical microscopy and scanning electron, it can be concluded that the joints produced with the E308L electrode developed cracks, while those produced with the

E316L electrode did not develop these cracks. Showing the best performance of these joints when produced with this material.

Weld beads microstructural analyzes in the region of the introduced notches showed that the crack, when formed, evolves preferentially through the fragile microconstituents that are formed during the operation of the superheater. It was observed that the E316L showed a slightly slower formation of the intermetallic constituents, especially the sigma phase. In addition, this material is more mechanically resistant at high temperatures.

Some evidence of the presence of a corrosive process was found that added to the formation of sulfides found in specimens after 19 years operation (\cong 166 kh) gives evidence of the influence of a corrosive process on the crack formation.

The use of aluminum coatings and the thermally sprayed nickel superalloy has not proved to be efficient because it cannot guarantee the necessary adhesion to the base metal. That is, it did not guarantee the insulation of the joint in the corrosive atmosphere.

Keywords: Stress corrosion cracking, high temperature, stainless steel, sigma phase, sulfuric acid plants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Dez equipamentos que mais pararam duas unidades produtoras de ácido sulfúrico em 2019. Em vermelho é indicado paradas cuja causa foram vazamentos provocados por trincas em uniões soldadas. a) unidade A e b) unidade B (MOSAIC FERTILIZANTES, 2019).....	2
Figura 1.2 – Desenho esquemático do superaquecedor mostrando a entradas e saída de gás e vapor.	3
Figura 1.3 – Desenho em corte do superaquecedor mostrando as serpentinas em seu interior.....	3
Figura 1.4 – Trinca em uma região de concentração de tensão no costado do superaquecedor.	4
Figura 1.5 – Análise de elementos finitos do superaquecedor mostrando a) local de maior incidência de trincas, b) local mostrado na Figura 1.4, e c) local da amostra da Figura 1.6.....	5
Figura 1.6 – Amostra com uma trinca não passante removida do superaquecedor para análise preliminar. A figura a direita mostra com maior detalhe a trinca.	5
Figura 1.7 – Início de preparação da amostra com trinca identificada após 19 anos de operação do equipamento.....	6
Figura 2.1 - Principais fatores que influenciam a CST. Condições críticas específicas devem ser alcançadas simultaneamente em cada grupo para que o CST ocorra (SEIFERT, 2002), modificado.....	11
Figura 2.2 - Típica morfologia de uma fratura intergranular (SHAIKH, ANITA e POONGUZHALI, 2011).	11
Figura 2.3 - Corrosão sob tensão (CST) em aço inoxidável a partir da camada trabalhada a frio como CST transgranular (seta vermelha) e continuando no material base como intergranular (seta azul) (STAEHLE, 2016), modificado.	12
Figura 2.4 - Esquema da curva de polarização anódica mostrando as regiões suscetíveis à corrosão sob tensão (POPOV, 2015), modificado.	12
Figura 2.5 - A união metálica na ponta da trinca é enfraquecida pelo contaminante (JONES, 1996).....	13
Figura 2.6 - Crescimento da trinca devido a dissolução anódica na ponta da trinca e ruptura do filme (JONES, 1996).	13
Figura 2.7 - Ilustração esquemática da propagação de trincas transgranulares segundo o modelo da clivagem induzida por fratura. (PUGH, 1983), modificado.....	14
Figura 2.8 - Superfície de fratura por corrosão sob tensão transgranular em monocristais de Cu-30Zn em NH ₃ (aq), mostrando marcas de propagação das trincas (PUGH, 1983). ..	15

Figura 2.9 - Mecanismo da plasticidade localizada durante a CST (JONES, 1996), modificado.	16
Figura 2.10 - Modelo da mobilidade da superfície atômica proposto por Galvele para a CST (POPOV, 2015), modificado.	17
Figura 2.11 - Mecanismo proposto para formação de FeS e CrS nos contornos de grão (OTERO, PARDO, <i>et al.</i> , 1995), modificado.	18
Figura 2.12 - Imagem através do MEV em uma liga Fe-9Cr após 500 horas em um ambiente contendo CO ₂ , H ₂ O e 1% de SO ₂ a 650 °C, mostrando sulfetos na superfície do metal (Ponto 1). (YU, NGUYEN, <i>et al.</i> , 2015).	19
Figura 2.13 - Imagem através do MEV em uma liga Fe-9Cr após 500 horas em um ambiente contendo CO ₂ , H ₂ O e 1% de SO ₂ a 650 °C, mostrando sulfetos no interior do metal (Ponto 4) (YU, NGUYEN, <i>et al.</i> , 2015).	19
Figura 2.14 - Imagem através do MEV em uma liga Fe-9Cr-2Mn após 500 horas em um ambiente contendo CO ₂ , H ₂ O e 1% de SO ₂ a 650 °C, mostrando sulfetos na superfície do metal (Ponto 2) (YU, NGUYEN, <i>et al.</i> , 2015).	19
Figura 2.15 - Mapeamento dos elementos químicos dos sulfatos ao longo do contorno de grão em uma liga Fe-9Cr-2Mn após 500 horas em um ambiente contendo CO ₂ , H ₂ O e 1% de SO ₂ a 650 °C mostrando sulfetos no interior do metal (Ponto 3). (YU, NGUYEN, <i>et al.</i> , 2015).	20
Figura 2.16 - Imagem através de MEV em uma liga Fe-9Cr-0.5Si após 500 horas em um ambiente contendo CO ₂ , H ₂ O e 1% de SO ₂ a 650 °C, mostrando sulfetos na superfície do metal (Ponto 5) e no interior do metal (Ponto 6) (YU, NGUYEN, <i>et al.</i> , 2015).	20
Figura 2.17 - Diagrama de fase do aço inoxidável AISI 310 a diferentes pressões parciais de S ₂ e O ₂ a 600 °C (NORTON, BAXTER, <i>et al.</i> , 1993).	21
Figura 2.18 - Micrografia por MEV e análise química por EDX mostrando os mapas de O, S, Fe e Cr na camada de óxido formado na liga VM12 após 1000 horas a 610 °C (CHANDRA, KRANZMANN, <i>et al.</i> , 2015).	21
Figura 2.19 - (a) Imagem por FSD. (b) Mapa de fases da camada de óxido mensurado por EBSD da liga VM12, exposta a 610 °C por 1000 horas (CHANDRA, KRANZMANN, <i>et al.</i> , 2015).	22
Figura 2.20 - Análise química ao longo da seta de vários elementos iniciando-se da camada externa para a interna do aço liga VM12 exposto a 580 °C por 1000 horas. (CHANDRA, KRANZMANN, <i>et al.</i> , 2015), modificado.	23
Figura 2.21 - Vista típica em corte de uma tocha de combustão por chama convencional com alimentação por arame ou vareta (TUCKER e PRAXAIR SURFACE TECHNOLOGIES, 1994), modificado.	24
Figura 2.22 - Vista típica em corte de uma tocha de combustão por chama convencional com alimentação por pó (TUCKER e PRAXAIR SURFACE TECHNOLOGIES, 1994), modificado.	24
Figura 2.23 - Esquema do processo de arco elétrico (MALEK, 2013), modificado.	25

Figura 2.24 - Figura típica de um revestimento aspergido (VERDIAN, 2016), modificado....	26
Figura 2.25 - Diagrama de equilíbrio para ambientes oxidantes-sulfetantes a 700 °C. O quadrado representa uma atmosfera de gaseificação em petroquímica.....	27
Figura 2.26 - Revestimento TiAl na liga 800H após aquecimento e resfriamento (SCHÜTZE, MALESSA, <i>et al.</i> , 2006).	28
Figura 3.1 - Trincas observadas na amostra da Figura 1.7 (seção transversal ao cordão de solda). a) Trinca principal e trincas secundárias na raiz e b) detalhes da trinca principal.	32
Figura 3.2 - Imagem de uma região da trinca próxima à superfície da solda, mostrando: a) trinca, b) composição do material da solda (região 1) e c) composição da região 2.....	34
Figura 3.3 - Composição química das regiões 3 e 4 da Figura 3.2.....	35
Figura 3.4 – Trinca no interior do cordão de solda, a) e b) vistas gerais de duas posições da trinca, c) espectro da área 1 e d) espectro da área 2.	36
Figura 3.5 - Região próxima ao início da trinca, com mapa de elementos químicos.	37
Figura 3.6 - Região próxima ao início da trinca, com mapa de elementos químicos.	38
Figura 3.7 - Região próxima ao início da trinca, com mapa de elementos químicos.	40
Figura 3.8 - Espectros de raios-X das regiões de 1 a 3, indicadas na Figura 3.7.	41
Figura 3.9 - Diagrama de estabilidade termoquímica para oxidação e sulfetação a 700 °C (WEBER <i>et al.</i> , 2002, modificado; <i>apud</i> SCHUETZE <i>et al.</i> , 2006).....	42
Figura 3.10 - Diagrama de estabilidade termoquímica a 600 °C do aço AISI 310 em função das pressões parciais de H ₂ S e O ₂ (NORTON <i>et al.</i> , 1993, modificado).	42
Figura 3.11 - Região inicial da trinca de corrosão, a) vista geral e b) detalhe de a).	43
Figura 3.12 - Aspecto topográfico da região das fases formadas na região da trinca (óxidos).	44
Figura 3.13 - Avaliação da composição química em diferentes regiões das camadas de óxido (amostra não recoberta com Au ou C).	45
Figura 4.1 – Superaquecedor de vapor em corte mostrando com um círculo vermelho o flange onde foi instalado o porta-amostra com os corpos de prova.	48
Figura 4.2 – Medição do diâmetro interno para montagem do porta-amostra; medida encontrada = 48,5 mm.	49
Figura 4.3 – Arranjo geral do porta-amostra.	49
Figura 4.4 – Tubo utilizado no porta-amostra.....	49
Figura 4.5 – Flange especial utilizado para fixar o porta-amostra.	50
Figura 4.6 – Porta-amostra depois de fabricado.	50

Figura 4.7 - Diagramas de Schaeffler previstos para as soldas realizadas com eletrodo E308L (a) e com o E316L (b), ambos em metal base AISI 304H e considerando-se diluição de 30%.....	52
Figura 4.8. Junta pré-qualificada conforme AWS D1.6 (2017) sem cobrejunta, mas com necessidade de remoção do passe de raiz e deposição de passe de verso, modificado.	53
Figura 4.9. Junta pré-qualificada conforme AWS D1.6 (2017) com cobrejunta, mas sem necessidade de remoção do passe de raiz, modificado.	53
Figura 4.10. Junta proposta pela AWS D10.4 (1986) com cobrejunta e sem necessidade de remoção do passe de raiz, modificado.	53
Figura 4.11. Preparação da junta, com os dimensionais do chanfro.	54
Figura 4.12. Macrografia das soldas executadas conforme proposta de preparação inicial da Figura 4.11 e que apresentaram falta de penetração.	55
Figura 4.13. Alteração na preparação da junta, com os dimensionais finais do chanfro.....	56
Figura 4.14. - Macrografia das soldas finais executadas sem descontinuidades, conforme proposta de preparação inicial da Figura 4.13.....	57
Figura 4.15. - Oscilogramas de sinais elétricos durante a soldagem com eletrodo E308L: (a) exemplo de passe de raiz; (b) exemplo de passe enchimento e (c) exemplo de passe de raiz no verso.	60
Figura 4.16. - Oscilogramas de sinais elétricos durante a soldagem com eletrodo E316L: (a) exemplo de passe de raiz; (b) exemplo de passe enchimento e (c) exemplo de passe de raiz no verso.	61
Figura 4.17 - Configurações esquemáticas de corpos de prova de flexão para corrosão sob tensão (ASTM G39-99 , 2016), modificado.	62
Figura 4.18 – Espaçador central com retângulo em amarelo mostrando os locais de coleta da medida (s) e (h) para utilização do cálculo da norma ASTM G39-99 (2016).....	64
Figura 4.19 - Modelo utilizado nas simulações por elementos finitos.	65
Figura 4.20 - Dimensões dos corpos de prova e espaçador.	65
Figura 4.21 – Condições de contorno para realizar a simulação no corpo de prova sem entalhe.	66
Figura 4.22 – Tensão principal obtida na simulação do corpo de prova, sem entalhe.....	66
Figura 4.23 – Corpo de prova com entalhe.	66
Figura 4.24 - Condições de contorno para realizar a simulação no corpo de prova com entalhe.	67
Figura 4.25 – Tensão principal no corpo de prova sem entalhe utilizando. A região vermelha indica o local onde as tensões superaram a tensão de escoamento.	67

Figura 4.26 - Junta soldada após o alívio de tensões e usinagem dos reforços de solda. ...	68
Figura 4.27 - Amostras cortadas por eletroerosão a fio.....	68
Figura 4.28 - Corpos de prova após os processos de usinagem.....	68
Figura 4.29 - Espaçadores cortados por eletroerosão a fio.....	69
Figura 4.30 – Conector-guia para os corpos de prova.	70
Figura 4.31 - Conjunto de corpos de prova montados.....	70
Figura 4.32 - Extremidade soldada do conjunto de corpos de prova.....	70
Figura 4.33 - Porta-amostra com os corpos de prova instalados no superaquecedor.	71
Figura 4.34 – Corpos de prova assim que removidos do superaquecedor.....	72
Figura 4.35 - Substrato de aço inoxidável AISI 304, com uma cobertura por processo de soldagem de NiCrBSi.....	73
Figura 4.36 – Depósito em NiCrBSi realizado sobre duas chapas em 304H soldados com eletrodo revestido 308L.....	74
Figura 4.37 – Microscopia ótica realizada no revestimento em NiCrBSi aplicado por processo TIG.....	74
Figura 4.38 - Depósito gerado pelo procedimento 2, aplicado sobre a solda de aço inoxidável. A seta em vermelho indica regiões em baixo relevo, que funcionariam como concentradores de tensão na peça.	74
Figura 4.39 – Corpo de prova metalizado com alumínio.	75
Figura 4.40 – Corpo de prova metalizando com Colmonoy 6.....	76
Figura 4.41 –Aquecimento do corpo de prova metalizado com Colmonoy 6 a fim de melhorar a adesão da metalização ao substrato. Tal processo se mostrou inviável para aplicação em campo e não foi utilizado nos corpos de prova que foram submetidos a testes.....	76
Figura 4.42 – Desenho esquemático da oxidação do SO ₂ em um conversor onde são utilizados leitos catalíticos com trocadores calor entre eles para oxidar 98% do SO ₂ da alimentação o convertendo em SO ₃ (KING, DAVENPORT e MOATS, 2013), modificado.	77
Figura 4.43 - Valor diário médio das temperaturas no local onde foram inseridos os corpos de prova.....	78
Figura 4.44 – Valor da pressão no ambiente onde os corpos de prova foram inseridos.....	78
Figura 4.45 – Indicação da região onde os corpos de prova foram cortados.	79
Figura 4.46 – Corte transversal realizado nos corpos de prova onde foram analisadas duas amostras.....	79

Figura 4.47 – Corte transversal realizado nos corpos de prova onde foi analisada uma amostra.....	79
Figura 4.48 – Corte transversal nos corpos de prova que não foram submetidos aos ensaios.	79
Figura 4.49 – Cortadeira IsoMet, de fabricação da Buehler, utilizada para corte refrigerado em baixa velocidade. Esta foi utilizada para realizar o corte longitudinal nas amostras sem danificar o revestimento nem a camada de óxido gerada na superfície da amostra durante os testes.	80
Figura 5.1 – Corpos de prova removidos para inspeção após 2160 horas no superaquecedor.	82
Figura 5.2 – Porta-amostra logo após a remoção do superaquecedor.	83
Figura 5.3 – Corpo de prova revestido em alumínio, após a remoção do superaquecedor. É possível ver o destacamento da camada de alumínio.	83
Figura 5.4 – Corpo de prova revestido com Colmonoy 6 após 3000 h em ensaio. Observa-se o destacamento do revestimento.	84
Figura 5.5 – Vista lateral e superior do corpo de prova com entalhe soldado com eletrodo E308L, mostrando a trinca no entalhe.....	84
Figura 5.6 - Vista superior dos corpos de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 316L após cerca de 3 kh de permanência no superaquecedor.	85
Figura 5.7 - Corpos de prova com solda em 308L, sem entalhe, após 3 kh no superaquecedor, M.O., sem ataque, a) vista geral e b) maior ampliação na superfície de a).	86
Figura 5.8 - Corpo de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 308 (cp 308-1), após 3 kh de permanência no superaquecedor, M.O., sem ataque.....	87
Figura 5.9 - Trinca no corpo de prova 308-1, após 3 kh de exposição no superaquecedor, M.O., sem ataque.....	88
Figura 5.10 - Corpo de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 308 (cp 308-2), após 3 kh de permanência no superaquecedor, M.O., sem ataque.....	88
Figura 5.11 - Corpos de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 308 (cp 308-2), após 3 kh de permanência no superaquecedor, MO, sem ataque.....	89
Figura 5.12 - Corpos de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 308 (cp 308-2) após 3 kh de permanência no superaquecedor, MO, atacada com o reativo de Murakami.	90

Figura 5.13 - Corpos de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 308 (cp 308-2), após 3 kh de permanência no superaquecedor, MO, atacada com o reativo de Murakami.	91
Figura 5.14 - Corpos de prova com solda em 316, cp 316-1, após 3 kh no superaquecedor, sem concentrador de tensão, MO, sem ataque; a) vista geral e b) detalhe.	92
Figura 5.15 - Comparação entre as camadas alteradas pela exposição à atmosfera do superaquecedor, na região da solda, amostras sem entalhe, a) E308L e b) E316L, MO, sem ataque.	93
Figura 5.16 - Corpo de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 316, cp 316-1, após 3 kh de permanência no superaquecedor; a) vista geral, b), c) e d) detalhes, MO, sem ataque.	94
Figura 5.17 - Corpo de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 316, cp 316-2, após 3 kh de permanência no superaquecedor; a) vista geral e b) detalhe de a), MO, sem ataque.	95
Figura 5.18 - Corpo de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 316, cp 316-2, após 3 kh de permanência no superaquecedor; MO, atacada com Murakami.	96
Figura 5.19 - Corpo de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 316, cp 316-2, após 3 kh de permanência no superaquecedor; MO, atacada com Murakami.	96
Figura 5.20 – Corpo de prova soldado com 308L testado e atacado com Murakami. Neste é possível ver a diferença de ferrita e fase sigma formada em diferentes passes de soldagem.	97
Figura 5.21 - Corpo de prova soldado com 316L testado e atacado com Murakami.	98
Figura 5.22 - Corpos de prova com solda em 308, a) após soldagem e b) após uso, EBSD; γ – verde; δ – vermelho e σ – azul.	99
Figura 5.23 - Corpos de prova com solda em 316, entalhada a) após soldagem e b) após uso, EBSD; γ – verde; δ – vermelho e σ – azul.	100
Figura 5.24 - Corte no diagrama ternário Fe-Cr-Ni para ligas com 70% de Fe; a área hachurada indica a faixa de composição do aço inoxidável AISI 304L (SCHAFMEISTER e ERGANG, 1939), modificado.	101
Figura 5.25 - Mapas de fase obtidos através de EBSD por Jia <i>et al.</i> (2017), mostrando: a) metal base, b) metal de adição da solda e c) e d) correspondentes microestruturas após serviço a 720 °C por 18 anos.	103
Figura 5.26 - Possíveis precipitados nos aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos e influência dos elementos de liga (CHARLES, 1991), modificado.	104
Figura 5.27 - Decomposição da ferrita no aço inoxidável 308L após 3 kh de permanência no superaquecedor.	105

- Figura 5.28 - Localização dos pontos de análise da composição química para a amostra com metal de adição em 308L, após 3 kh de permanência no superaquecedor. 108
- Figura 5.29 – Curvas TTT indicando a precipitação de fases sigma de materiais com composição semelhante ao 308 e 316. (B: precipitação inicial, H: precipitação intermediária E: precipitação final) (HSIEH e WU, 2012), modificado..... 110
- Figura 5.30 – Propagação de trinca através da ferrita e fase sigma em uma solda em aço inoxidável tipo 347 submetido a alta temperatura. (VISWANATHAN, 1989)..... 110
- Figura 5.31 - Vista geral da trinca na amostra 308-1, após 3 kh no superaquecedor, a diferença de cores indicam os diferentes grãos formados no processo de soldagem, em segundo plano é possível ver de formar sombreada a região interdendrítica, EBSD. . 113
- Figura 5.32 - Corpos de prova com concentrador de tensão, inoxidável 308, cp 308-1, após 3 kh de permanência no superaquecedor, a) vista geral e b) detalhe de a); EBSD. As regiões escuras correspondem aos vazios deixados pela propagação da trinca, que podem ainda conter fases, tais como óxidos e sulfetos, não identificados pelo EBSD. 114
- Figura 5.33 - Mapa de fases obtido via EBSD da amostra retirada do superaquecedor após de 19 anos de uso. A região em preto corresponde a espaços deixados pela trinca, que contém também óxidos. 115
- Figura 5.34 - Trinca gerada na amostra com metal de adição em 308L, após 3 kh de permanência no superaquecedor; b) mapa de raios-X..... 115
- Figura 5.35 - Mapa de raios-X da trinca gerada na amostra com metal de adição em 308 L, após 3 kh de permanência no superaquecedor (ver figura anterior)..... 116
- Figura 5.36 - Corpo de prova revestido com alumínio, após 3 kh de permanência no superaquecedor; MO, não atacada. 117
- Figura 5.37 – Medições da espessura da camada de alumínio que restou no corpo de prova após 3 kh de permanência no superaquecedor; espessura média do Al: 0,055 mm. ... 118
- Figura 5.38 - Corpo de prova 308-7, sem entalhe, após aspersione térmica; MO, não atacada. 119
- Figura 5.39 - Corpo de prova 308-6, sem entalhe, após 3 kh no superaquecedor; MO, não atacada. 120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Locais onde o aço inoxidável 304H é aplicado em temperaturas maiores que 400°C em plantas que produzem ácido sulfúrico (KING, DAVENPORT e MOATS, 2013).	7
Tabela 2.1 - Comparação entre CST, CF e FH (JONES, 1996), modificado.	10
Tabela 2.2 - Análise química em porcentagem atômica dos sulfetos internos e na superfície em ligas sujeitas a um ambiente contendo CO ₂ , H ₂ O e 1% de SO ₂ a 650 °C durante 500 horas (YU, NGUYEN, <i>et al.</i> , 2015), modificado.	18
Tabela 2.3 - Elementos de revestimento para proteção em diferentes ambientes analisado do ponto de vista termodinâmico (SCHÜTZE, MALESSA, <i>et al.</i> , 2006), modificado.....	28
Tabela 3.1 - Composição química do material analisado (chapa usada na fabricação do superaquecedor); porcentagem em peso.	32
Tabela 4.1 - Classificação e composição química nominal do metal de base, conforme (ASTM A240, 2018).	50
Tabela 4.2 - Composição química dos eletrodos utilizados conforme AWS A5.4 (2012).....	51
Tabela 4.3 - Propriedades do eletrodo conforme AWS A5.4 (2012).....	51
Tabela 4.4. - Resultados dos ensaios de tração das uniões soldadas conforme ASME IX. BPVC, (2017) e ASTM A370, (2018).....	58
Tabela 4.5. - Resultados dos ensaios de dobramento das uniões soldadas conforme ASME IX. BPVC, (2017).	58
Tabela 4.6 – Informações construtivas dos corpos de prova.....	63
Tabela 4.7 – Temperatura dos gases e concentrações volumétricas de projeto no local de instalação dos corpos de prova.....	77
Tabela 4.8 – Relação de abrasivos utilizados para lixamento e polimento.....	80
Tabela 4.9 – Mapa das análises realizadas por amostras.....	81
Tabela 5.1 - Cálculo dos valores de Cr _{eq} e Ni _{eq} considerando as composições químicas nominais médias dos eletrodos de E308L e E316L.....	102
Tabela 5.2 - Fração volumétrica das fases usando EBSD (identificação efetuada em imagens com ampliação de 5.000 X).	102
Tabela 5.3 - Estrutura cristalina e composição química de precipitados em aços inoxidáveis austeníticos (SOURMAIL, 2001), modificado.	106
Tabela 5.4 - Composição química e parâmetros de rede da fase sigma (LEE, KIM e KIMURA, 2003) e (HSIEH e WU, 2012), modificado.	106

Tabela 5.5 - Composição de carboneto e fases intermetálicas durante o uso do aço AISI 316L em temperaturas elevadas (EDS em STEM), (RHOUMA, AMADOU, et al., 2017), modificado.	106
Tabela 5.6 - Características de fases comuns em aços inoxidáveis duplex (LONDOÑO e JOSÉ, 1997).	107
Tabela 5.7 - Composição química da ferrita (EDS) após 3 kh no superaquecedor; E308L (% em peso).....	109
Tabela 5.8 - Composição química da fase sigma (EDS) após 3 kh no superaquecedor; E308L (% em peso).	109
Tabela 5.9 - Composição química da austenita (EDS) após 3 kh no superaquecedor; E308L (% em peso).....	109

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

Símbolos Latinos:

E	Módulo de elasticidade,
H	Comprimento dos corpos de prova sob flexão,
h	Largura do espaçador,
s	Espessura do espaçador central,
t	Espessura do corpo de prova,
T _m	Temperatura de fusão do metal

Símbolos Gregos:

σ_M	Tensão de tração máxima,
σ_t	Tensão de tração aplicada,
σ	Fase sigma
δ	Ferrita
γ	Austenita
D.p.	Desvio padrão

Siglas e abreviaturas:

CET	Coefficiente de Expansão Térmica
CF	Corrosão sob Fadiga,
CST	Corrosão Sob Tensão,
EBSD	Difração de Elétrons Retroespalhados,
FH	Fragilização por hidrogênio,
FSD	<i>Forward Scatter Diffraction</i>
PL	Plasticidade Localizada,
MB-L	Metal de base cortado no sentido longitudinal da chapa,
MB-T	Metal de base cortado no sentido transversal,
TTT	Tempo Temperatura e Transformação

SUMÁRIO

1. CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1.1 Entendimento do problema.....	1
1.2 Aços utilizados em plantas que produzem ácido sulfúrico	6
1.3 Objetivos	7
2. CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 Características da Corrosão Sob Tensão	10
2.1.1 <i>Definição e Descrição</i>	10
2.1.2 <i>Efeitos Metalúrgicos</i>	11
2.1.3 <i>Efeitos Eletroquímicos</i>	12
2.2 Mecanismos da Corrosão sob Tensão	13
2.2.1 <i>Clivagem induzida por absorção</i>	13
2.2.2 <i>Ruptura do filme</i>	13
2.2.3 <i>Clivagem induzida por fratura</i>	14
2.2.4 <i>Plasticidade localizada</i>	15
2.2.5 <i>Mobilidade da superfície atômica</i>	16
2.3 Influência do SO ₂ e SO ₃ na CST em aços inoxidáveis sujeitos a alta temperatura ...	17
2.3.1 <i>Efeito do meio ambiente contendo enxofre e oxigênio em aços inoxidáveis a altas temperaturas</i>	17
2.4 Métodos de deposição de revestimentos protetivos	23
2.4.1 <i>Combustão por chama convencional</i>	24
2.4.2 <i>Arco elétrico (EAS)</i>	24
2.4.3 <i>Características dos revestimentos;</i>	25
2.4.4 <i>Desempenho de revestimentos;</i>	26
2.4.5 <i>Revestimento por aspersão térmica com alumínio</i>	28
2.4.6 <i>Revestimento por aspersão térmica em Colmonoy 6</i>	29
3. CAPÍTULO III – ANÁLISE POST MORTEM DE UMA TRINCA OBSERVADA EM UMA JUNTA SOLDADA APÓS 19 ANOS EM OPERAÇÃO.....	30
3.1 Procedimentos experimentais adotados para análise da amostra	30
3.2 Resultados e discussões	31
3.1 Conclusões parciais	46
4. CAPÍTULO IV - METODOLOGIA	47

4.1	Desenvolvimento do porta-corpos de prova.....	47
4.2	Parametrização da soldagem	50
4.2.1	<i>Determinação da junta soldada</i>	51
4.2.2	<i>Macrografias</i>	56
4.2.3	<i>Ensaio Mecânicos</i>	57
4.2.4	<i>Oscilogramas de tensão e corrente</i>	59
4.2.5	<i>Resultado da parametrização</i>	59
4.3	Concepção, projeto, fabricação e montagem dos corpos de prova.....	62
4.3.1	<i>Concepção dos corpos de prova</i>	62
4.3.2	<i>Projeto dos corpos de prova</i>	63
4.3.3	<i>Fabricação dos corpos de prova</i>	67
4.3.4	<i>Montagem dos corpos de prova mediante tensão</i>	69
4.3.5	<i>Montagem em campo dos corpos de prova</i>	71
4.4	Revestimento dos corpos de prova	72
4.4.1	<i>Seleção dos revestimentos</i>	72
4.4.2	<i>Deposição de revestimento a arco elétrico</i>	73
4.4.3	<i>Aplicação dos revestimentos aspergidos termicamente</i>	75
4.4.3.1	<i>Aplicação do revestimento por aspersão térmica com alumínio</i>	75
4.4.3.2	<i>Aplicação do revestimento por aspersão térmica em Colmonoy 6</i>	75
4.5	Meio ambiente onde as amostras foram inseridas	76
4.6	Preparação das amostras.....	78
5.	CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÕES	82
5.1	Aspectos superficiais dos corpos de prova após 3 kh no superaquecedor	82
5.2	Seção longitudinal dos corpos de prova soldados com E308L e E316L	85
5.2.1	<i>Corpos de prova com solda em E308L</i>	85
5.2.2	<i>Comparação entre os corpos de prova com solda em E308L e E316L</i>	91
5.3	Evolução metalúrgica das juntas soldadas com E308L e E316L	99
5.4	Mecanismos de propagação da trinca nas juntas soldadas com E308L e E316L ...	111
5.5	Seção longitudinal dos corpos de prova com solda em E308L e revestidos por aspersão térmica.....	117
5.5.1	<i>Seção longitudinal dos corpos de prova com solda em E308L, revestidos com Al</i> 117	
5.5.2	<i>Seção longitudinal dos corpos de prova com solda em E308L, revestidos Colmonoy 6</i>	118

6. CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES	121
6.1 Mecanismos de degradação da junta soldada na análise <i>post-mortem</i> :.....	121
6.2 Desempenho das amostras em campo (após cerca de 3000 h de testes no superaquecedor)	122
7. CAPÍTULO VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	124
7.1 Entender o quanto o processo corrosivo é determinante na formação das trincas .	124
7.2 Pesquisar outras uniões soldadas mais eficientes.....	124
7.3 Entender a evolução e proporção das fases formadas	125
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126
9. ANEXO I – CERTIFICADO DE QUALIDADE DO ALUMÍNIO.....	132
10. ANEXO II – CERTIFICADO DE QUALIDADE DA TINTA APLICADA SOBRE A METALIZAÇÃO EM ALUMÍNIO.	133
11. ANEXO III – CERTIFICADO DE QUALIDADE DO COLMONOY 6	134
12. ANEXO IV – CERTIFICADO DE EXECUÇÃO DA METALIZAÇÃO EM ALUMÍNIO (PÁGINA 1/2).....	135
13. ANEXO V – CERTIFICADO DE EXECUÇÃO DA METALIZAÇÃO EM COLMONOY 6 (PÁGINA 1/2).....	137

CAPÍTULO I

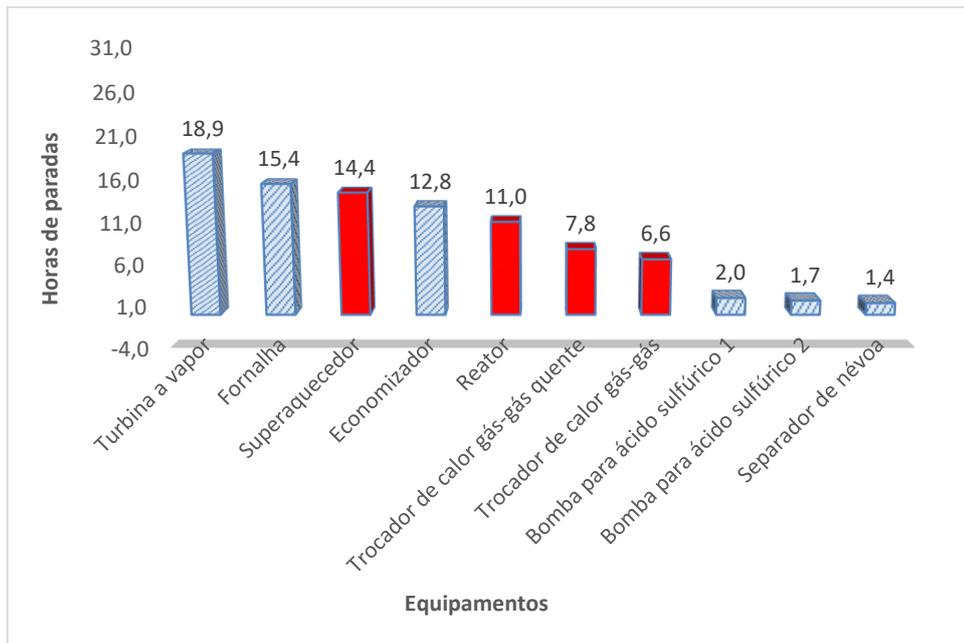
INTRODUÇÃO

1.1 Entendimento do problema

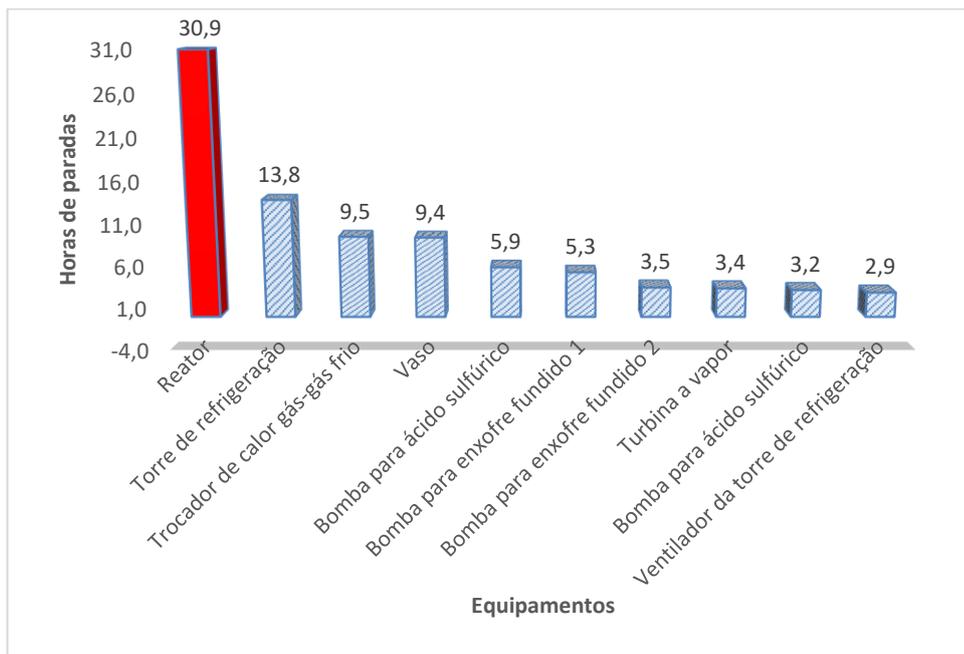
Ao longo dos anos vêm sendo observadas trincas em alguns pontos de unidades produtoras de ácido sulfúrico, que, muitas das vezes, levam à parada da unidade para manutenção. Estas paradas possuem consequências muito dispendiosas devido à perda de produção, danos ambientais com a liberação de gases poluentes na atmosfera, riscos de acidentes e exposição de pessoas a ambientes insalubres, além dos custos para reparo.

Com o objetivo de esclarecer a importância deste trabalho, é mostrado na Figura 1.1 os dez equipamentos que mais interromperam a produção para realizar a correção em duas unidades que produzem ácido no ano de 2019. Em vermelho é indicado aqueles equipamentos que pararam exclusivamente devido a vazamentos de gás devido a trincas em uniões soldadas (MOSAIC FERTILIZANTES, 2019). Assim podemos concluir que vazamentos de gases devido a trincas em uniões soldadas é um dos maiores problemas que as indústrias que produzem ácido sulfúrico enfrentam.

Tais trincas ocorrem em diversas linhas e equipamentos pertencente a unidade produtora de ácido sulfúrico, e neste trabalho um destes equipamentos foi escolhido para realização dos testes nos corpos de prova. Os ensaios foram conduzidos em um equipamento que tem a função de utilizar o calor existente no gás proveniente da queima do enxofre para superaquecer o vapor utilizado no processo. Esse equipamento é chamado de superaquecedor, sendo mostrado de forma esquemática na Figura 1.2 e na Figura 1.3 é mostrado tal equipamento em corte na região da serpentina.



a)



b)

Figura 1.1 – Dez equipamentos que mais pararam duas unidades produtoras de ácido sulfúrico em 2019. Em vermelho é indicado paradas cuja causa foram vazamentos provocados por trincas em uniões soldadas. a) unidade A e b) unidade B (MOSAIC FERTILIZANTES, 2019)

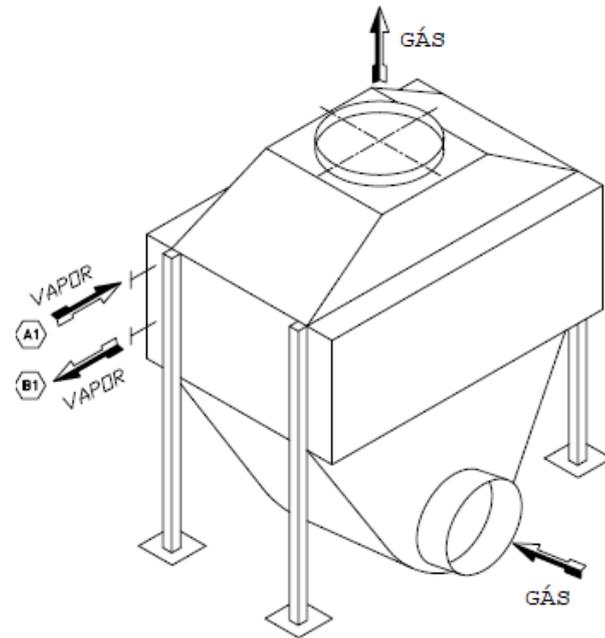


Figura 1.2 – Desenho esquemático do superaquecedor mostrando a entradas e saída de gás e vapor.

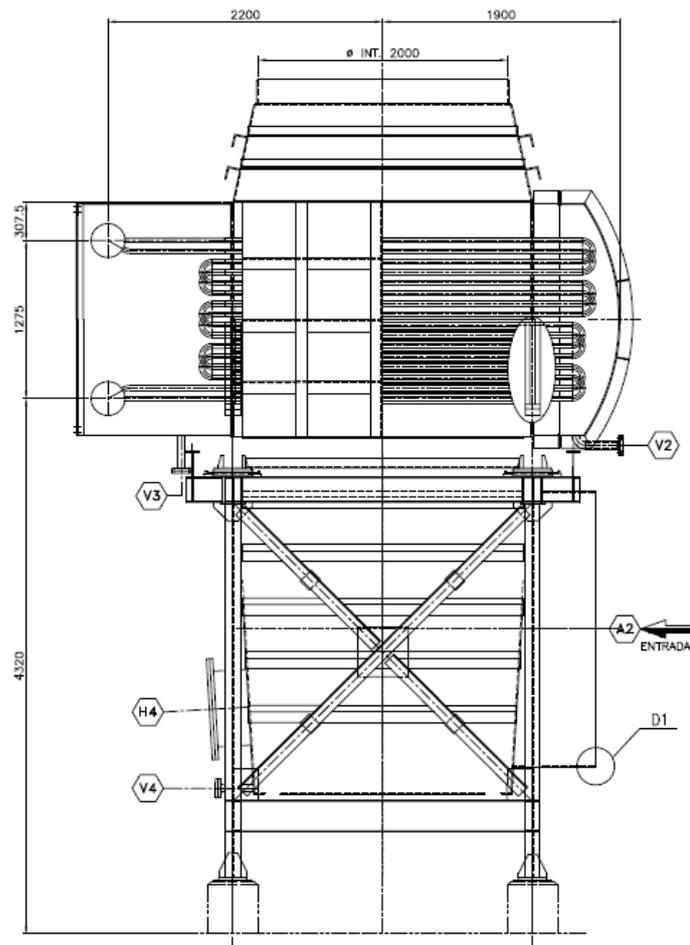


Figura 1.3 – Desenho em corte do superaquecedor mostrando as serpentinas em seu interior.

Foi observado que as trincas ocorrem mais rapidamente em locais onde há maior acúmulo de tensões. Na Figura 1.4 é mostrada uma trinca que ocasionou grande vazamento de gás e conseqüente parada da unidade para reparo. Observar que a trinca surgiu justamente entre duas nervuras, mostrando assim a preferência desta por regiões de concentração de tensão. Outro ponto a ser observado é que a forma construtiva dos equipamentos usualmente utilizados em unidades que produzem ácido sulfúrico faz com que a maioria dos pontos de concentrações de tensões seja também regiões de soldagem. Assim, processos ou consumíveis de soldagem resistentes a tais trincas minimizariam tal problema de vazamento de gás. Outro ponto observado no aparecimento das trincas é que se trata de um processo que necessita de um longo tempo para seu aparecimento. Como evidência disto, pode-se observar que nos locais onde ocorrem as maiores tensões (ponto **a**) da Figura 1.5), as trincas aparecem entre 2 a 3 anos, enquanto as trincas situadas nas regiões **b**) e **c**) podem levar muitos anos até seu aparecimento. Um exemplo disto é a trinca mostrada na Figura 1.4, que fica situada na região **b**) da Figura 1.5. Por ficar em uma região de menor tensão, a trinca levou aproximadamente 16 anos para o seu surgimento.



Figura 1.4 – Trinca em uma região de concentração de tensão no costado do superaquecedor.

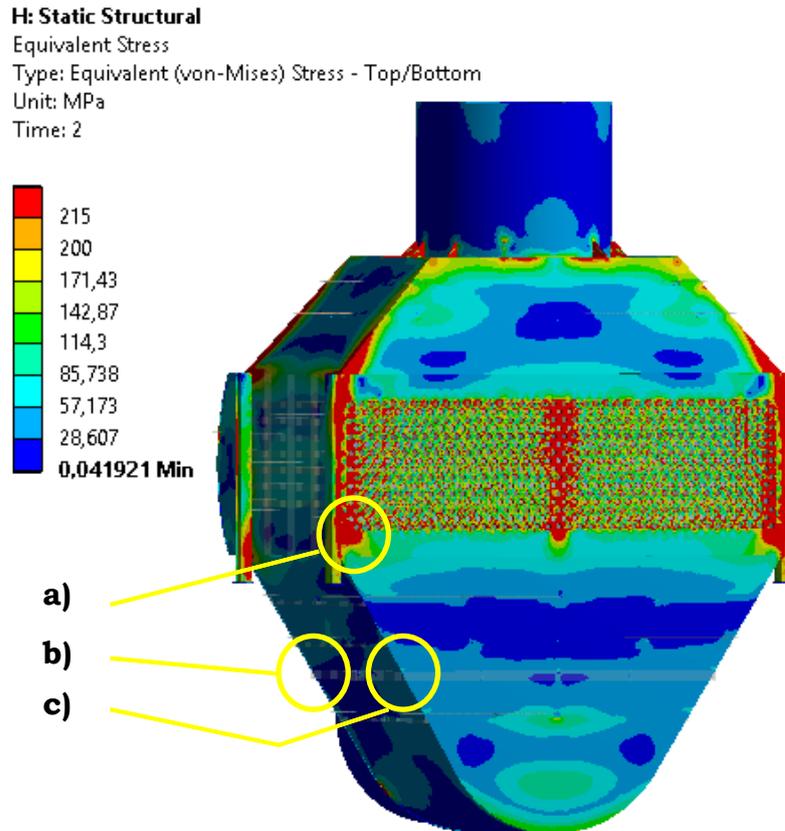


Figura 1.5 – Análise de elementos finitos do superaquecedor mostrando a) local de maior incidência de trincas, b) local mostrado na Figura 1.4, e c) local da amostra da Figura 1.6.

Com o objetivo de realizar uma análise preliminar foi removida uma parte do costado do superaquecedor que possuía uma trinca que vinha da parte interna do equipamento, mas não o atravessava. Tal amostra foi removida do local c) indicado na Figura 1.5 e está exibida na Figura 1.6.



Figura 1.6 – Amostra com uma trinca não passante removida do superaquecedor para análise preliminar. A figura a direita mostra com maior detalhe a trinca.

Tal trinca ocorreu na região de união entre duas chapas, sendo esta removida e analisada. Esta trinca ficou no ambiente corrosivo indicado na Tabela 4.7 por aproximadamente 19 anos antes de sua remoção. A Figura 1.7 mostra o início de preparação do material para análise e o resultado é mostrado no capítulo 3.

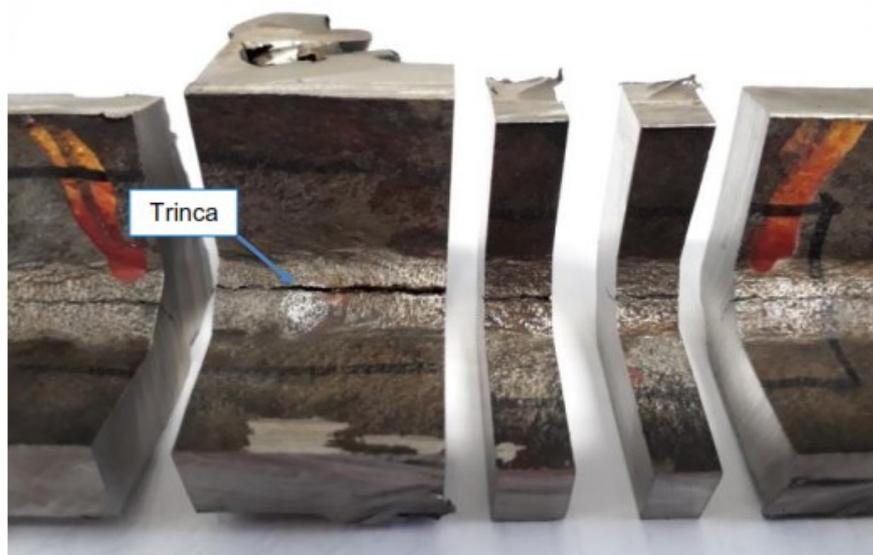


Figura 1.7 – Início de preparação da amostra com trinca identificada após 19 anos de operação do equipamento.

Também, é importante ressaltar que no ano de 2019, duas unidades produtoras de ácido sulfúrico ficaram paradas juntas 64 horas para realizar reparo em trincas. Isto equivale a aproximadamente 34% do total de horas paradas para manutenção corretiva destas unidades neste ano.

1.2 Aços utilizados em plantas que produzem ácido sulfúrico

King e coautores (2013) descrevem os materiais utilizados nas unidades que produzem ácido sulfúrico. Segundo esses autores, usualmente, é utilizado aço carbono metalizado quando a temperatura exceder 400 °C. A metalização utilizada refere-se à aplicação de *spray* térmico com uma fina camada de alumínio (0,25 - 0,31 mm).

Esses autores também citam que os convertedores catalíticos modernos utilizados nessas plantas são construídos em aço inoxidável 304H. A unidade produtora de ácido sulfúrico, objeto do presente estudo, é construída em grande parte em aço inoxidável tipo 304H.

Na Tabela 1.1 são mostrados locais onde o aço inoxidável 304H é aplicado em temperaturas maiores que 400 °C em plantas que produzem ácido sulfúrico.

Tabela 1.1 - Locais onde o aço inoxidável 304H é aplicado em temperaturas maiores que 400°C em plantas que produzem ácido sulfúrico (KING, DAVENPORT e MOATS, 2013).

Equipamento	Materiais Típicos	Materiais Alternativos
Superaquecedor	Casco: A515 Gr.70, A516 Gr.70, A387, Gr.11, ou Gr.12 Tubes: A120 A1, A209 T1a, A335 P91, A213 T22	Casco: aço inoxidável 304H ou 316. Tubos: aço inoxidável 304H, 321H
Convertedor Catalítico	Casco: aço inoxidável 304H. Suporte de catalizadores: aço inoxidável 321 ou 304H.	Casco: A516 Gr.70 Suporte de catalizadores: Ferro fundido.
Dutos com gás a temperaturas maiores que 400°C	Aço inoxidável 304H	Aço carbono metalizado
Trocadores de calor para gás quente	Casco, tubos e espelhos: aço inoxidável 304, 304H	Casco, tubos e espelhos: A516 Gr.70

1.3 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal apresentar uma solução que amenize o problema de formação de trincas em uniões soldadas em ambiente contendo SO₂, SO₃ e O₂ em temperaturas próximas a 600 C°, sendo este problema muito comum em unidades produtoras de ácido sulfúrico. Para se atingir tal objetivo, alguns objetivos secundários foram traçados, a saber:

- a) Realizar uma análise detalhada dos corpos de prova testados identificando as soluções que apresentaram melhores resultados;
- b) Analisar e entender os mecanismos da falha de uma trinca formada durante a operação normal da unidade;
- c) Identificar os mecanismos para a ocorrência das trincas, assim viabilizar trabalhos futuros com objetivo de encontrar soluções melhores que a apresentada neste trabalho.
- d) Realizar testes em corpos de prova que foram instalados em uma unidade produtora de ácido sulfúrico;
- e) Desenvolvimento de um corpo de prova que viabilizasse a realização do teste em campo e permitisse a avaliação da união soldada.
- f) Especificar consumíveis de soldagem e revestimentos por aspersão térmica que poderiam prevenir a formação das trincas.
- g) Desenvolver juntas soldadas e parametrizá-las a fim de soldar os corpos de prova utilizando-se parâmetros de soldagem próximos aos utilizados nas manutenções de campo e construção de equipamentos.

h) Desenvolvimento de um porta-amostra que permitisse uma fácil instalação e remoção dos corpos de prova, fixação segura e que todos os corpos de prova ficassem submetidos a mesma atmosfera na unidade produtora de ácido sulfúrico.

Esta dissertação está estruturada em sete capítulos e alguns anexos.

No segundo capítulo é apresentado uma revisão bibliográfica acerca da corrosão sob tensão e seus mecanismos, além de apresentar alguns trabalhos relacionados a aços inoxidáveis utilizados em altas temperaturas em um ambiente contendo enxofre. Também é realizado uma revisão sobre os métodos de deposição de revestimentos por aspersão térmica aplicados neste trabalho e as características desejáveis nos revestimentos.

No terceiro capítulo é mostrado a análise realizada em uma trinca que serviu de base para entendimento do problema e determinação das ações tratadas nos capítulos posteriores. A união soldada que apresentou tal trinca ficou em operação em uma unidade produtora de ácido sulfúrico por aproximadamente dezenove anos no mesmo ambiente onde os corpos de prova foram testados.

O quarto capítulo apresenta todos os desenvolvimentos necessários para permitir a realização dos testes. Neste é apresentado o projeto do porta-amostra para instalação dos corpos de prova, a parametrização da união soldada dos corpos de prova, o projeto e fabricação dos corpos de prova e a aplicação dos revestimentos selecionados. Por fim, é mostrado a preparação das amostras para análise.

No capítulo cinco, os resultados das análises realizadas nos corpos de prova são apresentados e discutidos. Neste é mostrado o resultado da parametrização do procedimento de soldagem, as análises dos corpos de prova são apresentadas de forma detalhada sendo proposto um mecanismo para propagação da trinca.

O sexto capítulo enumera as conclusões deste trabalho. As conclusões foram divididas em quatro subdivisões com o objetivo de facilitar o entendimento.

No sétimo capítulo são apresentadas sugestões para desenvolvimento de uniões soldadas mais resistentes ao ambiente em estudo que aquela proposta neste trabalho.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Trincas induzidas pelo meio é uma falha mecânica frágil gerada pela ação combinada de tensão e meio corrosivo. Dependendo do tipo da falha os mecanismos podem ser divididos em Corrosão Sob Tensão (CST), trincas por corrosão sob fadiga (CF) e fragilização por hidrogênio (FH) (POPOV, 2015).

Novos projetos e o desenvolvimento tecnológico demandam aços de alta performance, expostos às mais severas condições de tensão, temperatura e corrosão. Ligas metálicas modernas, de alta resistência mecânica e à corrosão, são muitas vezes mais suscetíveis a trincas induzidas pelo meio. Como resultado, a incidência de trincas induzidas pelo meio vem crescendo rapidamente nos últimos anos. Corrosão sob tensão (CST), trincas por corrosão sob fadiga (CF) e fragilização por hidrogênio (FH) são talvez a forma de corrosão mais perigosa. Isto devido à não existência de uma teoria universalmente aceita e de sua imprevisibilidade (JONES, 1996).

Na Tabela 2.1 é apresentada uma comparação sobre a CST, CF e FH. As características listadas devem ser consideradas apenas como características gerais e usadas como diretrizes úteis.

Tabela 2.1 - Comparação entre CST, CF e FH (JONES, 1996), modificado.

Características	Corrosão sob tensão (CST)	Corrosão sob fadiga (CF)	Fragilização por hidrogênio (FH)
Tensão mecânica	Estática	Cíclico com alguma tração	Estática
Ambiente corrosivo aquoso	Específico para a liga	Diversos	Diversos
Aumento da temperatura	Acelera	Acelera	Aumenta até a temperatura ambiente depois diminui
Metais puros	Mais resistentes	Suscetível	Suscetível
Morfologia da fratura	Transgranular ou Intergranular, trinca contundente e ramificada	Transgranular, trincas atenuadas não ramificadas	Transgranular ou Intergranular, trinca contundente não ramificada
Produto da corrosão na trinca	Ausente (usualmente)	Presente	Ausente (usualmente)
Polarização catódica	Suprime (usualmente)	Suprime	Acelera
Próximo ao limite resistência	Suscetível, mas FH pode ser predominante	Acelera	Acelera

2.1 Características da Corrosão Sob Tensão

2.1.1 Definição e Descrição

A CST é definida como o crescimento de trincas devido à ação simultânea de tensão de tração em um ambiente de corrosão em metais ou ligas metálicas. Além da tensão residual tratativa, para iniciar a CST, o metal deve estar em contato com um ambiente corrosivo, como íons cloreto, água, oxigênio e pH. A CST é difícil de se detectar até que a corrosão extensa já tenha se desenvolvido levando a falhas catastróficas. As tensões de tração requeridas podem ocorrer na forma de tensão residual, carga aplicada, esforços com baixa taxa de deformação ou cargas cíclicas. A taxa de propagação das trincas é afetada pelos níveis de tensão, temperatura e concentração da solução corrosiva (POPOV, 2015).

Três condições precisam estar presentes simultaneamente para a ocorrência da CST: Um meio crítico, uma liga susceptível e um componente de tensão (Figura 2.1). O meio que causa a CST é específico a um tipo de liga e pode não apresentar os mesmos efeitos em outros tipos de ligas (JONES, 1996).

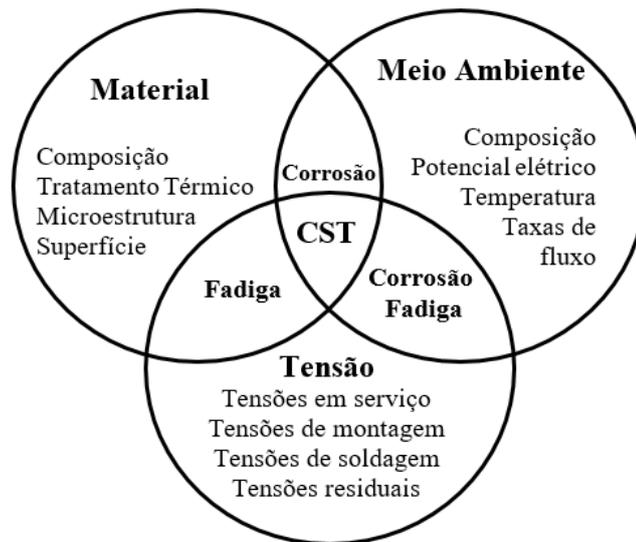


Figura 2.1 - Principais fatores que influenciam a CST. Condições críticas específicas devem ser alcançadas simultaneamente em cada grupo para que o CST ocorra (SEIFERT, 2002), modificado.

2.1.2 Efeitos Metalúrgicos

A CST pode ser transgranular ou intergranular sendo que a trinca segue um caminho macroscópico sempre normal à componente de tensão. Em trincas transgranulares estas se propagam através dos grãos, usualmente em planos cristalinos específicos. Nas trincas intergranulares, as trincas seguem os contornos dos grãos. Falhas transgranulares são menos comuns que as intergranulares, mas podem existir no mesmo sistema ou na mesma falha, dependendo das condições operacionais (JONES, 1996), ver Figura 2.2.

A face por onde a trinca se propagou recentemente sempre se encaixa exatamente com a outra metade, seja intergranular ou transgranular, indicando que a trinca é primariamente regida pela mecânica da fratura com pouca dissolução eletroquímica ou corrosão durante o processo de fratura (JONES, 1996), Figura 2.3.

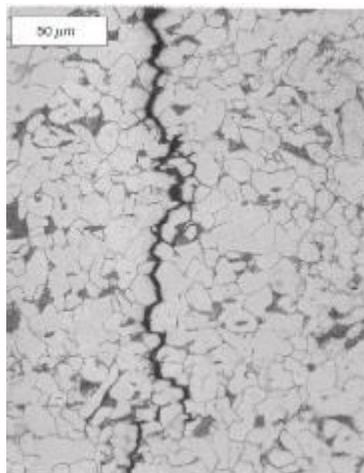


Figura 2.2 - Típica morfologia de uma fratura intergranular (SHAIKH, ANITA e POONGUZHALI, 2011).



Figura 2.3 - Corrosão sob tensão (CST) em aço inoxidável a partir da camada trabalhada a frio como CST transgranular (seta vermelha) e continuando no material base como intergranular (seta azul) (STAEHLE, 2016), modificado.

2.1.3 Efeitos Eletroquímicos

O potencial eletroquímico tem um efeito crítico na CST. Na Figura 2.4 é apresentado esquematicamente uma curva de polarização anódica para uma liga com transição ativa/passiva, resultando em aumento da resistência à corrosão. Neste esquema estão indicadas duas regiões, representadas pelas áreas tracejadas, onde ocorrem CST. A passivação parece ser um pré-requisito para a CST, entretanto, as duas regiões de suscetibilidade ocorrem onde o filme passivo é menos estável. (JONES, 1996).

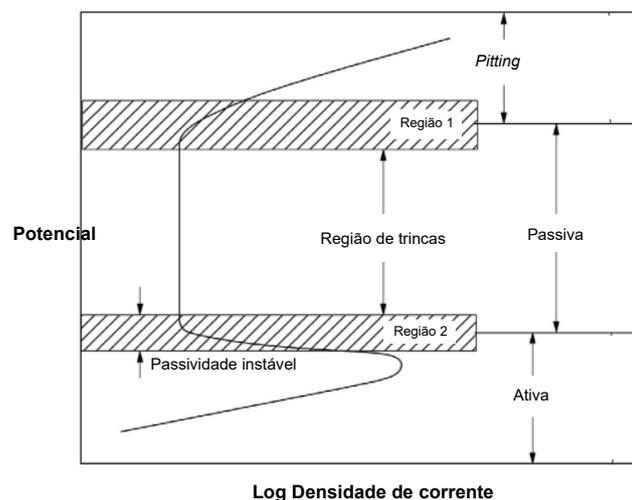


Figura 2.4 - Esquema da curva de polarização anódica mostrando as regiões suscetíveis à corrosão sob tensão (POPOV, 2015), modificado.

2.2 Mecanismos da Corrosão sob Tensão

Numerosos mecanismos para a CST foram propostos especificamente para certas ligas em ambientes específicos. Os métodos eletroquímicos utilizados para estudar o mecanismo de CST assumem que a película passiva presente na superfície das ligas se rompe, resultando na formação de sítios anódicos semelhante à corrosão por pite. Tanto a dissolução anódica do metal na parte inferior da trinca, quanto a taxa de repassivação controlam o seu avanço. É geralmente assumido que a quebra química ou mecânica do filme passivo é o primeiro passo de iniciação da CST (STAEHLE, HOCHMANN e MCCRIGHT, 1977).

2.2.1 Clivagem induzida por absorção

Vários pesquisadores sugerem que as ligações metálicas na ponta da trinca são enfraquecidas pela absorção de ânions críticos da solução. Uhlig (1959) originalmente propôs que o contaminante agressivo é absorvido pelos defeitos móveis da estrutura cristalina, enfraquecendo a união entre os átomos adjacentes na ponta da trinca ver Figura 2.5.

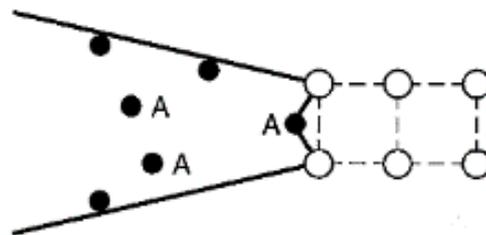


Figura 2.5 - A união metálica na ponta da trinca é enfraquecida pelo contaminante (JONES, 1996).

2.2.2 Ruptura do filme

Logan (1952) sugere um modelo de decomposição e ruptura do filme onde a trinca é iniciada por dissolução anódica localizada para ocorrência do mecanismo da CST. Este mecanismo postula que a tensão plástica na ponta da trinca causa uma fratura do filme de óxido. O modelo de ruptura de filme assume um processo repetitivo e cíclico de ruptura, dissolução do metal subjacente e repassivação, como mostrado na Figura 2.6.

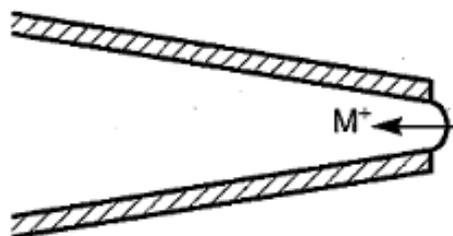


Figura 2.6 - Crescimento da trinca devido a dissolução anódica na ponta da trinca e ruptura do filme (JONES, 1996).

2.2.3 Clivagem induzida por fratura

Pugh (1983), por sua vez, explica o crescimento descontínuo da trinca transgranular observado através da presença de filmes superficiais frágeis. Quando a trinca alcança velocidade suficiente na interface filme/metal passivo, ela se propaga para o metal, seguida por interrupção da trinca e formação do filme passivo antes que ocorra uma nova trinca frágil.

Posteriormente, Sieradzki e Newman (1985) propuseram o mecanismo de fratura induzida por clivagem para explicar o crescimento descontínuo de trincas transgranulares. Segundo eles, quando um filme frágil reveste um material dúctil, uma trinca pode ser iniciada naquele filme, que se propaga no material dúctil por uma curta distância até a ocorrência da perda da ponta no gume da trinca devido às propriedades dúcteis do material base e restrição do crescimento de trinca. Quando a película frágil é novamente formada por uma reação de corrosão, o processo é repetido e a trinca continua se propagando. No processo de clivagem induzida por fratura é esperado uma fratura transgranular.

A superfície resultante da fratura é representada esquematicamente na Figura 2.7 ilustrando a relação entre a frente da trinca e as marcas da aresta da trinca. A imagem mostrada na Figura 2.8 mostra as marcas de propagação da trinca (PUGH, 1983).

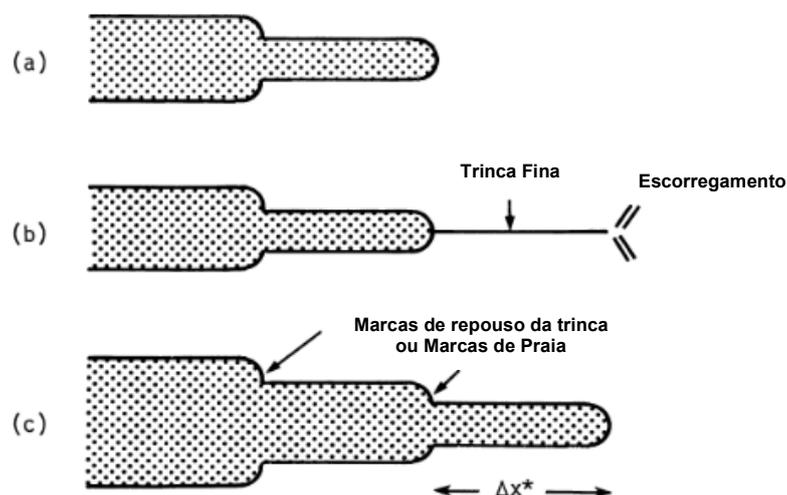


Figura 2.7 - Ilustração esquemática da propagação de trincas transgranulares segundo o modelo da clivagem induzida por fratura. (PUGH, 1983), modificado.

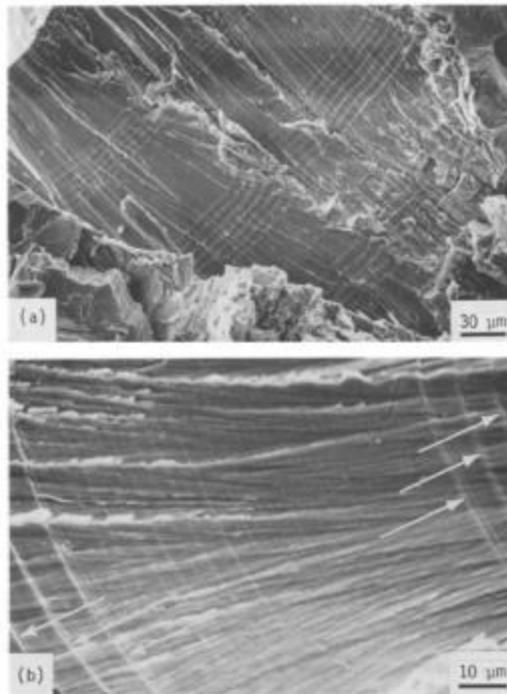


Figura 2.8 - Superfície de fratura por corrosão sob tensão transgranular em monocristais de Cu-30Zn em $\text{NH}_3(\text{aq})$, mostrando marcas de propagação das trincas (PUGH, 1983).

2.2.4 Plasticidade localizada

A Figura 2.9 resume o mecanismo da CST envolvendo a plasticidade localizada (PL). Os números (n) na figura correspondem aos passos do mecanismo abaixo, conforme descrito por (JONES, 1996).

- Passo 1: Ruptura do filme por deformação plástica inicial nas bandas de deslizamento, causada pela tensão de tração aplicada (σ_t), expondo a superfície nua subjacente nos locais de ruptura;
- Etapa 2: dissolução anódica do metal sem a camada protetora de óxido nos locais de ruptura por acoplamento galvânico com a superfícies com potencial de corrosão mais nobre adjacente;
- Etapa 3: Repassivação tardia por adsorção competitiva ou interações químicas por uma espécie crítica dissolvida para prolongar a dissolução anódica nos locais de ruptura do filme;
- Etapa 4: Atenuação do encruamento, induzindo a PLS no microvolume próximo à faixa de deslizamento abaixo a cada local de ruptura do filme;
- Passo 5: Iniciação da trinca nos planos $\{111\}$ de escorregamento no volume de escorregamento subsuperficial, que se torna tensionado triaxialmente pelas tensões de Poisson transversais (σ_t), que se desenvolvem durante a PL;

- Etapa 6: Propagação da trinca em uma fratura frágil por clivagem em planos prismáticos de baixa energia, através de tensões no volume de escorregamento até a liga subjacente não afetada, onde a trinca é interrompida temporariamente.

- Etapa 7: Ciclos repetidos de ruptura do filme, corrente anódica galvanicamente imposta, PLS na ponta da trinca e novos incrementos frágeis produzem o crescimento da CST descontínuo comumente observado.

A ruptura do filme por deformação plástica na ponta da trinca em crescimento pode não requerer deslizamento para reiniciar a trinca descrita na Etapa 7. Os deslocamentos devido à abertura da trinca podem ser suficientes para romper o filme na ponta da fenda e continuar o crescimento da trinca.

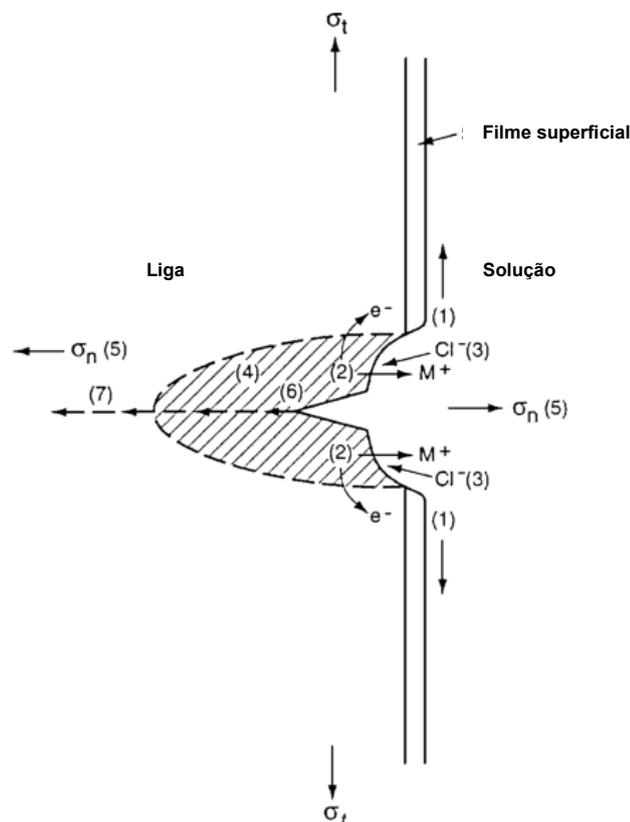


Figura 2.9 - Mecanismo da plasticidade localizada durante a CST (JONES, 1996), modificado.

2.2.5 Mobilidade da superfície atômica

A Figura 2.10 mostra o modelo de Galvele (1987). O modelo prevê a CST em metais e foi aplicado à fragilização por metais líquidos. De acordo com esse modelo, as trincas crescem pela difusão substitucional de metais e íons da ponta da trinca para as paredes da mesma. O mecanismo prevê que a mobilidade dos átomos na superfície é aumentada pela presença de compostos de baixa temperatura de fusão em comparação com a difusão no cristal de metal. A CST ocorre em temperaturas abaixo de $0,5T_m$, onde T_m é o ponto de fusão do metal (GALVELE, 1987).

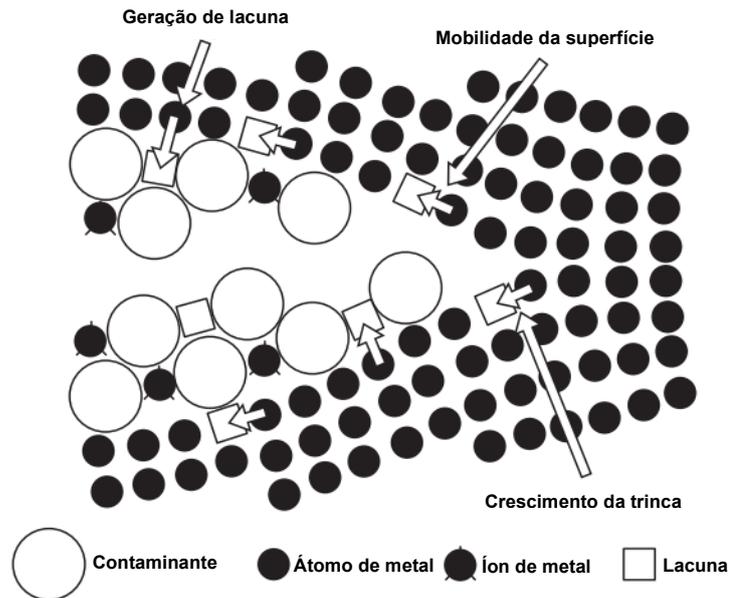


Figura 2.10 - Modelo da mobilidade da superfície atômica proposto por Galvele para a CST (POPOV, 2015), modificado.

2.3 Influência do SO_2 e SO_3 na CST em aços inoxidáveis sujeitos a alta temperatura

2.3.1 Efeito do meio ambiente contendo enxofre e oxigênio em aços inoxidáveis a altas temperaturas

No trabalho publicado por Yu, Zhang e Young (2016), eles citam que há pouca informação publicada sobre adsorção de SO_2 pelo cromo em altas temperaturas. Esta afirmação foi comprovada neste estudo, uma vez que não foram encontrados estudos referentes ao aço inoxidável 304H em ambientes contendo SO_2 a temperaturas próximas a 600°C , mesmo sendo uma condição de operação em unidades que produzem ácido sulfúrico.

Otero (1995) observou nódulos de FeS no interior da matriz metálica quando a liga P-5 (UNS designação K41545) que contém 5% de cromo em ambiente contendo SO_2 e O_2 a 500°C , fornecendo, assim, evidência inequívoca da difusão do enxofre em direção à matriz metálica. O crescimento desses sulfetos no interior do metal pode ser descrito pelo mecanismo proposto na Figura 2.11.

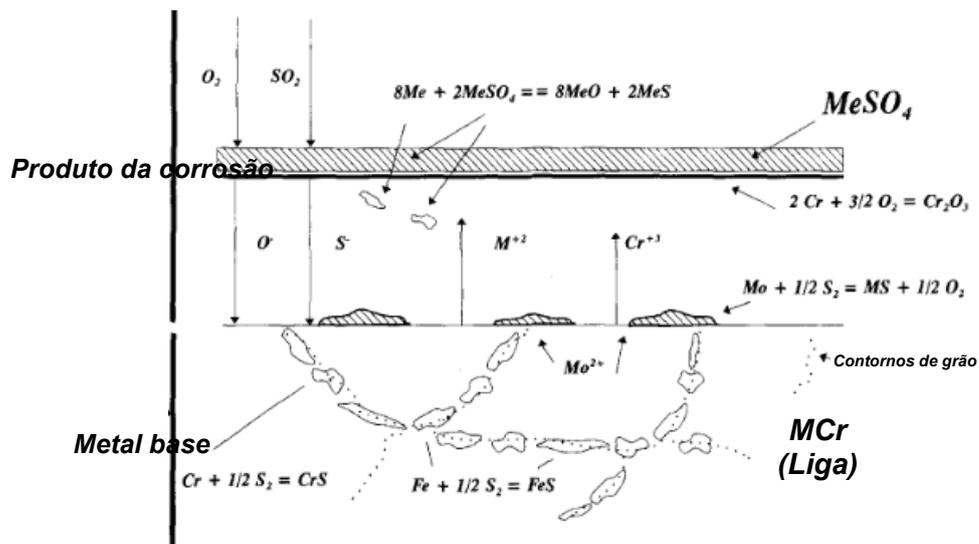


Figura 2.11 - Mecanismo proposto para formação de FeS e CrS nos contornos de grão (OTERO, PARDO, *et al.*, 1995), modificado.

Yu, Nguyen, *et al.*, (2015) estudaram os efeitos de pequenas concentrações de SO₂ (0, 0.1, 0.5 e 1%) em gases contendo CO₂, H₂O e ar a 650°C sobre os aços inoxidáveis Fe-9Cr, Fe-9Cr-2Mn e Fe-9Cr-0.5Si. Seu estudo é focado nos benefícios que pequenas adições de SO₂ podem gerar promovendo uma camada protetiva de Cr₂O₃. Porém, eles também observaram a formação de sulfetos em regiões intergranulares e transgranulares.

Na Tabela 2.2 é mostrado a análise química em porcentagem atômica dos sulfetos internos e na superfície identificado por Yu, Nguyen, *et al.*, (2015) em três ligas sujeitas a um ambiente contendo CO₂, H₂O e 1% de SO₂ a 650 °C por 500 horas. Neste é possível identificar a formação de sulfetos no interior destes materiais.

Tabela 2.2 - Análise química em porcentagem atômica dos sulfetos internos e na superfície em ligas sujeitas a um ambiente contendo CO₂, H₂O e 1% de SO₂ a 650 °C durante 500 horas (YU, NGUYEN, *et al.*, 2015), modificado.

Liga	Fe-9Cr		Fe-9Cr-2Mn		Fe-9Cr-0.5Si	
%SO ₂ /tempo	1,0%/500h Sulfetos na superfície	1,0%/500h Sulfetos internos	1,0%/500h Sulfetos na superfície	1,0%/500h Sulfetos internos	1,0%/500h Fina camada na superfície	1,0%/500h Sulfetos abaixo da fina camada
O	-	7,49	-	6,12	58,51	15,44
S	49,02	53,87	49,38	45,75	-	40,46
Cr	0,72	38,62	0,69	3,00	38,57	44,09
Mn	-	-	-	45,11	-	-
Fe	50,25	-	49,92	-	-	-
Si	-	-	-	-	2,91	-
Fase	FeS	Cr _x S _y	FeS	(Mn,Cr) _x S _y	Cr ₂ O ₃	Cr _x S _y
Figura	Figura 2.12 Ponto 1	Figura 2.13 Ponto 4	Figura 2.14 Ponto 2	Figura 2.15 Ponto 3	Figura 2.16 Ponto 5	Figura 2.16 Ponto 6

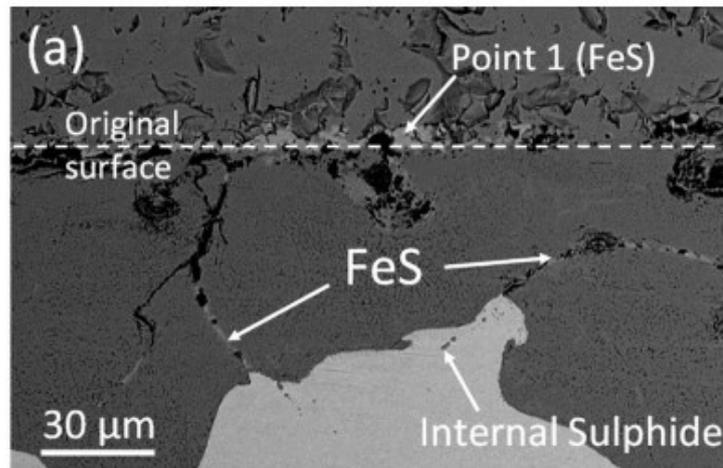


Figura 2.12 - Imagem através do MEV em uma liga Fe-9Cr após 500 horas em um ambiente contendo CO₂, H₂O e 1% de SO₂ a 650 °C, mostrando sulfetos na superfície do metal (Ponto 1). (YU, NGUYEN, *et al.*, 2015).

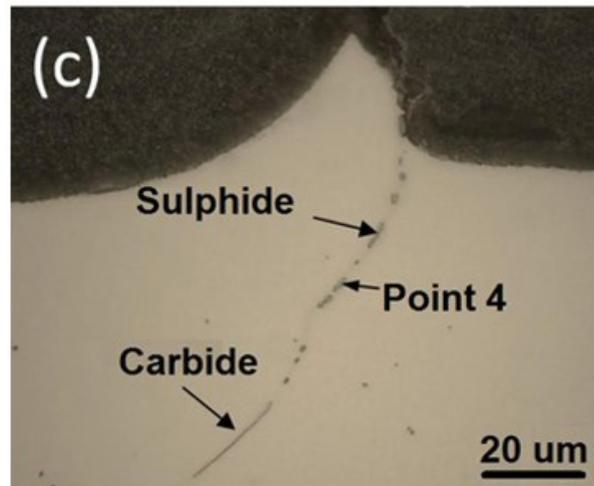


Figura 2.13 - Imagem através do MEV em uma liga Fe-9Cr após 500 horas em um ambiente contendo CO₂, H₂O e 1% de SO₂ a 650 °C, mostrando sulfetos no interior do metal (Ponto 4) (YU, NGUYEN, *et al.*, 2015).

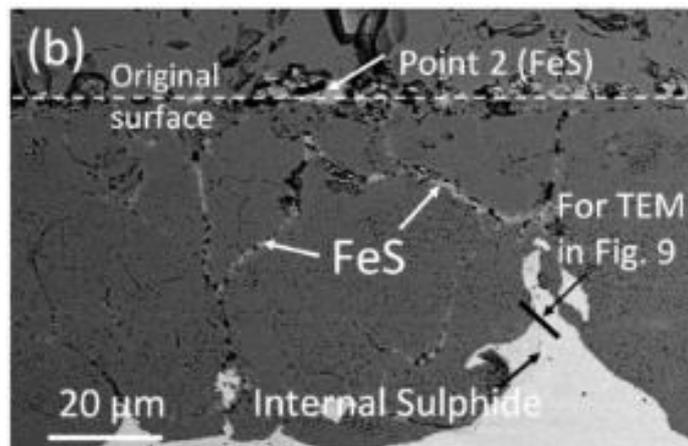


Figura 2.14 - Imagem através do MEV em uma liga Fe-9Cr-2Mn após 500 horas em um ambiente contendo CO₂, H₂O e 1% de SO₂ a 650 °C, mostrando sulfetos na superfície do metal (Ponto 2) (YU, NGUYEN, *et al.*, 2015).

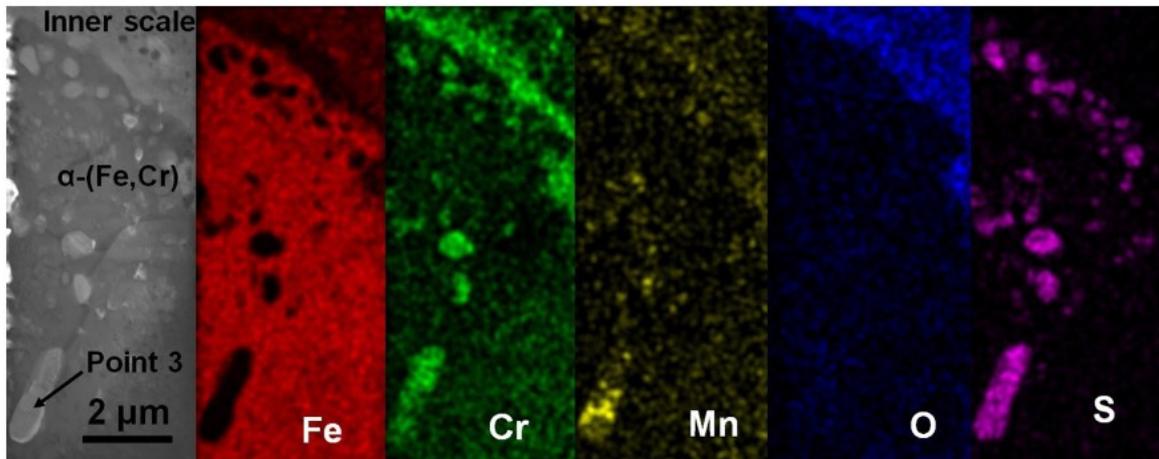


Figura 2.15 - Mapeamento dos elementos químicos dos sulfatos ao longo do contorno de grão em uma liga Fe-9Cr-2Mn após 500 horas em um ambiente contendo CO_2 , H_2O e 1% de SO_2 a 650°C mostrando sulfetos no interior do metal (Ponto 3). (YU, NGUYEN, *et al.*, 2015).

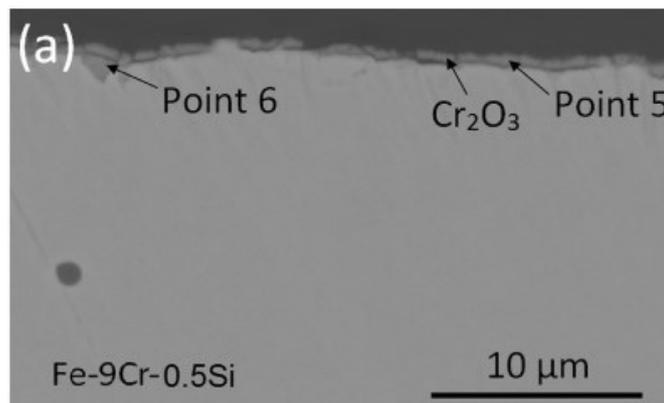


Figura 2.16 - Imagem através de MEV em uma liga Fe-9Cr-0.5Si após 500 horas em um ambiente contendo CO_2 , H_2O e 1% de SO_2 a 650°C , mostrando sulfetos na superfície do metal (Ponto 5) e no interior do metal (Ponto 6) (YU, NGUYEN, *et al.*, 2015).

A formação destes sulfetos no aço inoxidável AISI 310 em um meio contendo S_2 e O_2 pode ser prevista pelo diagrama de fase mostrado na Figura 2.17 para a temperatura de 600°C .

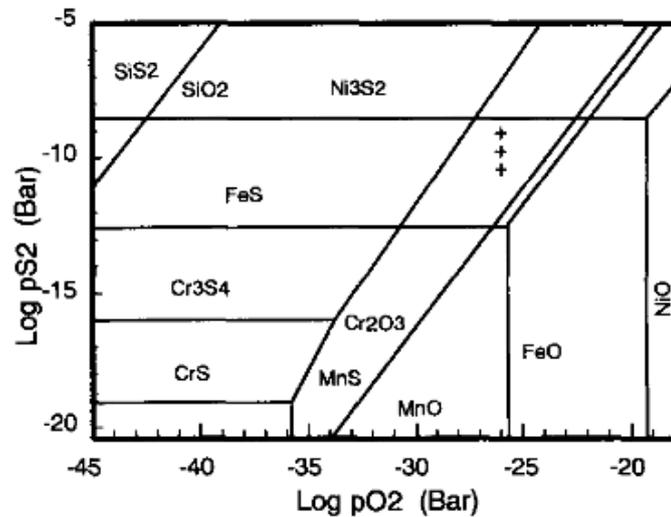


Figura 2.17 - Diagrama de fase do aço inoxidável AISI 310 a diferentes pressões parciais de S_2 e O_2 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (NORTON, BAXTER, *et al.*, 1993).

Chandra, Kranzmann, *et al.*, (2015) expuseram amostras do aço VM12 e T92 a uma atmosfera contendo 70% de CO_2 , 27% de N_2 , 2% de O_2 e 1% de SO_2 nas temperaturas de 580, 610 e $650\text{ }^\circ\text{C}$.

No caso de VM12 a $610\text{ }^\circ\text{C}$, a formação da camada de cromo foi detectada em vários locais na superfície da amostra, como mostrado nos mapas elementares na Figura 2.18 após 1.000 horas. O óxido na região esquerda desta imagem mostra cerca de 40% Cr, indicando que se trata de Cr_2O_3 . Como o filme de óxido de cromo é muito protetor, ele não permite corrosão adicional ou formação de óxidos ricos em Fe. Na camada interna sob tais óxidos são também mostradas áreas ricas em enxofre, especialmente perto da interface óxido / metal base.

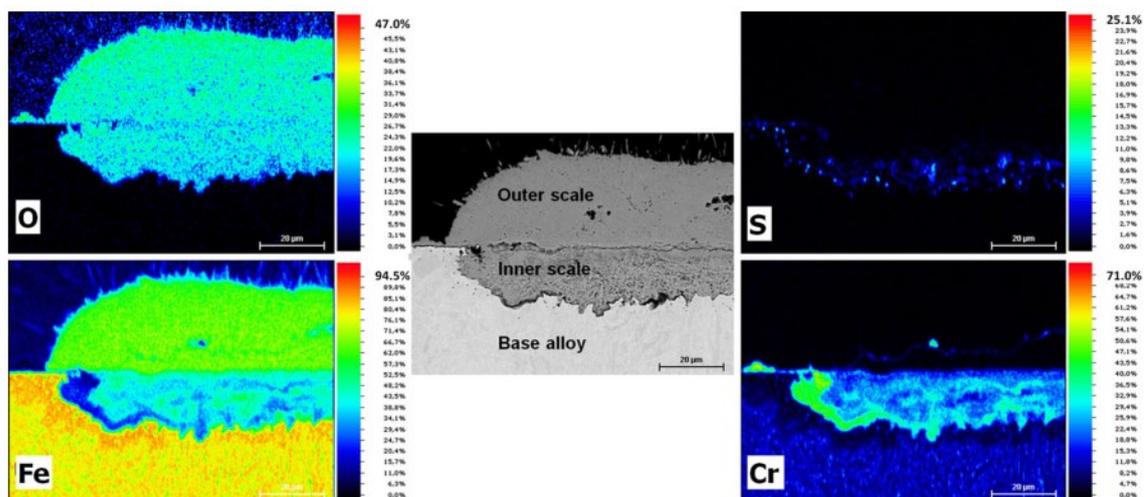


Figura 2.18 - Micrografia por MEV e análise química por EDX mostrando os mapas de O, S, Fe e Cr na camada óxido formado na liga VM12 após 1000 horas a $610\text{ }^\circ\text{C}$ (CHANDRA, KRANZMANN, *et al.*, 2015).

O aço VM12 oxidado a 610 °C foi observado por Chandra, Kranzmann, *et al.* (2015) via SEM / EBSD e revelou precipitados de FeS concentrados principalmente na camada interna de óxido próximo à interface óxido / liga. Isso pode ser visto na Figura 2.19.

Deve-se notar que os precipitados de FeS são detectados no aço, abaixo da interface óxido / metal base, tanto no óxido rico em Fe, como na camada de Cr₂O (mapa de S na Figura 2.18).

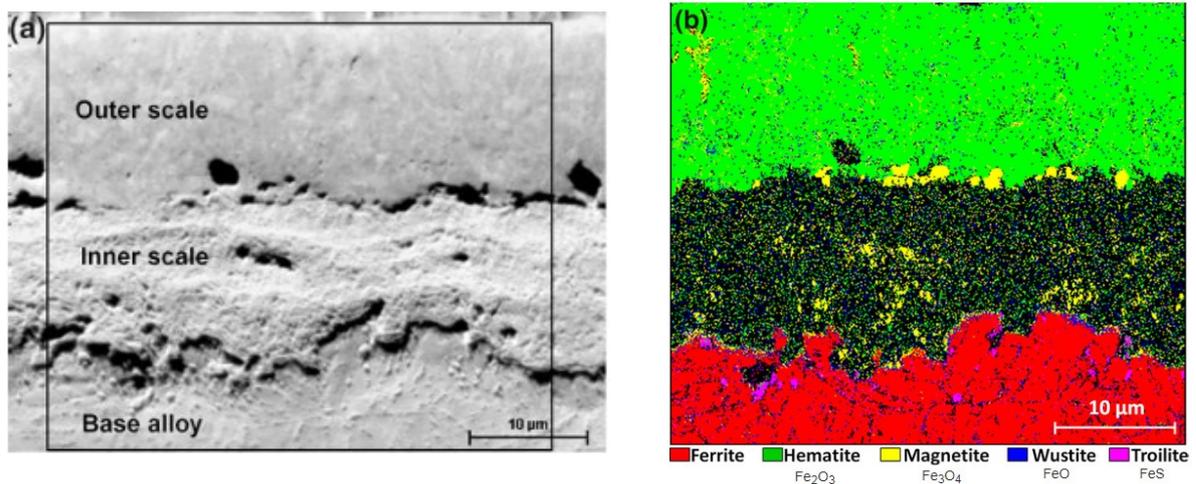


Figura 2.19 - (a) Imagem por FSD. (b) Mapa de fases da camada de óxido mensurado por EBSD da liga VM12, exposta a 610 °C por 1000 horas (CHANDRA, KRANZMANN, *et al.*, 2015).

Chandra, Kranzmann, *et al.* (2015) também mediram a concentração de diversos elementos químicos ao longo da camada de óxido e parte do substrato do aço liga VM12, expostos a 580 °C durante 1000 horas no mesmo ambiente citado acima. O resultado é mostrado na Figura 2.20. O enriquecimento por enxofre da região interna da camada de óxido e metal base próximo à interface óxido / metal base também é confirmada por Holt (1989), Wolter (1996), Jardnas (2008), Kranzmann (2011).

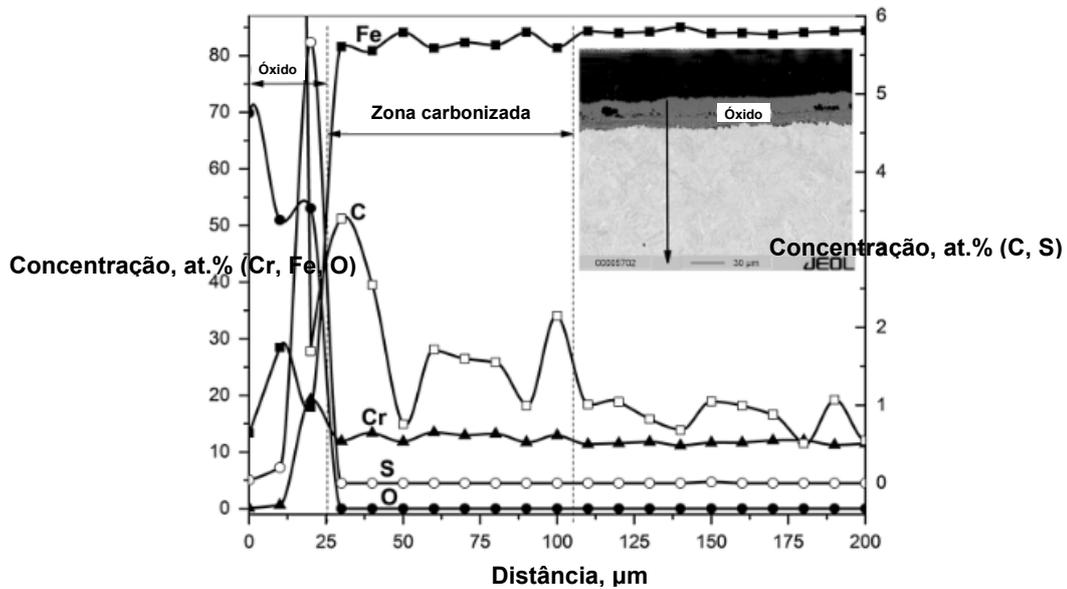


Figura 2.20 - Análise química ao longo da seta de vários elementos iniciando-se da camada externa para a interna do aço liga VM12 exposto a 580 °C por 1000 horas. (CHANDRA, KRANZMANN, *et al.*, 2015), modificado.

Diferentes teorias propõem explicar como o enxofre é transportado através da contínua e aderente camada de óxido de ferro para formar sulfetos na camada de óxido próximo ao metal base. Alguns autores como Wolter (1996) e Singh e Birks (1980) propõem que o SO_2 é transportado como gás molecular através da camada de óxidos através de microtrincas, contornos de grãos, poros ou outros defeitos presentes na camada de óxido. O transporte do enxofre por difusão dos íons de sulfeto foi proposto por Jardnas, Svensson e Johansson (2003), por Jonsson, Jardnas, *et al.* (2007) e por Wolter (1977). Assim, esta forma reduzida do enxofre é transportada por difusão até a interface de óxido / metal, onde os FeS são formados. Qualquer que seja o modo como o enxofre é transportado através do filme, uma vez formada a camada rica em óxido de cromo, a difusão do enxofre se torna restrita ou para por completo. Isto se torna evidente no mapa do enxofre mostrado na Figura 2.18 (CHANDRA, KRANZMANN, *et al.*, 2015).

2.4 Métodos de deposição de revestimentos protetivos

Os processos de aspersão térmica são classificados em dois grupos básicos de acordo com o método de geração de calor. Estes são divididos naqueles com aquecimento por combustão e outros com aquecimento elétrico (LIMA e TREVISAN, 2007).

Estes processos são subdividido em diversos outros, porém nos tópicos 2.4.1 e 2.4.2 são mostrados apenas os processos de aspersão térmica realizado nos corpos de prova deste trabalho.

2.4.1 Combustão por chama convencional

O método de combustão por chama convencional é o mais antigo dos processos de aspersão térmica. Ele é caracterizado pelo baixo investimento inicial, altas taxas de deposição, relativa facilidade de operação e baixo custo de manutenção dos equipamentos (AMIN e PANCHAL, 2016). O método usa gás combustível como fonte de calor para fundir o material de revestimento. A tocha de aspersão por chama usa materiais em forma de vareta, arame ou pó e pode ser adaptada para usar várias combinações de gases para equilibrar o custo operacional e as propriedades do revestimento. O acetileno, o propano, o gás metil-acetileno-propadieno e o hidrogênio, juntamente com o oxigênio, são gases de pulverização de chama comumente usados. Em geral, apenas a troca do bocal e/ou a capa de ar é necessária para adaptar a pistola a diferentes ligas, tamanhos de fio ou gases. As Figura 2.21 e Figura 2.22 representam pistolas de pulverização com chama de pó e arame (TUCKER e PRAXAIR SURFACE TECHNOLOGIES, 1994).

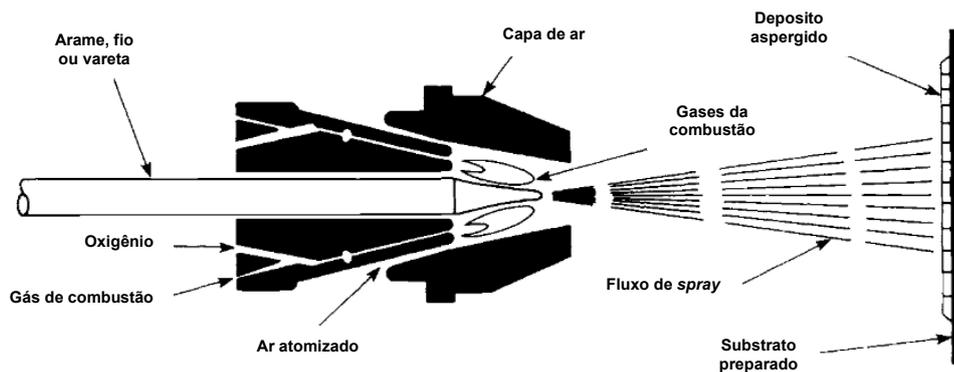


Figura 2.21 - Vista típica em corte de uma tocha de combustão por chama convencional com alimentação por arame ou vareta (TUCKER e PRAXAIR SURFACE TECHNOLOGIES, 1994), modificado.

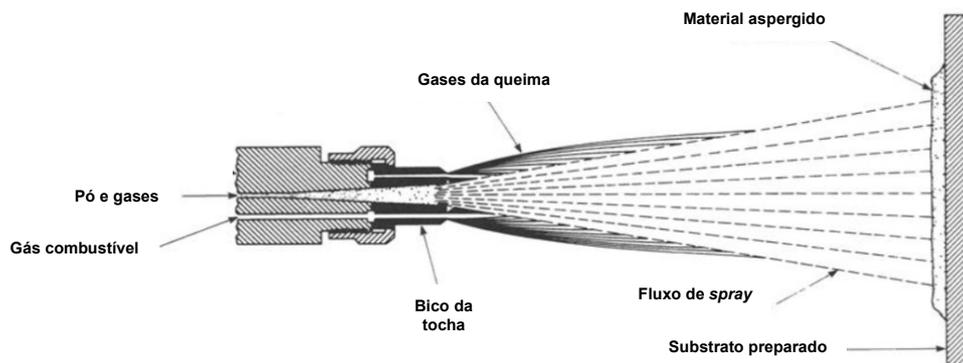


Figura 2.22 - Vista típica em corte de uma tocha de combustão por chama convencional com alimentação por pó (TUCKER e PRAXAIR SURFACE TECHNOLOGIES, 1994), modificado.

2.4.2 Arco elétrico (EAS)

Na aspersão térmica a arco elétrico, EAS (*electric arc spraying*), também conhecida como arco-arame WAS (*wire arc process*), dois eletrodos consumíveis de arame, que são

isolados um do outro, avançam automaticamente para se encontrar em um ponto em uma névoa de gás atomizador. Uma diferença de potencial entre 18 e 40 V é aplicada através dos arames, iniciando um arco elétrico que funde as pontas dos arames eletrodos. Um gás, usualmente ar comprimido, é dirigido através da zona do arco, atomizando o metal fundido e projetando as partículas sobre o substrato. Para aplicações especiais, gases inertes como argônio e hélio podem ser usados ao invés de ar comprimido, com a finalidade de reduzir a oxidação do revestimento (LIMA e TREVISAN, 2007).

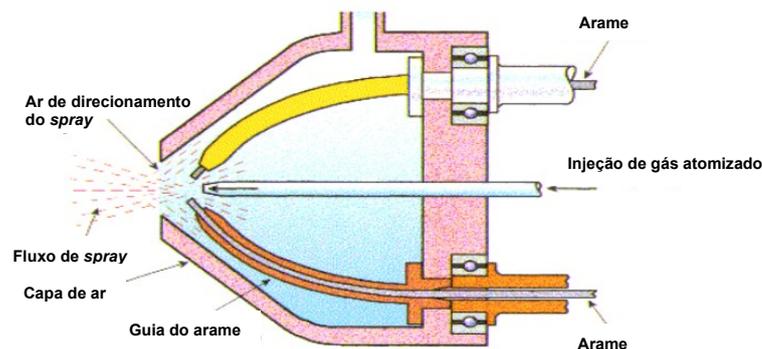


Figura 2.23 - Esquema do processo de arco elétrico (MALEK, 2013), modificado.

2.4.3 Características dos revestimentos;

A qualidade dos revestimentos produzidos por aspersão térmica depende de muitas variáveis, tais como: material, distribuição dos tamanhos das partículas a serem aspergidas, velocidade de solidificação, velocidade do fluxo, pressão e tipo de gás, características do substrato como, material, temperatura, rugosidade e limpeza. Estas têm sido tradicionalmente otimizadas com base na tentativa e erro. Portanto, os resultados são empíricos e precisam ser repetidos para diferentes materiais, o que acaba envolvendo mais tempo e maior custo, conseqüentemente encarecendo o processo (LIMA e TREVISAN, 2007).

A microestrutura típica de um revestimento termicamente pulverizado é mostrada na Figura 2.24. A estrutura lamelar é observada devido a colisão das partículas (VERDIAN, 2016) entremeadas de inclusões, óxidos, micro trincas, partículas sólidas e porosidades (LIMA e TREVISAN, 2007).

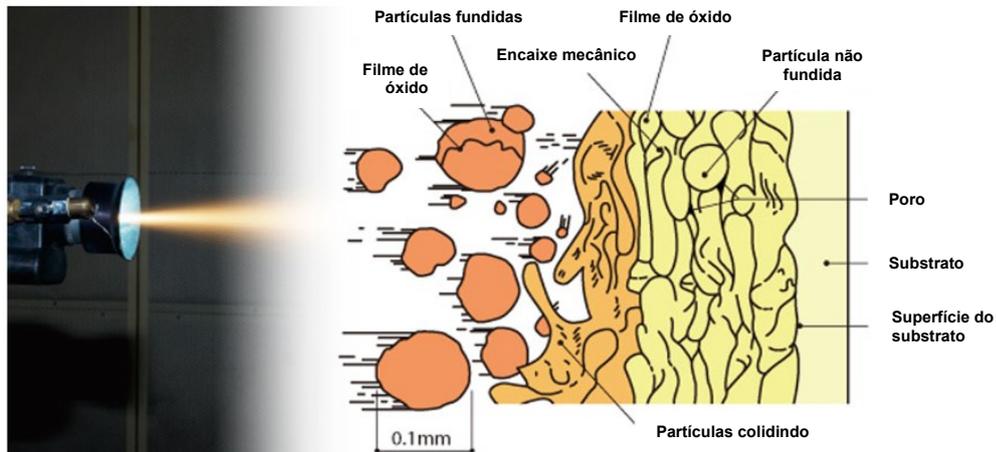


Figura 2.24 - Figura típica de um revestimento aspergido (VERDIAN, 2016), modificado.

2.4.4 Desempenho de revestimentos;

Segundo Schütze e Malessa (2006) existem quatro critérios principais para o desenvolvimento de um revestimento:

- O revestimento deve formar fases de proteção termodinamicamente estáveis em sua superfície pela reação com o ambiente do processo. As fases de proteção “clássicas” são Al_2O_3 , Cr_2O_3 e SiO_2 ;
- Estas fases de proteção devem ser de crescimento lento, a fim de permitir que o revestimento tenha uma baixa taxa de esgotamento;
- A interdifusão entre o revestimento e o substrato deve ocorrer tão lentamente quanto possível, o que sugere a introdução de uma barreira de interdifusão ou o uso de um substrato no qual a difusão do revestimento ocorre em uma taxa muito baixa;
- Os valores dos coeficientes de dilatação térmica do revestimento, da fase de proteção superficial e do substrato devem ser o mais próximo possível. Isto para que as tensões de arrefecimento e reaquecimento sejam minimizadas no sistema durante variações de temperatura. Geralmente, o sistema deve ser tolerante à deformação, o que, pelo menos no caso dos revestimentos, pode ser alcançado pelo uso de fases dúcteis. Entretanto, esta propriedade não é fácil de ser conseguida, uma vez que quase todas as fases de proteção são intermetálicas frágeis com temperaturas de transição dúctil e frágil acima de $500^\circ C$ (SCHÜTZE, MALESSA, *et al.*, 2006);

As pressões parciais de oxigênio e enxofre, pO_2 e pS_2 , de alguns desses ambientes formaram a base para considerações termodinâmicas baseadas em diagramas de estabilidade do tipo mostrado na Figura 2.25. Este último descreve as condições em que pS_2 e pO_2 se encontram em uma faixa na qual camadas protetivas de Al_2O_3 , Cr_2O_3 e SiO_2 podem

ser formadas e onde os sulfetos não-protetores dos mesmos elementos de liga devem ser esperados. Esses diagramas auxiliam na identificação de composições de ligas ou revestimentos de alta resistência à corrosão e outros com baixa resistência a corrosão. Um elemento de revestimento particularmente benéfico sob tais condições é o Al. Neste, o óxido protetor é estável sobre sulfeto, enquanto o Fe mostra um comportamento contrário. (SCHÜTZE, MALESSA, *et al.*, 2006).

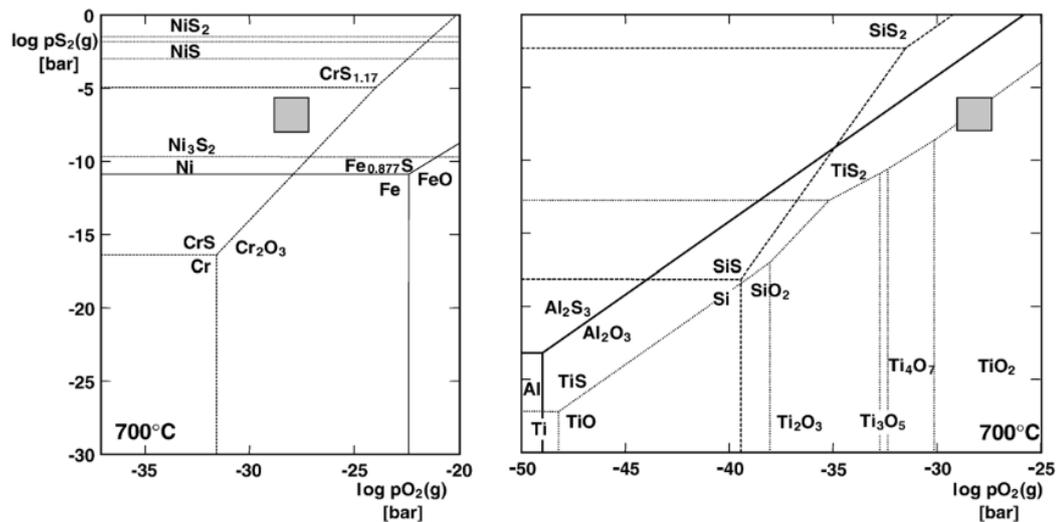


Figura 2.25 - Diagrama de equilíbrio para ambientes oxidantes-sulfetantes a 700 °C. O quadrado representa uma atmosfera de gaseificação em petroquímica.

Um resumo simplificado dos resultados dos cálculos termodinâmicos pode ser realizado usando softwares específicos (Factsage, por exemplo) e encontrados resultados como o mostrado na Tabela 2.3. Esta tabela pode apresentar tendências para serem usadas no projeto de revestimentos juntos com os outros critérios (SCHÜTZE, MALESSA, *et al.*, 2006).

Outro parâmetro extremamente importante na especificação do revestimento é o coeficiente de expansão térmica (CET) que deve ser ajustado deliberadamente para evitar a fratura ou fragmentação do revestimento. A Figura 2.26 mostra um exemplo de um revestimento onde o CET era muito inferior ao do substrato austenítico, de modo que durante o resfriamento tensões de tração, perpendiculares e paralelas à interface de revestimento / substrato, foram formadas, resultando em descolamento e fratura do revestimento (SCHÜTZE, MALESSA, *et al.*, 2006).

Tabela 2.3 - Elementos de revestimento para proteção em diferentes ambientes analisado do ponto de vista termodinâmico (SCHÜTZE, MALESSA, *et al.*, 2006), modificado.

++bom, +médio, --não recomendado

	Al	Cr	Mo	Ni	Si	Fe
Corrosão de fase gasosa						
S	++	+	+	--	++	--
C	++	+	-	-	++	--
Cl alto pO ₂	++	-	--	-	++	-
CL baixo pO ₂	--	--	+	+	--	--
H ₂ O abaixo 600 °C	++	++	+	++	++	-
H ₂ O acima 600 °C	++	-	--	-	+/-	-
Corrosão de fase líquida						
Sulfatos	(+)	+	?	-	+	--
Cloretos	?	+	?	+	?	--
Vanadatos	--	+	--	(-)	+	(-)

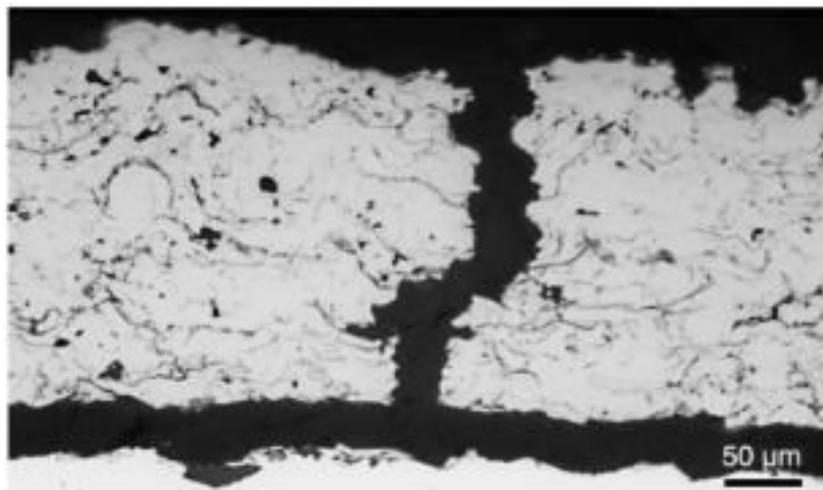


Figura 2.26 - Revestimento TiAl na liga 800H após aquecimento e resfriamento (SCHÜTZE, MALESSA, *et al.*, 2006).

2.4.5 Revestimento por aspersão térmica com alumínio.

Trata-se do revestimento mais utilizado em unidades que produzem ácido sulfúrico sendo de fácil obtenção e aplicação. O alumínio em contato com o oxigênio forma uma fina camada de óxido de alumínio (Al₂O₃) que é bastante estável a ambientes contendo enxofre e oxigênio a temperaturas próximas a 600°C, tanto que este revestimento é comumente utilizado quando se aplica aço carbono no ambiente citado (KING, DAVENPORT e MOATS, 2013). Porém, no quesito coeficiente de dilatação térmica, este não é tão próximo ao do aço inoxidável 304, sendo o do alumínio de 26,7 µm/m °C no intervalo de temperatura de 0°C a 400°C (HIDNERT e KRIDER, 1952) enquanto o aço inoxidável 304 possui um coeficiente de dilatação térmica de 18,4 µm/m °C a temperatura de 0°C a 538°C (AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE, 1979).

2.4.6 Revestimento por aspersão térmica em Colmonoy 6

Tal revestimento trata-se de uma liga contendo 3%B, 0,5%C, 14,2%Cr, 4,4%Fe, 4,8%Si sendo o restante níquel, que se caracteriza pela sua boa resistência à corrosão em altas temperaturas (HEMMATI, OCELÍK e DE HOSSON , 2011).

O coeficiente de dilatação térmica do Colmonoy 6 é de 13,3 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$ em temperaturas entre 21 $^{\circ}\text{C}$ e 538 $^{\circ}\text{C}$ (FARWICK e JOHNSON, 1980), enquanto o do aço inoxidável 304 é de 18,4 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$ em temperaturas de 0 $^{\circ}\text{C}$ a 538 $^{\circ}\text{C}$ (AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE, 1979).

CAPÍTULO III

ANÁLISE *POST-MORTEM* DE UMA TRINCA OBSERVADA EM UMA JUNTA SOLDADA APÓS 19 ANOS EM OPERAÇÃO

Para se desenvolver procedimentos de soldagem e revestimentos que levem a uma redução da corrosão em juntas soldadas aplicadas em unidades que produzem ácido sulfúrico (atmosfera contendo SO₂, SO₃ e O₂ em altas temperaturas) é imperativo que se conheçam os mecanismos básicos que regem o surgimento de trincas nessas juntas.

Nessa linha, foi então analisada a amostra do costado do superaquecedor, mostrada na Figura 1.6. Essa trinca foi iniciada na parte interna do equipamento, na região da solda entre as duas chapas e não atravessava o cordão de solda, como pode ser visto na Figura 1.7. Os procedimentos experimentais adotados e os resultados observados são apresentados a seguir.

3.1 Procedimentos experimentais adotados para análise da amostra

Na preparação das amostras metalográficas da região da trinca foram utilizadas técnicas convencionais de preparação metalográfica, descritas a seguir.

Inicialmente, as amostras para esse trabalho foram removidas mediante cortes transversais usando serra de fita refrigerada. Na sequência, foi utilizado disco abrasivo também refrigerado, de tal forma a garantir uma remoção sem alteração da microestrutura do material.

A preparação das amostras foi seguida de embutimento e lixamento com lixas de granulometria 80, 220, 600 e 1200 # *mesh*. O polimento foi realizado utilizando pasta de diamante de 6, 3 e 1 µm e, por fim, polimento com sílica coloidal de 0,04 µm por cerca de 10 minutos.

Para garantir o contato elétrico, as áreas não condutoras foram recobertas com tinta prata e secas por 30 minutos.

A avaliação da microestrutura foi realizada através de microscópio eletrônico de varredura de alta resolução da marca Zeiss, modelo Supra 40, do tipo FEG, equipado com detector para elétrons difratados através da técnica EBSD, da marca Bruker. Adicionalmente, observações foram realizadas em microscópio ótico. Para a análise da composição química localizada foi utilizada a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, EDS.

A composição química do metal base foi analisado utilizando espectroscopia de emissão ótica da marca Leco, modelo GDS 500.

3.2 Resultados e discussões

Na Figura 3.1 é mostrado através de microscopia ótica a trinca da Figura 1.7. Nesta é possível ver a existência de diversas ramificações e a presença de trincas secundárias.

Tal união soldada trata-se de uma solda em filete onde as duas chapas unidas estão perpendiculares. Observa-se que a trinca se propagou a 45°, sugerindo assim que esta união estava sujeita a cargas de tração e que a trinca se propagou na região de maior tensão.

A Tabela 3.1 mostra os resultados da análise da composição química da chapa do costado. Os teores de Cr e de Ni são aproximadamente 18 e 8%, respectivamente. Com base nos percentuais dos demais elementos, pode-se constatar que se trata aqui de um aço inoxidável 304. A solda não foi analisada por apresentar uma área menor que a necessário para a análise. Todavia, a composição da solda foi analisada localmente usando EDS e os resultados são apresentados a seguir (Figura 3.2). A região corresponde ao material adicionado durante a solda, cujo teor de Cr e Ni são de aproximadamente 18,5 e 7,2%, respectivamente. Esses são valores próximos aos medidos no metal base.

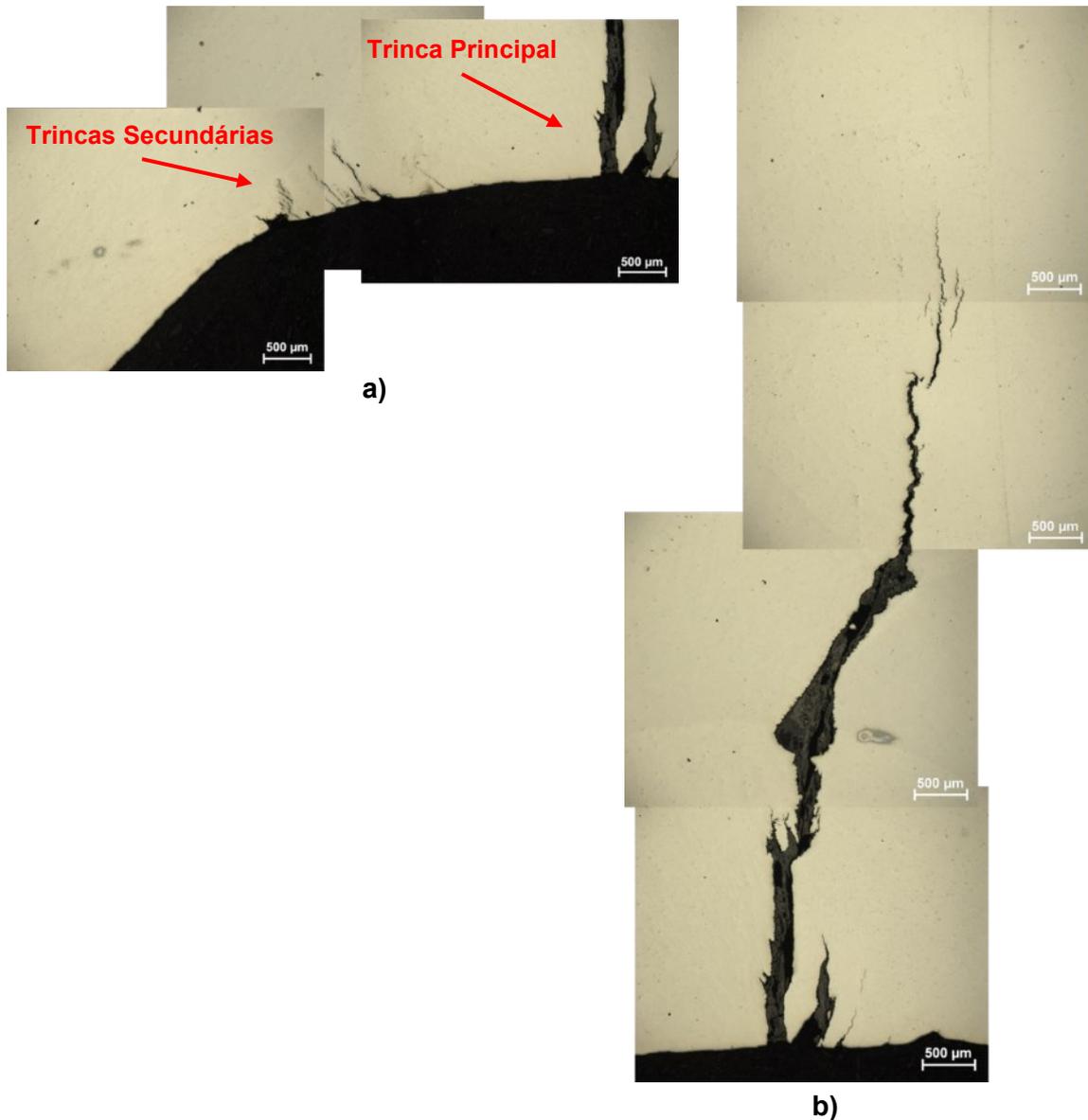


Figura 3.1 - Trincas observadas na amostra da Figura 1.7 (seção transversal ao cordão de solda). **a)** Trinca principal e trincas secundárias na raiz e **b)** detalhes da trinca principal.

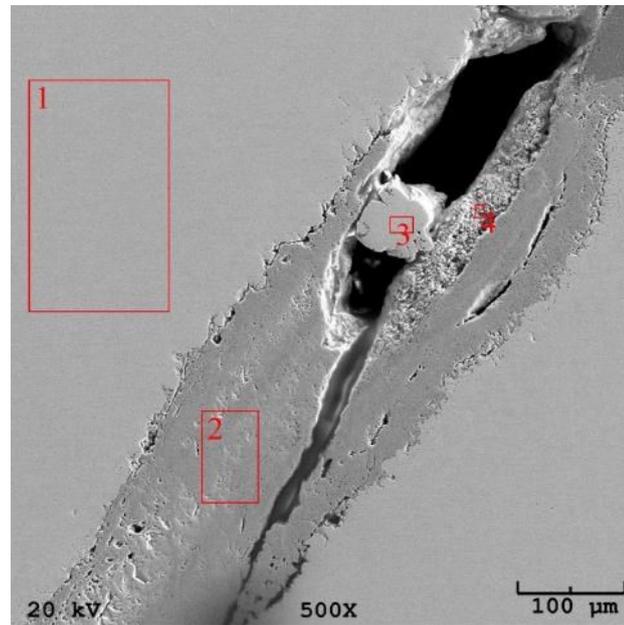
Tabela 3.1 - Composição química do material analisado (chapa usada na fabricação do superaquecedor); porcentagem em peso.

Queima	C	Mn	Cr	Ni	Mo	Si	P	S	Al	Cu	Nb	Ti	W	V
1	0,016	1,271	17,92	7,857	0,072	0,472	0,032	0,004	0	0,100	0,013	0,004	0,013	0,049
2	0,016	1,272	17,87	7,942	0,072	0,479	0,033	0,003	0	0,100	0,004	0,004	0,014	0,052
3	0,017	1,272	17,85	7,910	0,072	0,469	0,032	0,004	0	0,099	0,009	0,004	0,012	0,052
Média	0,016	1,272	17,88	7,90	0,072	0,473	0,032	0,004	0	0,100	0,009	0,004	0,013	0,051

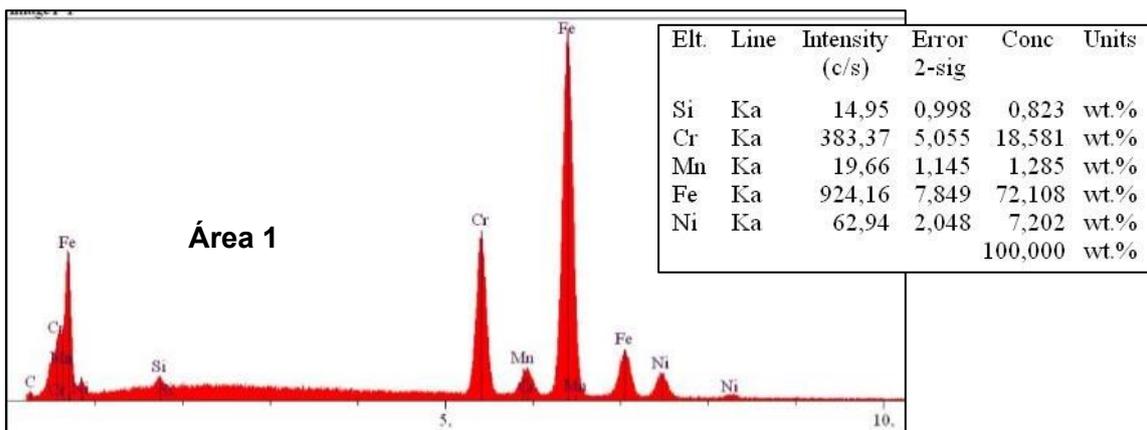
No interior da trinca, ver Figura 3.2, notam-se produtos de corrosão, cujas constituições foram avaliadas através de EDS. Na região corroída de número 2 são observados teores significativos de oxigênio e enxofre, 27 e 14 %, respectivamente. Isso mostra que o processo de degradação da junta soldada está associada à presença desses dois elementos, que estão presentes na atmosfera do superaquecedor (composição dos gases de projeto no superaquecedor são: $\text{SO}_2 = 4,6 \%$; $\text{SO}_3 = 7,6 \%$; $\text{O}_2 = 5,7 \%$; restante dos gases é composto por nitrogênio). A região 3 não contém enxofre, possivelmente a partícula indicada nessa região se alojou dentro da trinca durante a preparação das amostras. Na região 4 também é observado uma quantidade significativa de oxigênio e enxofre, 23 e 17 %, respectivamente (ver Figura 3.3).

Na região próxima ao final da trinca (ver Figura 3.4) notam-se da mesma forma que no início da trinca, regiões ricas em enxofre e regiões ricas em oxigênio. Isso mostra que, a princípio, a propagação da trinca está associada à difusão desses elementos no interior da trinca.

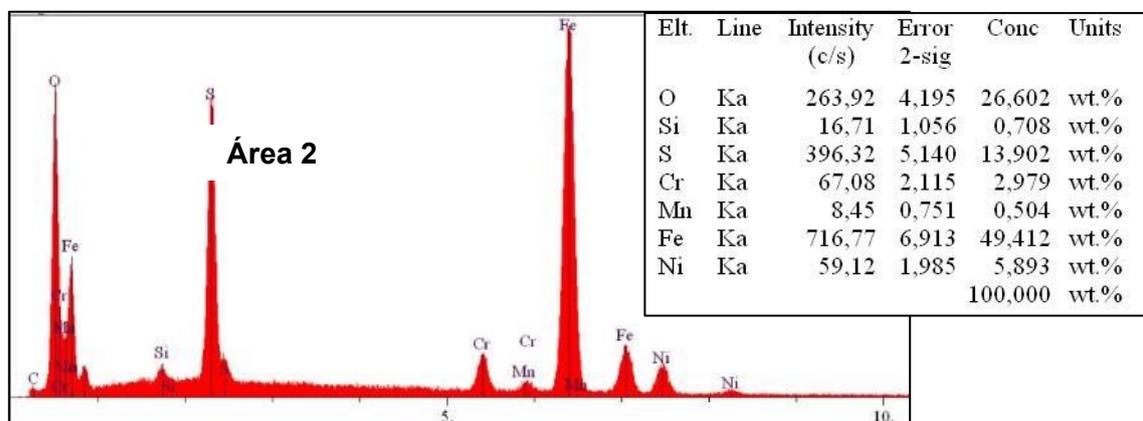
Para melhor compreender os mecanismos de formação da trinca, retorna-se à região de maior abertura da trinca, início da trinca. Da Figura 3.5 com menor ampliação, observam-se nos mapas de raios-X faixas com concentrações dos diferentes elementos. Na região mais interna da trinca (canto superior esquerdo) nota-se uma faixa azul com silício e algum oxigênio (vermelho), donde se pode deduzir se tratar de SiO_2 . Na sequência, caminhando perpendicularmente ao movimento da trinca, observam-se camadas de óxidos de cromo e de ferro intercaladas. Através do elemento oxigênio nota-se que a camada é constituída predominantemente de óxidos de cromo e ferro. No meio dessa camada, nota-se ainda a presença do enxofre (ver o mapa do enxofre). Por fim, destaca-se claramente que a camada à direita, na interface com o metal de adição (aço inoxidável), tem-se uma camada com enxofre.



a)

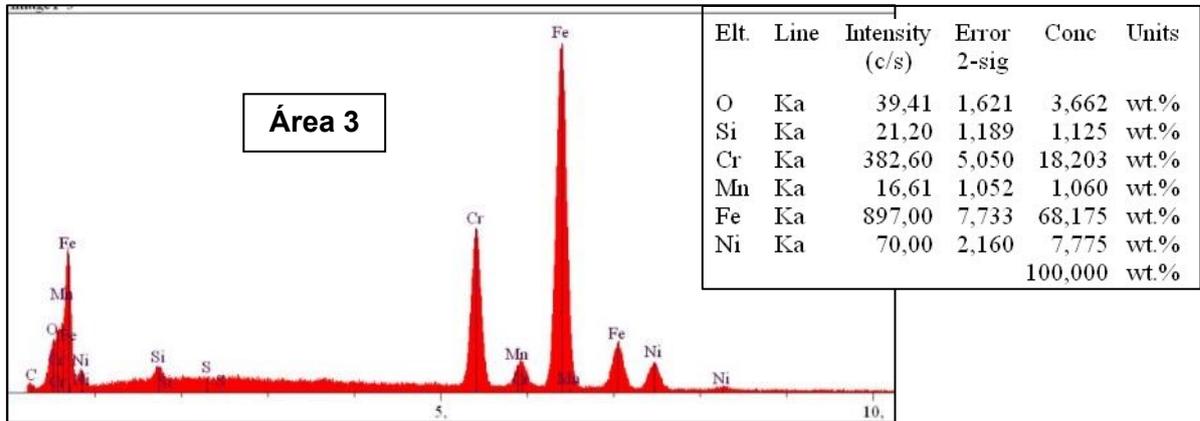


b)

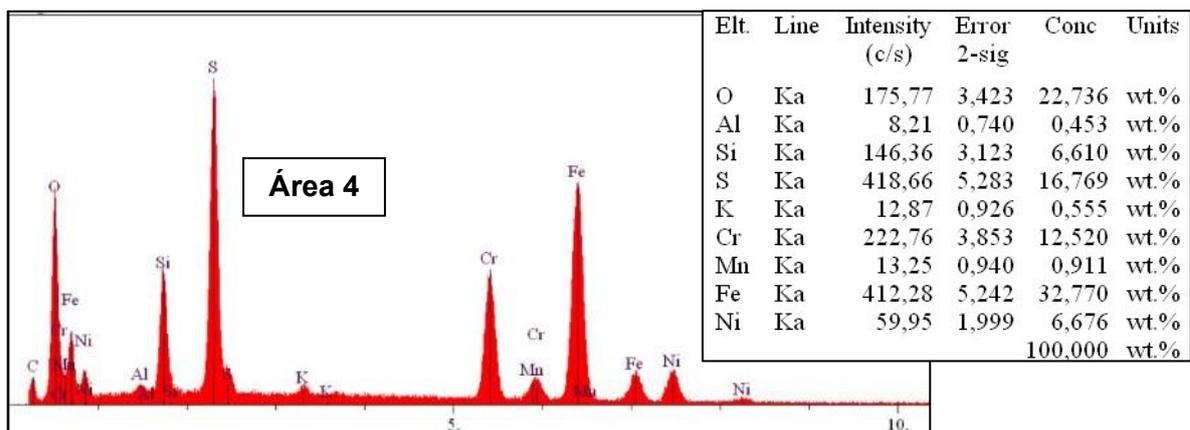


c)

Figura 3.2 - Imagem de uma região da trinca próxima à superfície da solda, mostrando: a) trinca, b) composição do material da solda (região 1) e c) composição da região 2.



a)



b)

Figura 3.3 - Composição química das regiões 3 e 4 da Figura 3.2.

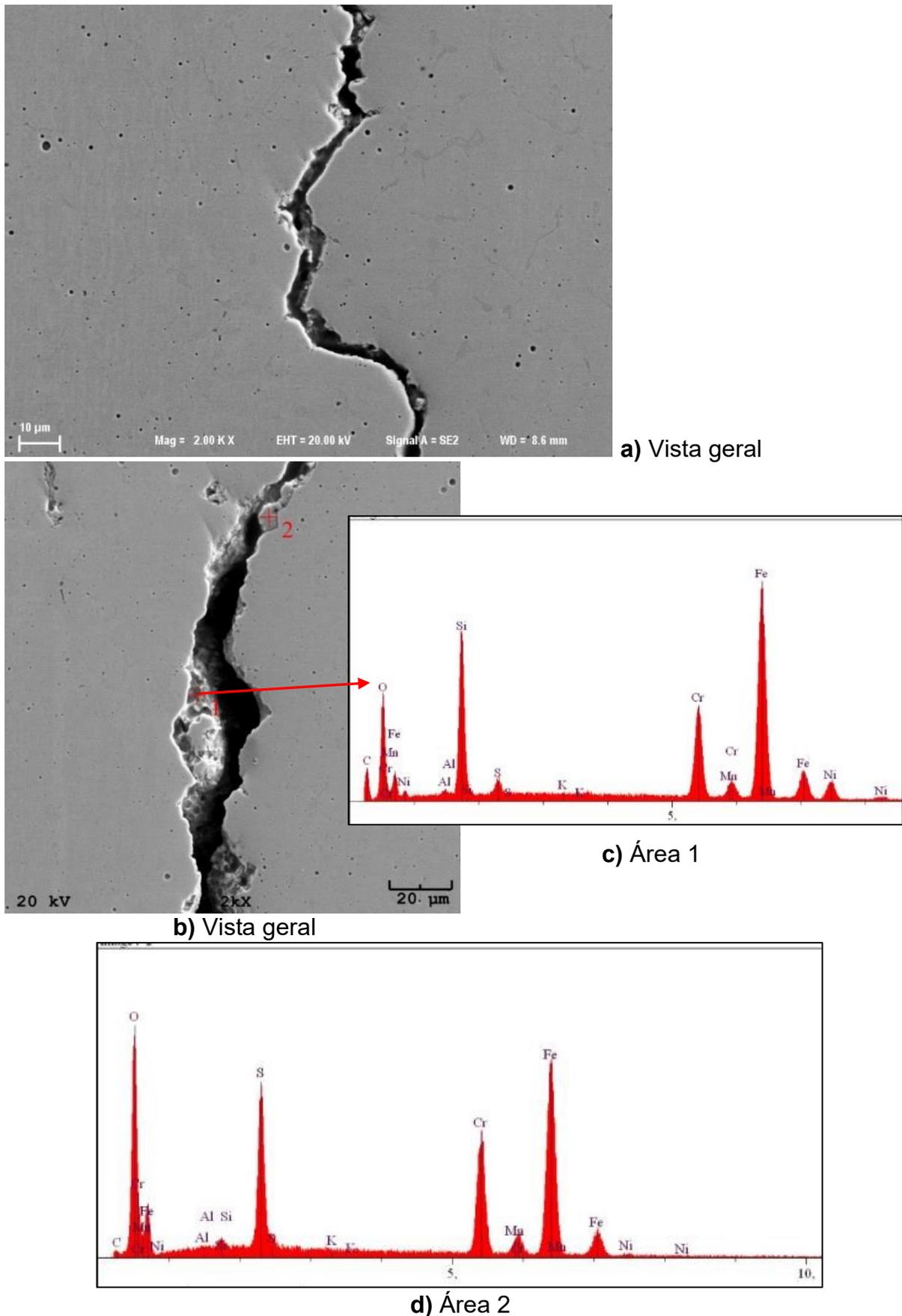


Figura 3.4 – Trinca no interior do cordão de solda, a) e b) vistas gerais de duas posições da trinca, c) espectro da área 1 e d) espectro da área 2.

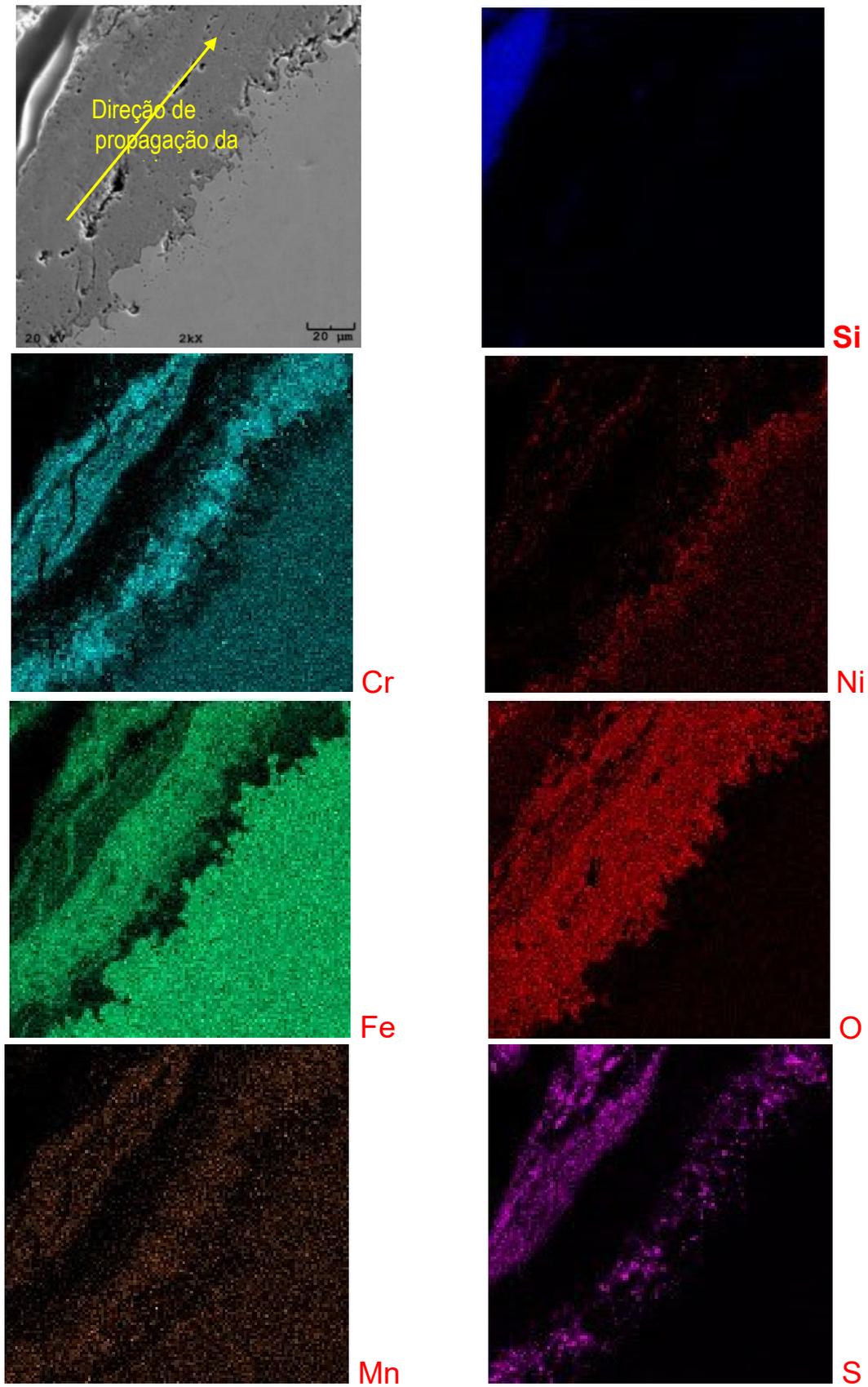


Figura 3.5 - Região próxima ao início da trinca, com mapa de elementos químicos.

Em aumento intermediário, junto à interface entre o metal da solda e a trinca, nota-se na Figura 3.6 a presença de regiões alveolares dentro do material da solda, indicadas pelas setas em branco. Essas regiões indicam a presença de enxofre e cromo.

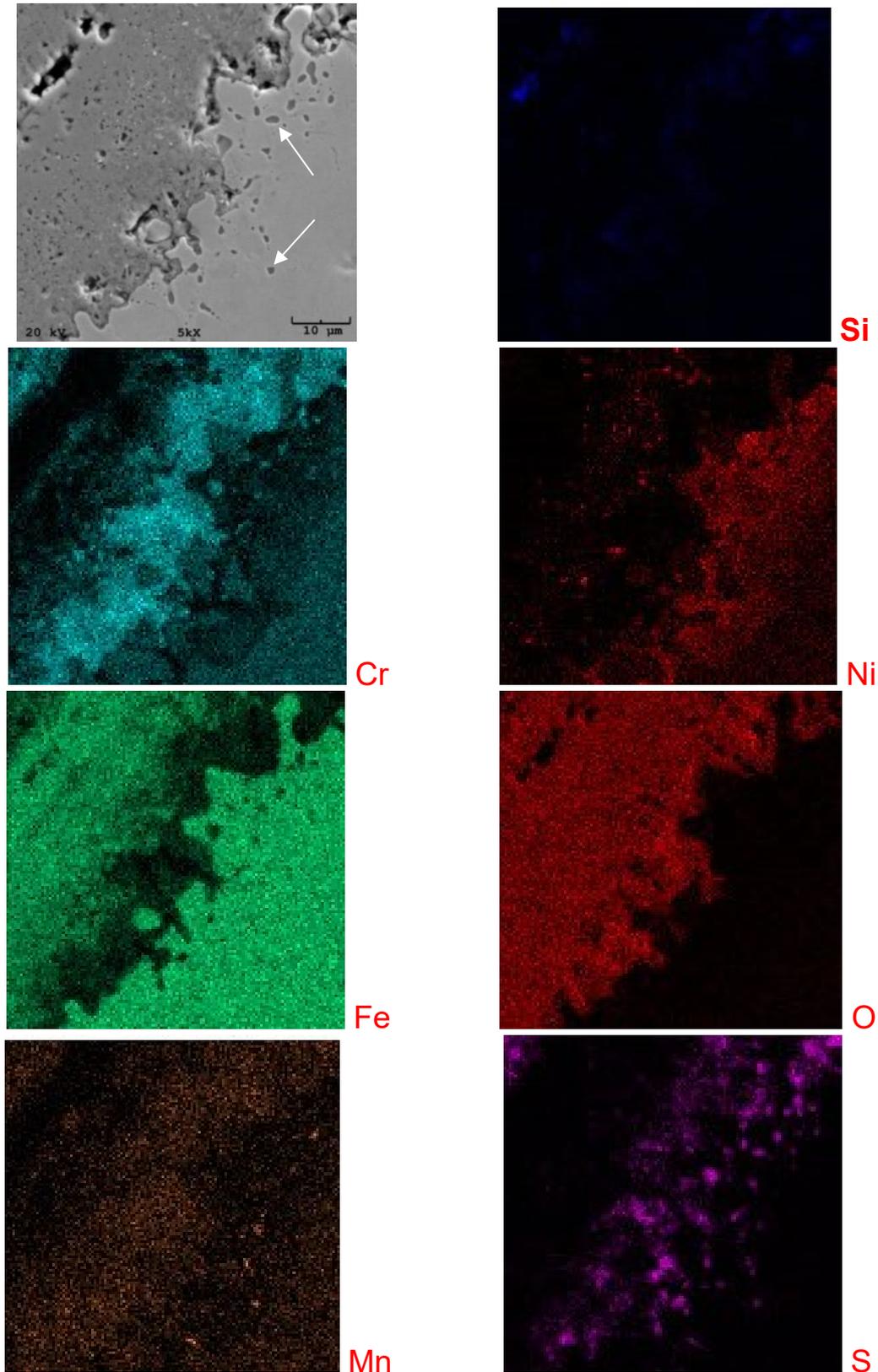


Figura 3.6 - Região próxima ao início da trinca, com mapa de elementos químicos.

Em maiores aumentos (Figura 3.7) nota-se em direção perpendicular à do movimento da trinca, e em sentido à interface com o metal da solda, inicialmente a presença de óxido de cromo e silício. Na sequência, observam-se nos alvéolos, dentro do metal de solda, elevados teores de enxofre e de cromo. Desse resultado, pode-se inferir, claramente que o processo é dominado pela difusão do enxofre, que leva à formação de sulfeto de cromo. Essa conclusão é corroborada pelos espectros mostrados na Figura 3.8. Pode-se, nesses espectros, contrargumentar que há a presença de ferro nessas regiões. O ferro, em menor porcentagem, certamente é originário de regiões mais profundas do alvéolo, onde se tem basicamente ferro, níquel e cromo. Observar que as regiões analisadas são relativamente pequenas, o que leva, invariavelmente a se ter no espectro de resposta dos raios-X a presença de elementos posicionados abaixo dos alvéolos. Destaca-se aqui que os raios-X analisados na EDS provêm de regiões localizadas até 3 ou 4 μm da superfície.

A sulfetação é um fenômeno frequente em componentes que trabalham em temperaturas elevadas, tipicamente acima de 200 °C. Da mesma forma, ligas ferrosas podem apresentar oxidação interna. Nesse caso, os fenômenos descritos são regidos pela difusão do enxofre e do oxigênio, que tanto maior quanto maior for a temperatura. Igualmente importante são as pressões parciais desses elementos. A Figura 3.9 e a Figura 3.10 ilustram os efeitos das pressões parciais de oxigênio e de enxofre na formação de óxidos e sulfetos na estrutura de aços.

Desta forma, nesse caso, acredita-se que o processo se inicie com a formação de óxidos na superfície da solda, bem como a difusão do enxofre através desses óxidos, resultando na formação de sulfetos de cromo. Mediante a solicitação mecânica decorrente das tensões geradas durante aquecimento e operação, trincas surgem e evoluem preferencialmente nessas regiões. Esse é certamente um processo em que a difusão pode ser acelerada pelo aumento de defeitos gerados na estrutura cristalina devidos à deformação plástica.

No presente caso, como observado na Figura 1.6 e na Figura 3.1 tem-se, portanto, uma combinação de corrosão dominado pela sulfetação associada à presença de tensões mecânicas, resultado num caso de corrosão sob tensão. Esse é um modelo que é, todavia, nos ensaios de campo, descritos no próximo capítulo.

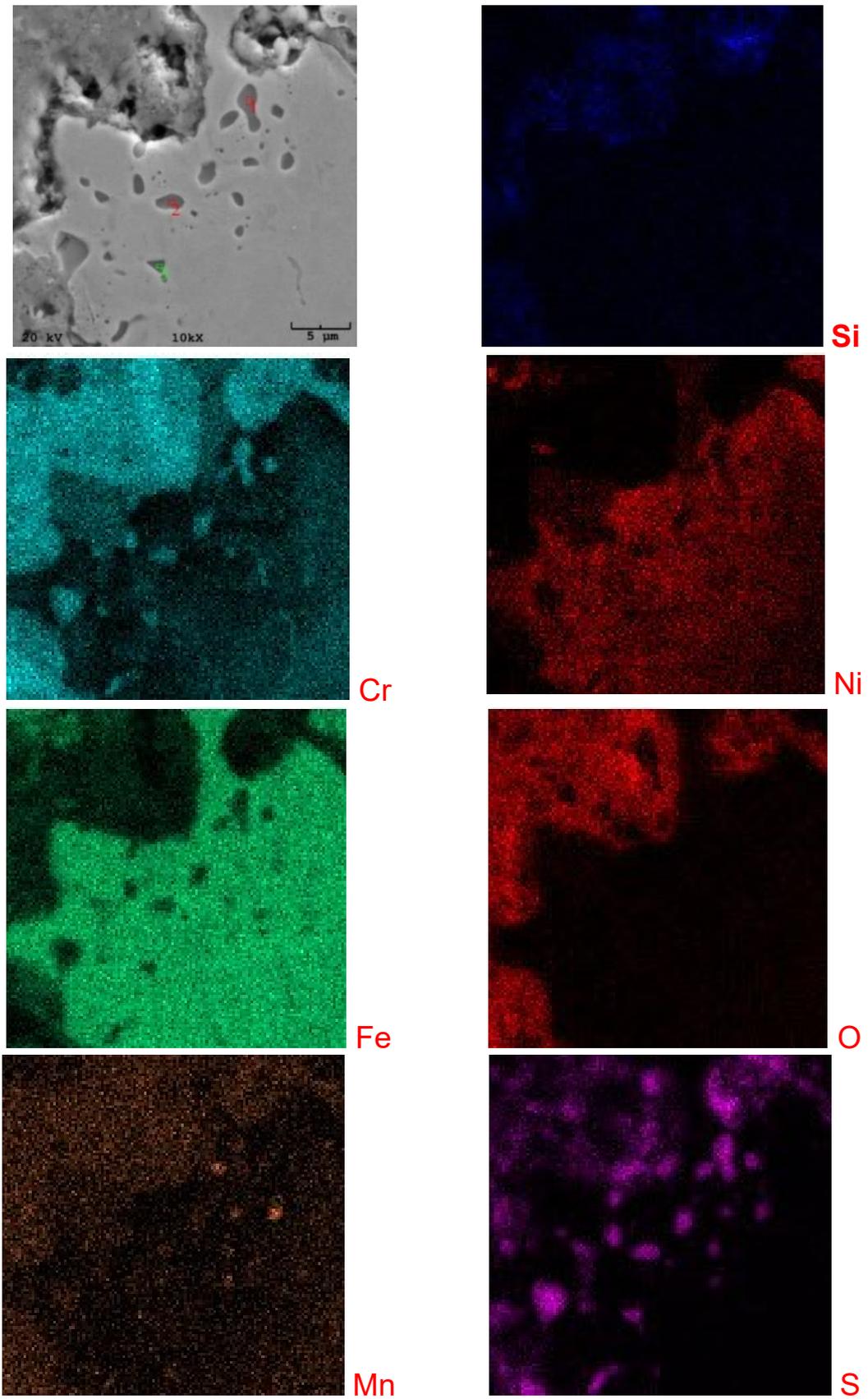
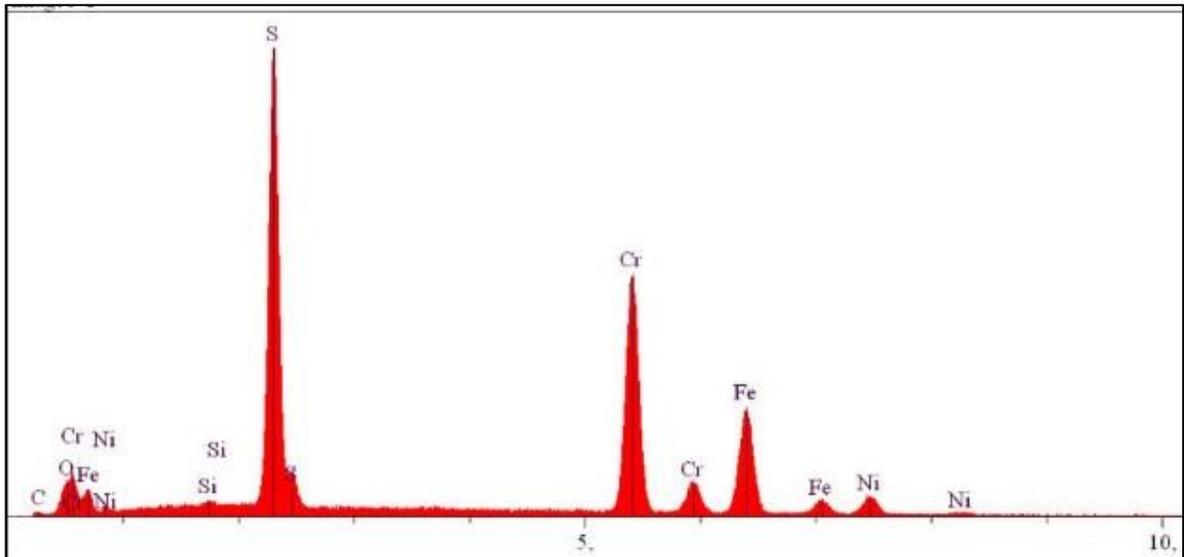
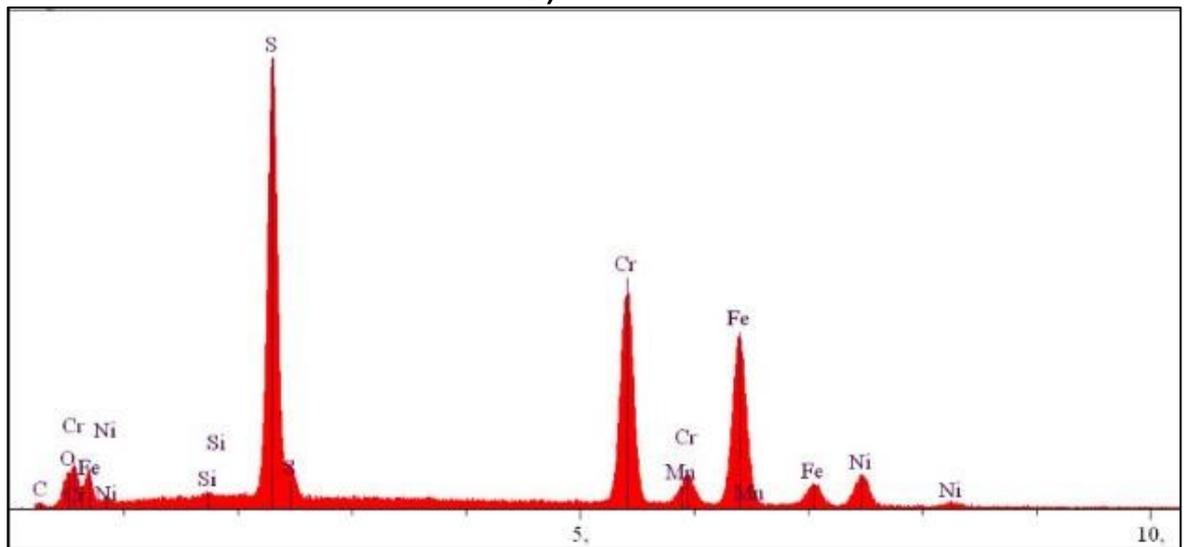


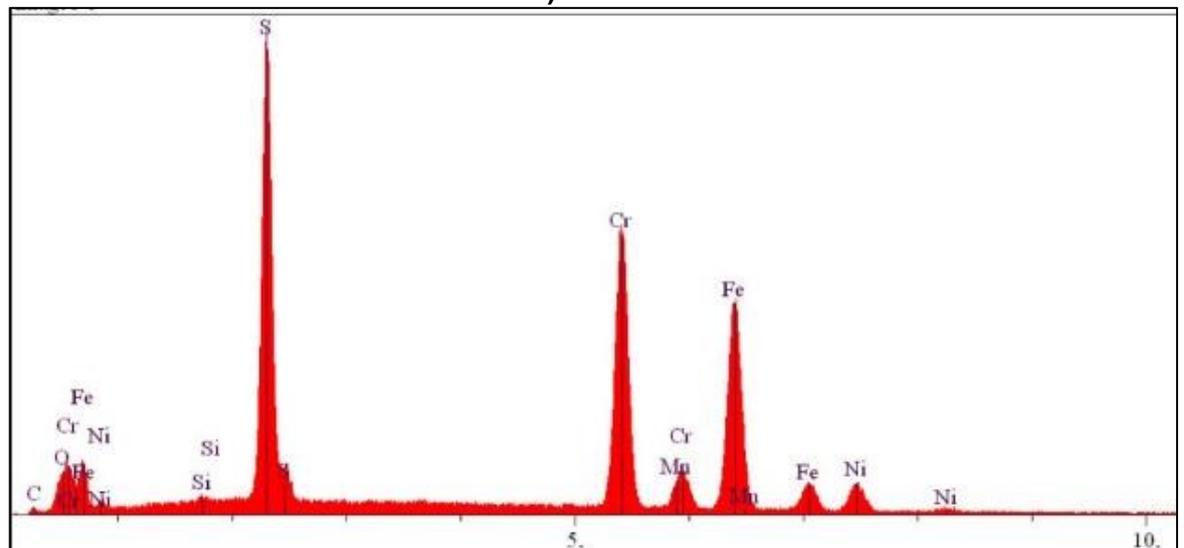
Figura 3.7 - Região próxima ao início da trinca, com mapa de elementos químicos.



a) Área 1



b) Área 2



c) Área 3

Figura 3.8 - Espectros de raios-X das regiões de 1 a 3, indicadas na Figura 3.7.

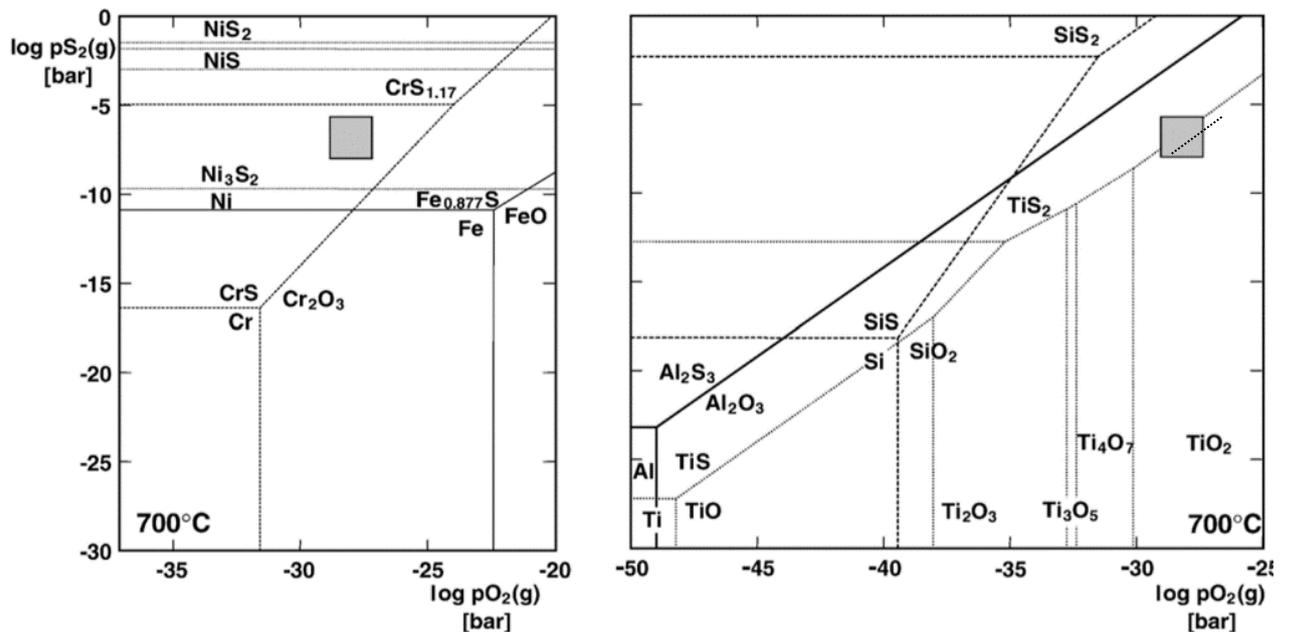


Figura 3.9 - Diagrama de estabilidade termoquímica para oxidação e sulfetação a 700 °C (WEBER *et al.*, 2002, modificado; *apud* SCHUETZE *et al.*, 2006).

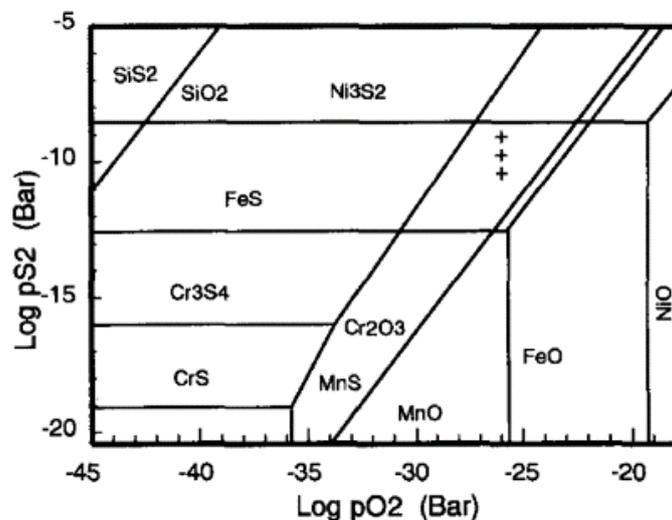
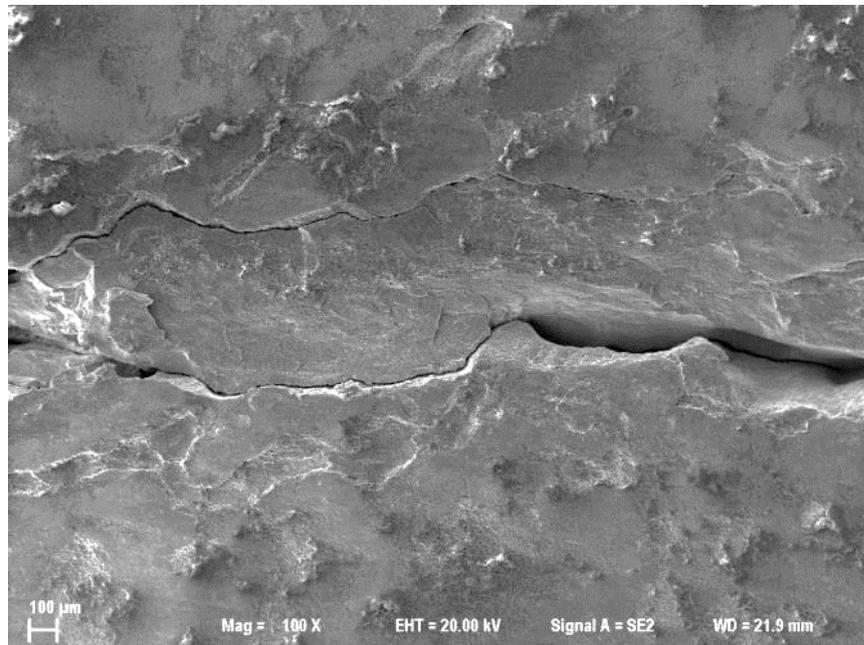


Figura 3.10 - Diagrama de estabilidade termoquímica a 600 °C do aço AISI 310 em função das pressões parciais de H₂S e O₂ (NORTON *et al.*, 1993, modificado).

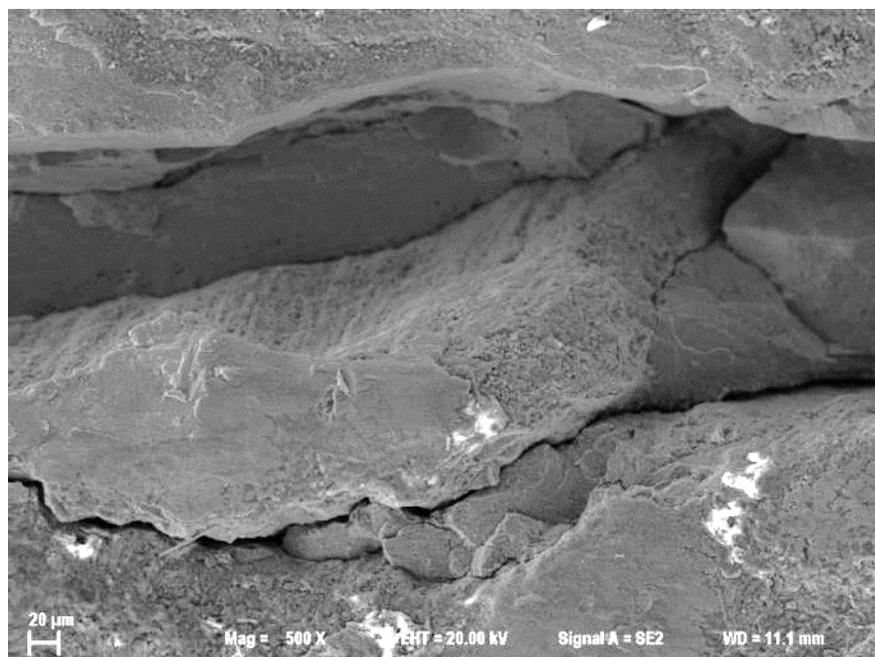
Além da amostra embutida, foi analisada uma amostra sem embutimento, permitindo assim melhor acessar a topografia da região da trinca. A Figura 3.11 mostra a região inicial da trinca. Observa-se nessa região caráter frágil dos óxidos formados. Na Figura 3.12, em maiores ampliações, notam-se fases com estrutura equiaxial, bem como fases com geometria aparentemente colunar.

A composição dessas de diferentes regiões na trinca são mostradas na Figura 3.13. Nota-se dessa figura que os elementos predominantes são o Fe, o Cr e O, que levam à formação de óxidos desses metais. O enxofre aparece em menores quantidades, mas está

sempre presente. A identificação dessas fases foi realizada através de difração de elétrons retroespalhados, (EBSD) sendo elucidada no capítulo V.



a)



b)

Figura 3.11 - Região inicial da trinca de corrosão, a) vista geral e b) detalhe de a).

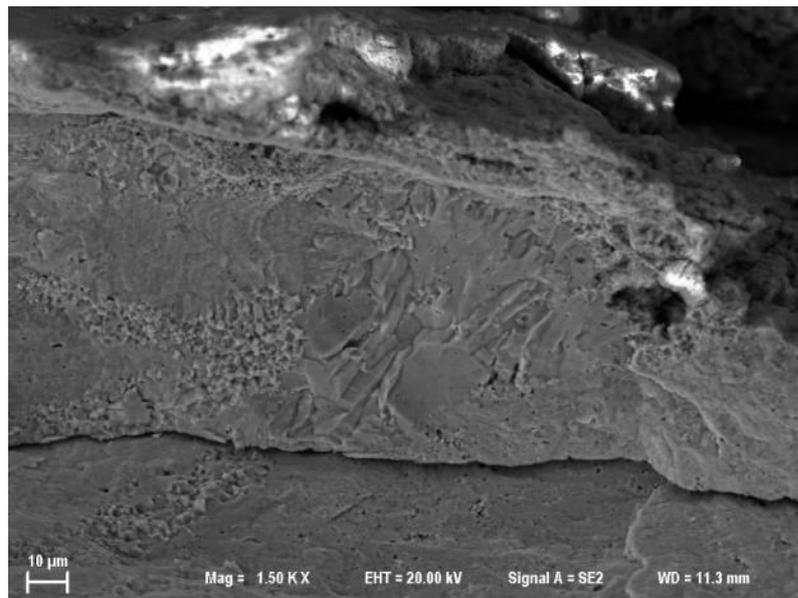


Figura 3.12 - Aspecto topográfico da região das fases formadas na região da trinca (óxidos).

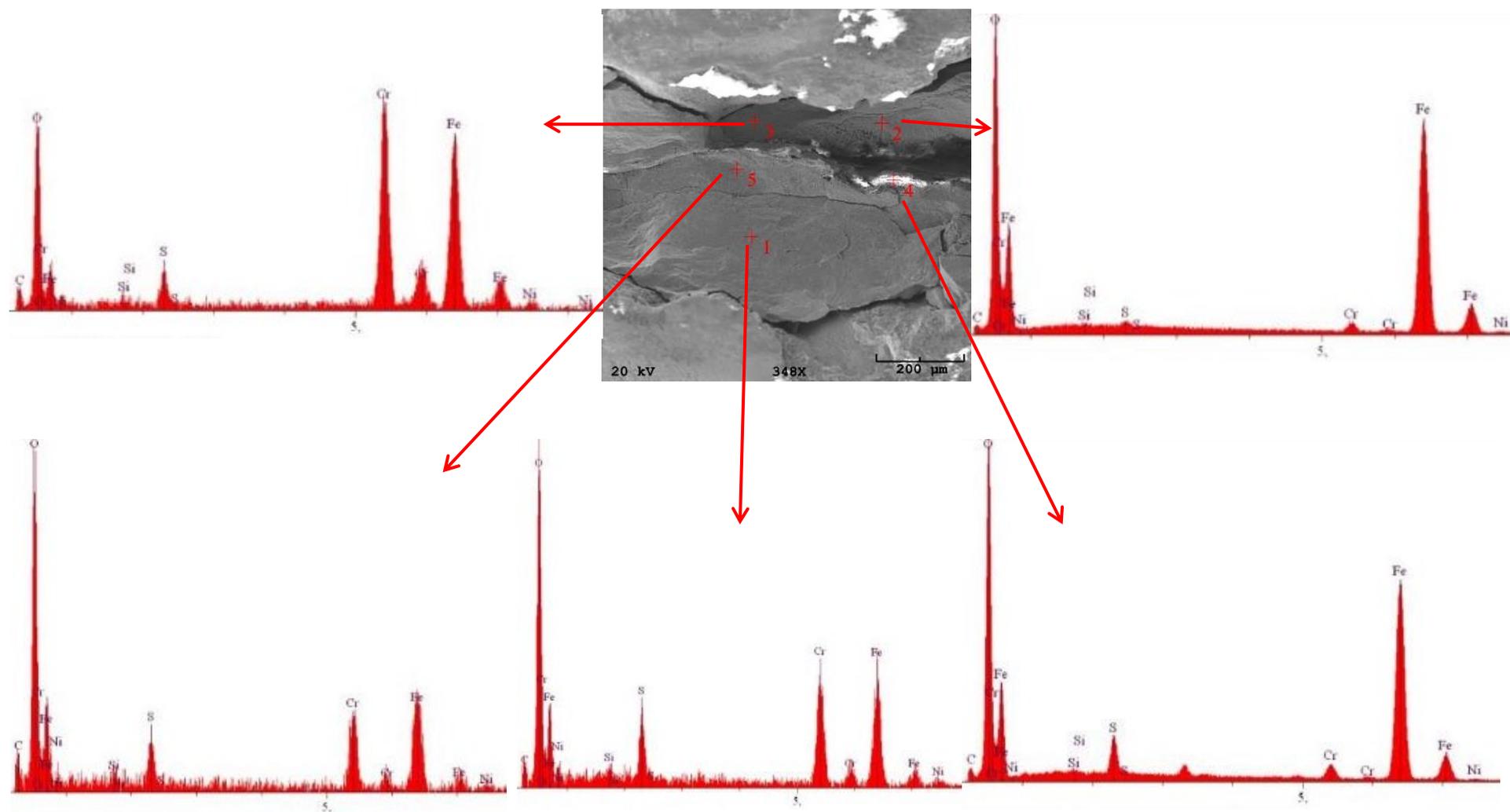


Figura 3.13 - Avaliação da composição química em diferentes regiões das camadas de óxido (amostra não recoberta com Au ou C).

3.1 Conclusões parciais

No presente capítulo foram realizados ensaios em amostra de peça soldada oriunda do superaquecedor, instalado em uma unidade produtora de ácido sulfúrico. Tal amostra continha trincas e ficou em operação por um tempo aproximado de 19 anos. Os resultados da análise *post-mortem* foram conduzidos usando microscopia eletrônica de varredura de alta resolução equipada com detector de raios-X, EDS. Os resultados obtidos com relação aos mecanismos de degradação permitem concluir que:

- a) Na seção transversal da junta soldada, foram observadas trincas secundárias e uma principal. A trinca principal se estendia por quase todo o cordão de solda e estava posicionada a cerca de 45 graus em relação ao mesmo. Isto sugere que as duas chapas unidas de forma perpendicular, estavam sujeitas a tensões de tração de forma que as tensões mecânicas máximas ocorram ao longo da trinca.
- b) Não há evidências de que a falha tenha ocorrido devido à formação de carbonetos de cromo em contornos de grão, fenômeno esse conhecido como sensitização e comum em soldas de aços inoxidáveis austeníticos;
- c) O espaço entre as faces da trinca principal, bem como das trincas secundárias, foi preenchido por produtos de corrosão, sendo estes principalmente óxidos de cromo e ferro. O enxofre apareceu em menores quantidades, mas estava sempre presente;
- d) O processo de corrosão parece ser controlado pela difusão do enxofre no material de solda, levando à formação de sulfetos de cromo adiante da interface óxidos/metálica de adição da solda;
- e) A falha das soldas do superaquecedor se deveu, aparentemente, à combinação da sulfetação com a presença de tensões mecânicas, podendo esse ser caracterizado como um processo de corrosão sob tensão.

CAPÍTULO IV

METODOLOGIA

Para que fosse possível propor soluções a fim de minimizar a ocorrência das trincas foram construídos diversos corpos de prova e os mesmos instalados dentro de uma unidade produtora de ácido sulfúrico para realização de testes *in situ* em uma condição semelhante à aquela onde ocorrem as trincas.

Optou-se por testar corpos de prova variando-se o consumível de soldagem. Para efeito de comparação, também foi testado o consumível usualmente empregado em que normalmente ocorrem as trincas (E308L). No intuito de criar uma barreira para que o meio corrosivo não entre em contato com o cordão de solda foram também testados diferentes revestimentos por aspensão térmica.

4.1 Desenvolvimento do porta-corpos de prova

Para permitir a inserção de corpos de prova no ambiente corrosivo, deve-se primeiro determinar um local para instalação deste na unidade produtora de ácido sulfúrico. Assim, a quantidade e dimensão dos corpos de prova deverá atender o espaço existente para instalação. O local para instalação dos corpos de prova deve possuir as seguintes características:

- a) Deve possuir a mesma temperatura e concentração de SO_2 , SO_3 e O_2 do local onde usualmente ocorrem as trincas;
- b) Deve permitir a instalação e remoção dos corpos de prova em pequenas paradas de unidade;
- c) Deverá ser um local onde há registro da temperatura e pressão do gás;
- d) Deve permitir a instalação de uma quantidade de amostras suficiente para realização dos ensaios.

Instalar e remover os corpos de prova em pequenas paradas significa realizar este trabalho sem a necessidade de entrar dentro do equipamento pois este estará em alta temperatura. Assim, a estratégia adotada foi fabricar um porta-amostra a ser instalado no flange V4 mostrado com um círculo vermelho na Figura 4.1.

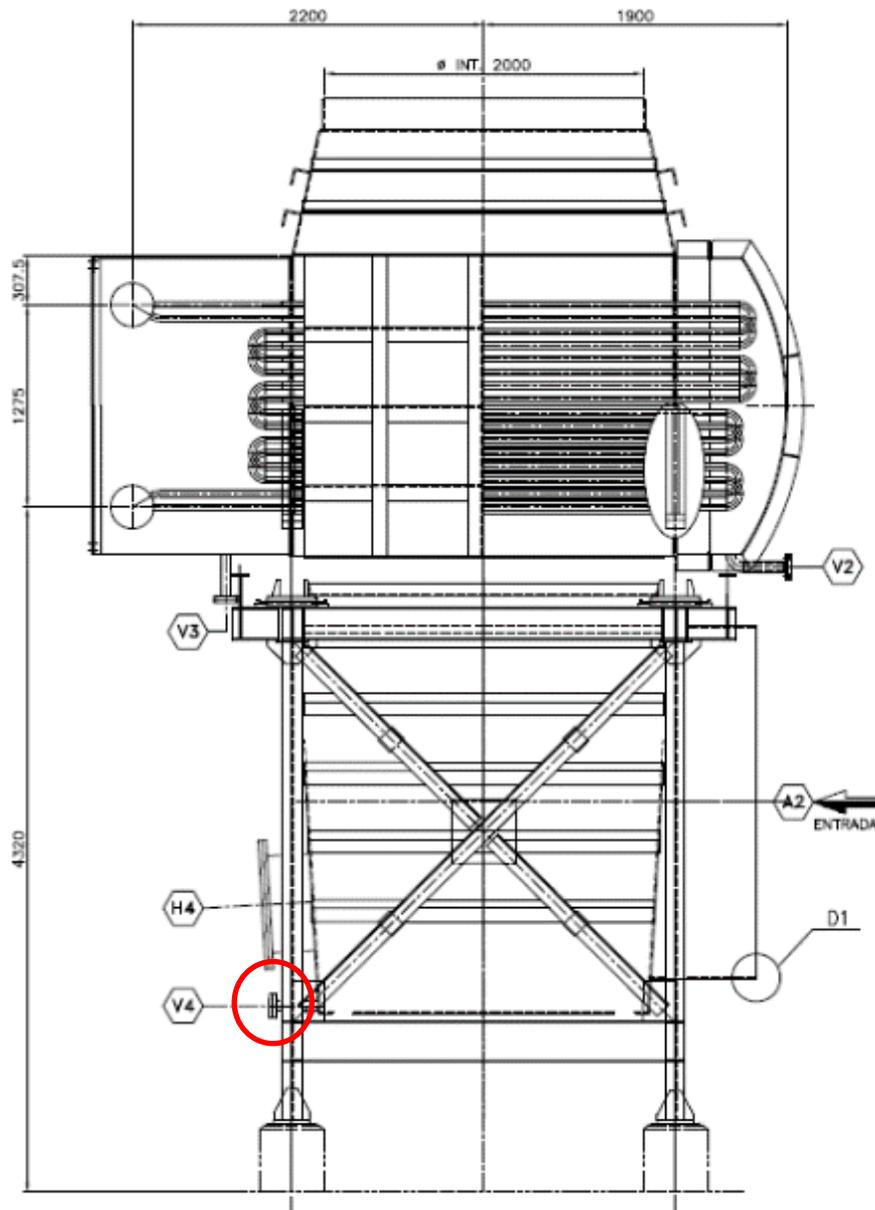


Figura 4.1 – Superaquecedor de vapor em corte mostrando com um círculo vermelho o flange onde foi instalado o porta-amostra com os corpos de prova.

Como os corpos de prova ficaram dentro do porta-amostra, e este será instalado em um flange já existente, assim, as dimensões do porta-amostra foram determinadas conforme o espaço disponível para montagem.

Foi realizado a medição do flange com o objetivo de realizar o projeto do porta-amostra e foi encontrado um diâmetro interno de 48,5mm.



Figura 4.2 – Medição do diâmetro interno para montagem do porta-amostra; medida encontrada = 48,5 mm.

Com base nas informações encontrada foi dimensionado um porta-amostra conforme mostrado na Figura 4.3.

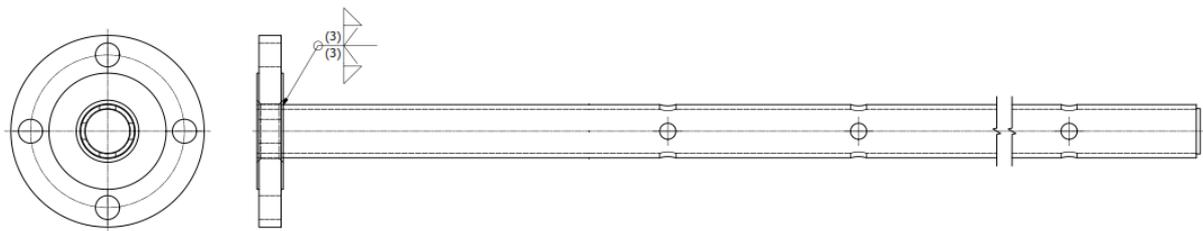


Figura 4.3 – Arranjo geral do porta-amostra.

Tal porta-amostra foi projetado utilizando-se um tubo de aço inoxidável AISI 304L com 1 ¼ " de diâmetro (31,75 mm) e 2223 mm de comprimento, do tipo STD, *schedule* nº 40, conforme mostrado na Figura 4.4. Também foram projetados 13 furos ao longo do comprimento do tubo para coincidirem com a região de solda das juntas e permitir a entrada do gás em alta temperatura. Na extremidade oposta ao flange foi inserido um tampão.

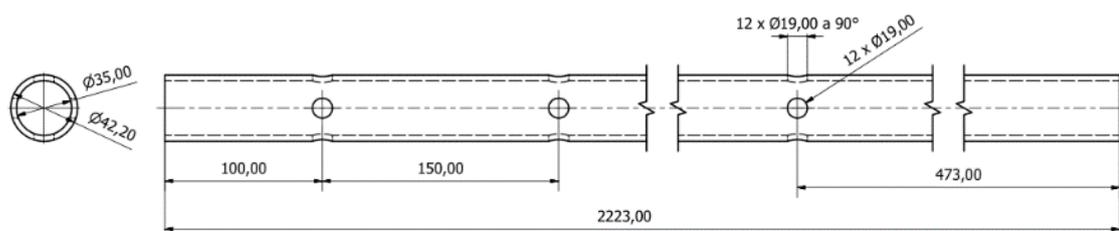


Figura 4.4 – Tubo utilizado no porta-amostra.

A extremidade da entrada do tubo foi fixada na boca de visita por meio de um flange especial, também em aço AISI 304, com dimensões mostradas na Figura 4.5.

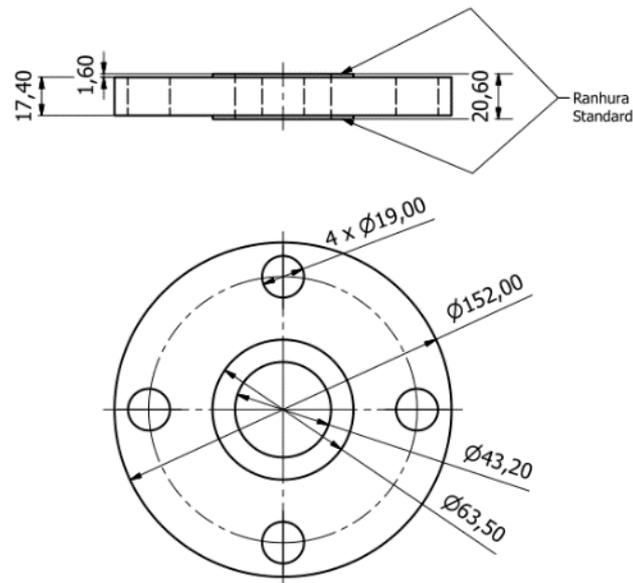


Figura 4.5 – Flange especial utilizado para fixar o porta-amostra.

O porta-amostra depois de fabricado pode ser observado na Figura 4.6.



Figura 4.6 – Porta-amostra depois de fabricado.

4.2 Parametrização da soldagem

Com o objetivo de garantir a ausência de defeitos nas uniões soldadas dos corpos de prova, optou-se por qualificar o processo de soldagem. Desta forma, previne-se que a trinca ocorra por defeito de soldagem e não pelo efeito do ambiente corrosivo.

A parametrização da soldagem foi realizada utilizando o mesmo material base para construção dos corpos de prova AISI 304H (ASTM A240, 2018) com 9,5 mm de espessura e composição química mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Classificação e composição química nominal do metal de base, conforme (ASTM A240, 2018).

AISI	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni
304H	0,04–0,10	2,00	0,045	0,030	0,75	18,0-20,0	8,0–10,5

4.2.1 Determinação da junta soldada

Os consumíveis (metais de adição) para a realização das soldagens foram os eletrodos E308L e E316L, nas bitolas 2,4 mm e 3,25 mm, cuja composição química nominal é mostrada na Tabela 4.2, devendo ser soldados na polaridade eletrodo positivo (AWS A5.4 , 2012).

Tabela 4.2 - Composição química dos eletrodos utilizados conforme AWS A5.4 (2012).

Eletrodo	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	Cu
E308L	0,04	18,0- 21,0	9,0- 11,0	0,75	0,5- 2,5	1,00	0,04	0,03	0,75
E316L	0,04	17,0- 20,0	11,0- 14,0	2,0- 3,0	0,5- 2,5	1,00	0,04	0,03	0,75

Tabela 4.3 - Propriedades do eletrodo conforme AWS A5.4 (2012).

Eletrodo	Limite de resistência (MPa)	Alongamento %	Tratamento térmico
E308L	520	30	Nenhum
E316L	490	30	Nenhum

Com base nas composições químicas nominais apresentadas na Tabela 4.2 e na Tabela 4.3, construíram-se os Diagramas de Schaeffler mostrados na Figura 4.7, considerando-se diluição de 30% e utilizando-se software (EWM, 2018). Por esses diagramas, é possível afirmar que o eletrodo E308L seria o mais indicado pelo fato de que a composição química do metal de solda final se encontra mais próximo do campo. Adicionalmente, através do diagrama de Schaeffler, observa-se uma sutil tendência à maior formação de ferrita quando se solda como o eletrodo E316L, pela maior combinação de elementos alfa-gênicos, especialmente molibdênio.

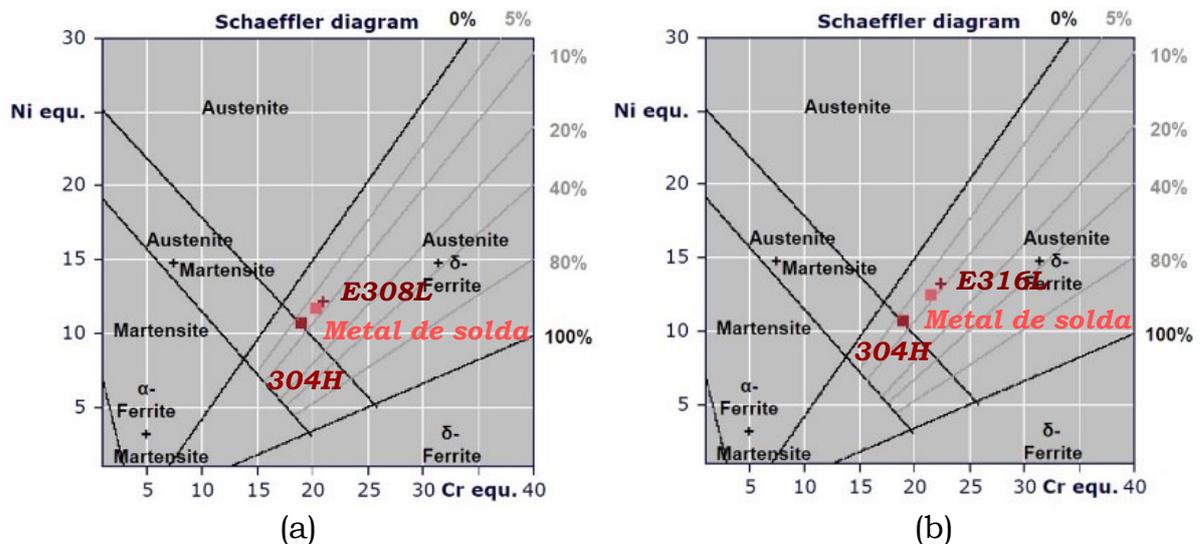


Figura 4.7 - Diagramas de Schaeffler previstos para as soldas realizadas com eletrodo E308L (a) e com o E316L (b), ambos em metal base AISI 304H e considerando-se diluição de 30%.

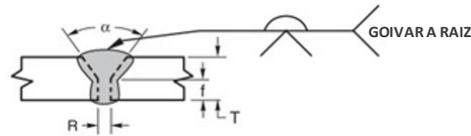
A retirada de amostras da chapa foi realizada por corte a plasma, sendo retiradas:

- Dez amostras com 100 mm x 100 mm para deposição dos revestimentos e respectivas caracterizações.
- Duas amostras nas duas direções perpendiculares para ensaio de tração do metal de base, conforme ASTM A370 (2018), totalizando quatro corpos de prova.
- Dez placas de teste para levantamento de parâmetros de soldagem e realização de qualificação de procedimento e soldador, conforme ASME IX (2017).

As dimensões das placas de teste para levantamento de parâmetros de soldagem foram 200 mm x 200 mm x 9,5 mm, enquanto para a qualificação foram 300 x 200 x 9,5 mm. Isso, de forma a se economizar material no levantamento de parâmetros e realizar a quantidade de corpos de prova requisitados pela ASME IX (2017). Portanto, foram realizados dois ensaios de tração, dois de dobramento de face e dois de dobramento de raiz, para a qualificação de procedimento, que engloba a qualificação de soldador, em termos de quantidade de corpos de prova. A posição de soldagem é a plana, logo a posição de teste foi a 1G.

Para a escolha do tipo de preparação do chanfro, observaram-se as juntas de topo com penetração total pré-qualificadas conforme AWS D1.6 (2017), sendo que há duas opções. A primeira opção, mostrada na Figura 4.8, se refere à junta soldada sem cobrejunta, mas com a necessidade de remoção do passe de raiz e a deposição de passe de verso, necessitando, portanto, de acesso por ambos os lados da junta. Já na segunda opção, apresentada na Figura 4.9, há cobrejunta e deposição por apenas um lado da face da junta e, portanto, sem a necessidade de remoção do passe de raiz por goivagem/esmerilhamento.

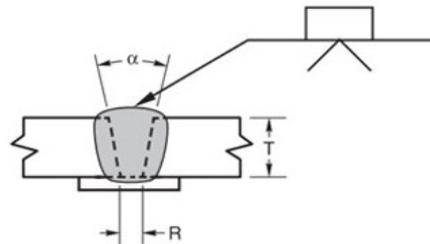
Solda de chanfro em V (2)
Junta de topo (B)



Processo de Soldagem	Designação da Junta	Espessura do Metal Base T	Preparação do Chanfro			Posições de Soldagem Permitida	Notas	
			Abertura da Raiz	Tolerâncias				
			Face da Raiz	Como Detalhado (ver 5.11.2)	Como Montado (ver 5.11.2)			
SMAW GTAW	B-U2	U	Ângulo do Chanfro	$R = 0 \text{ até } t/2 \leq 1/8$ $f = 0 \text{ até } T/2 \leq 1/8$	$+ T/4 \leq 1/16, -0$ $+ T/4 \leq 1/16, -0$	$+1/16, -T/2 \leq 1/8$ Não Limitado ^a	Todas	d, k, o
	B-L2	2 max.	$\alpha = 60^\circ$		$+10^\circ, -0^\circ$	$+10^\circ, -5^\circ$		

Figura 4.8. Junta pré-qualificada conforme AWS D1.6 (2017) sem cobrejunta, mas com necessidade de remoção do passe de raiz e deposição de passe de verso, modificado.

Solda de chanfro em V (2)
Junta de topo (B)



Tolerâncias	
Como Detalhado (ver 5.11.2)	Como Montado (ver 5.11.2)
$R = +1/16, -0$	$+1/4, -1/16$
$\alpha = +10^\circ, -0^\circ$	$+10^\circ, -5^\circ$

Processo de Soldagem	Designação da Junta	Espessura do Metal Base (U = Ilimitado) T	Preparação do Chanfro		Posições de Soldagem Permitida	Notas
			Abertura da Raiz	Ângulo do Chanfro		
SMAW	B-U2a	U	$R = 1/4$	$\alpha = 45^\circ$	Todas	k, o

Figura 4.9. Junta pré-qualificada conforme AWS D1.6 (2017) com cobrejunta, mas sem necessidade de remoção do passe de raiz, modificado.

Em consonância com a junta da Figura 4.8, a junta mostrada na Figura 4.10 foi proposta pela AWS D10.4 (1986), sendo que o ângulo de $37,5^\circ$ pode ser reduzido a 30° de forma a se reduzir o volume de metal depositado e, conseqüentemente, minimizar distorções/tensões residuais. Mais uma vez há a necessidade de acesso por ambos os lados da junta (face e raiz) para realizar a remoção do passe de raiz e deposição do passe de verso.

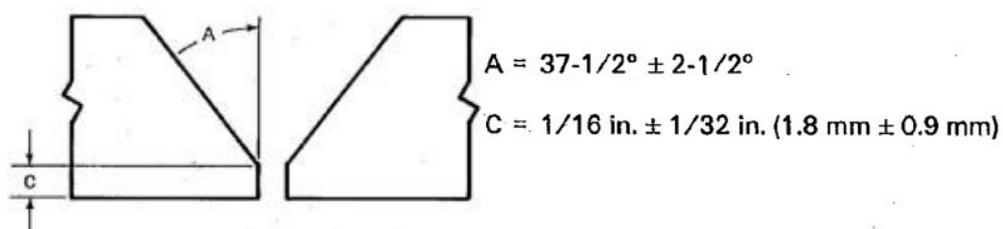


Figura 4.10. Junta proposta pela AWS D10.4 (1986) com cobrejunta e sem necessidade de remoção do passe de raiz, modificado.

Com base nessas recomendações e discussões, optou-se por executar o chanfro conforme Figura 4.11, em função de maior produtividade associada à deposição em função da menor quantidade de material a ser depositado (menor volume da junta).

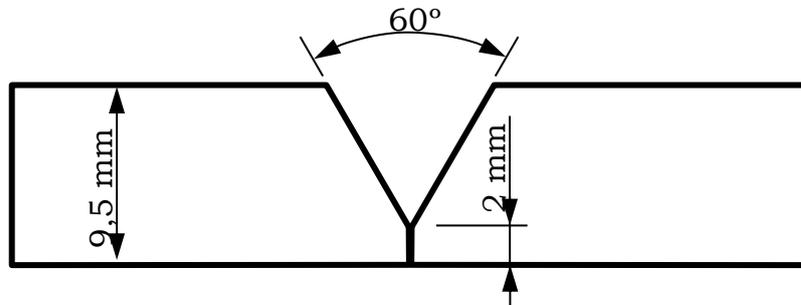
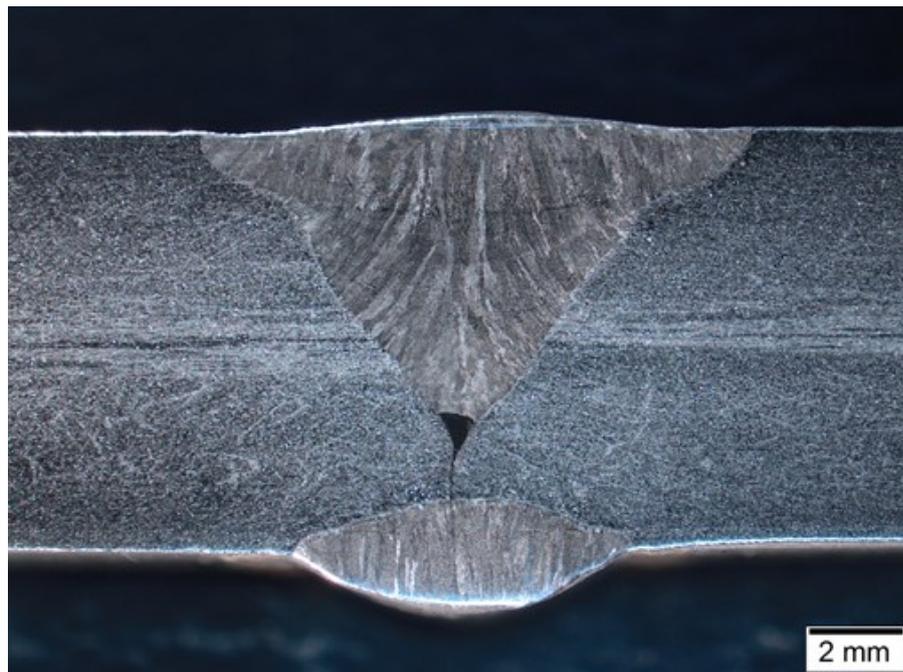


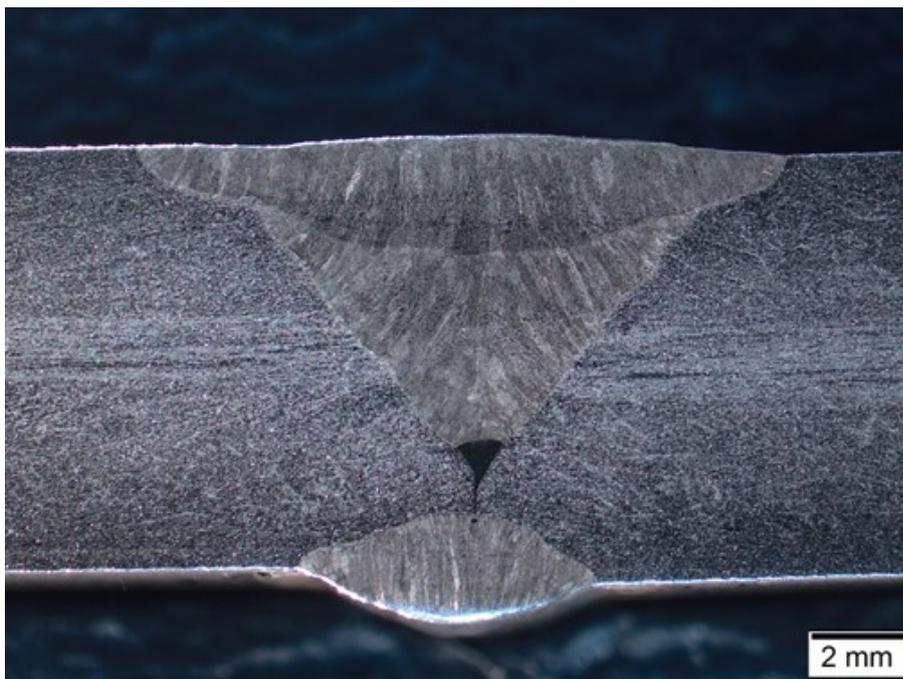
Figura 4.11. Preparação da junta, com os dimensionais do chanfro.

Entretanto, durante a parametrização inicial, partindo-se de recomendações do fabricante do consumível (eletrodo revestido), observou-se a falta de penetração, conforme mostra a Figura 4.12. Assim, foi proposta a alteração do projeto da junta conforme mostrado na Figura 4.13, aumentando-se a abertura da raiz (folga) e o ângulo do chanfro de forma a garantir a penetração e, ao mesmo tempo, a fusão lateral.

Destaca-se que para a revelação da microestrutura, a preparação inicial foi lixamento manual com lixas *mesh* 120, 220, 320, 400, 600, 1000 e 1200, seguidas de polimento com alumina (Al_2O_3) de 1 micron. Em seguida, foi utilizado o reagente água régia, cuja composição é 100ml de HCl + 3ml de HNO_3 + 100ml de Álcool Etílico. As amostras foram mergulhadas no reativo por um período de aproximadamente 15 s, em seguida foram submetidas à água corrente, para interrupção do ataque químico. As imagens foram obtidas por meio de microscópio óptico da marca OLYMPUS, modelo BX41M, com registro fotográfico via computador.



(a) Metal de adição E308L



(b) Metal de adição E316L

Figura 4.12. Macrografia das soldas executadas conforme proposta de preparação inicial da Figura 4.11 e que apresentaram falta de penetração.

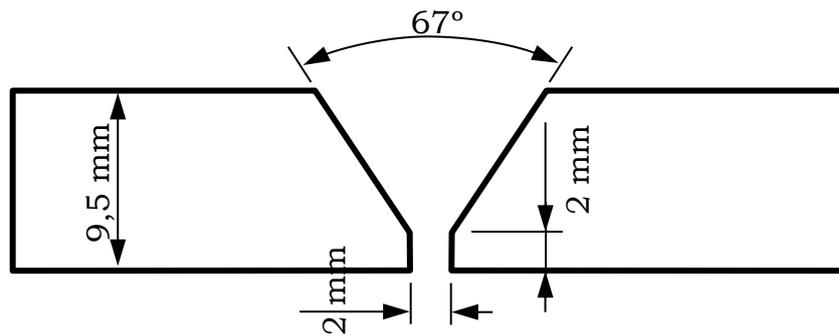


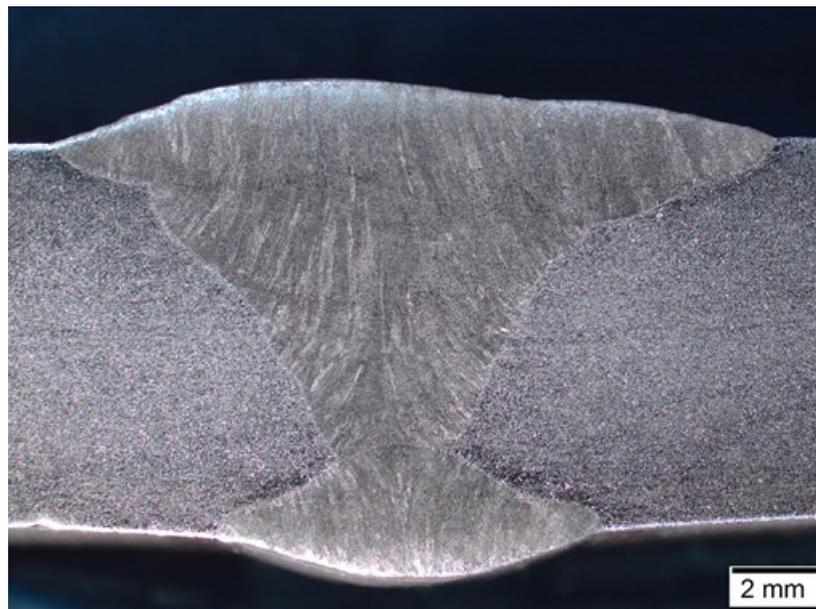
Figura 4.13. Alteração na preparação da junta, com os dimensionais finais do chanfro.

4.2.2 Macrografias

A partir da junta proposta foram realizadas as soldagens na posição 1G (plana), em ambos os materiais nas placas de teste mencionadas, obtendo-se as juntas apresentadas na Figura 4.14. Pelas macrografias observa-se a ausência de descontinuidades, assim como reforço de face e raiz e concordância (borda/margem do cordão) com geometrias adequadas. Não se observou ao longo do cordão em inspeção visual inicial qualquer sinal de mordeduras ou sobreposições.

Na Figura 4.14, observa-se que foram necessários cinco passes para a completa união da junta. Um passe de raiz realizado inicialmente com 80 A (corrente ajustada) realizando-se a deposição pela face da junta soldada. Após esse passe de raiz, seguiram-se três (3) passes de enchimento/acabamento com corrente ajustada de 120 A, até o completo enchimento da junta. Por fim, removeu-se a raiz inicialmente feita com uso de lixamento abrasivo (esmerilhamento) e realizou-se um passe de raiz no verso com corrente ajustada de 90 A, de forma a se assegurar a completa refusão do passe anterior, garantindo-se assim a sanidade da junta em termos de penetração total/completa. A velocidade média utilizada para as soldagens foi 17 cm/min (2,82 mm/s) e os cordões de solda tiveram um comprimento médio de depósito de 70 mm, o que equivale à deposição de um eletrodo.

A partir da verificação da ausência de descontinuidades, procedeu-se à execução dos demais ensaios mecânicos (tração e dobramento), seguindo a rota de qualificação conforme ASME IX (2017).



(a) Metal de adição E308L



(b) Metal de adição E316L

Figura 4.14. - Macrografia das soldas finais executadas sem descontinuidades, conforme proposta de preparação inicial da Figura 4.13.

4.2.3 Ensaios Mecânicos

A Tabela 4.4 mostra os resultados obtidos a partir dos ensaios de tração realizados conforme ASME IX (2017) e ASTM A370 (2018) e a Tabela 4.5 mostra os resultados dos ensaios de dobramento realizados conforme ASME IX (2017).

Com relação aos valores de resistência mecânica, a ASMEC IX (2017) estabelece no QW-153 que o critério de aceitação para valores obtidos nos ensaios de tração é que os valores mínimos para a resistência da solda deve ser o menor valor para o limite de resistência

do metal de base. No caso do AISI 304H (UNS No. S30409, P-No. 8, Group No. 1, ISO 15608 Group 8.1, Nominal Composition 18Cr–8Ni e Product Form Plate, sheet & strip), o mínimo limite de resistência especificado é 515 MPa (75 ksi), em conformidade com o QW-422.

Dessa forma, como o menor valor obtido durante os ensaios de tração foi de 646 MPa, todos os corpos de prova estão aprovados. É importante mencionar um menor valor da tensão limite de resistência da junta soldada obtida pelo eletrodo E316L em comparação com o E308L (653 MPa contra 682 MPa, respectivamente), o que está em conformidade com os valores nominais para estes materiais.

Com relação ao ensaio de dobramento, nenhuma descontinuidade foi observada, o que aprova a qualificação para esse ensaio, conforme QW-163 da ASME IX (2017).

Tabela 4.4. - Resultados dos ensaios de tração das uniões soldadas conforme ASME IX. BPVC, (2017) e ASTM A370, (2018).

Corpo de prova*	Limite de escoamento (MPa)			Limite de Resistência (MPa)		
	Valor	D.p.	D.p.	Valor	D.p.	D.p.
MB-L_1	288	2,5	2,3	669	2	5,8
MB-L_2	283			665		
MB-T_1	282	1		675	8	
MB-T_2	284			659		
E308L_1	371	1	6,6	682	0,5	15,7
E308L_2	373			683		
E316_1	358	1		646	6,5	
E316_2	360			659		

*MB-L = Metal de base cortado no sentido longitudinal da chapa e MB-T = cortado no sentido transversal

Tabela 4.5. - Resultados dos ensaios de dobramento das uniões soldadas conforme ASME IX. BPVC, (2017).

Corpo de prova*	Dimensões (mm)			Observações
	Espessura	Largura	Distância entre roletes	
308F	9,47	38,83	90	Sem descontinuidades
308R	9,47	39,56	90	Sem descontinuidades
316F	9,47	39,34	90	Sem descontinuidades
316R	9,47	39,69	90	Sem descontinuidades

* 308F e 316F = Dobramento realizado tracionando o reforço da solda. 308R e 316R Dobramento realizado tracionando a raiz da solda.

4.2.4 *Oscilogramas de tensão e corrente*

De forma a ilustrar a aquisição de dados realizadas com sistema de instrumentação desenvolvido pelo Laprosolda, utilizou-se frequências de amostragem em 5 kS/s e 13 bits, cujos oscilogramas são apresentados na Figura 4.15 e na Figura 4.16, respectivamente para os eletrodos E308L e E3106L. Pelos sinais observados, é possível afirmar que houve uma boa regularidade das soldagens em termos de poucos picos de acendimento/reignição de arco. É possível também observar que, em conformidade com os valores ajustados de corrente, o passe de raiz inicial apresentou uma corrente média de 80 A. Já para os passes de enchimento/acabamento, a corrente média é aproximadamente de 120 A e, para o passe de verso, em torno de 90 A.

Procurou-se trabalhar com pequeno comprimento de arco, o que levou a tensões médias da ordem de 25 V, 30 V e 27 V, respectivamente para o passe de raiz inicial, passes de enchimento/acabamento e passe de raiz de verso. Essa tendência acompanha a alteração dos níveis de corrente, em função da característica estática do arco para processo de soldagem que utiliza eletrodo consumível.

4.2.5 *Resultado da parametrização*

Em conformidade com os critérios de qualificação apontados na ASME IX (2017), as juntas soldadas se encontram qualificadas para ambos os materiais de adição (E308L e E316L), o que implica dizer que os parâmetros de soldagem utilizados conseguiram produzir juntas em conformidade técnica adequada.

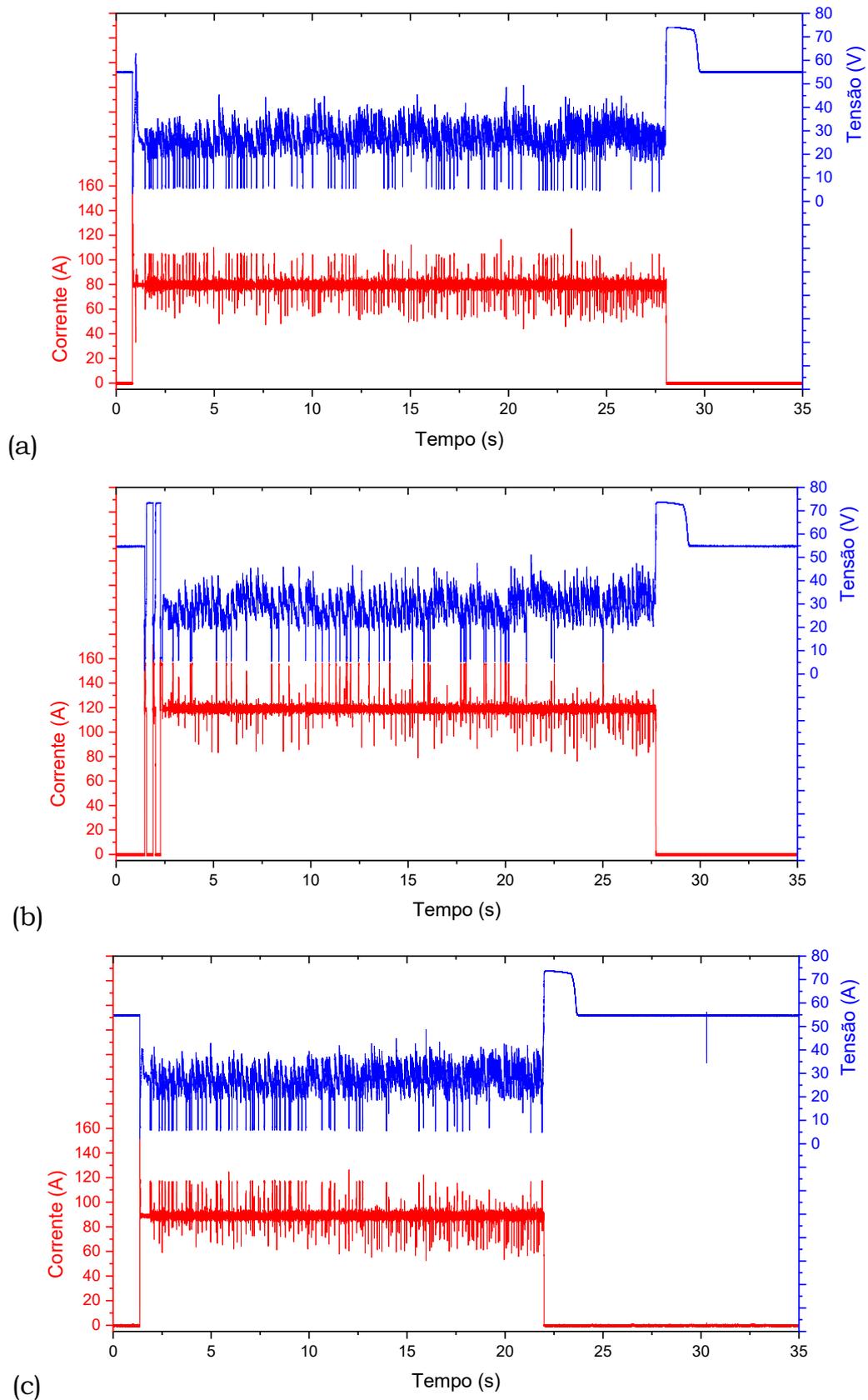


Figura 4.15. - Oscilogramas de sinais elétricos durante a soldagem com eletrodo E308L: (a) exemplo de passe de raiz; (b) exemplo de passe enchimento e (c) exemplo de passe de raiz no verso.

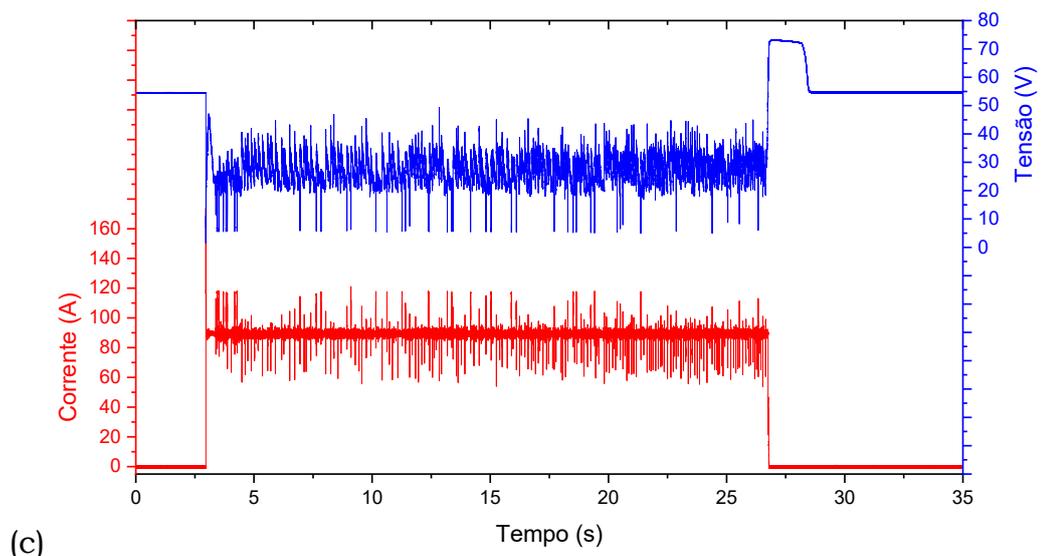
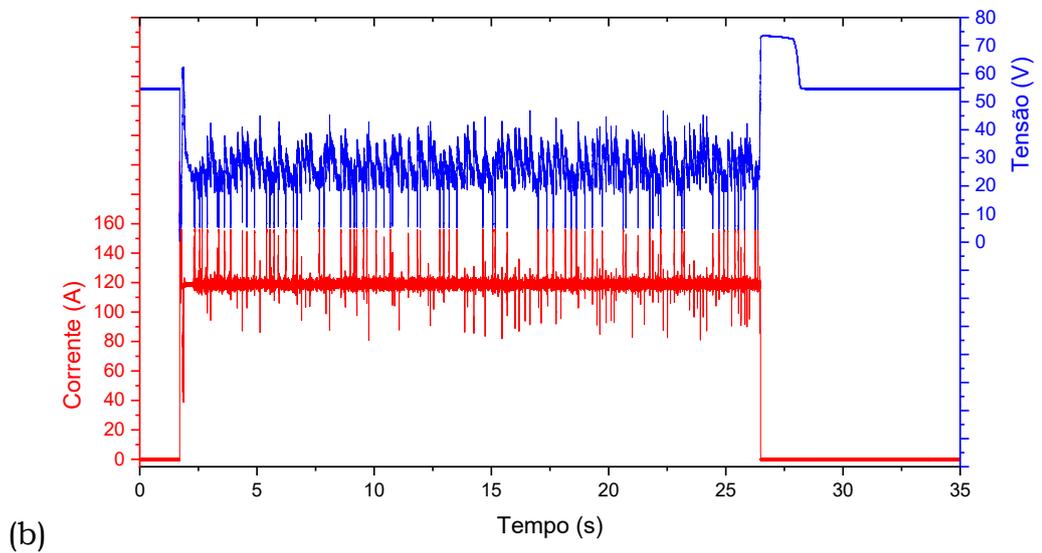
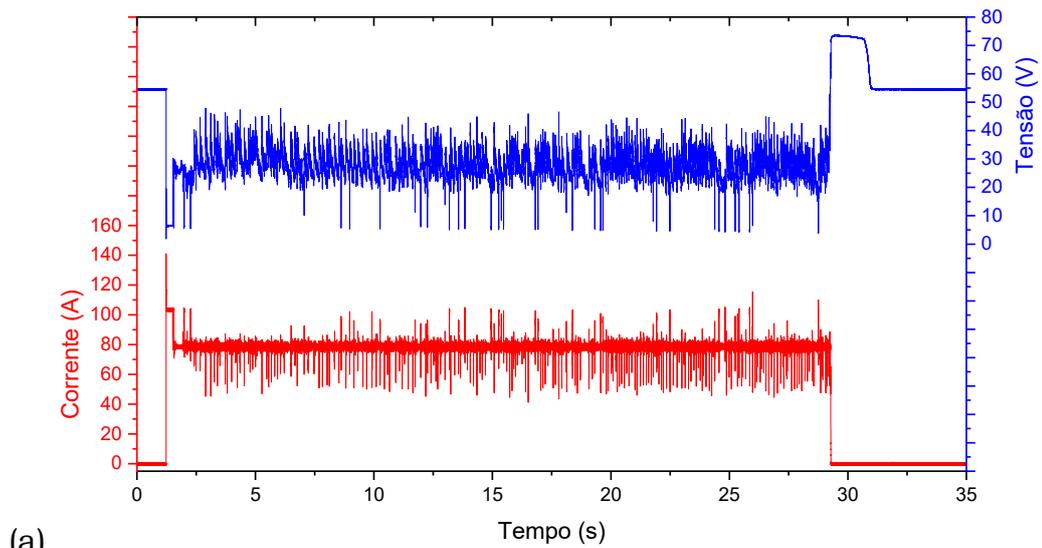


Figura 4.16. - Oscilogramas de sinais elétricos durante a soldagem com eletrodo E316L: (a) exemplo de passe de raiz; (b) exemplo de passe enchimento e (c) exemplo de passe de raiz no verso.

4.3 Concepção, projeto, fabricação e montagem dos corpos de prova

4.3.1 Concepção dos corpos de prova

Na literatura existem normas sobre os ensaios de corrosão sob tensão, sendo as principais descritas na ASTM G49-85 (2011) para corpos de prova de tração e na ASTM G39-99 (2016) para corpos de prova de flexão. Os ensaios da ASTM G39-99 (2016) são mostrados na Figura 4.17.

Neste trabalho diversos corpos de prova foram testados a fim de reproduzir de forma controlada a trinca que ocorre em diversos equipamentos das unidades que produzem ácido sulfúrico.

Tendo em vista o espaço disponível em campo para a realização dos testes no superaquecedor (diâmetro interno do porta-amostra de 35 mm e comprimento aproximado de 2 m), as configurações a, b e c, mostradas na Figura 4.17, foram descartadas. Optou-se então por realizar os testes do tipo *double-beam* (Figura 4.17-d), que consiste em dois corpos de prova que são dobrados em torno de um espaçador. Neste caso, as extremidades são soldadas de modo a garantir que a tensão máxima de flexão ocorra na região central de cada conjunto. Esta configuração também permite ensaiar dois corpos de prova simultaneamente no mesmo conjunto utilizando pouco espaço.

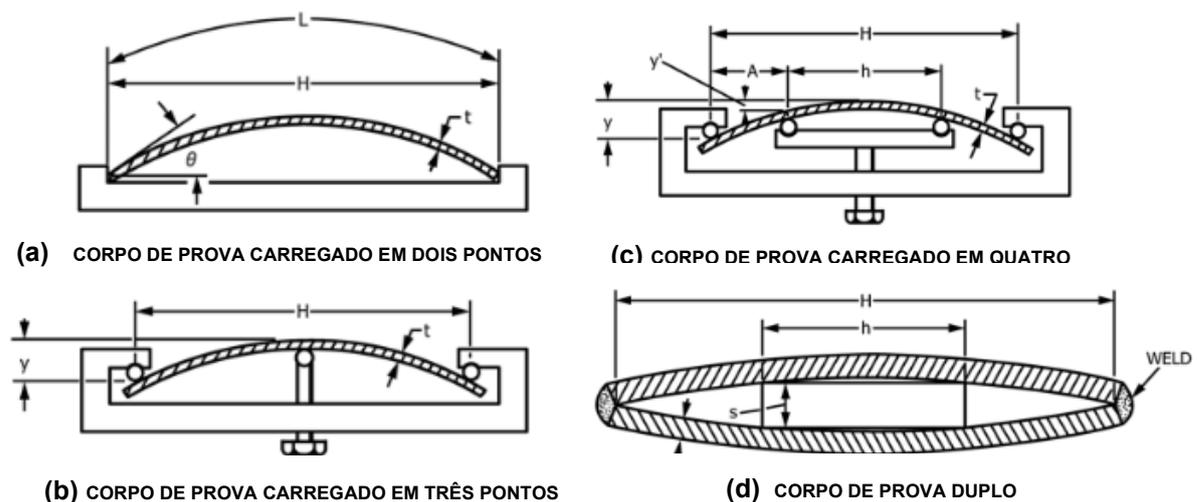


Figura 4.17 - Configurações esquemáticas de corpos de prova de flexão para corrosão sob tensão (ASTM G39-99, 2016), modificado.

Outros trabalhos onde também foram utilizados corpos de prova tipo *double beam* podem ser vistos em (RAHIMI, MEHREZ e MARROW, 2016) e (SELVIG, HUANG e GUZONAS, 2012).

Foram realizadas simulações por elementos finitos por meio do programa ANSYS® *Mechanical-Workbench* 18.1 para analisar as tensões obtidas nos ensaios e realizar o dimensionamento dos corpos de prova.

Nessa etapa, as simulações foram realizadas para calcular as tensões máximas de ensaio e para otimizar as dimensões dos corpos de prova. Foi aplicado um nível de tensão de tal forma que o fenômeno da corrosão sob tensão possa ocorrer. As propriedades mecânicas do AISI 304 usadas nos cálculos foram baseadas no (AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE, 1979) que apresenta propriedades de diversos aços inoxidáveis em função da temperatura. As dimensões dos corpos de prova e flecha de dobramento foram ajustadas de forma que a tensão máxima fique entre 80 a 90% do limite de escoamento encontrado no ensaio de tração.

Todos os corpos de prova foram produzidos em aço inoxidável tipo 304H (mesmo aço utilizado nas unidades produtoras de ácido sulfúrico). A Tabela 4.6 descreve os consumíveis de soldagem e revestimentos aplicados.

Tabela 4.6 – Informações construtivas dos corpos de prova.

Metal Base	Consumível de soldagem	Revestimento	Entalhe?	Quantidade de corpos de prova
304H	E308L	Sem revestimento	Sim	4
304H	E316L	Sem revestimento	Sim	4
304H	E308L	Sem revestimento	Não	4
304H	E316L	Sem revestimento	Não	4
304H	E308L	Alumínio	Não	4
304H	E308L	NiCrBSi	Não	4

4.3.2 Projeto dos corpos de prova

A dimensão dos corpos de prova foi determinada conforme o espaço disponível no porta-amostra. O espaço interno do porta-amostra é bastante reduzido, sendo necessário buscar uma construção que possa permitir a inserção deste em um cilindro com 35 milímetro de diâmetro.

As tensões nos corpos de prova tipo *double-beam* foram calculadas conforme fórmula abaixo (ASTM G39-99 , 2016):

$$\sigma_M = \frac{3Ets}{H^2[1 - (h/H)][1 + (2h/H)]}$$

Onde:

σ_M = Tensão de tração máxima,

E = Módulo de elasticidade,

t = Espessura do corpo de prova,

s = Espessura do espaçador central,

H = Ver Figura 4.17,

h = Largura do espaçador



Figura 4.18 – Espaçador central com retângulo em amarelo mostrando os locais de coleta da medida (s) e (h) para utilização do cálculo da norma ASTM G39-99 (2016).

A fim de adaptar o projeto adotado do corpo de prova à metodologia de cálculo mostrada na norma ASTM G39-99 (2016), as medidas (s) e (h) foram adquiridas traçando um retângulo dentro do espaçador central.

Desta forma, levando-se em consideração as dimensões dos corpos de prova e espaçador central (ver Figura 4.20) os resultados considerados foram:

$E = 193.000 \text{ GPa}$ (AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE, 1979), $t = 7 \text{ mm}$, $s = 2,1 \text{ mm}$, $H = 150 \text{ mm}$, $h = 45$. Assim, o valor de tensão de tração máxima (σ_M) encontrado foi de 338 MPa. Utilizando um valor médio para a tensão de escoamento encontrado nos ensaios de tração de 365 MPa (ver Tabela 4.4), identificou-se que os corpos de prova, quando montados e em temperatura ambiente, estariam tensionados a 92% da tensão de escoamento. Importante ressaltar que à temperatura aproximada de 600 °C, o valor do módulo de elasticidade cai para 150 GPa e o valor da tensão de escoamento cai para aproximadamente 113 MPa para o aço inoxidável 304 e 140 MPa para o aço inoxidável 316 (AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE, 1979). Assim, durante os ensaios, os corpos de prova entraram no regime plástico do material.

No intuito de validar os cálculos descritos acima, foi realizado uma simulação via métodos dos elementos finitos. O modelo utilizado nas simulações é mostrado na Figura 4.19. O desenho foi feito no programa Autodesk® Inventor® Professional 2018, sendo modelado apenas metade do corpo de prova devido à simetria geométrica e de esforços aplicados neste ensaio, acarretando num significativo ganho computacional.

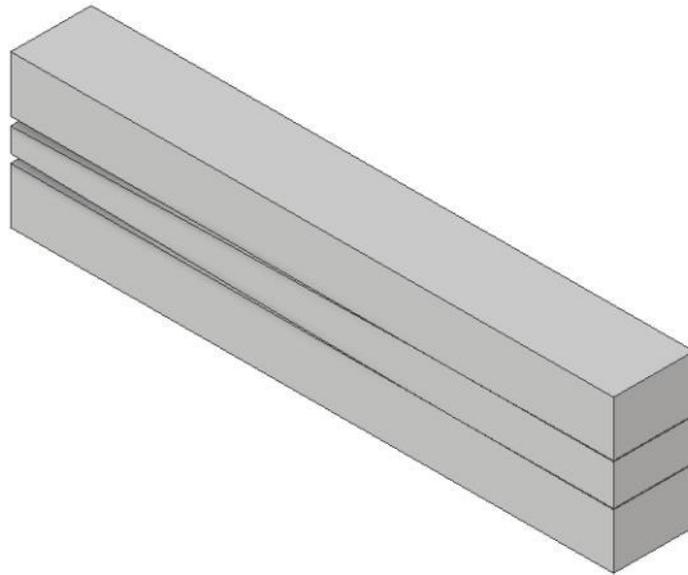


Figura 4.19 - Modelo utilizado nas simulações por elementos finitos.

Nessa configuração, o espaçador central foi fixado e os dois corpos de prova foram submetidos a deslocamentos em suas extremidades na direção vertical, no sentido de encostarem no espaçador.

Para tanto, a geometria foi testada até se chegar no dimensionamento ótimo de 150 mm de comprimento, 10 mm de largura e 7 mm de espessura. O espaçador foi dimensionado para gerar uma flecha de 1,155 mm no centro do corpo de prova. O desenho do conjunto final é mostrado na Figura 4.20. Nessas condições, a tensão observada no centro do corpo de prova foi de 299,6 MPa, que corresponde a 82% do limite de escoamento obtido nos ensaios de tração para este material (365 MPa). Portanto, o valor calculado está 11% menor que o valor simulado.

Na Figura 4.21 são mostradas as condições de contorno para realização da simulação, enquanto na Figura 4.22 é mostrado o resultado da simulação sem o entalhe.

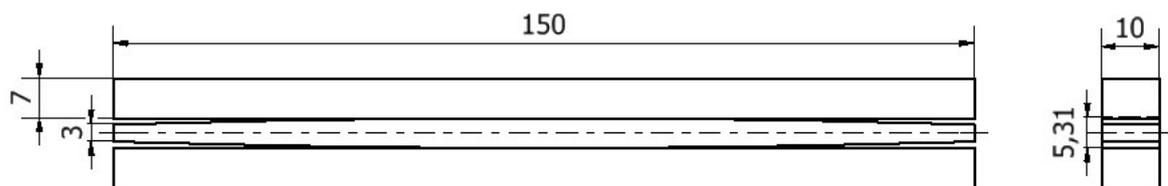


Figura 4.20 - Dimensões dos corpos de prova e espaçador.



Figura 4.21 – Condições de contorno para realizar a simulação no corpo de prova sem entalhe.

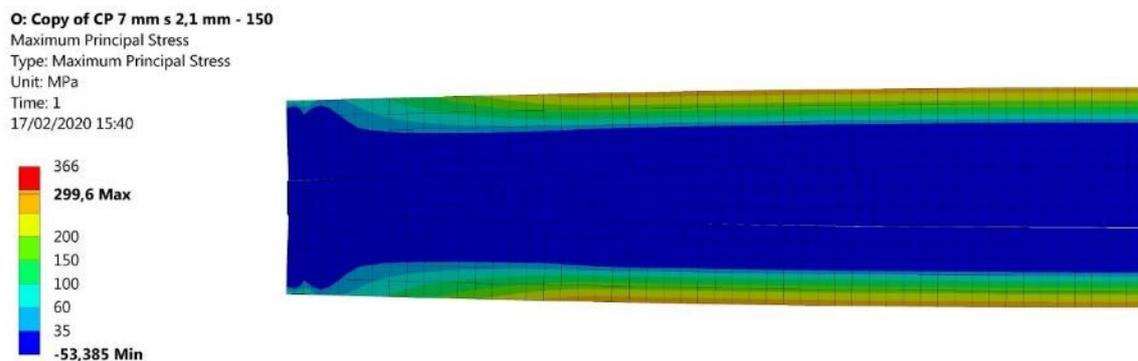


Figura 4.22 – Tensão principal obtida na simulação do corpo de prova, sem entalhe.

O corpo de prova entalhado é apresentado na Figura 4.23. Destaca-se que as dimensões do entalhe foram proporcionais às mostradas na ASTM F519 (2018), que utiliza um corpo de prova de 10 mm de espessura. Neste caso foi realizado um entalhe que tem a intenção de concentrar o deslocamento plástico em uma única região, acelerando, assim, o aparecimento das trincas durante os ensaios. Na Figura 4.24 são mostradas as condições de contorno para realização da simulação, enquanto na Figura 4.25 é mostrado o resultado da simulação com o entalhe.

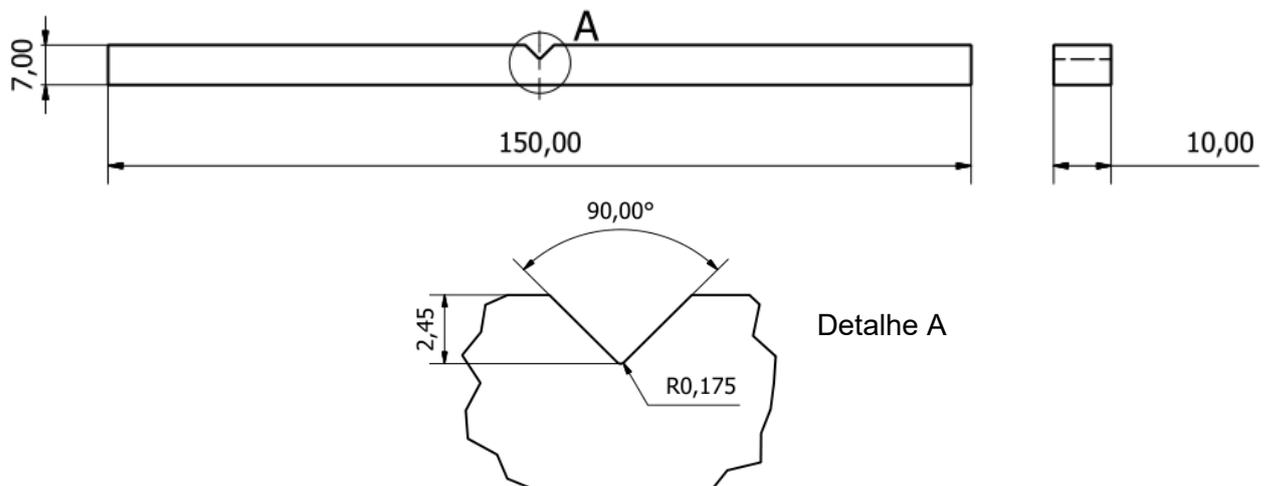


Figura 4.23 – Corpo de prova com entalhe.

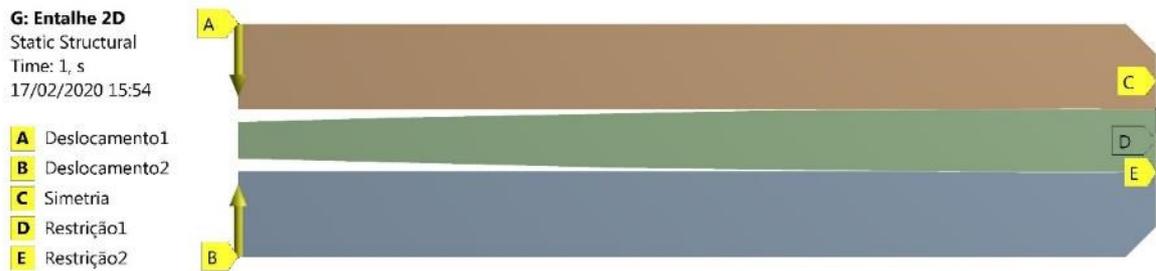


Figura 4.24 - Condições de contorno para realizar a simulação no corpo de prova com entalhe.

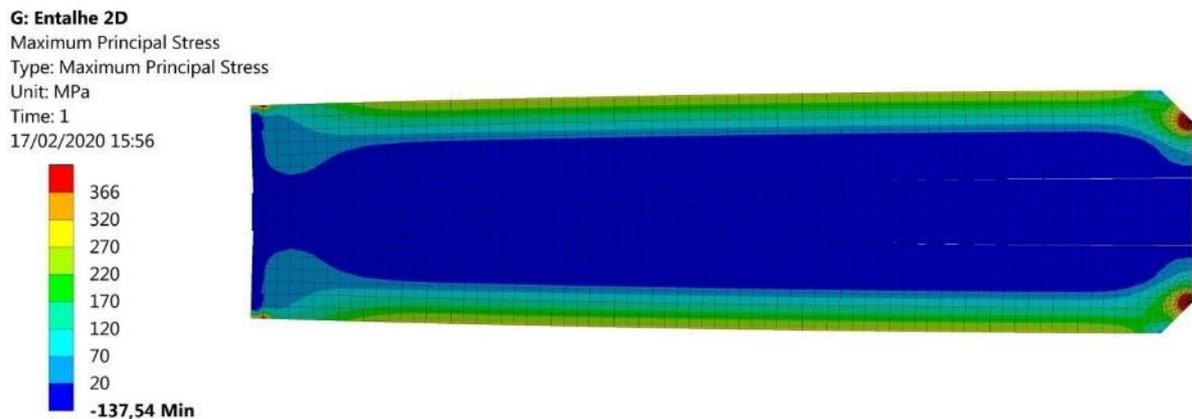


Figura 4.25 – Tensão principal no corpo de prova sem entalhe utilizando. A região vermelha indica o local onde as tensões superaram a tensão de escoamento.

4.3.3 Fabricação dos corpos de prova

Conforme mostrado na Tabela 4.6, no total foram ensaiados 24 corpos de prova, mas apenas 12 foram removidos do ambiente corrosivo para realização deste estudo. As outras 12 unidades foram guardadas na intenção reinstalar e continuar o teste no ambiente corrosivo para permitir a realização de estudos posteriores com um maior intervalo de tempo no ambiente corrosivo.

Após a etapa de soldagem das chapas com os metais de adição E308L e E316L, o reforço da solda foi usinado pelo processo de fresamento e, em seguida, as mesmas passaram por um processo de alívio de tensões em forno mufla a 620 °C por uma hora, seguido de resfriamento lento dentro do forno (Figura 4.26). As amostras foram cortadas utilizando eletroerosão a fio deixando tal chapa já soldada com a largura final do corpo de prova (Figura 4.27). Por fim, realizou-se a usinagem dos corpos de prova para atingir a espessura nominal (Figura 4.28).

Oito corpos de prova passaram por uma etapa extra de usinagem para realização de um entalhe. Estes entalhes foram usinados conforme o descrito na ASTM F519 (2018), com dimensões proporcionais às mostradas na norma.



Figura 4.26 - Junta soldada após o alívio de tensões e usinagem dos reforços de solda.



Figura 4.27 - Amostras cortadas por eletroerosão a fio.



Figura 4.28 - Corpos de prova após os processos de usinagem.

Os espaçadores centrais foram fabricados do mesmo material da chapa soldada (AISI 304H) e foram adaptados para tocar toda a extensão do corpo de prova, garantindo a mesma curvatura que seria obtida com o espaçador sugerido na ASTM G39 (2016). A fim de evitar distorções dos espaçadores centrais após o processo de usinagem, estes foram submetidos a um alívio de tensões em forno mufla a 620 °C, por uma hora, seguido de resfriamento lento dentro do forno. Depois, esses corpos de prova foram cortados por meio de eletroerosão a fio (Figura 4.29).



Figura 4.29 - Espaçadores cortados por eletroerosão a fio.

4.3.4 Montagem dos corpos de prova mediante tensão

Para a montagem dos corpos de prova, foram fabricados conectores-guia que prenderam as extremidades dos corpos de prova. As dimensões nominais dos conectores são mostradas na Figura 4.30. Estes foram projetados para montagem com leve interferência no conjunto (utilizando martelo). A montagem se deu com a inserção de um conector em um lado do conjunto, em seguida, com auxílio de uma morsa aplicou-se tensão para dobrar o outro lado do conjunto, permitindo a montagem do outro conector (Figura 4.31). Por fim, as

extremidades foram soldadas por meio de eletrodo revestido com consumível de soldagem em 308L apenas para fixar as extremidades (Figura 4.32).

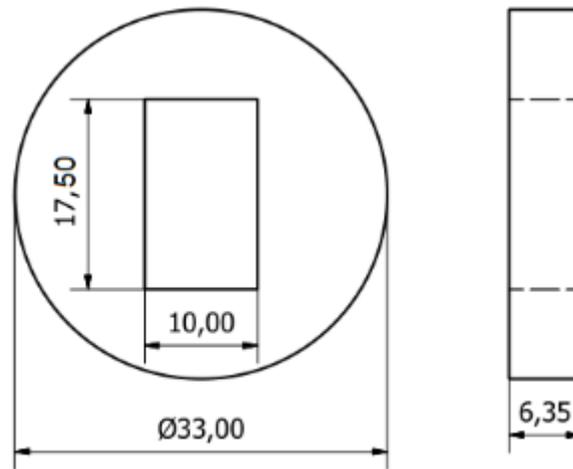


Figura 4.30 – Conector-guia para os corpos de prova.



Figura 4.31 - Conjunto de corpos de prova montados.



Figura 4.32 - Extremidade soldada do conjunto de corpos de prova.

4.3.5 Montagem em campo dos corpos de prova

A montagem do porta-amostra já com os corpos de prova foi realizada na unidade produtora de ácido sulfúrico (Figura 4.33). O início de aquecimento da unidade utilizando óleo diesel como combustível ocorreu dia 06 de agosto de 2019 e o início de operação onde se queima enxofre ocorreu no dia 09 de agosto de 2019. No dia 07 de novembro de 2019 os corpos de prova foram removidos para realização de inspeção em uma parada curta de unidade, em seguida estes foram instalados novamente dentro do equipamento para continuidade dos testes. No dia 9 de dezembro de 2019 os corpos de prova foram removidos definitivamente.

Desta forma, os corpos de prova permaneceram 122 dias no ambiente corrosivo, totalizando 2928 horas (aproximadamente 3000 horas).



Figura 4.33 - Porta-amostra com os corpos de prova instalados no superaquecedor.

Na Figura 4.34, são mostrados os corpos de prova recém removidos do superaquecedor, ou seja, após a conclusão do ensaio, onde estes ficaram submetidos ao ambiente corrosivo.



Figura 4.34 – Corpos de prova assim que removidos do superaquecedor.

4.4 Revestimento dos corpos de prova

4.4.1 Seleção dos revestimentos

No intuito de especificar os revestimentos a serem testados, foi adotada a premissa de especificar três tipos de revestimentos, sendo que um deles seria descartado após as análises e dois participariam do ensaio em campo.

As características desejadas para revestimentos por aspersão térmica são citadas no tópico 2.4.4. Abaixo são destacadas algumas características particulares para a aplicação em questão que também foram consideradas na seleção do revestimento:

- a) Como o revestimento em estudo é para aplicação em uma unidade que já se encontra em operação, este necessita possuir algumas características que permite a aplicação em campo. Portanto o processo a ser adotado deverá permitir a entrada do operador dentro de equipamentos para aplicação manual. Desta forma, possíveis emissões de gases tóxicos, redução do oxigênio no ambiente e emissão de ruído devem ser considerados nesta análise. Assim, muitos dos processos, principalmente aqueles com melhor adesão ao substrato, foram descartados;
- b) Preferencialmente, o revestimento deve ser de fácil obtenção, devendo haver empresas com capacidade de aplicação no mercado nacional;

Observou-se grande dificuldade de obtenção de revestimentos que atendam todos os requisitos citados. Portanto, os revestimentos foram selecionados renunciando-se a algumas características.

4.4.2 Deposição de revestimento a arco elétrico.

Sobre chapas de aço inoxidável AISI 304 foram depositados cordões de um liga de NiCrBSi de um fabricante específico. Dois procedimentos de soldagem foram usados, a saber:

Procedimento 1 – Eletrodo Revestido utilizando uma liga de NiCrBSi.

Procedimento 2 - Mesmo arame utilizado para o eletrodo citado acima, mas aplicado por processo TIG.

A Figura 4.35 mostra os resultados obtidos. O procedimento 1 resultou num depósito relativamente irregular em relação ao obtido no cordão do procedimento 2.

Na sequência, esses dois procedimentos de soldagem foram aplicados sobre uma solda em uma chapa de aço AISI 304H para teste. Procurou-se assim, reproduzir as condições de campo, ou seja, aplicar o depósito de NiCrBSi sobre a solda do aço inoxidável. A Figura 4.36 mostra esses depósitos. Nesta figura fica evidente a presença de vários poros no depósito do procedimento 1, tornando-o inviável para o caso em questão. Nessa mesma figura nota-se que o depósito 2 resultou numa superfície relativamente homogênea. A microestrutura do depósito 2, de melhor qualidade, apresentou-se relativamente homogênea com relação à espessura. A microestrutura mostra uma estrutura dendrítica de austenita (ver Figura 4.37).

Todavia, o procedimento 2 apresentou na interface entre o cordão da solda em aço inoxidável e o depósito de NiCrBSi regiões em baixo relevo, que funcionariam como concentradores de tensão na peça (ver Figura 4.38). Em função disso, a estratégia de proteção da solda em aço inoxidável usando depósitos de NiCrBSi, aplicados a arco voltaico, foi abandonada.

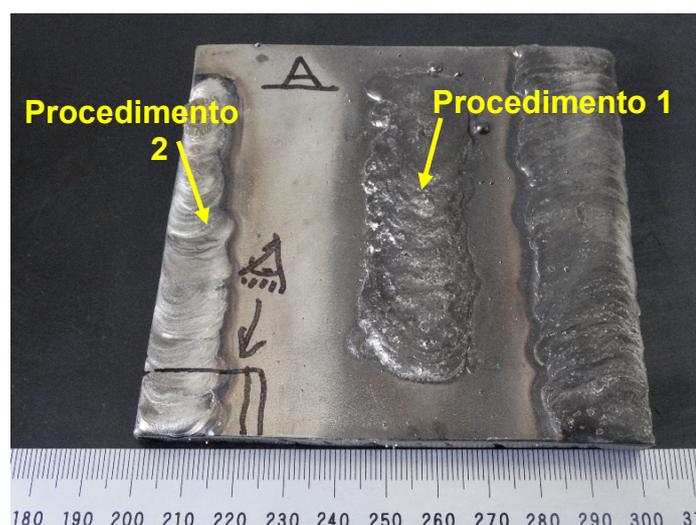


Figura 4.35 - Substrato de aço inoxidável AISI 304, com uma cobertura por processo de soldagem de NiCrBSi.

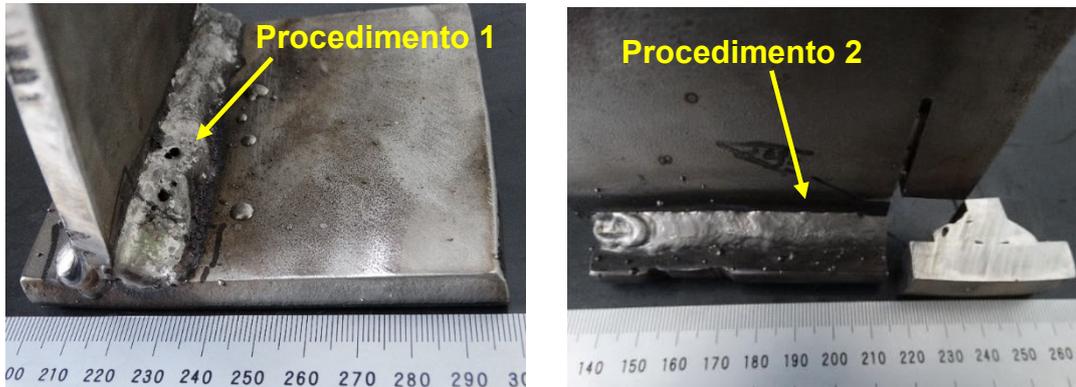


Figura 4.36 – Depósito em NiCrBSi realizado sobre duas chapas em 304H soldadas com eletrodo revestido 308L.

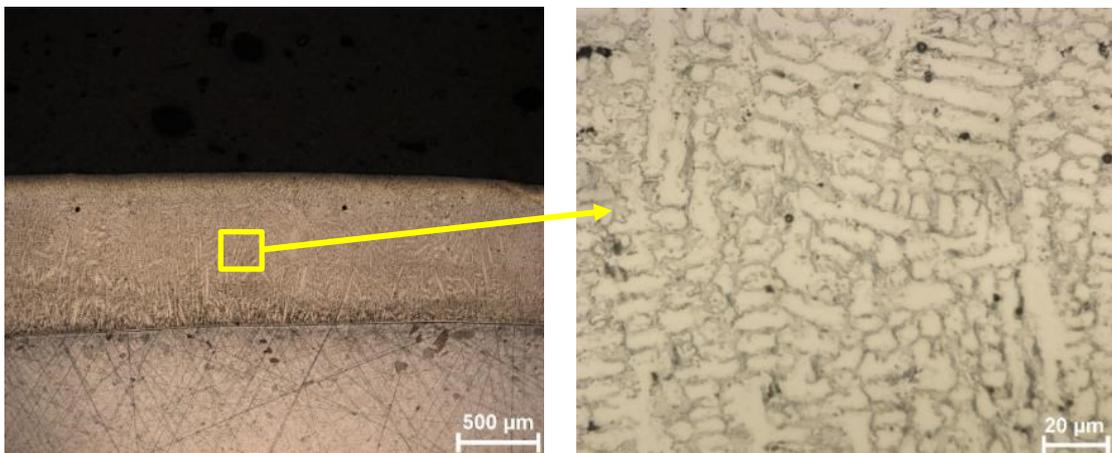


Figura 4.37 – Microscopia ótica realizada no revestimento em NiCrBSi aplicado por processo TIG.



Figura 4.38 - Depósito gerado pelo procedimento 2, aplicado sobre a solda de aço inoxidável. A seta em vermelho indica regiões em baixo relevo, que funcionariam como concentradores de tensão na peça.

4.4.3 *Aplicação dos revestimentos aspergidos termicamente*

A aspersão térmica tem como inconveniente o fato de que durante a aplicação a temperatura do substrato normalmente não ultrapassa os 250 °C, de tal sorte que não há a formação de uma ligação metalúrgica entre revestimento e substrato. Isso pode levar a destacamentos do revestimento durante a aplicação. Todavia, em função dos motivos expostos nos parágrafos anteriores, optou-se por avaliar o desempenho de camadas aspergidas termicamente no presente caso.

Na preparação da superfície foi aplicado um jateamento abrasivo, resultando numa rugosidade R_y (maior valor das rugosidades parciais) de 68,5 μm para os corpos de prova onde foi aplicado o alumínio e 74,4 μm para onde foi aplicado o Colmonoy 6 (ver ANEXO IV e V).

4.4.3.1 *Aplicação do revestimento por aspersão térmica com alumínio.*

Foram revestidos quatro corpos de prova por aspersão térmica com alumínio, sendo que inicialmente a superfície do corpo de prova foi jateada com o objetivo de adquirir a rugosidade desejada. Após a aplicação do revestimento os corpos de prova foram pintados com tinta para alta temperatura a fim de replicar o que convencionalmente é realizado nas unidades que produzem ácido sulfúrico. Na Figura 4.39 é mostrado o corpo de prova metalizado com alumínio.

Os laudos relativos à metalização em alumínio com os parâmetros de aplicação são mostrados nos anexos I, II e IV.



Figura 4.39 – Corpo de prova metalizado com alumínio.

4.4.3.2 *Aplicação do revestimento por aspersão térmica em Colmonoy 6*

Foram revestidos seis corpos de prova por aspersão térmica em Colmonoy 6, sendo que, inicialmente, a superfície do corpo de prova foi jateada com o objetivo de adquirir a rugosidade desejada. Tal corpo de prova é mostrado na Figura 4.40.

Em um destes corpos de prova foi realizado um teste a fim de aquecê-lo até que ocorra a fusão do revestimento, assim melhorando significativamente a adesão deste ao substrato. Porém, devido à grande dificuldade em se atingir a temperatura de fusão deste revestimento, tal processo se mostrou inviável para aplicação em campo; ver Figura 4.41.

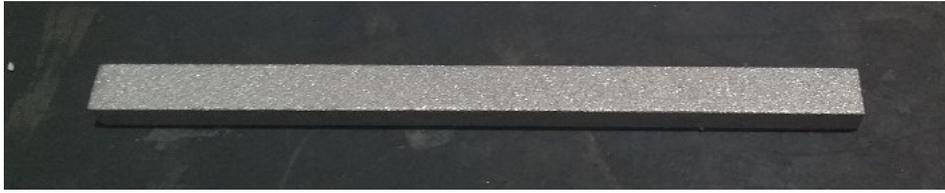


Figura 4.40 – Corpo de prova metalizando com Colmonoy 6.



Figura 4.41 –Aquecimento do corpo de prova metalizado com Colmonoy 6 a fim de melhorar a adesão da metalização ao substrato. Tal processo se mostrou inviável para aplicação em campo e não foi utilizado nos corpos de prova que foram submetidos a testes.

4.5 Meio ambiente onde as amostras foram inseridas

Grande parte das plantas que produzem ácido sulfúrico utiliza enxofre fundido para, através de sua queima, produzir valores aproximados de 12% SO_2 , 9 % O_2 , 79 % N_2 em volume (estes valores se alteram, dependendo do tipo e da tecnologia utilizada na unidade produtora de ácido sulfúrico). Posteriormente este gás passa por reatores que tem por objetivo oxidar o SO_2 para se obter SO_3 . Como esse é um processo exotérmico, há também o aumento da temperatura do gás após cada etapa de reação (KING, DAVENPORT e MOATS, 2013). Desta forma, em uma unidade que produz ácido sulfúrico há gases com diferentes temperaturas e concentrações de SO_2 , SO_3 e O_2 e grande histórico de trincas principalmente nos locais onde a temperatura é mais elevada.

Na Figura 4.42 é possível ver o desenho esquemático da oxidação do SO_2 em um conversor onde são utilizados leitos catalíticos com trocadores calor entre eles. Neste tipo de conversor que pertence à uma unidade produtora de ácido sulfúrico é possível oxidar aproximadamente 98% do SO_2 convertendo-o em SO_3 .

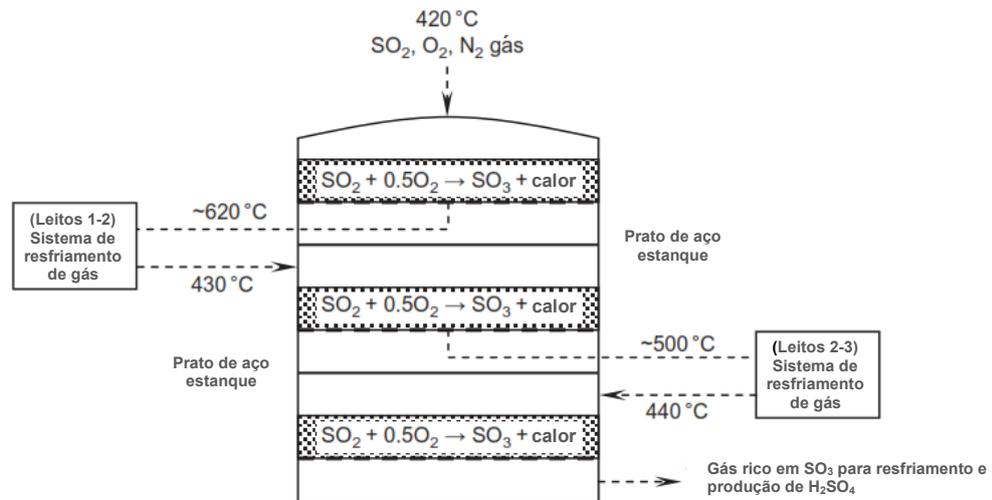


Figura 4.42 – Desenho esquemático da oxidação do SO₂ em um conversor onde são utilizados leitos catalíticos com trocadores calor entre eles para oxidar 98% do SO₂ da alimentação o convertendo em SO₃ (KING, DAVENPORT e MOATS, 2013), modificado.

Os corpos de prova testados foram instalados após o primeiro leito catalítico e antes do equipamento que realiza a troca térmica (neste caso um superaquecedor), possuindo a temperatura dos gases e concentrações volumétricas de projeto conforme a Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Temperatura dos gases e concentrações volumétricas de projeto no local de instalação dos corpos de prova.

Temperatura	SO ₂	SO ₃	O ₂	N ₂
621 °C	4,59%	7,56%	5,67%	82,18%

A temperatura média que os corpos de prova foram submetidos foi de 558°C. Valor este abaixo do estabelecido de projeto, isto se deu devido a necessidade de redução de carga e outros fatores de processo para controle da produção. No dia 12 de outubro o corpo de prova atingiu a temperatura máxima que foi de 622,3°C.

Na Figura 4.43, são mostrados os valores diários de temperatura registrada no local onde os corpos de prova foram inseridos. Na Figura 4.44 são mostrados os valores de pressão do gás em que tais amostras foram submetidas. O valor da pressão média para este período foi de 3.631 mmca.

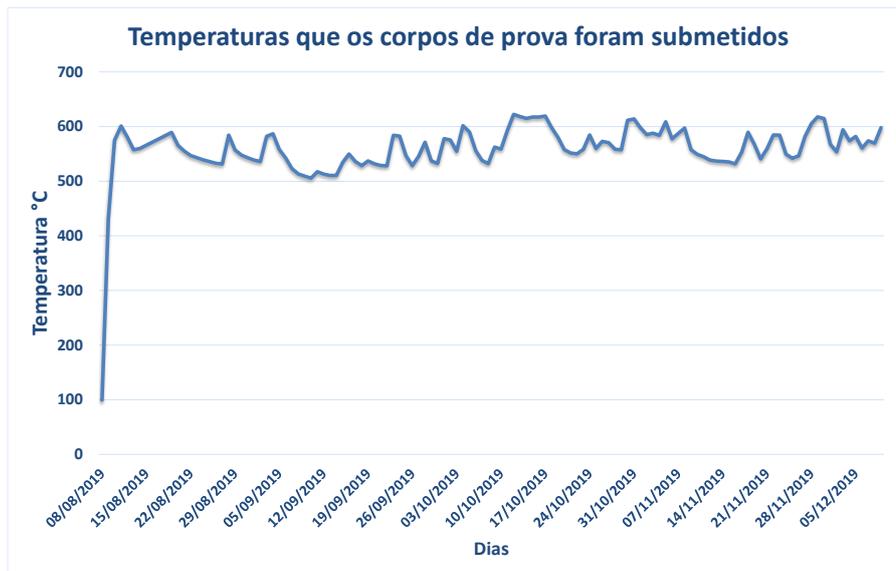


Figura 4.43 - Valor diário médio das temperaturas no local onde foram inseridos os corpos de prova.

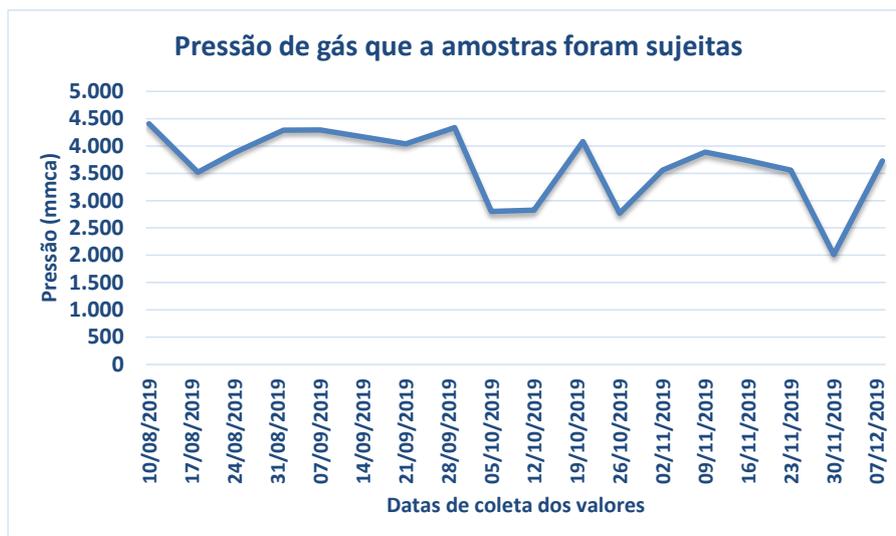


Figura 4.44 – Valor da pressão no ambiente onde os corpos de prova foram inseridos.

4.6 Preparação das amostras

Os corpos de prova submetidos ao ensaio em campo foram limpos utilizando apenas água e álcool sem utilização de qualquer abrasivo que pudesse remover a camada óxido que ficou em contato com o ambiente corrosivo. Na sequência, foram realizados cortes transversais e longitudinais em cada corpo de prova de forma a permitir que o corte longitudinal se situasse aproximadamente no centro do corpo de prova e as análises ocorressem ao longo deste corte. A Figura 4.45 indica como os cortes foram realizados nas amostras e a área que foi analisada. As Figura 4.46, Figura 4.47 e Figura 4.48 indicam como

foram realizados os cortes transversais nas amostras. Estes foram realizados utilizando cortadora metalográfica Arocor 80 de fabricação da Arotec.

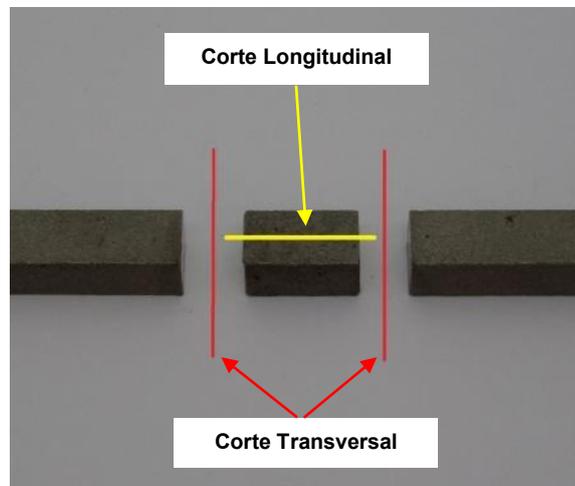


Figura 4.45 – Indicação da região onde os corpos de prova foram cortados.

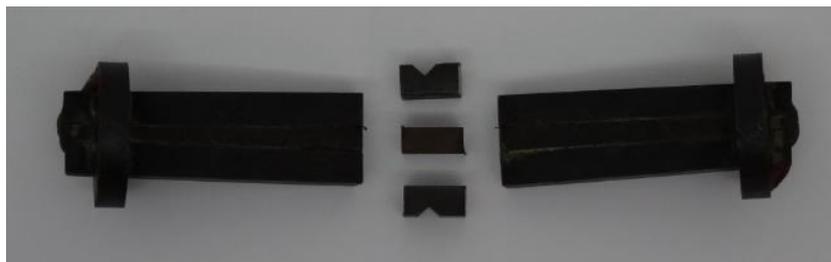


Figura 4.46 – Corte transversal realizado nos corpos de prova onde foram analisadas duas amostras.

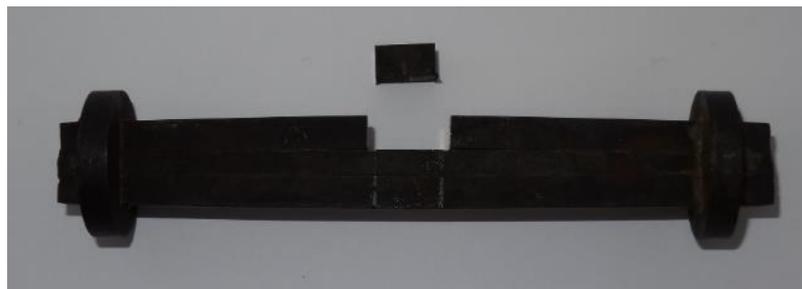


Figura 4.47 – Corte transversal realizado nos corpos de prova onde foi analisada uma amostra.



Figura 4.48 – Corte transversal nos corpos de prova que não foram submetidos aos ensaios.

Como a área analisada foi ao longo do corte longitudinal, tal corte foi realizado de forma a preservar o revestimento das amostras ou a camada de óxido formada na superfície dos corpos de prova. Para realizar tal corte foi utilizada uma máquina de corte refrigerado em baixa velocidade, modelo IsoMet, de fabricação da Buehler, idêntica à mostrada na Figura 4.49.



Figura 4.49 – Cortadeira IsoMet, de fabricação da Buehler, utilizada para corte refrigerado em baixa velocidade. Esta foi utilizada para realizar o corte longitudinal nas amostras sem danificar o revestimento nem a camada de óxido gerada na superfície da amostra durante os testes.

As amostras foram embutidas e preparadas para análise conforme sequência mostrada na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Relação de abrasivos utilizados para lixamento e polimento.

Etapa	Abrasivo
Lixamento	Lixa 220
	Lixa 320
	Lixa 400
	Lixa 600
	Lixa 1200
Polimento	DP Suspenson P 9 μ m (Struers)
	DP Suspenson P 6 μ m (Struers)
	DP Suspenson P 3 μ m (Struers)
	DP Suspenson P 1 μ m (Struers)
	OP-U Suspension 0,04 μ m (Struers)*

* Amostras preparadas para realização do EBSD ficaram mais 15 minutos nessa etapa para atingir o acabamento necessário.

Na Tabela 4.9 é mostrada a quantidade de amostras preparadas, as características dos corpos de prova onde as amostras foram retiradas e o tipo de análise realizada.

Tabela 4.9 – Mapa das análises realizadas por amostras.

Nº AMOSTRAS	JUNTA SOLDADA	REVESTIMENTO	COM ENTALHE?	TESTADA EM CAMPO?	ANÁLISES REALIZADAS			
					MO ¹	MEV ²	EDS ³	EBS ⁴
1	308L	SEM REVESTIMENTO	N.A. ⁵	19 anos	X	X	X	X
2			SIM	SIM	X	X	X	X
3					X	-	-	-
4			NÃO	SIM	X	-	-	-
5		NÃO		X	X	X	X	
6		ALUMINIO	NÃO	SIM	X	-	-	-
7		COLMONOY 6	NÃO	SIM	X	-	-	-
8				NÃO	X	-	-	-
9	316L	SEM REVESTIMENTO	SIM	SIM	X	-	-	X
10				NÃO	X	-	-	-
11			SIM	SIM	X	-	-	-
12				NÃO	X	-	-	X

¹ – MO = Microscopia Ótica;

² - MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura;

³ – EDS = *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*;

⁴ – EBS⁴ = *Electron Backscatter Diffraction*;

⁵ – N.A. = Não Aplicável (Solda em filete que ficou em operação por aproximadamente

19 anos)

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Aspectos superficiais dos corpos de prova após 3 kh no superaquecedor

Antes da remoção definitiva dos corpos de prova, após 2160 horas de ensaio, os corpos de prova foram removidos para inspeção visual. No mesmo dia, após a inspeção visual, estes foram inseridos novamente no superaquecedor para continuidade do ensaio. Os corpos de prova removidos para inspeção são mostrados na Figura 5.1 e o porta-amostra logo após a revisão é mostrado na Figura 5.2. Nessas imagens é possível ver a camada de sulfato que se formou ao redor dos corpos de prova e porta-amostra. Conforme estes perdiam calor para o meio ambiente este sulfato se destacava dos corpos de prova.

Nessa remoção dos corpos de prova para inspeção foi observado que o alumínio que revestia alguns corpos de prova destacou-se ao longo do resfriamento. Na Figura 5.3 é possível ver que tal revestimento não apresentou um bom resultado. Durante esta inspeção visual não foi observado destacamento no revestimento em Colmonoy 6. Também é importante ressaltar que, devido ao curto tempo de parada da unidade produtora de ácido sulfúrico, os corpos de prova não foram analisados quanto à presença de trincas.



Figura 5.1 – Corpos de prova removidos para inspeção após 2160 horas no superaquecedor.



Figura 5.2 – Porta-amostra logo após a remoção do superaquecedor.



Figura 5.3 – Corpo de prova revestido em alumínio, após a remoção do superaquecedor. É possível ver o destacamento da camada de alumínio.

A remoção definitiva dos corpos de prova ocorreu dia 09 de dezembro de 2019 sendo que estes ficaram em teste durante o período de 2928 horas (aproximadamente 3000 horas).

Foi observado que nos corpos de prova revestidos em Colmonoy 6 a camada revestida não permaneceu bem aderida após o ensaio de campo. Durante o corte da amostra para preparação, mesmo o corte sendo realizado em equipamentos apropriados e com o devido cuidado, o destacamento da camada aspergida ficou evidente após o corte. Na Figura 5.4 é possível ver o dano causado no revestimento e mais detalhes sobre este são discutidos na seção 5.5.2.

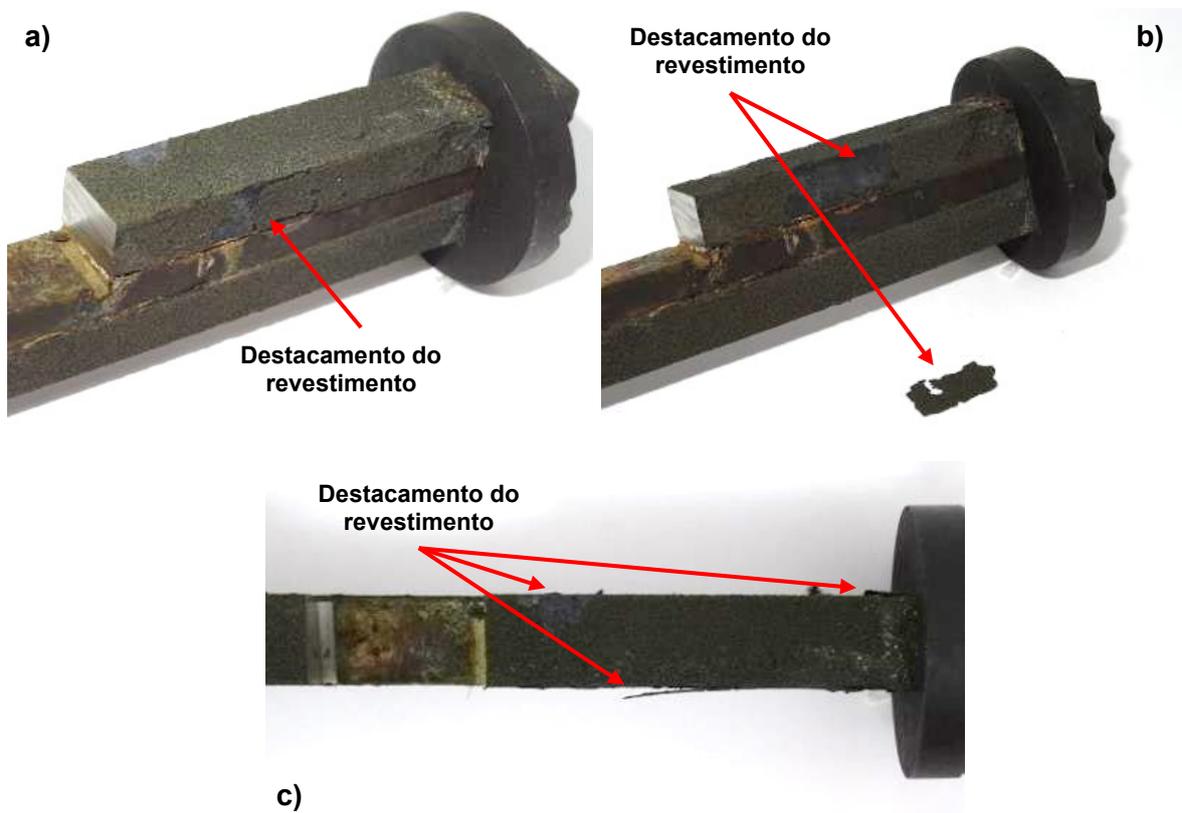


Figura 5.4 – Corpo de prova revestido com Colmonoy 6 após 3000 h em ensaio. Observa-se o destacamento do revestimento.

A vista lateral e superior dos corpos de prova soldados com eletrodo revestido E308L são mostrados na Figura 5.5. Neste são observadas trincas ao longo de todo o corpo de prova. Já no corpo de prova soldado com metal de adição em E316L, tais trincas não são observadas (ver Figura 5.6). Na seção seguinte tais seções são avaliadas usando microscopia ótica.

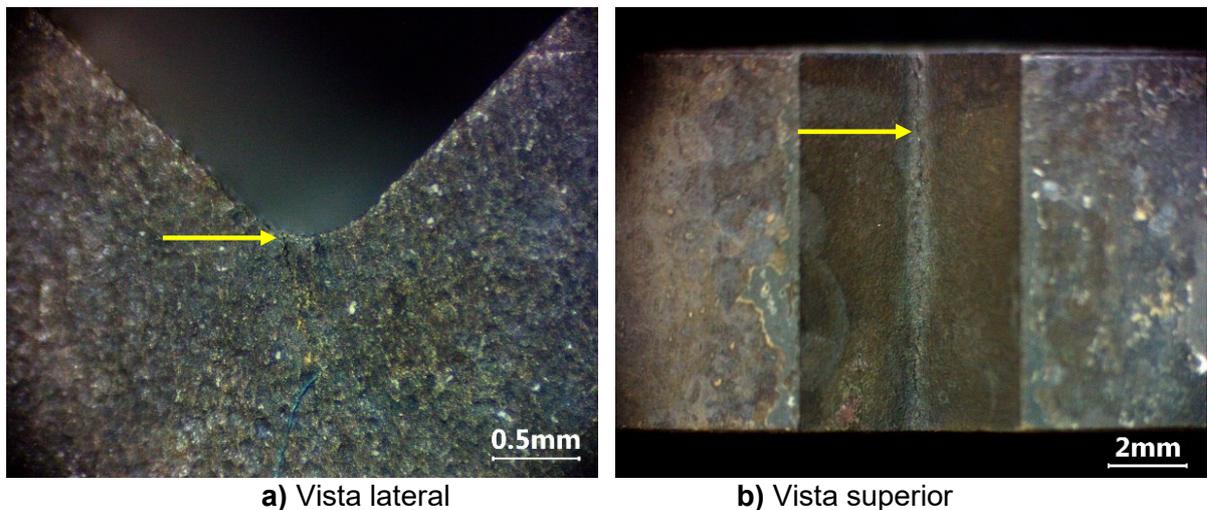


Figura 5.5 – Vista lateral e superior do corpo de prova com entalhe soldado com eletrodo E308L, mostrando a trinca no entalhe.

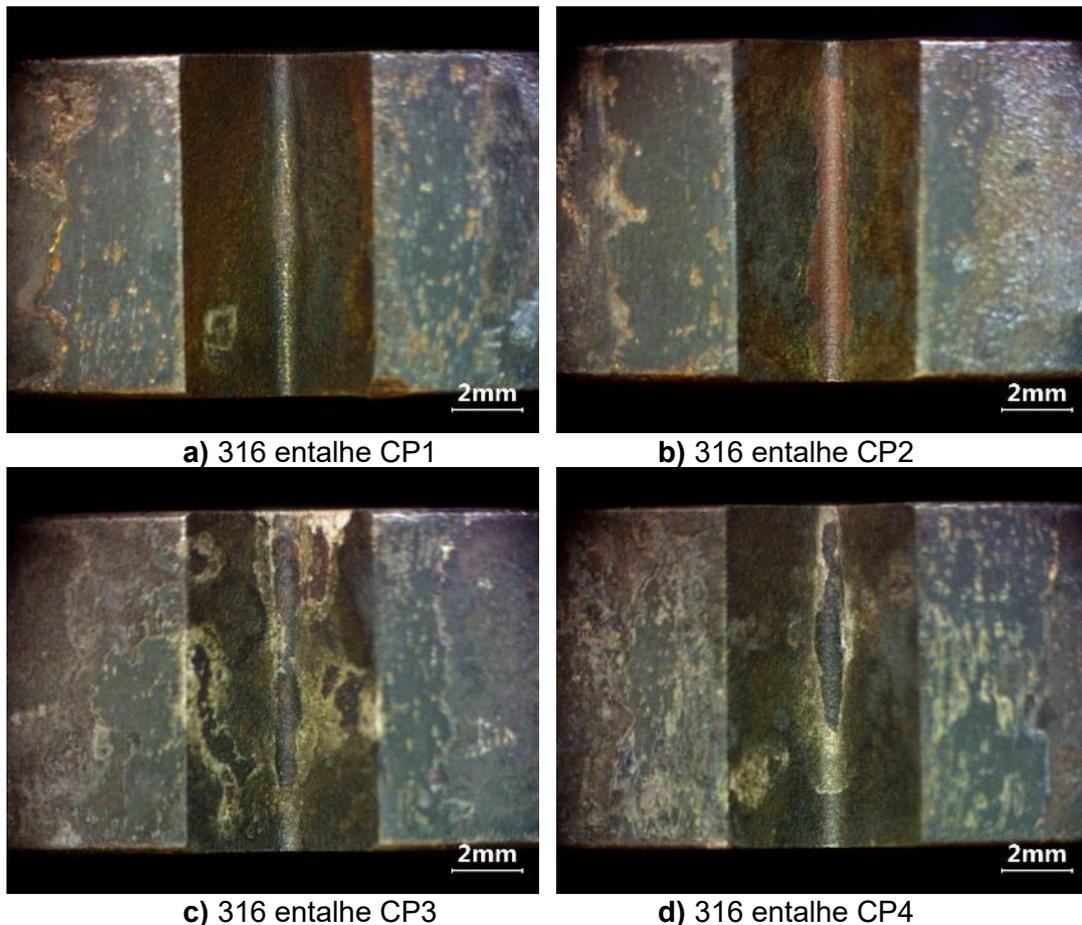
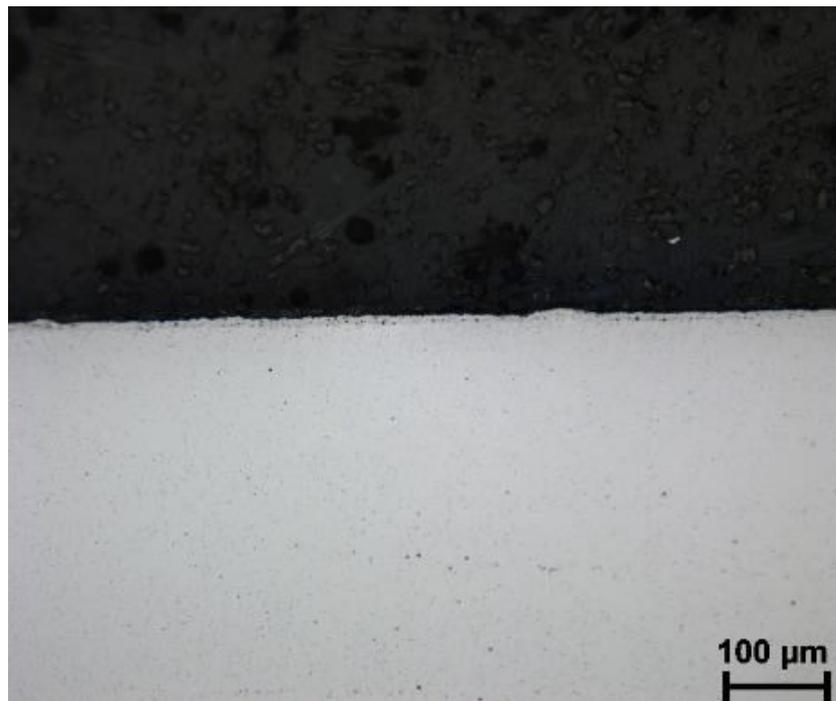


Figura 5.6 - Vista superior dos corpos de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 316L após cerca de 3 kh de permanência no superaquecedor.

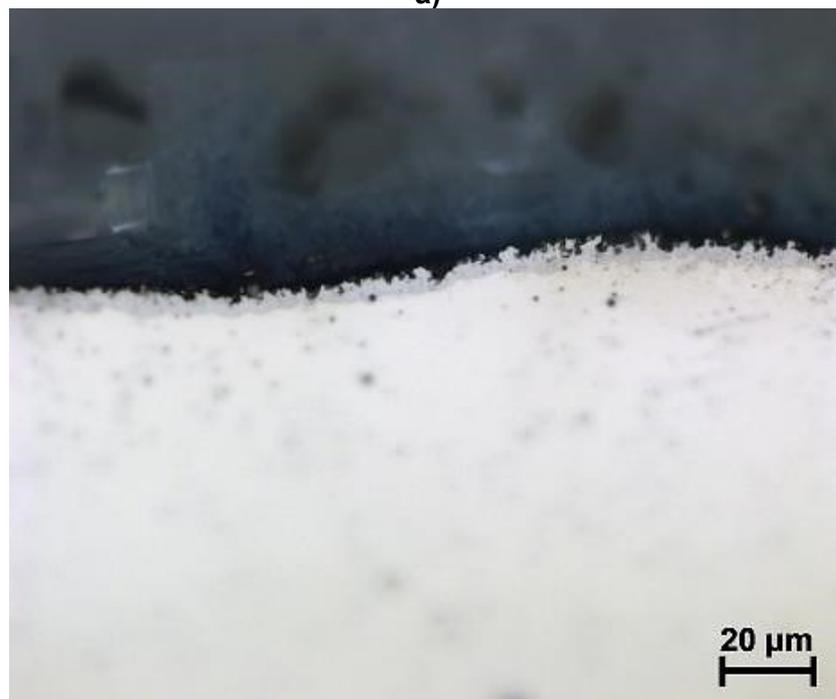
5.2 Seção longitudinal dos corpos de prova soldados com E308L e E316L

5.2.1 Corpos de prova com solda em E308L

Nos corpos de prova com metal de adição em E308L, sem entalhe, não foram observadas trincas. A Figura 5.7 mostra este corpo de prova em diferentes aumentos, com amostra não atacada. Aqui observa-se apenas a presença de uma fina camada com produtos de corrosão com espessura de cerca de $5\ \mu\text{m}$. Todavia, a trinca é evidente no corpo de prova com entalhe, como mostrado na Figura 5.8. No maior aumento dessa figura, muito embora a superfície não tenha sido atacada metalograficamente, na raiz do entalhe observam-se estruturas refinadas no espaçamento interdendrítico (ver Figura 5.8 e Figura 5.9). É evidente ainda, que a trinca evolui através das estruturas interdendríticas. Essa trinca é completamente visualizada na montagem da Figura 5.8. Por fim, na Figura 5.9, tem-se a clara confirmação de que a trinca evolui através dos microconstituintes formados nos espaços interdendríticos.



a)



b)

Figura 5.7 - Corpos de prova com solda em 308L, sem entalhe, após 3 kh no superaquecedor, M.O., sem ataque, a) vista geral e b) maior ampliação na superfície de a).

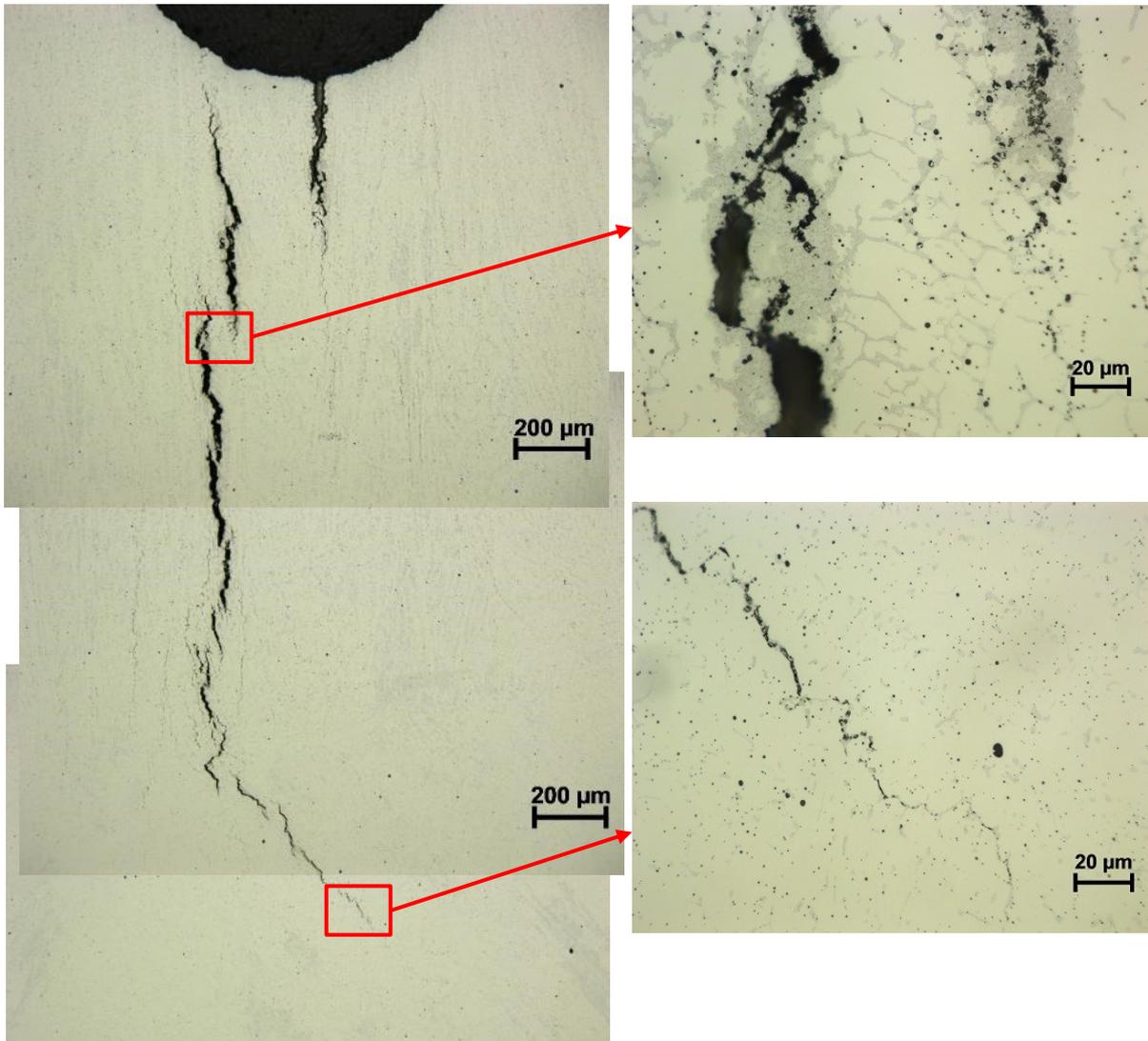


Figura 5.8 - Corpo de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 308 (cp 308-1), após 3 kh de permanência no superaquecedor, M.O., sem ataque.

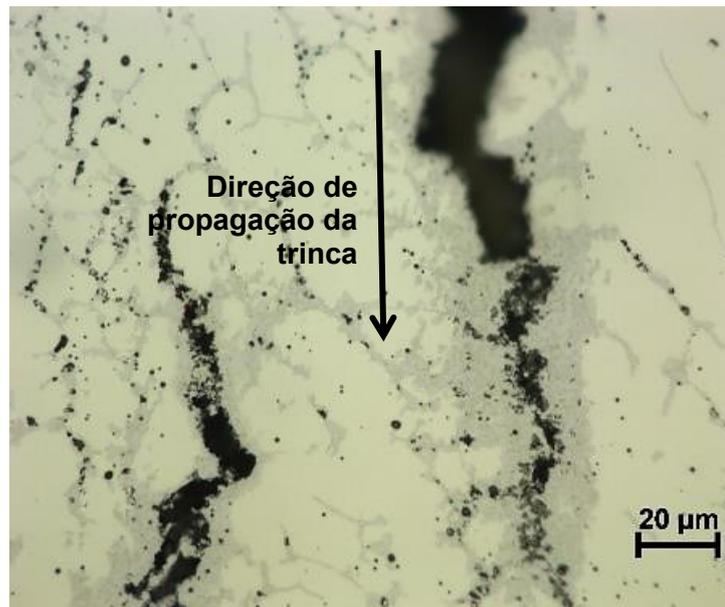


Figura 5.9 - Trinca no corpo de prova 308-1, após 3 kh de exposição no superaquecedor, M.O., sem ataque.

Assim como na amostra 308-1, a amostra 308-2 desenvolveu uma trinca de corrosão sob tensão (Figura 5.10 e Figura 5.11), que evoluiu também pela estrutura interdendrítica. Foi realizado um ataque no corpo de prova soldado com 308L (CP 308-2) com o reagente Murakani durante 15 minutos à temperatura de 80°C. Este reagente quando aplicado desta maneira possui a característica de deixar os carbonetos escurecidos, a fase sigma na cor azul, e a ferrita na cor marrom. (VOORT, LUCAS e MANILOVA, 2004). Esta observação fica ainda mais evidente na Figura 5.12.

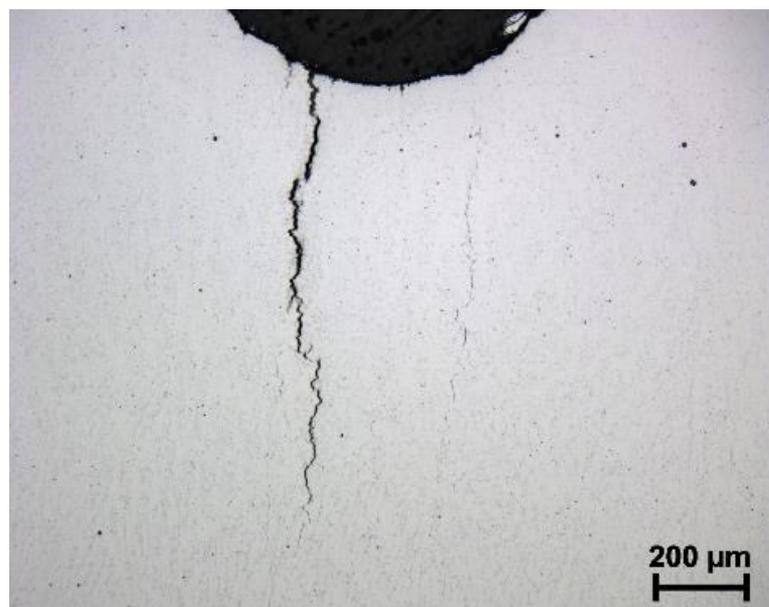
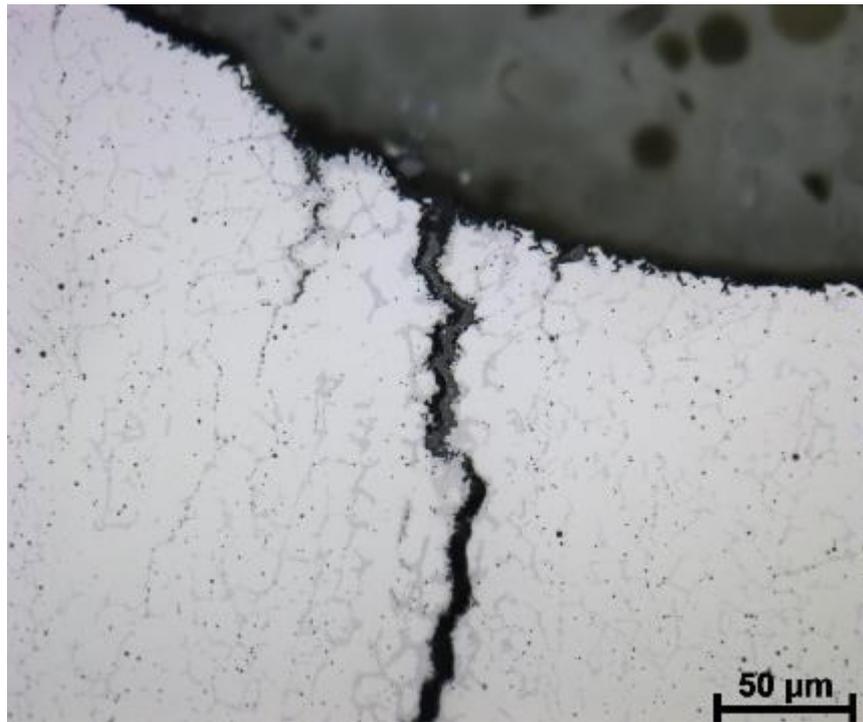
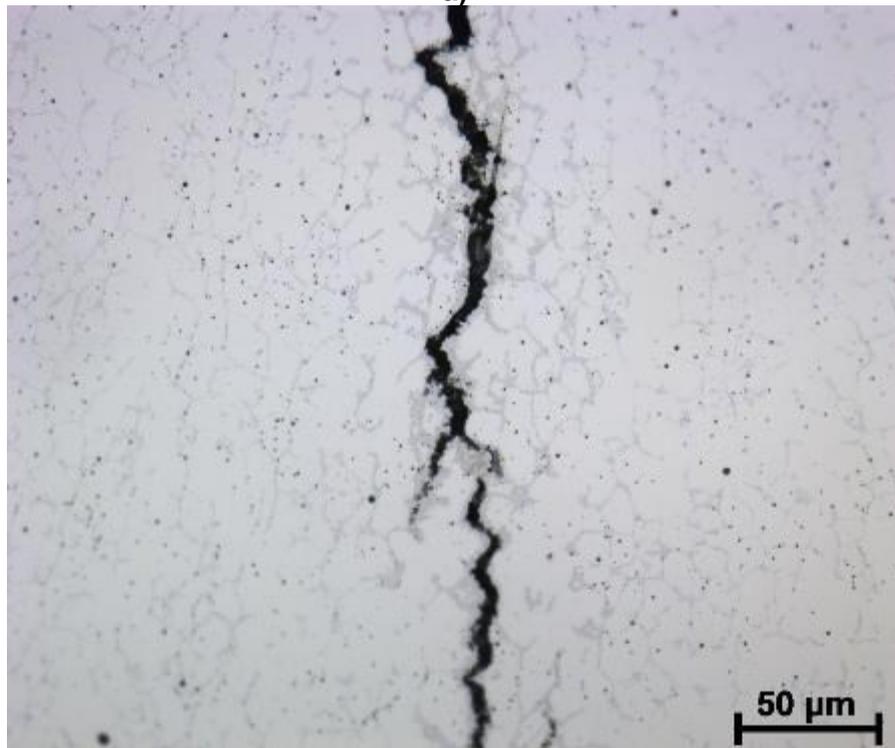


Figura 5.10 - Corpo de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 308 (cp 308-2), após 3 kh de permanência no superaquecedor, M.O., sem ataque.

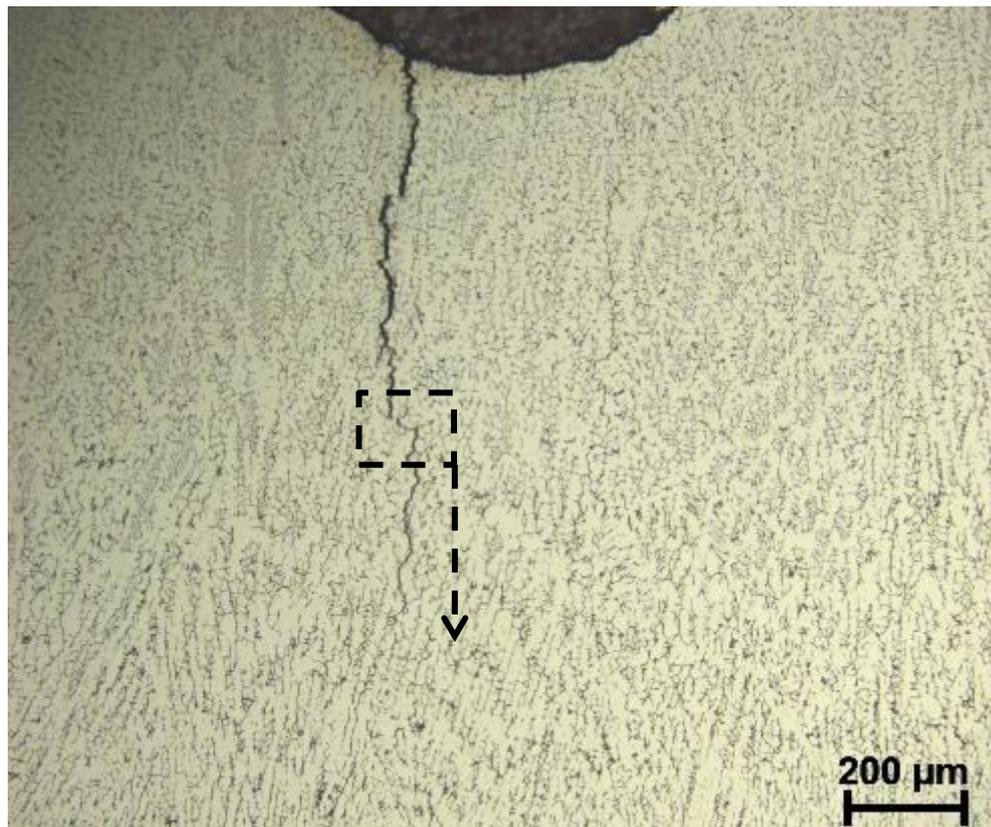


a)

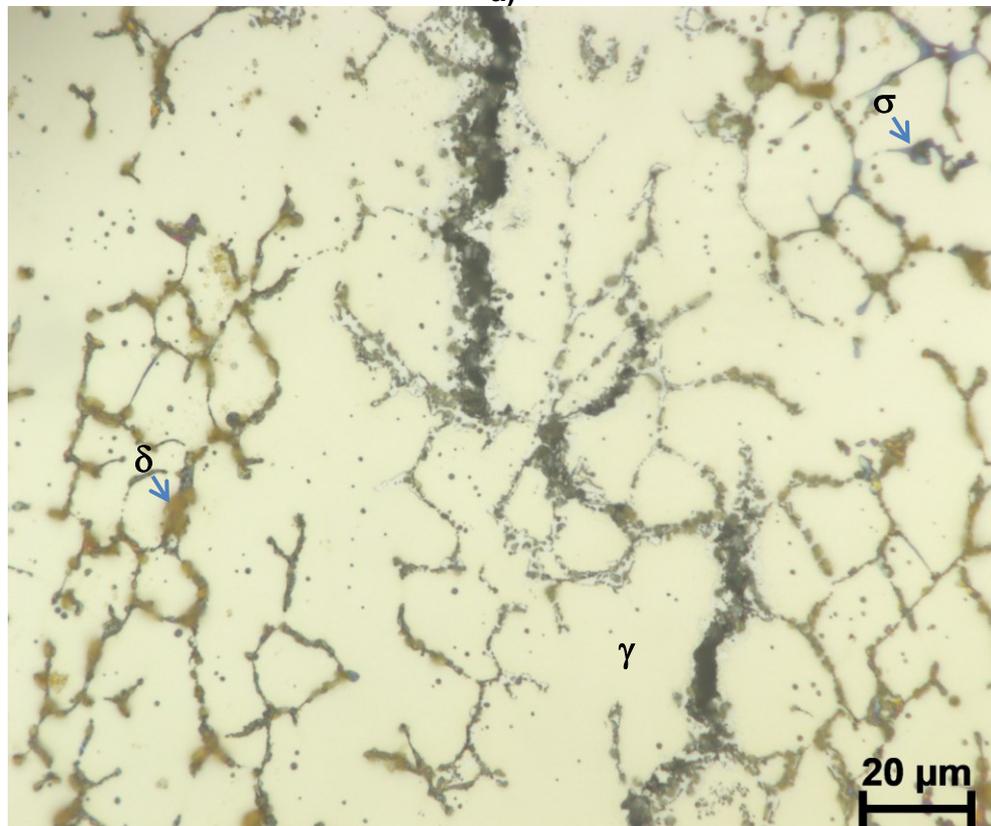


b)

Figura 5.11 - Corpos de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 308 (cp 308-2), após 3 kh de permanência no superaquecedor, MO, sem ataque.



a)



b)

Figura 5.12 - Corpos de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 308 (cp 308-2) após 3 kh de permanência no superaquecedor, MO, atacada com o reativo de Murakami.

A microestrutura desse material de adição, constituída de austenita γ , fase sigma σ e ferrita δ , é mostrada na Figura 5.13. Essas fases serão mais adiante comprovadas através de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD).

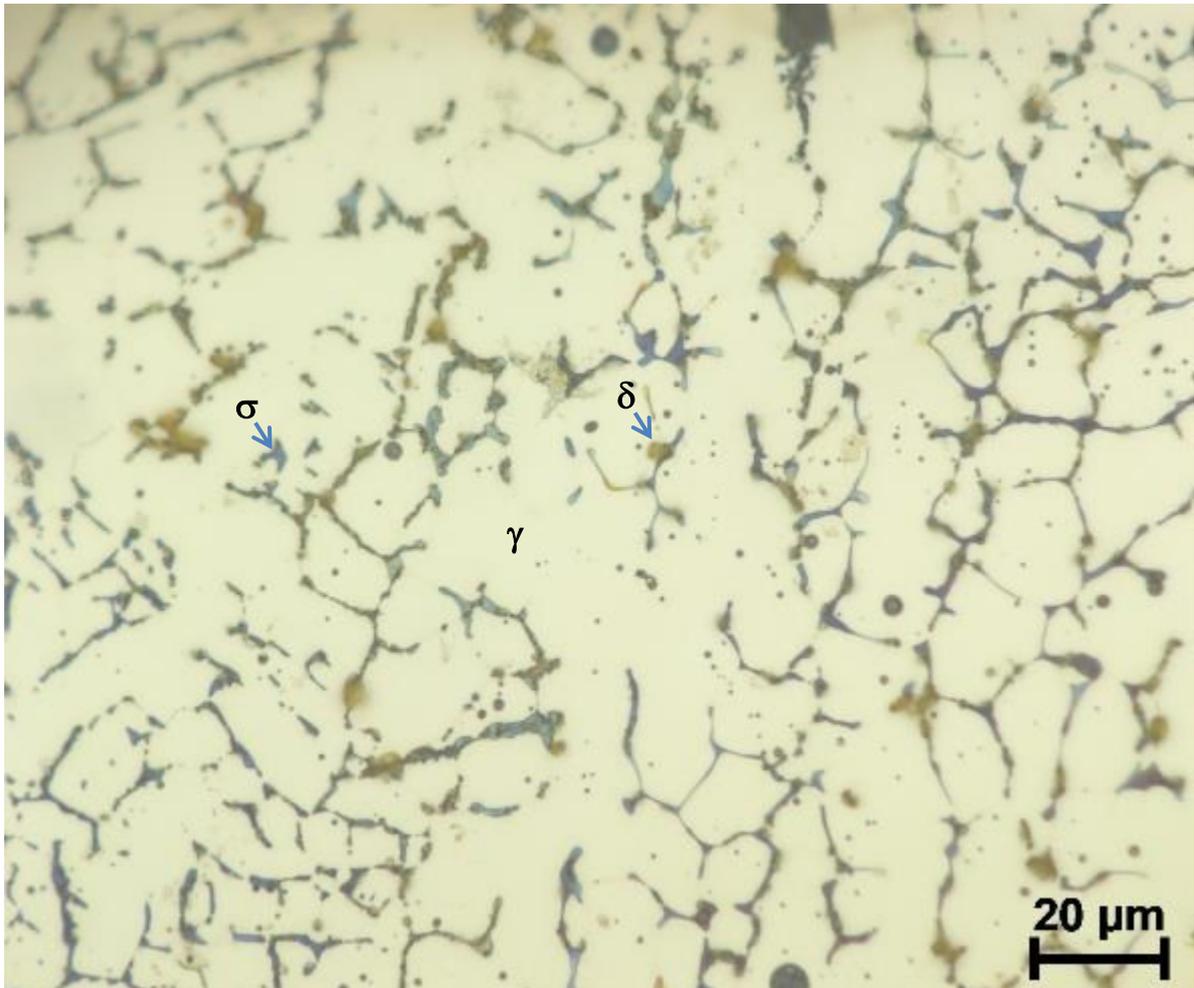


Figura 5.13 - Corpos de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 308 (cp 308-2), após 3 kh de permanência no superaquecedor, MO, atacada com o reativo de Murakami.

5.2.2 Comparação entre os corpos de prova com solda em E308L e E316L

Assim como na junta soldada com o E308L, nas juntas soldadas com o E316L, sem concentrador de tensão, observa-se também a presença de uma fina camada com pequenas alterações e sem diferenças significativas em relação à do E308L. A seção longitudinal do corpo de prova soldado com E316L sem entalhe é mostrado na Figura 5.14. Para facilitar essa comparação, na Figura 5.15 tem-se essas duas amostras na mesma ampliação.



a)



b)

Figura 5.14 - Corpos de prova com solda em 316, cp 316-1, após 3 kh no superaquecedor, sem concentrador de tensão, MO, sem ataque; a) vista geral e b) detalhe.



a) E308L



b) E316L

Figura 5.15 - Comparação entre as camadas alteradas pela exposição à atmosfera do superaquecedor, na região da solda, amostras sem entalhe, a) E308L e b) E316L, MO, sem ataque.

Contrariamente ao observado nas soldas com o E308L e com entalhe, nas soldas com E316L não foram observadas trincas (ver Figura 5.16 e Figura 5.17). A Figura 5.18 e a Figura 5.19 mostram as regiões próximas ao entalhe do corpo de prova soldado com 316L após o ataque com o reativo de Murakami. Nessas figuras notam-se a presença de ferrita e fase sigma tal como na solda com o E308L. Todavia, a quantidade destas fases parece ser diferente. Desta forma, com o objetivo de elucidar as causas desse não aparecimento de trincas de corrosão sob tensão nas soldas com o E316L, foram identificadas e quantificadas as fases presentes nessas microestruturas usando difração de elétrons retroespalhados (EBSD). Esses resultados são apresentados na seção 5.3.

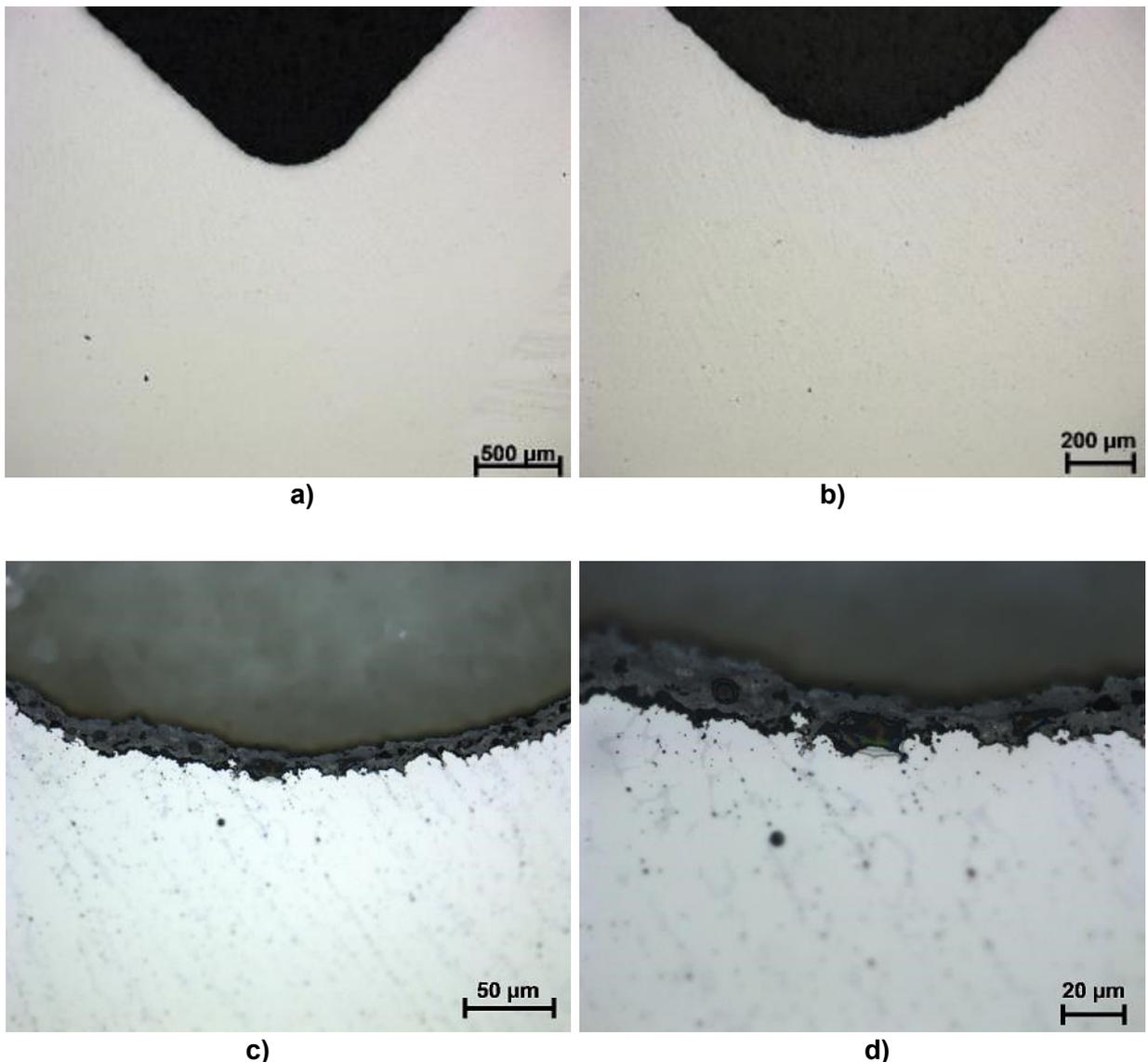
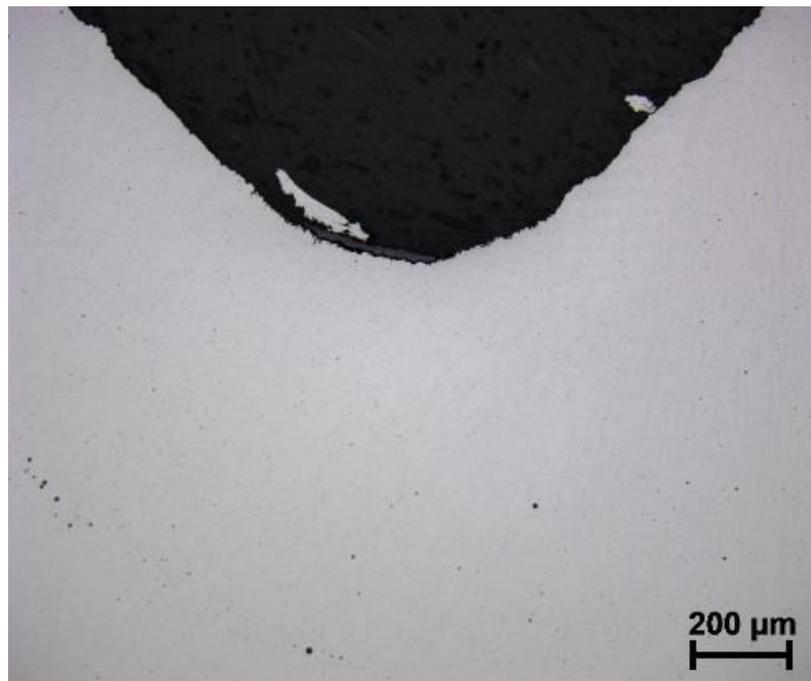
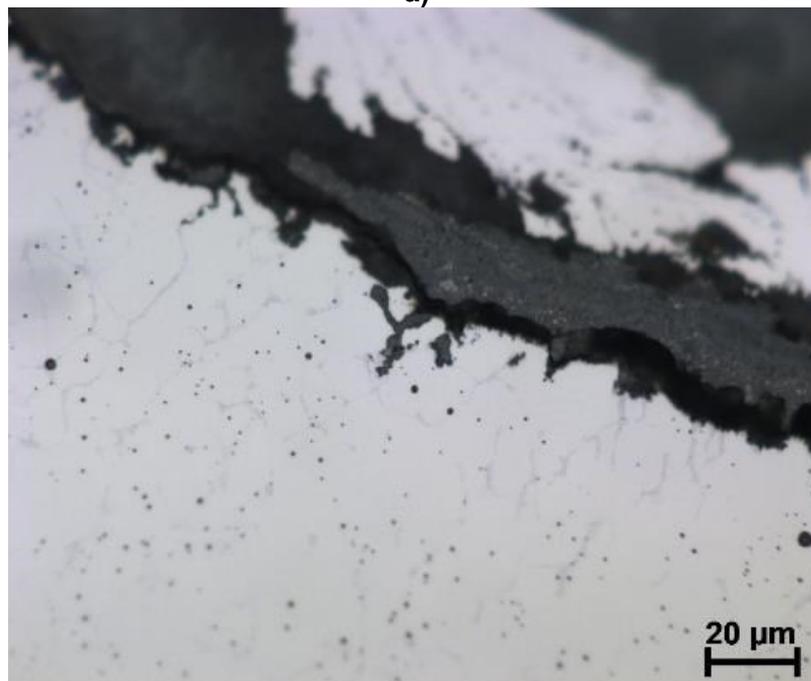


Figura 5.16 - Corpo de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 316, cp 316-1, após 3 kh de permanência no superaquecedor; a) vista geral, b), c) e d) detalhes, MO, sem ataque.



a)



b)

Figura 5.17 - Corpo de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 316, cp 316-2, após 3 kh de permanência no superaquecedor; a) vista geral e b) detalhe de a), MO, sem ataque.

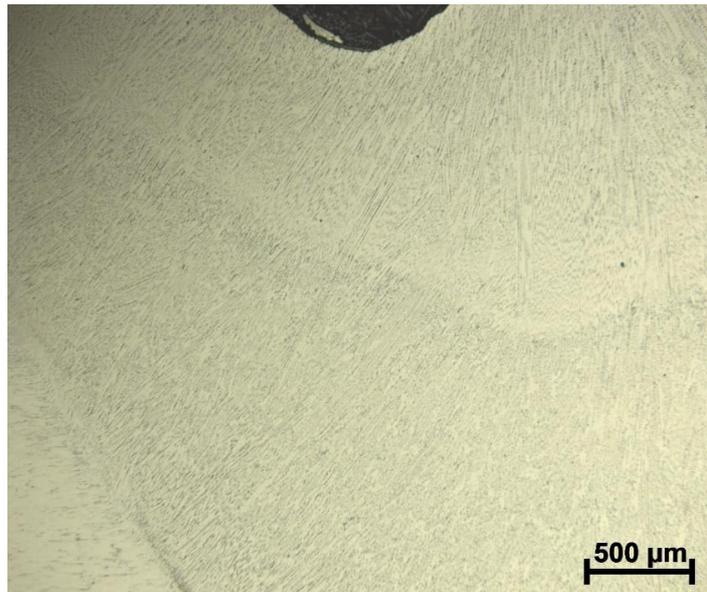


Figura 5.18 - Corpo de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 316, cp 316-2, após 3 kh de permanência no superaquecedor; MO, atacada com Murakami.

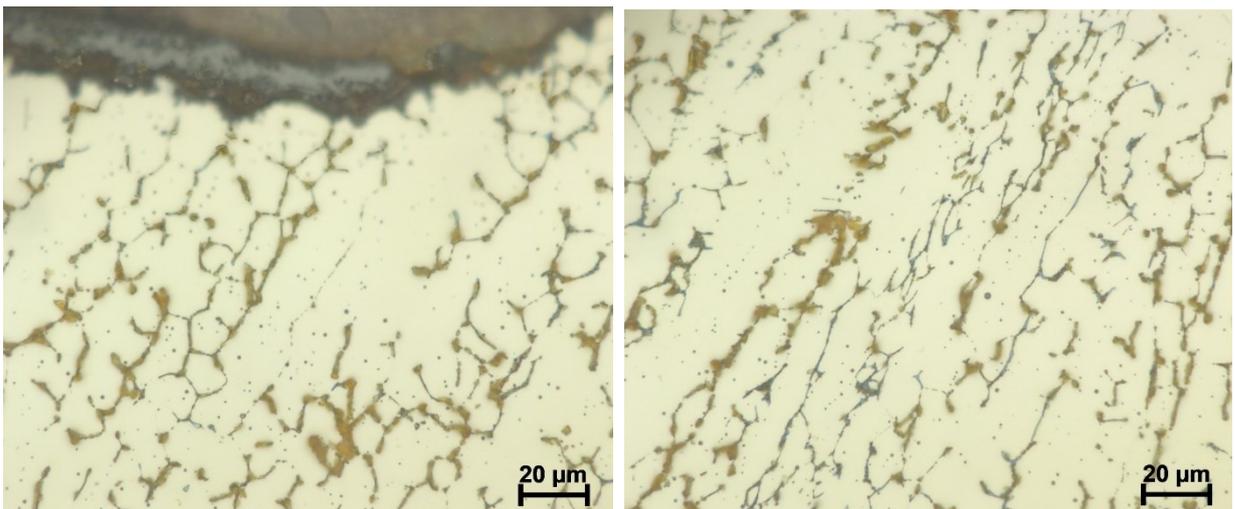


Figura 5.19 - Corpo de prova com concentrador de tensão e metal de adição em aço inoxidável 316, cp 316-2, após 3 kh de permanência no superaquecedor; MO, atacada com Murakami.

Na Figura 5.20 pode ser visto que a morfologia e distribuição da ferrita e da fase sigma são diferentes nos diferentes passes de soldagem. Pode ser observado que a ferrita formada no último passe é contínua nos contornos interdendríticos, enquanto nos primeiros passes ela é globalizada e descontínua, ou ainda, a estrutura parece mais refinada com a ferrita nos contornos de maneira intermitente. Isto indica que a formação da ferrita, que posteriormente se transformará em fase sigma, é fortemente dependente do processo de soldagem. Estas imagens mostram que mesmo realizando o processo de soldagem com os mesmos parâmetros há diferenças significativas na formação da fase sigma quando se utiliza 308L e 316L. A quantidade final da ferrita no processo de soldagem depende da composição química e das condições de soldagem que controlam a velocidade de resfriamento. Quanto maior esta

velocidade, menor será a extensão da transformação e maior a quantidade de ferrita (MODENESI, 2001). Como os passes de solda estão sujeitos a energia proveniente dos passes posteriores, isto explica a menor quantidade de ferrita nas soldas dos primeiros passes realizados.

Quando se observa a Figura 5.8, mesmo esta amostra não estando atacada, é possível ver que nas imagens de maior ampliação a quantidade de ferrita e fase sigma presentes é menor nos primeiros passes da solda. Observa-se que a região final da trinca ocorreu em uma região com pouca presença de ferrita e fase sigma, levando à suposição de que, apesar da quantidade de fase sigma presente na solda ser importante em sua resistência, um processo de corrosão sob tensão pode estar ocorrendo.

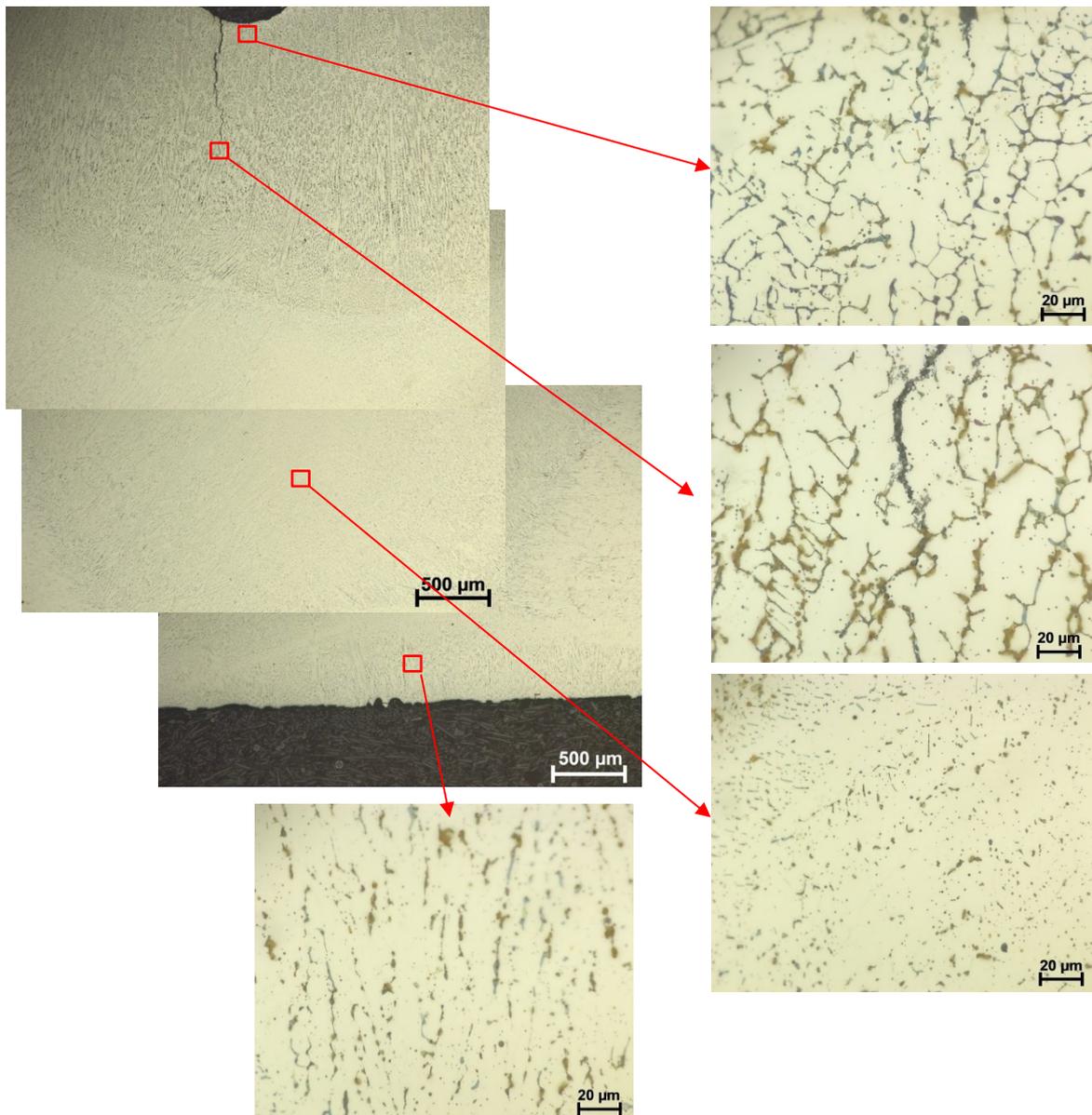


Figura 5.20 – Corpo de prova soldado com 308L testado e atacado com Murakami. Neste é possível ver a diferença de ferrita e fase sigma formada em diferentes passes de soldagem.

Na Figura 5.21 são mostrados os diversos passes de solda realizado com 316L e ampliações mostrando a microestrutura nos diversos cordões de solda. Nesta imagem é possível ver que não há grande diferença entre as quantidades de ferrita e fase sigma formadas nos diferentes passes de soldagem. Importante ressaltar que foi utilizado o mesmo procedimento de soldagem para o 308L e 316L (ver Figura 5.20), indicando assim a influência do molibdênio na formação de ferrita e fase sigma.

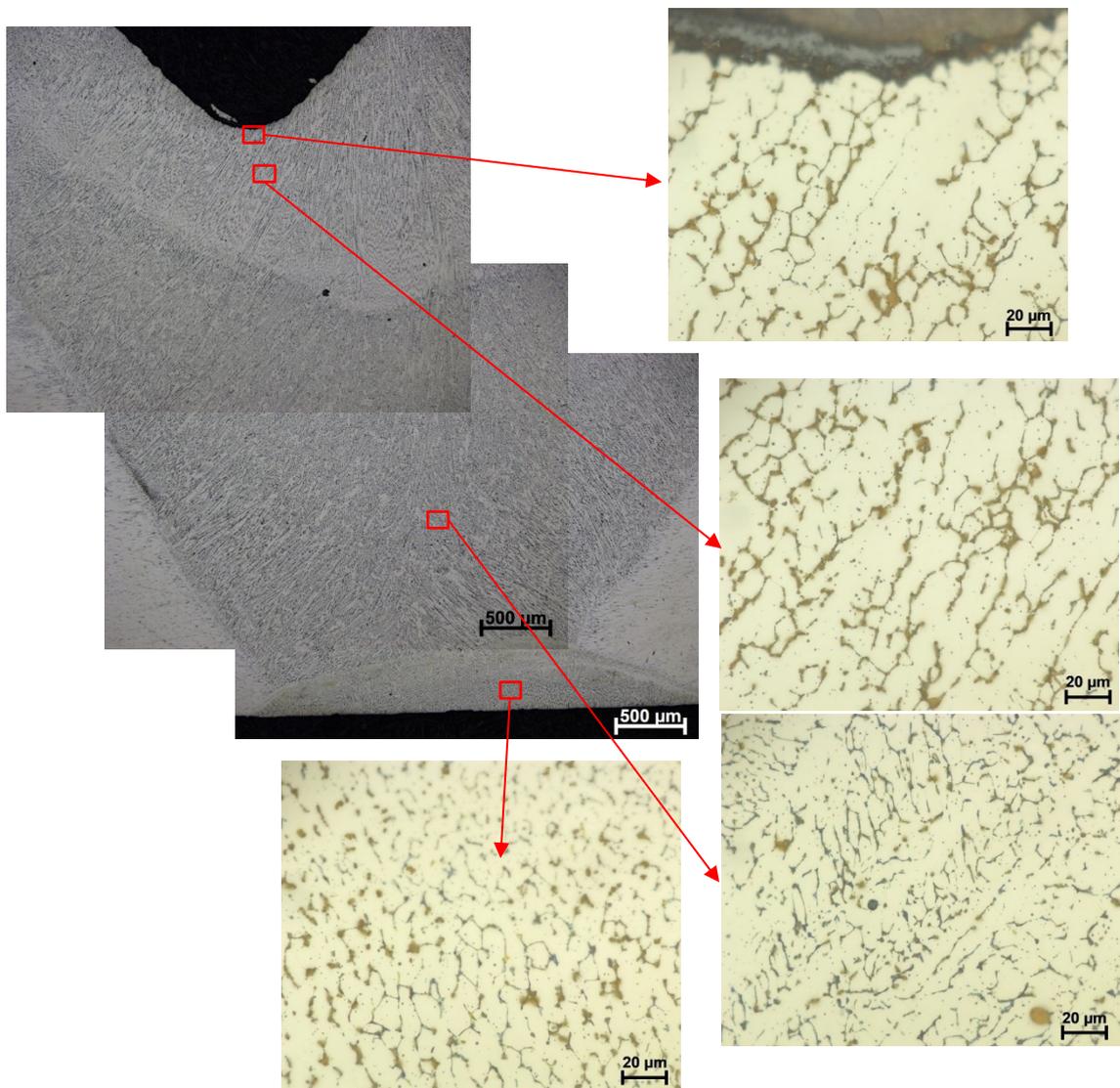
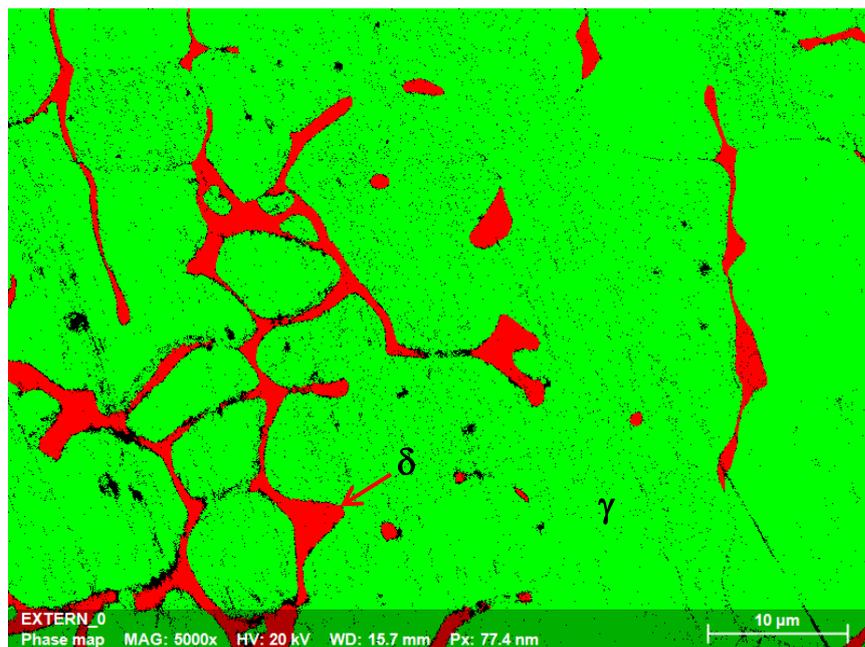


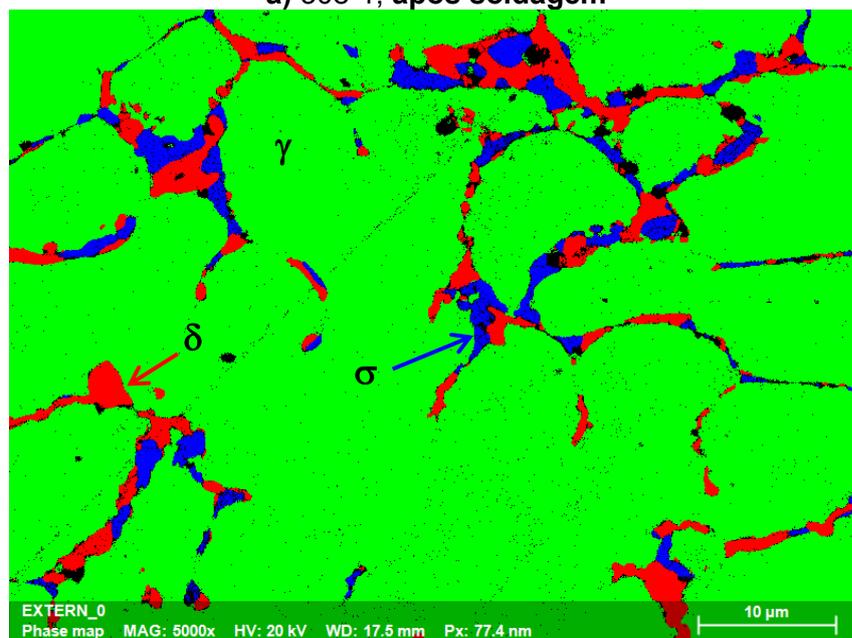
Figura 5.21 - Corpo de prova soldado com 316L testado e atacado com Murakami.

5.3 Evolução metalúrgica das juntas soldadas com E308L e E316L

Nos corpos de prova com metal de adição em E308L, sem entalhe, após a soldagem, foi observado, via EBSD, basicamente uma matriz austenítica com ferrita nos espaçamentos interdendríticos (ver Figura 5.22a). Após 3 kh no superaquecedor, boa parte dessa ferrita se transformou em fase intermetálica sigma. O mesmo comportamento foi observado na junta soldada com o E316L (ver Figura 5.23).

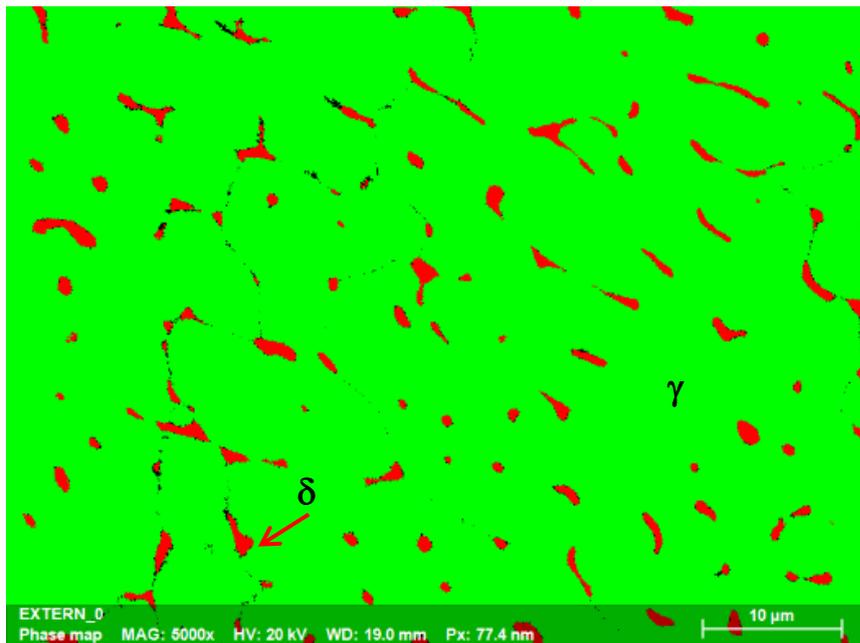


a) 308-1, após soldagem

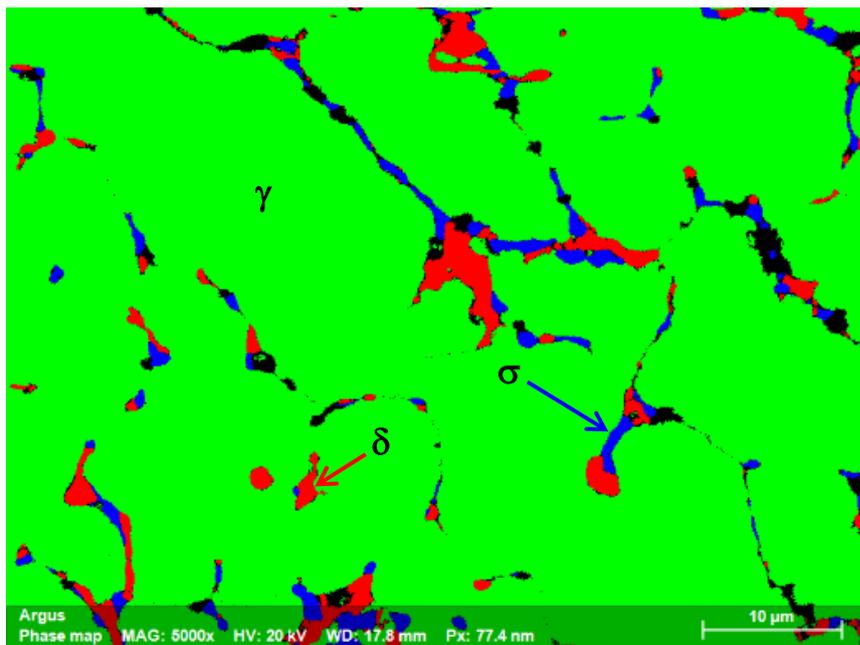


a) 308-1, após 3 kh no superaquecedor

Figura 5.22 - Corpos de prova com solda em 308, a) após soldagem e b) após uso, EBSD; γ – verde; δ – vermelho e σ – azul.



a) 316-1, após soldagem



b) 316-1, após 3 kh no superaquecedor

Figura 5.23 - Corpos de prova com solda em 316, entalhada a) após soldagem e b) após uso, EBSD; γ – verde; δ – vermelho e σ – azul.

Quando se compara as fases mostrada nas figuras Figura 5.22 e Figura 5.23 é possível ver a diferença na morfologia e distribuição das fases presentes. Esta diferença ocorreu nos diferentes passes de soldagem e apresenta-se de forma diferente nos corpos de prova soldados com E308L e E316L.

Nos aços inoxidáveis austeníticos, tal como se apresentam no presente caso, formando austenita e ferrita, a solidificação pode ser iniciada, tanto pela austenita, quanto pela ferrita, como mostrado no diagrama da Figura 5.24. No caso de se iniciar com a formação de dendritas de austenita, a segregação de elementos como o cromo leva à formação de ferrita nos espaços interdendríticos. No caso de se iniciar a solidificação com ferrita, a austenita se forma posteriormente na interface entre ferrita e líquido, através de uma reação peritética, ou, dependendo das condições de solidificação, através de uma reação eutética (PADILHA e GUEDES, 1994). Após a nucleação, a austenita cresce consumindo a ferrita e o líquido, com segregação de elementos estabilizadores da ferrita. Desta forma, ao final, ocorre ferrita no eixo da dendrita, bem como em espaços interdendríticos.

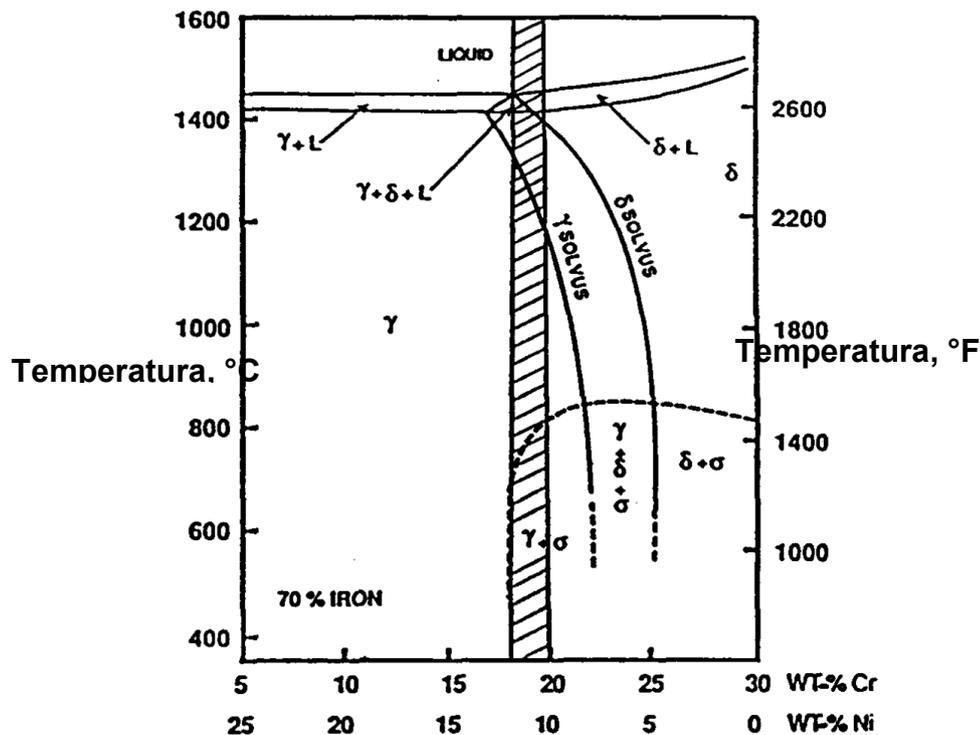


Figura 5.24 - Corte no diagrama ternário Fe-Cr-Ni para ligas com 70% de Fe; a área hachurada indica a faixa de composição do aço inoxidável AISI 304L (SCHAFMEISTER e ERGANG, 1939), modificado.

Uma forma de se identificar essa sequência de solidificação é através da composição química, usando os valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} . A Tabela 5.1 mostra valores médios da composição química dos eletrodos E308L e E316L e os respectivos valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} . Segundo Padilha e Guedes (1994), para relações Cr_{eq} / Ni_{eq} entre 1,5 e 2,0, que é o presente caso, a solidificação teria início com a formação de ferrita e haveria a transição desta para austenita ainda durante a solidificação. Todavia, com base nas micrografias aqui apresentadas, não se

pode afirmar que essa teria sido a sequência de solidificação ocorrida nos dois materiais. Para isso, seria necessária a realização de mais ensaios de investigação da microestrutura usando MEV e EDS.

De qualquer forma, desses resultados fica evidente que os materiais das juntas soldadas têm na sua microestrutura ferrita e austenita após a soldagem. Durante a operação da solda na temperatura de trabalho, parte da ferrita se transforma em fase sigma.

Tabela 5.1 - Cálculo dos valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} considerando as composições químicas nominais médias dos eletrodos de E308L e E316L.

Eletrodo	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	Cr_{eq}	Ni_{eq}	Cr_{eq} / Ni_{eq}
E308L	0,04	19,0	10,0	0,75	1,50	1,00	0,75	22,12	11,95	1,85
E316L	0,04	19,0	12,5	2,5	1,50	1,00	0,75	24,75	14,45	1,71

$Cr_{eq} = Cr + 2Si + 1,5Mo$ $Ni_{eq} = Ni + Co + 0,5Mn + 30C + 7,5N$

Assim, mediante análises por EBSD, foram determinadas as frações volumétricas de ferrita, austenita e fase sigma em três amostras para cada condição e calculados os respectivos valores médios e desvios padrão. Esses valores são sintetizados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Fração volumétrica das fases usando EBSD (identificação efetuada em imagens com ampliação de 5.000 X).

Amostra	Solda	Entalhe	Campo	Fase	EBSD1	EBSD2	EBSD3	Média	D.P.
1*	308 L	Sim	Sim	γ	90,4	87,4	96,2	91,3	4,5
				δ	5,7	6,1	3,0	4,9	1,7
				σ	2,5	3,4	0,1	2,0	1,7
4	308 L	Não	Não	γ	89,0	93,4	93,7	92,0	2,6
				δ	7,2	5,3	5,7	6,1	1,0
				σ	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
8	316 L	Sim	Sim	γ	97,2	89,2	91,2	92,5	4,2
				δ	2,2	8,1	3,8	4,7	3,1
				σ	0,1	1,6	2,5	1,4	1,2
11	316 L	Não	Não	γ	97,2	95,8	95,9	96,3	0,8
				δ	2,5	3,7	3,8	3,3	0,7
				σ	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

* - Ensaios de EBSD de número: 6, 7 e 8, que não contêm as trincas na região selecionada.

Após 3kh no superaquecedor, nos dois materiais, a fase sigma se faz presente. Todavia, as frações volumétricas nos dois materiais são estatisticamente iguais. Para identificar se há uma maior quantidade de fases presentes na solda realizada com E308L ou naquela soldada com E316L seria necessário realizar mais amostragens ou utilizar outros métodos de medição. Também é importante ressaltar que, observando a Tabela 5.2, em

ambos os materiais testados não se detectou a fase sigma no estado como depositado (após a soldagem).

Estudos realizados por Ji e colaboradores (2017) em solda e metal-base do aço 304H, usados em uma refinaria de óleo a 720 °C por 18 anos (\cong 150 kh), mostraram que, após esse período, toda a ferrita se transformou em fase sigma (Figura 5.25). Essa diferença em relação às amostras do presente caso, em que ao final de 3 kh se tem ainda ferrita, pode estar associada ao fato de que a temperatura de operação das amostras de Jia e colaboradores (2017) era significativamente maior (720 °C). No superaquecedor da Mosaic, a temperatura média foi significativamente inferior, no caso abaixo de 600 °C (ver Figura 4.43).

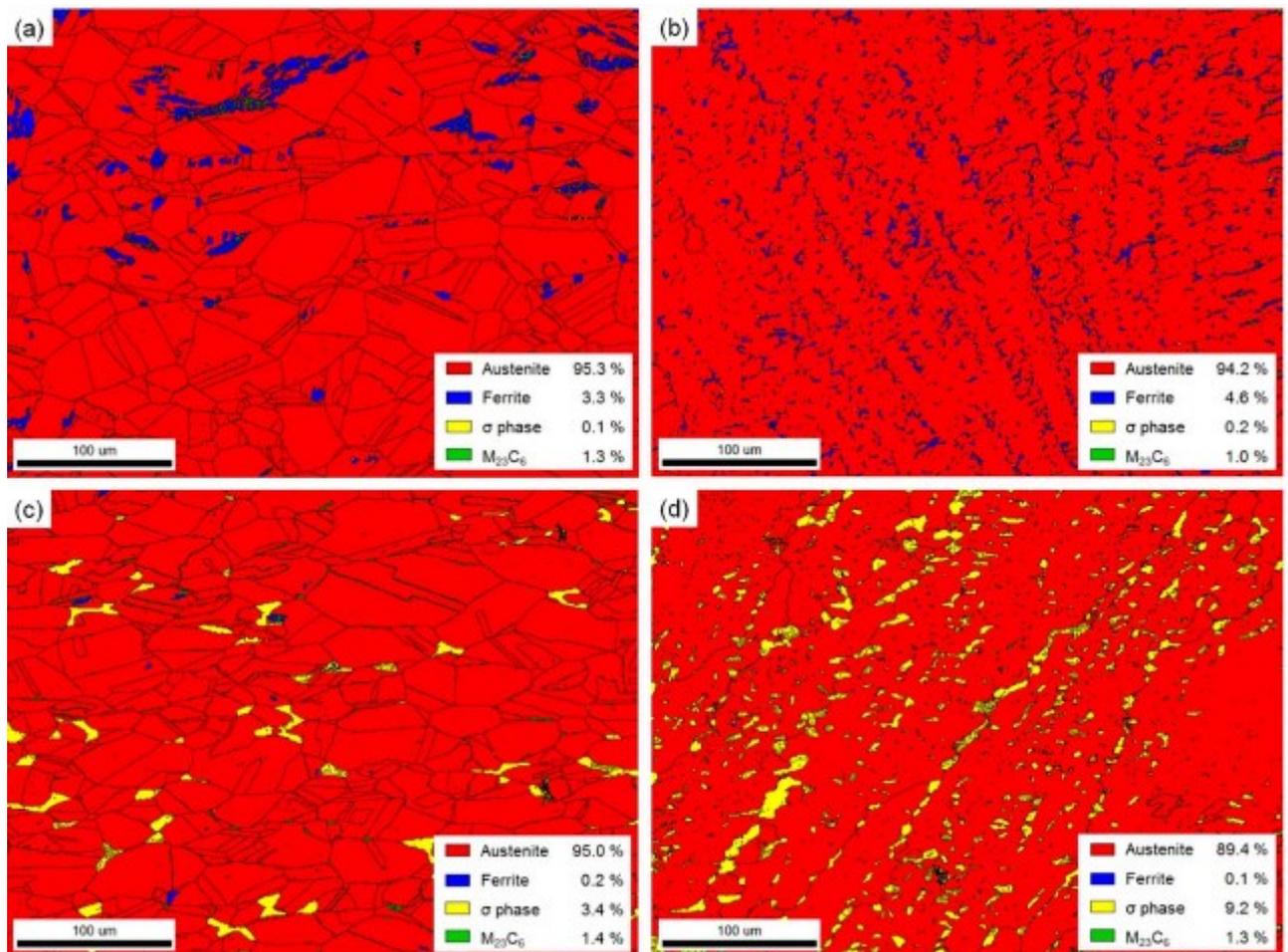


Figura 5.25 - Mapas de fase obtidos através de EBSD por Jia *et al.* (2017), mostrando: a) metal base, b) metal de adição da solda e c) e d) correspondentes microestruturas após serviço a 720 °C por 18 anos.

A precipitação da fase sigma se dá preferencialmente na ferrita, podendo ainda ocorrer nos contornos de grão da austenita. Todavia, ela é cerca de cem vezes mais rápida na ferrita (HSIEH e WU, 2012). A velocidade de precipitação da fase sigma depende principalmente da

difusão substitucional de elementos de liga, notadamente do Cr, Mo, Si e W, como mostrado na Figura 5.26 (CHARLES, 1991).

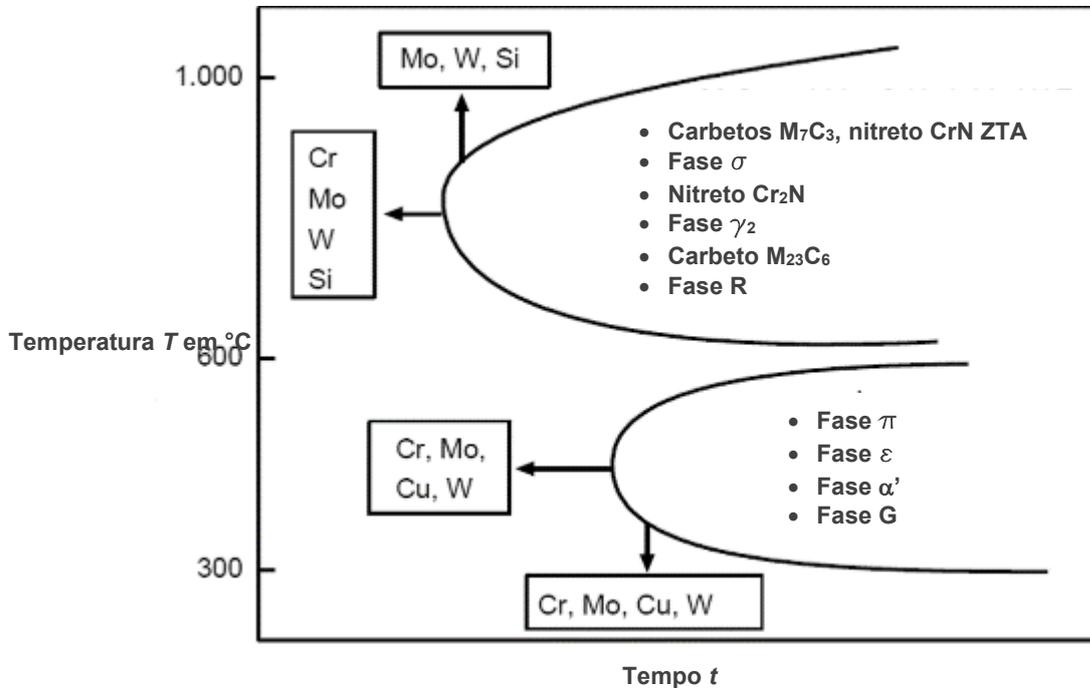


Figura 5.26 - Possíveis precipitados nos aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos e influência dos elementos de liga (CHARLES, 1991), modificado.

A decomposição da ferrita no 308L foi mostrada através de imagens de EBSD na Figura 5.22. Essa decomposição é mostrada novamente através de imagem de elétrons secundários na Figura 5.27. Nota-se dessa figura que a matriz austenítica não foi atacada pelo reativo químico. Já no local da antiga ferrita, notam-se duas fases: uma atacada e outra não atacada. A composição dessas regiões foi avaliada usando EDS, sendo que para cada posição, foram realizadas pelo menos três medições. Os locais analisados são mostrados na Figura 5.28. Os valores de composição química média para as fases da antiga ferrita são mostrados na Tabela 5.7. A região mais atacada da Figura 5.27 corresponde à ferrita, com teor de cromo médio de 14,1 em peso e um teor de níquel médio de 5,5 %. A composição da austenita é mostrada na Tabela 5.9. O teor de cromo médio da austenita é de 20,7 % em peso e o de níquel de 8,6%. Esses são valores que correspondem à composição do 308L (ver Tabela 4.2). A fase sigma, por sua vez, apresentou um teor de cromo médio de 29,7 % em peso. O teor de níquel foi de 15,5%, com uma forte dispersão. Nessa fase foram observados ainda Si e Mo, que podem compor a fase sigma. No estado bruto de fusão, o teor de cromo na ferrita era de 25,7 %Cr e o teor de níquel de 4,5 % (ver Tabela 5.8). Essa elevada concentração de cromo na ferrita favorece a formação da fase sigma.

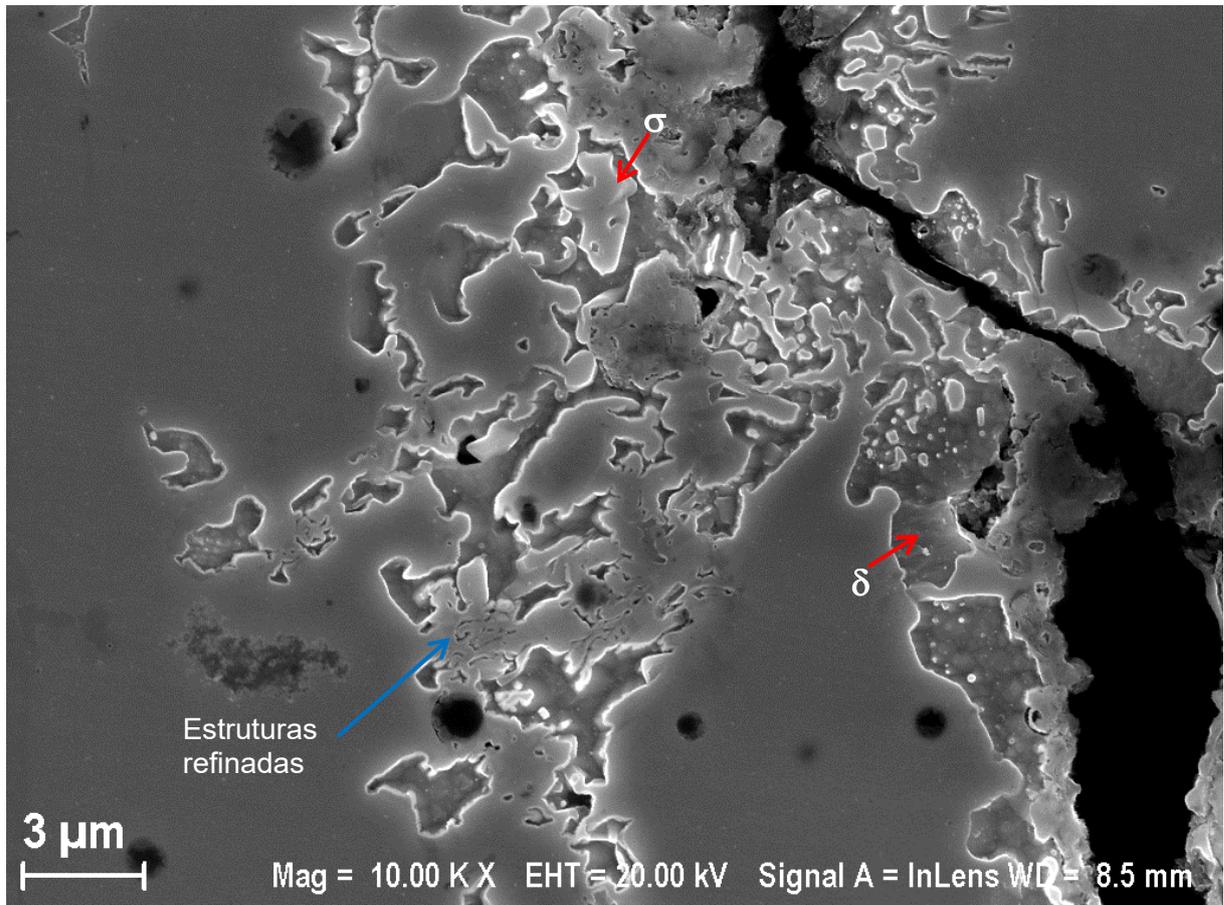


Figura 5.27 - Decomposição da ferrita no aço inoxidável 308L após 3 kh de permanência no superaquecedor.

A precipitação da fase sigma nos aços inoxidáveis é uma das principais razões para a deterioração das propriedades desses aços, incluindo aqui a resistência mecânica, a resistência à corrosão e a soldabilidade. Wunder *et al.* (2013) analisaram os efeitos da precipitação da fase sigma no aço inoxidável duplex S32003 (DIN 1.4593) usando ensaios de impacto Charpy. Com a transformação de boa parte da ferrita δ em fase sigma σ , através da reação eutetóide ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma$), a energia absorvida no ensaio de impacto para o aço inoxidável duplex em questão foi reduzida em 97%. A energia baixou de 150,1 J na condição solubilizada (1065 °C/2h) para apenas 4,8 J após recozimento a 850 °C por 3h.

Essa redução das propriedades mecânicas devida à fase sigma é um aspecto muito importante para o comportamento mecânico das juntas soldadas em unidades produtoras de ácido sulfúrico sendo levado em consideração na seção seguinte.

O níquel é um elemento encontrado na fase sigma, como mostrado na Tabela 5.3. O seu teor pode variar bastante, como mostrado na Tabela 5.4 e Tabela 5.6. A cinética de precipitação da fase sigma depende ainda da precipitação de nitretos e carbonetos, de tal

forma que esse é um assunto relativamente complexo. Há que se destacar ainda, que a decomposição da ferrita depende da temperatura, podendo resultar em fases diferentes da fase sigma (ver Tabela 5.5), mas essa é a mais frequente em temperatura intermediárias, entre 600 e 700 °C, em aços inoxidáveis austeníticos. Foi observado também regiões onde as fases formadas apresentam de forma refinada (ver seta indicativa em azul na Figura 5.27) indicando assim, que a decomposição da ferrita não está, no presente caso, completamente esclarecida,

Tabela 5.3 - Estrutura cristalina e composição química de precipitados em aços inoxidáveis austeníticos (SOURMAIL, 2001), modificado.

Precipitado	Estrutura	Parâmetros, nm	Composição
NbC	fcc	$a = 0.447$	NbC
NbN	fcc	$a = 0.440$	NbN
TiC	fcc	$a = 0.433$	TiC
TiN	fcc	$a = 0.424$	TiN
Z phase	tetragonal	$a = 0.3037, c = 0.7391$	CrNbN
$M_{23}C_6$	fcc	$a = 1.057 - 1.068$	$Cr_{16}Fe_5Mo_2C_6$ (e.g.)
M_6C	diamond cubic	$a = 1.062 - 1.128$	$(FeCr)_{21}Mo_3C, Fe_3Nb_3C, M_5SiC$
σ phase	tetragonal	$a = 0.880, c = 0.454$	Fe-Ni-Cr-Mo
Laves phase	hexagonal	$a = 0.473, c = 0.772$	Fe_2Mo, Fe_2Nb
χ phase	bcc	$a = 0.8807 - 0.8878$	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$
G phase	fcc	$a = 1.12$	$Ni_{16}Nb_6Si_7, Ni_{16}Ti_6Si_7$

Tabela 5.4 - Composição química e parâmetros de rede da fase sigma (LEE, KIM e KIMURA, 2003) e (HSIEH e WU, 2012), modificado.

Liga	Parâmetro de rede (Å)	Composição de fase (% massa)					Fórmula
		Fe	Cr	Ni	Mo	Si	
Fe-Cr	$a_0 = 8.799, c_0 = 4.544$						Fe-Cr
Fe-Mo	$a_0 = 9.188, c_0 = 4.812$						Fe-Mo
17Cr-11Ni-2Mo-0.4Ti	—		30	4.3	9	0.8	
17Cr-11Ni-0.9Mo-0.5Ti	—		33	4.5	5.4	0.7	
Type 316	$a_0 = 8.28 \sim 8.38, c_0 = 4.597 \sim 4.599$	55	29	5	11	—	$(FeNi)_x(CrMo)_y$
Type 316L	$a_0 = 9.21, c_0 = 4.78$						
20Cr-25-34Ni-6.5-8Mo	$a_0 = 8.87, c_0 = 4.61$	35/37	17/26	15/21	21/28	—	
25Cr-20Ni	—	40	46	9.4	—	3	

Tabela 5.5 - Composição de carboneto e fases intermetálicas durante o uso do aço AISI 316L em temperaturas elevadas (EDS em STEM), (RHOUMA, AMADOU, et al., 2017), modificado.

Condição de envelhecimento		Fases	Elementos contidos (% massa)					
Temperatura (°C)	Duração (h)		Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
550	100	Fase F.K	3.0	30.0	1.3	28.3	4.1	33.3
550	80 000	$M_{23}C_6$	0.2	71.2	1.6	16.8	2.4	7.8
650	10 000	Fases Laves η	3.5	33.0	1.4	27.6	4.5	30.0
650	10 000	χ	1.4	25.0	2.5	50.0	3.0	18.1
650	10 000	R	1.5	20.0	1.0	47.3	3.5	27
650	10 000	σ	0.8	35.8	2	50	2.7	8.7
650	10 000	γ_r	0.3	16	1.6	74.1	7.2	0.8

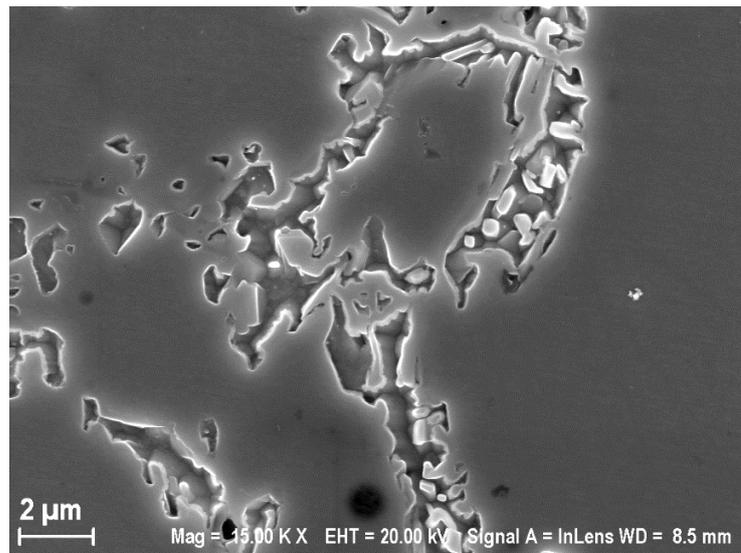
Tabela 5.6 - Características de fases comuns em aços inoxidáveis duplex (LONDOÑO e JOSÉ, 1997).

Fase (Formula química)	Est. Cristalina [Grupo espacial]	Parâmetro de rede [Å]	Faixa de temperatura [°C]	Composição Química [%]					Ref.
				Fe	Cr	Ni	Mo	Outros	
Ferrita (α) ^(a)	ccc [Im3m (229)]	a=2,86-2,88	-	54,5	27,9	8,4	2,9	0,05 N	33
Austenita (γ) ^(a)	cfc [Fm3m (225)]	a=3,58-3,62	-	55,5	27,0	10,0	3,6	0,54 N	33
Austenita Secundária (γ_2) ^(a)	cfc [Fm3m (225)]	a=3,539	600-1000	56,8	25,3	11,2	2,4	0,19 N	33-36, 49
Nitreto ^(b) (Cr ₂ N)	trigonal [P3 ₁ m (162)]	a=4,750-4,796 c=4,429-4,470	550-1000	4,6	85,5	-	4,8	5,1 V N	37-39
Nitreto ^(b) (CrN)	cfc [Fm3m (225)]	a=4,140	550-1000	5,8	83,1	-	9,3	1,8 Mn N	40, 41
π ^(b) (Mo ₁₃ Fe ₇ N ₄)	cúbica prim. [P4 ₃ 2 (213)]	a=6,47	500-600	28,4	34,9	2,8	33,9	N	42
Carboneto ^(b) (M ₂₃ C ₆)	cfc [Fm3m (225)]	a=10,56-10,68	550-1000	35	60	2	3	C	43-44
Carboneto (M ₇ C ₃)	ortorrômbico [Pnma (62)]	a=4,52 b=6,99 c=12,11	950-1100						42
χ (Fe ₁₈ Cr ₆ Mo ₅)	ccc [I43m (217)]	a=8,920 a=8,862-8,878	400-950	48,2	26,7	3,3	21,8	-	42, 43
σ (FeCr)	tetragonal [P4 ₂ /mnm(136)]	a=8,799-8,828 c=4,544-4,597	650-1000	55	29	5	11	-	43, 45, 46
ϵ (rica em Cu)	cfc [Fm3m (225)]	a=3,615	400-650	-	-	-	-	Cu	47
G ^(c)	cúbica [Fm3m (225)]	a=10,9-11,6	300-500	16	25	26	16	14 Si	48
α' (α rica em Cr)	ccc [I4/m32/m]	a=2,87-2,89	350-750	12	72	3	10	3 Si	42, 48
R (Fe ₂₈ Cr ₁₃ Mo ₁₂)	trigonal romboédrica hexagonal [R3 (146:H)]	a=9,01 $\alpha=74^\circ 30'$ a=10,937 c=19,346	550-800	44,8	25,6	-	27,8	1,8 Co	49-50
τ (Fe-Cr-Mo)	ortorrômbica [Fmmm (69)]	a=4,054 b=3,436 c=2,867	550-650	43,4	23,9	5,9	22,8	3,6 Mn	51
Laves (Fe ₂ Mo)	hcp	a=4,73 c=7,72	650-815						43

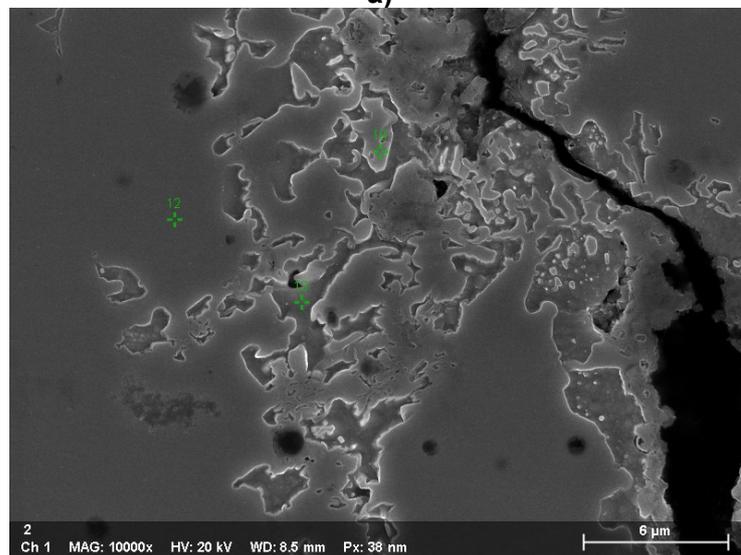
Notas: a: As composições da ferrita, γ e γ_2 são ilustrativas para a liga 25,66%Cr-9,24%Ni-3,8%Mo-0,26%N.

b: Medidos só os elementos metálicos

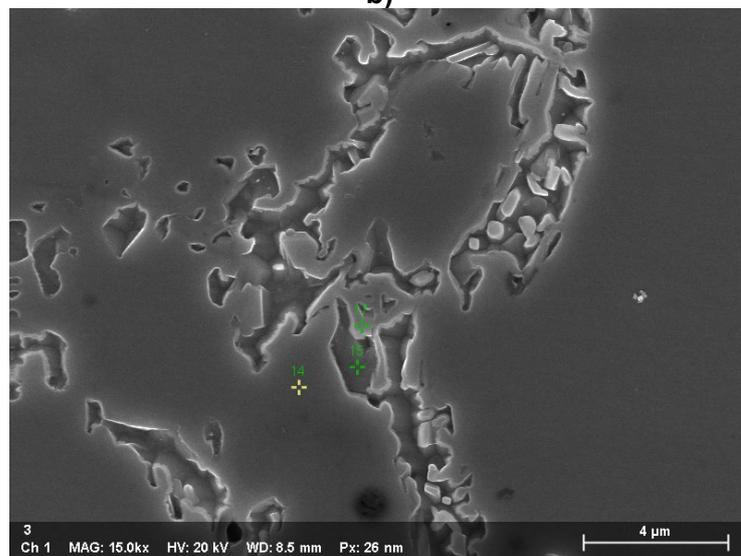
c: % atômica



a)



b)



c)

Figura 5.28 - Localização dos pontos de análise da composição química para a amostra com metal de adição em 308L, após 3 kh de permanência no supraaquecedor.

Tabela 5.7 - Composição química da ferrita (EDS) após 3 kh no superaquecedor; E308L (% em peso).

Ponto	Fe	Cr	Ni	Si	Mo
7	83,5	12,3	4,1	-	-
15	81,0	14,7	3,6	0,4	-
13	78,1	15,2	5,9	0,8	-
Média	80,9	14,1	4,5	0,6	-

Tabela 5.8 - Composição química da fase sigma (EDS) após 3 kh no superaquecedor; E308L (% em peso).

Ponto	Fe	Cr	Ni	Si	Mo
17	60,3	30,5	8,1	1,0	-
9	50,3	29,2	16,4	3,0	1,1
10	43,6	29,2	22,1	4,1	0,9
Média	51,8	29,6	15,5	2,7	1,0

Tabela 5.9 - Composição química da austenita (EDS) após 3 kh no superaquecedor; E308L (% em peso).

Ponto	Fe	Cr	Ni	Si	Mo
6	71,0	19,9	8,3	0,9	-
14	71,2	19,9	8,0	0,9	-
8	66,0	23,0	9,6	-	-
12	70,7	19,8	8,6	0,9	-
Média	69,7	20,7	8,6	0,9	-

Na Figura 5.29 é mostrada uma comparação entre materiais com composição química semelhantes às dos aços 308 e 316, utilizados neste estudo. Observa-se que este trabalho sugere que, na faixa de temperatura estudada, a formação da fase sigma no aço 18Cr/11Ni/2Mo é mais lenta quando se comparada ao aço 19Cr/9Ni. Hsieh e Wu (2012) também destacam a importância do carbono e nitrogênio que retardam a formação da fase sigma.

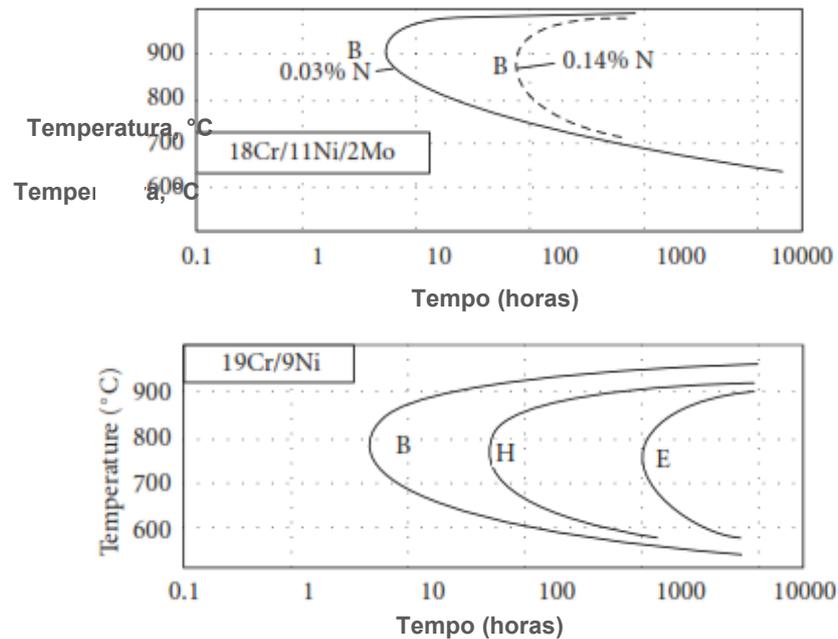


Figura 5.29 – Curvas TTT indicando a precipitação de fases sigma de materiais com composição semelhante ao 308 e 316. (B: precipitação inicial, H: precipitação intermediária E: precipitação final) (HSIEH e WU, 2012), modificado.

Na Figura 5.30 é mostrada uma trinca muito semelhante à identificada neste estudo. Neste caso específico trata-se de uma união soldada em aço inoxidável tipo 347 submetido a altas temperaturas onde a trinca se propagou através da ferrita e da fase sigma. Viswanathan (1989) destaca que para se prevenir a formação da trinca, o processo de soldagem para o caso mostrado na Figura 5.30 deve propiciar uma baixa porcentagem de ferrita. Tal conclusão também é mostrada neste trabalho, assim, quando se observa a Figura 5.20 fica evidente que o processo de soldagem empregado afetou significativamente os diferentes passes de soldagem quanto a morfologia e distribuição das fases formadas.

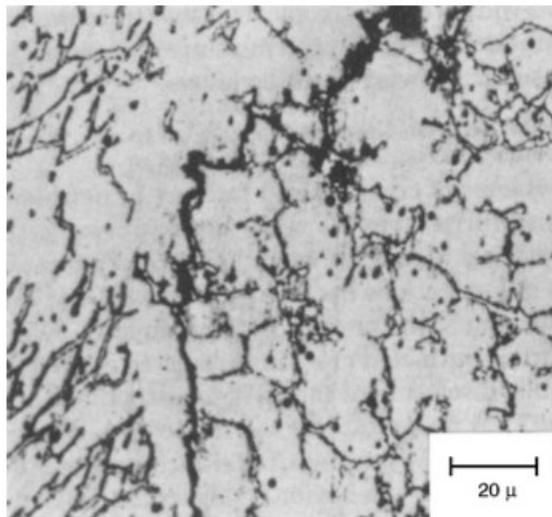


Figura 5.30 – Propagação de trinca através da ferrita e fase sigma em uma solda em aço inoxidável tipo 347 submetido a alta temperatura. (VISWANATHAN, 1989).

5.4 Mecanismos de propagação da trinca nas juntas soldadas com E308L e E316L

No processo de solidificação da junta soldada, a extração de calor se dá basicamente através da condução de calor para o metal-base. Como consequência disso, a solidificação se dá com o avanço das dendritas para dentro da poça de fusão e, no final da solidificação, tem-se nos espaços interdendríticos a formação de ferrita. O resultado disso é a formação de uma estrutura ferrítica alinhada principalmente com a direção de extração de calor e perpendicular à tensão de tração das juntas soldadas nos corpos de prova. Isso favorece a propagação das trincas no presente caso, como mostrado na Figura 5.31.

Na Figura 5.32 fica evidente a preferência da propagação da trinca através dos contornos interdendríticos com maior concentração de ferrita e fase sigma. Ou seja, a formação da fase sigma, que é reconhecidamente uma fase frágil, certamente contribui de forma importante para a formação e propagação da trinca no superaquecedor.

Outro aspecto a ser considerado nesse ponto é a presença do enxofre, que, como verificado na Figura 3.5 e na Figura 3.6, esse elemento se difunde na estrutura cristalina do aço, levando à formação de sulfetos, notadamente de cromo. Vale ressaltar aqui que a formação desses sulfetos é prevista nos diagramas de estabilidade termoquímica para oxidação e sulfetação a 600 e 700 °C para o aço AISI 310, mostrados na Figura 3.9 e na Figura 3.10, respectivamente. Assim, é razoável se imaginar que a sulfetação possa também facilitar a propagação da trinca, porém nos ensaios de EBSD realizados de amostras com 3 kh de uso não foi detectada a presença de sulfetos nas imediações das trincas. Quando realizado ensaio de EBSD próximo à trinca da amostra com 19 anos de operação também não ficou evidenciado a presença de sulfetos (Figura 5.33).

A Figura 5.34 mostra a trinca e produtos da corrosão numa posição próxima à raiz do entalhe para o 308 L. Nessa figura pode-se ver também os produtos da decomposição parcial da ferrita, ou seja, a fase $\sigma + \delta$ nos espaços interdendríticos. Nos mapas de raios-X, Figura 5.35, sugere-se que a trinca propagou através de regiões com maior concentração de cromo (ver mapa de cromo), tal como observado na Figura 5.32. Após a formação da trinca, o SO_2 , SO_3 e O_2 adentram a região da trinca e levam à formação de sulfatos, sulfetos e óxidos de Fe, Ni e Cr.

Por fim, a pergunta que se coloca é: porque não foram observadas trincas na amostra com junta soldada em E316L? Nesse sentido, algumas observações foram elencadas:

a) Considerando que fase sigma se origina a partir da decomposição da ferrita e que a junta soldada com o eletrodo E316L possuía uma leve tendência de menor formação de fase sigma (ver Figura 5.20, Figura 5.21 e Tabela 5.2), é razoável se supor um melhor desempenho da junta soldada com o E316L. Nesse raciocínio, há que se considerar ainda o efeito do molibdênio na velocidade de crescimento da fase sigma, pois o 316L tem muito mais

desse elemento que o 308L. A Figura 5.26 mostra que o molibdênio reduz o tempo de precipitação da fase sigma (deslocamento para a esquerda na curva TTT); isso se deve ao fato de que o Mo é formador de fase sigma (ver Figura 5.26). Nesse sentido, seria razoável se esperar, então, que o E316L tivesse um menor tempo de precipitação. Todavia, esse elemento leva a um aumento da temperatura de precipitação, pois se trata de um elemento relativamente grande, dificultando assim a difusão substitucional. Esse movimento é muito importante para os tratamentos térmicos ou operações que ocorrem em temperatura relativamente baixas, como pode ser visto da Figura 5.26.

b) A diferença da quantidade de ferrita e fase sigma identificada nos dois consumíveis de soldagem são muito sutis, sendo que seria necessária uma maior quantidade de análises ou a utilização de outros métodos para identificar se há uma influência significativa devido a formação destas fases. Isto leva a suposição que outros processos influenciam na formação da trinca. Abaixo é relacionado três evidências encontradas que supõem que um processo de corrosão sob tensão está influenciando o aparecimento de tais trincas:

- i. Evidências claras de corrosão sob tensão no corpo de prova que ficou em operação por aproximadamente 19 anos (ver CAPÍTULO III);
- ii. O final da trinca mostrada na Figura 5.8 se propagou em uma região com pouca formação de ferrita e fase sigma, portanto a trinca ocorreu apesar da menor influência da formação destas fases;
- iii. A camada do corpo de prova em contato com o ambiente do superaquecedor apresentou uma maior corrosão superficial quando soldado com 308L se comparado ao 316L (ver Figura 5.15), indicando que o 308L é mais suscetível a corrosão no ambiente estudado que o 316L.

c) Há que se considerar ainda que a matriz austenítica do aço 316 é ligeiramente mais resistente mecanicamente que a do aço 308 na temperatura de trabalho.

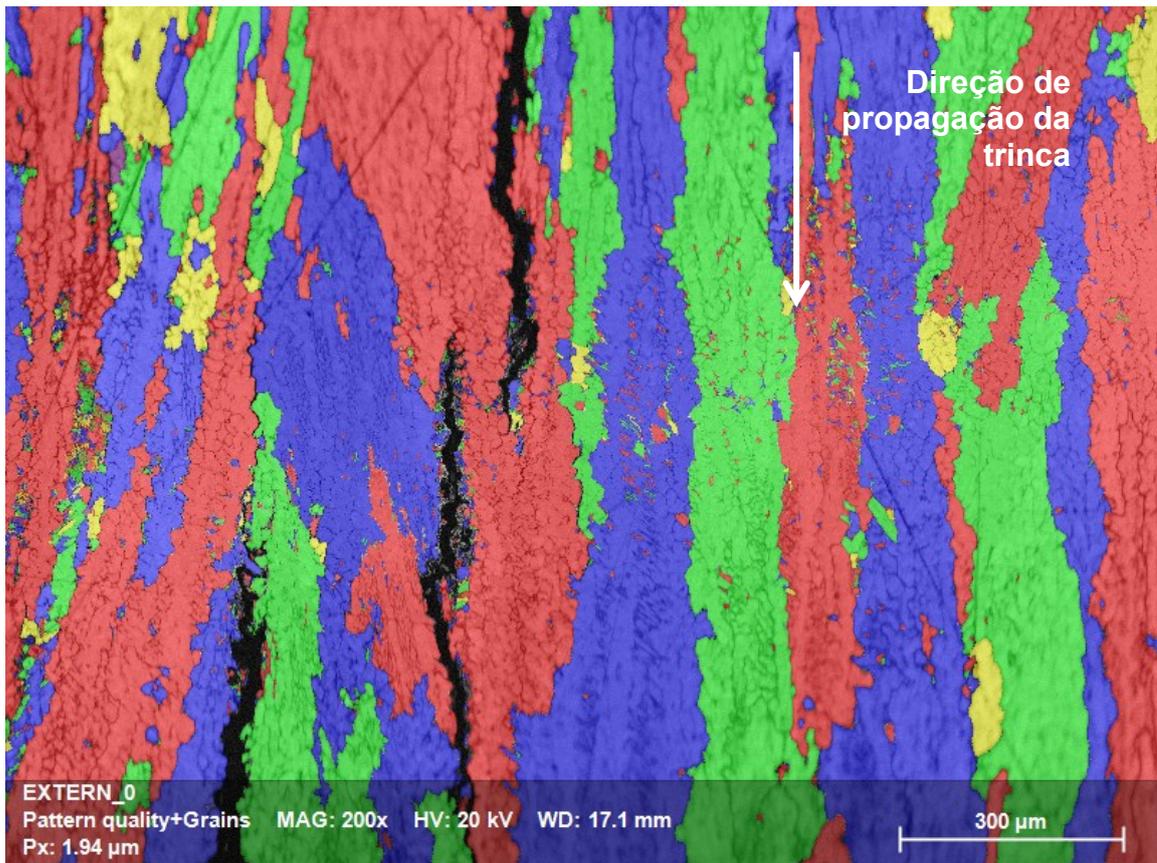


Figura 5.31 - Vista geral da trinca na amostra 308-1, após 3 kh no supraaquecedor, a diferença de cores indicam os diferentes grãos formados no processo de soldagem, em segundo plano é possível ver de formar sombreada a região interdendrítica, EBSD.

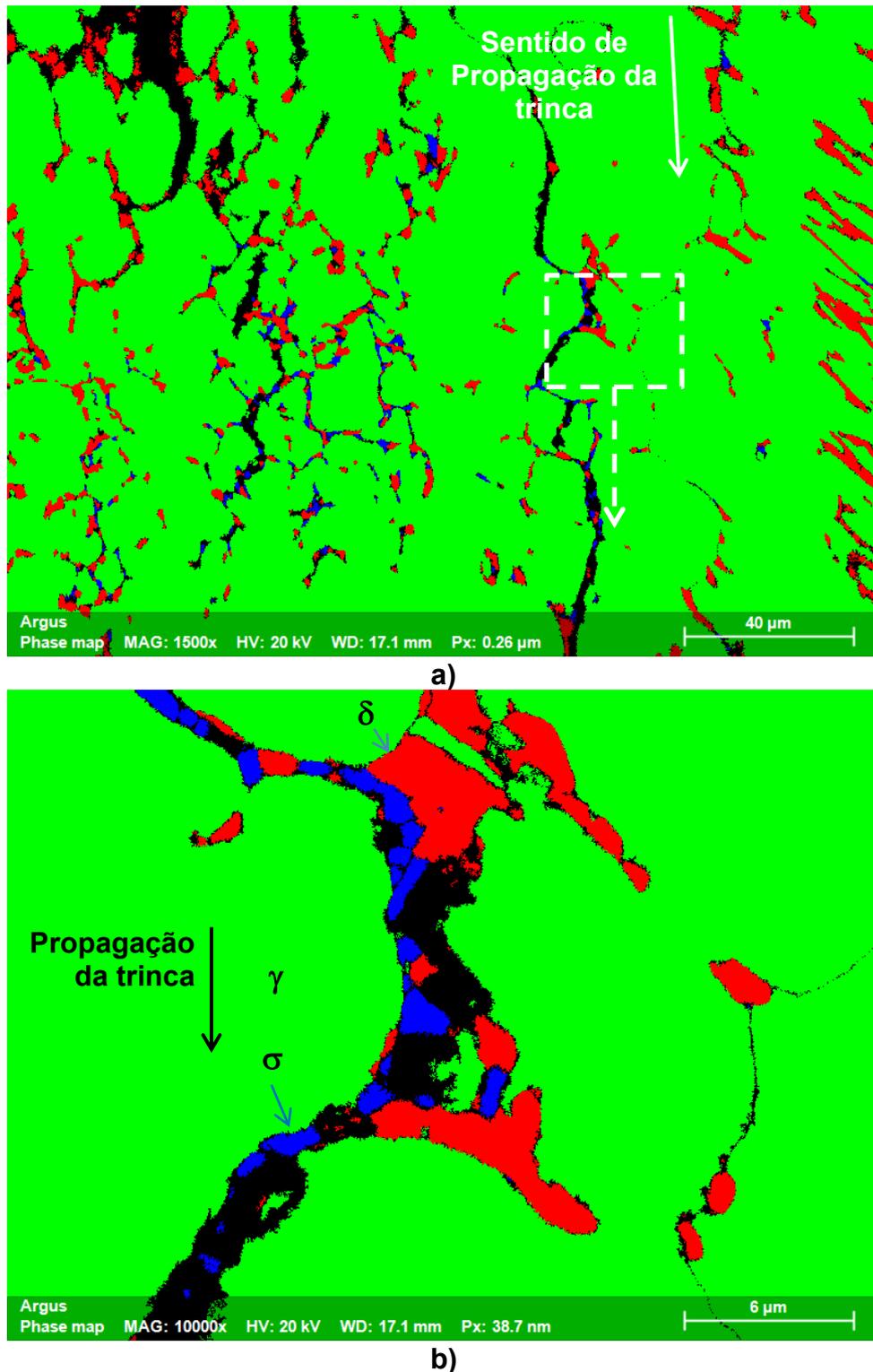


Figura 5.32 - Corpos de prova com concentrador de tensão, inoxidável 308, cp 308-1, após 3 kh de permanência no superaquecedor, a) vista geral e b) detalhe de a); EBSD. As regiões escuras correspondem aos vazios deixados pela propagação da trinca, que podem ainda conter fases, tais como óxidos e sulfetos, não identificados pelo EBSD.

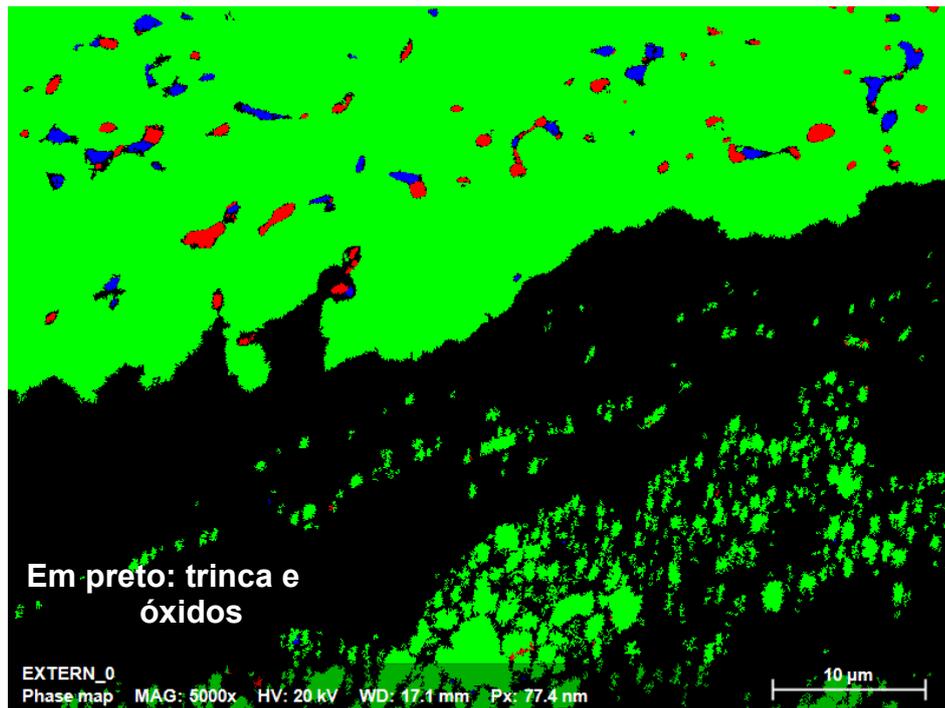


Figura 5.33 - Mapa de fases obtido via EBSD da amostra retirada do superaquecedor após de 19 anos de uso. A região em preto corresponde a espaços deixados pela trinca, que contém também óxidos.

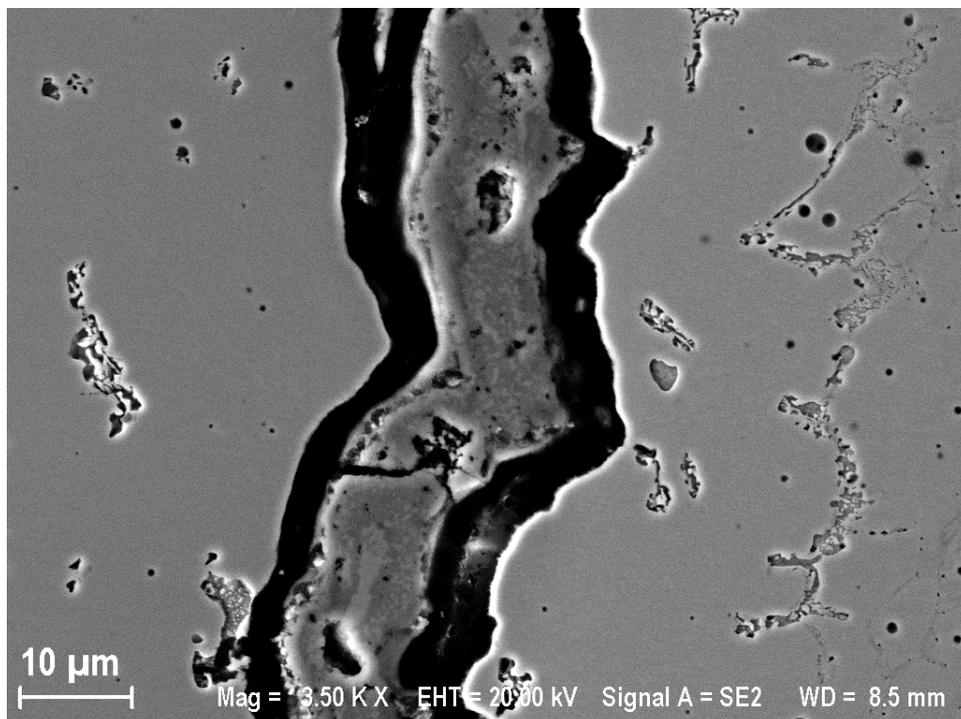


Figura 5.34 - Trinca gerada na amostra com metal de adição em 308L, após 3 kh de permanência no superaquecedor; b) mapa de raios-X.

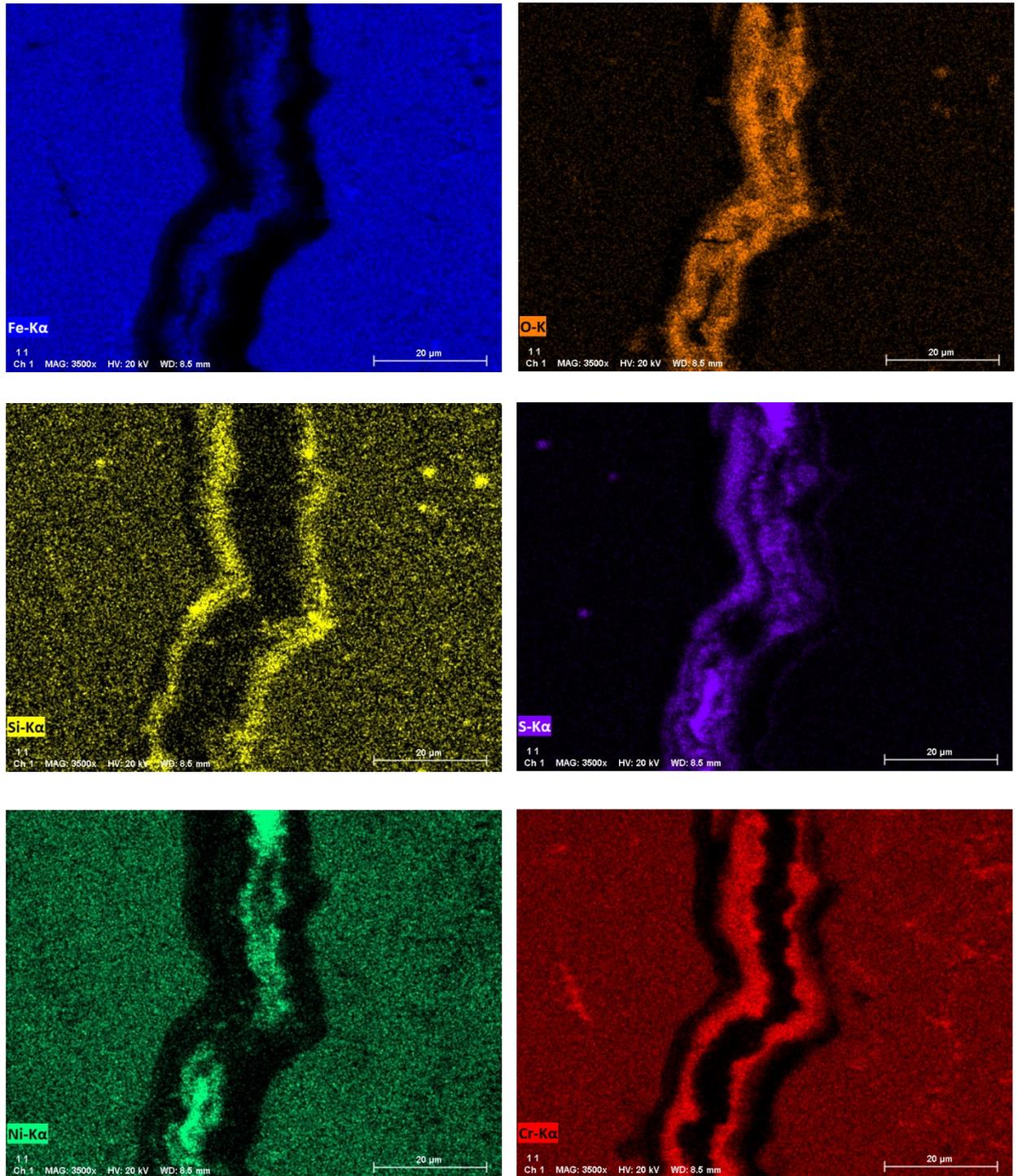


Figura 5.35 - Mapa de raios-X da trinca gerada na amostra com metal de adição em 308 L, após 3 kh de permanência no superaquecedor (ver figura anterior).

5.5 Seção longitudinal dos corpos de prova com solda em E308L e revestidos por aspersão térmica

Nas seções anteriores foi mostrado que os revestimentos aspergidos termicamente não representam uma solução tecnológica no sentido de minorar o problema de trincas de corrosão sob tensão nas juntas soldadas do superaquecedor, muito embora todos os revestimentos fossem de estrutura austenítica (coeficientes de dilatação linear próximos). Nas seções seguintes mostram-se seções longitudinais dessas juntas com o objetivo de compreender as razões do insucesso. Vale destacar que, se os resultados tivessem sido bons, essa seria uma solução muito importante para as juntas que se encontram em operação. Neste caso, poder-se-ia jatear as soldas e aplicar a barreira à sulfetação.

5.5.1 Seção longitudinal dos corpos de prova com solda em E308L, revestidos com Al

Na Figura 5.36 é mostrada a seção longitudinal do corpo de prova revestido com Al, junta soldada com o E308L, após 3 kh de ensaio no superaquecedor. Nota-se dessa figura que o revestimento está razoavelmente aderido à superfície jateada, o que é muito bom. Todavia, com a aplicação do esforço e na presença de elevada temperatura, surgiram trincas transversais ao corpo de prova, levando à oxidação do material. O surgimento dessas trincas, perpendiculares às tensões de tração, levou em vários locais do corpo de prova ao completo destacamento do revestimento, como mostrado Figura 5.3.

Realizando uma medição da espessura da camada de alumínio remanescente encontrou-se um valor médio de 0,055 mm (Figura 5.37). Como o revestimento original possuía uma espessura média de 0,3 mm, conclui-se que o destacamento que ocorreu durante o resfriamento do corpo de prova deixou um pequeno resíduo com espessura média equivalente a 18% da camada original.

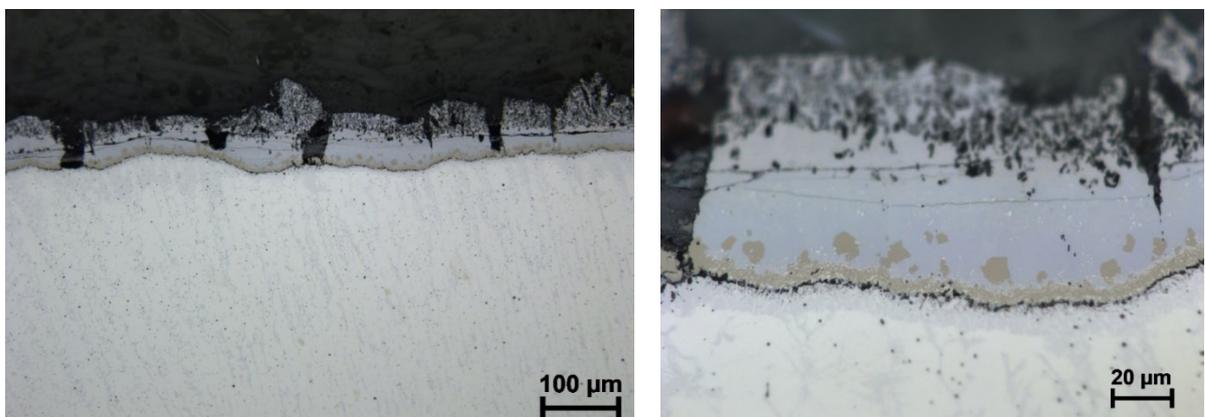


Figura 5.36 - Corpo de prova revestido com alumínio, após 3 kh de permanência no superaquecedor; MO, não atacada.

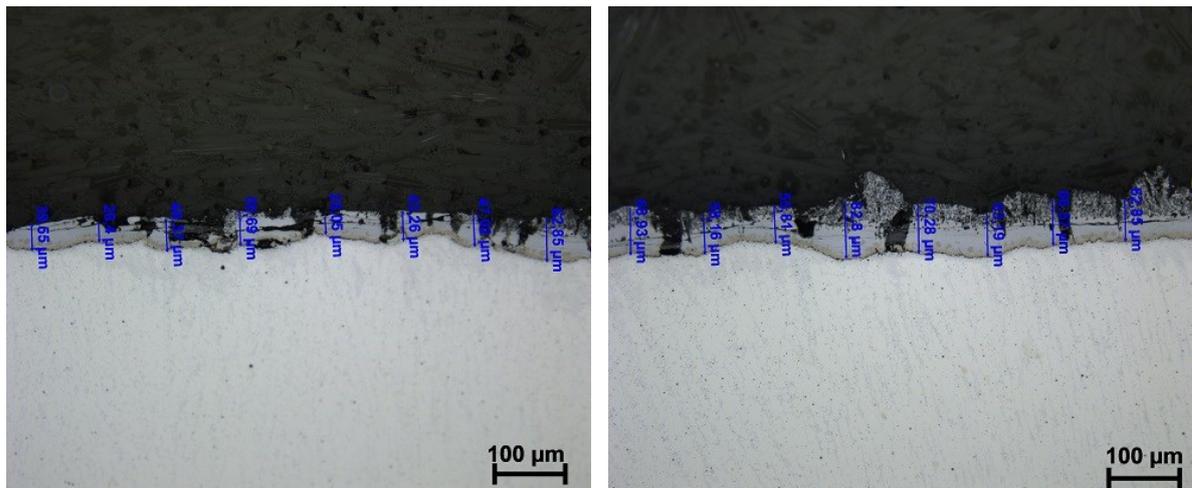
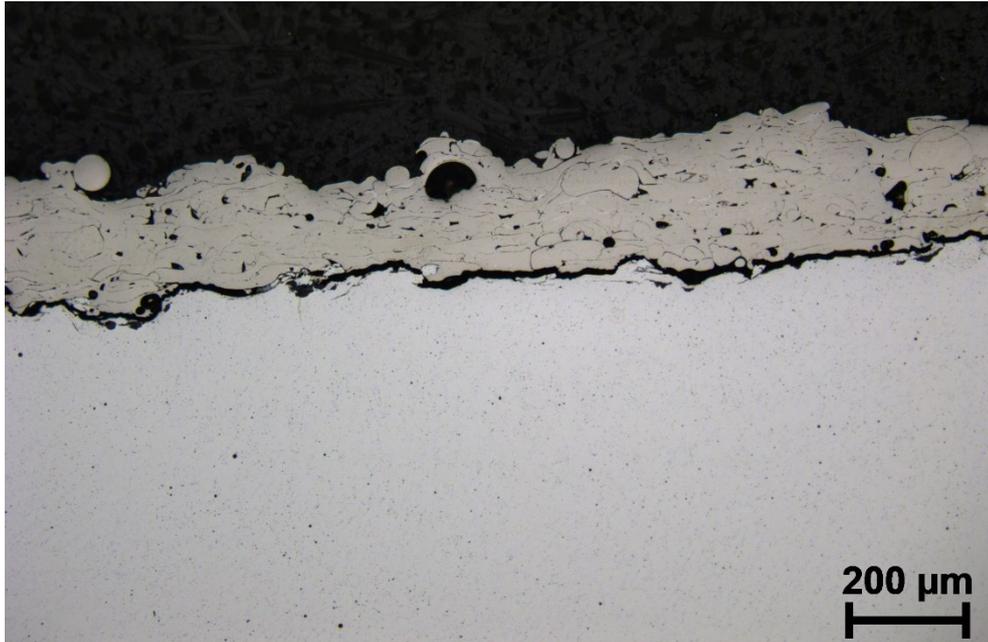


Figura 5.37 – Medições da espessura da camada de alumínio que restou no corpo de prova após 3 kh de permanência no superaquecedor; espessura média do Al: 0,055 mm.

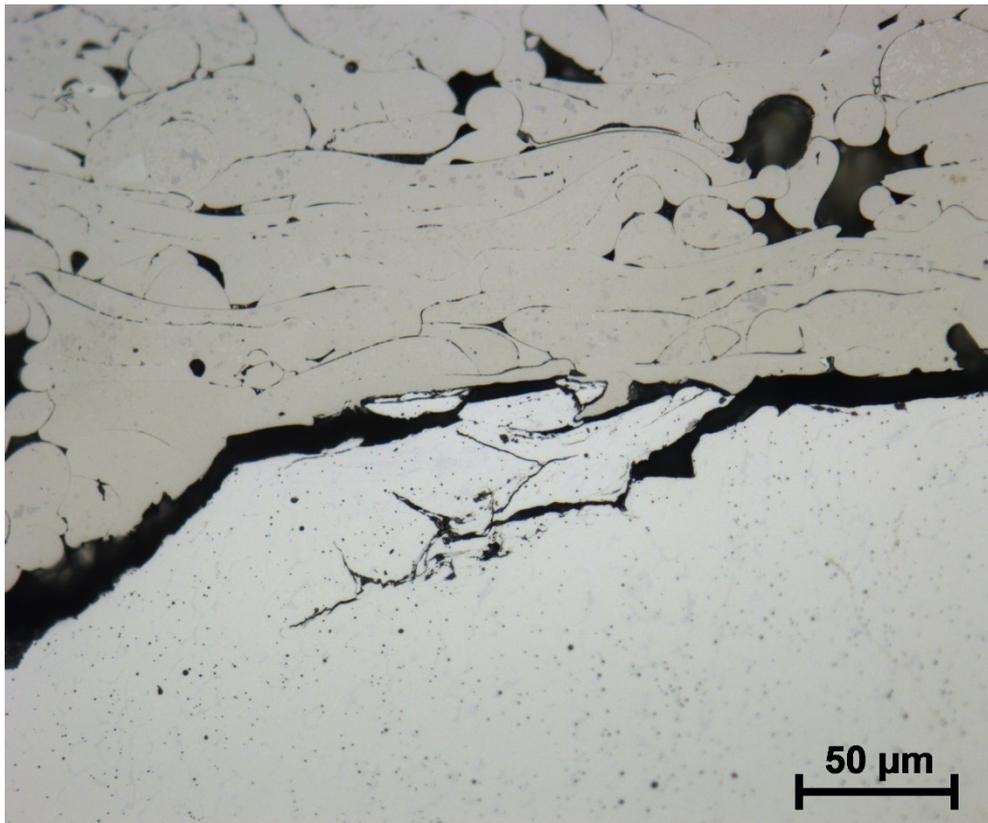
5.5.2 Seção longitudinal dos corpos de prova com solda em E308L, revestidos Colmonoy 6

O uso da superliga de níquel Colmonoy 6 aderiu à superfície, preenchendo a topografia deixada pelo jateamento (ver Figura 5.38). Após as 3 kh de permanência no superaquecedor houve a degradação da parte externa da camada pelos gases presentes no meio. Todavia, contrariamente ao observado no Al, aqui não foram observadas trincas perpendiculares à direção de tensionamento (Figura 5.39). Destaca-se, porém, que a estrutura de panquecas da aspersão aqui deixou vários vazios na camada, contribuindo para uma corrosão interna.

Devido ao insucesso deste revestimento não foram gastos maiores recursos a fim de se identificar os mecanismos do processo corrosivo a que este revestimento foi submetido.

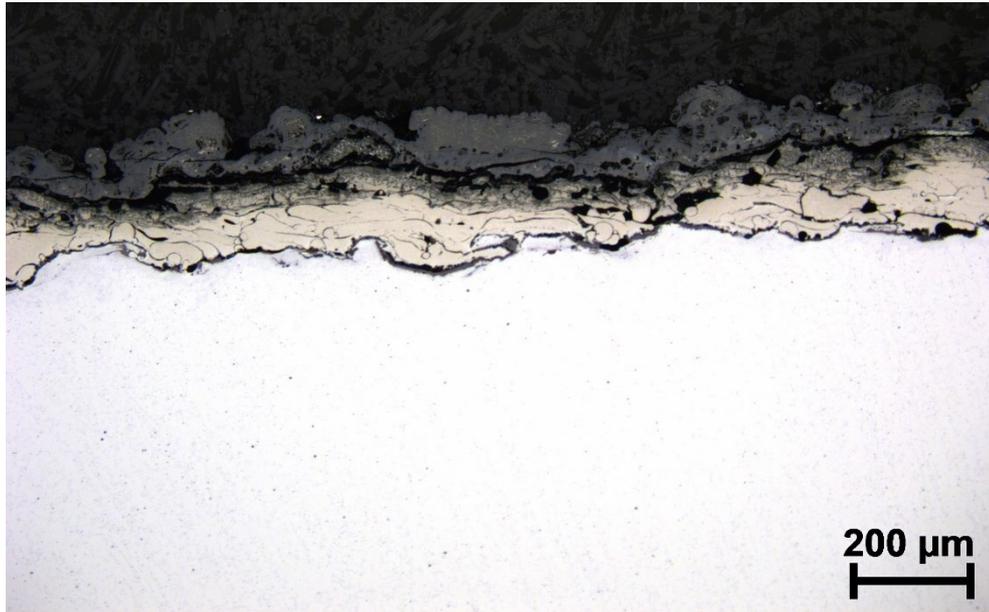


a)

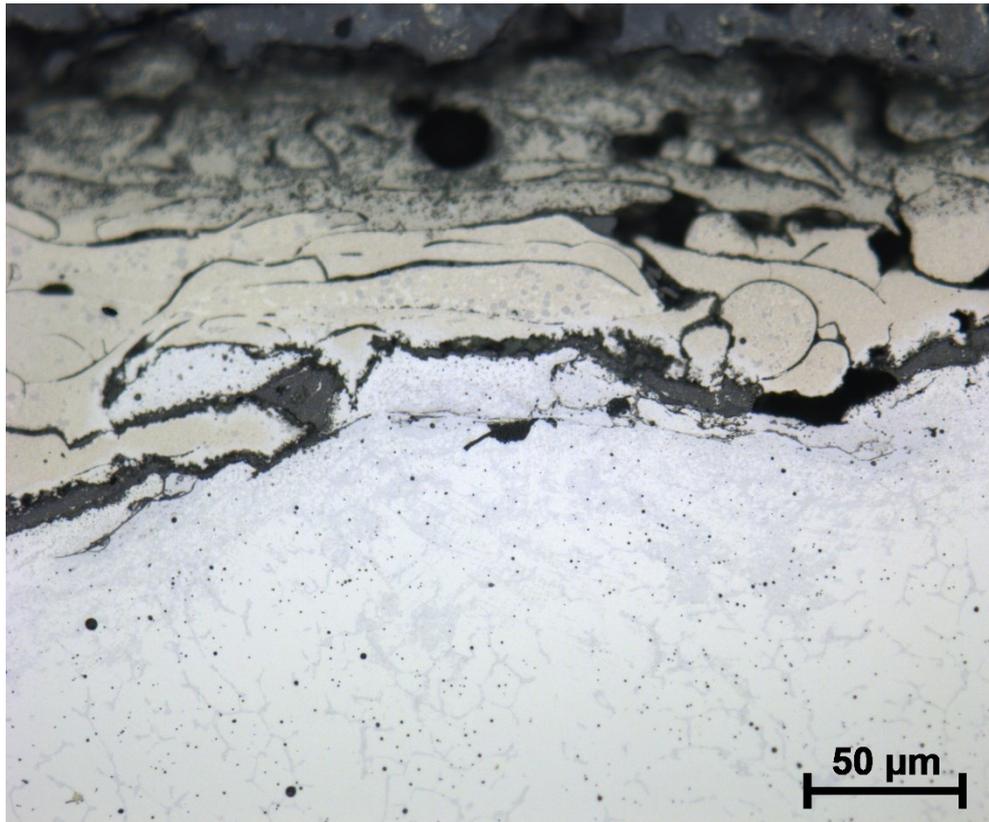


b)

Figura 5.38 - Corpo de prova 308-7, sem entalhe, após aspensão térmica; MO, não atacada.



a)



b)

Figura 5.39 - Corpo de prova 308-6, sem entalhe, após 3 kh no superaquecedor; MO, não atacada.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

No presente trabalho foram avaliados os mecanismos de falha em uma junta soldada que operou por 19 anos em um superaquecedor de uma planta de fertilizantes. Essa análise serviu de base para pesquisar um consumível de soldagem, procedimentos e revestimentos que levem a uma redução da corrosão nessas juntas soldadas. Os resultados obtidos são sintetizados a seguir.

6.1 Mecanismos de degradação da junta soldada na análise *post-mortem*:

- a) Na seção transversal da junta soldada, a trinca principal se estendia por quase todo o cordão de solda e estava posicionada a cerca de 45 graus em relação ao mesmo, onde se tem as máximas tensões mecânicas;
- b) O espaço entre as faces da trinca principal foi preenchido por produtos de corrosão, sendo estes principalmente óxidos de cromo e ferro. O enxofre apareceu em menores quantidades, mas estava sempre presente;
- c) Não foram observadas evidências de que a falha tenha ocorrido devido à formação de carbonetos de cromo em contornos de grão, fenômeno esse conhecido como sensitização e comum em soldas;
- d) O processo de corrosão parece ser controlado pela difusão do enxofre no material de solda, levando à formação de sulfetos de cromo adiante da interface óxidos/metálica de adição da solda;
- e) A falha das soldas do superaquecedor se deveu, aparentemente, à combinação da sulfetação com a presença de tensões mecânicas, podendo esse ser caracterizado como um processo de corrosão sob tensão.

6.2 Desempenho das amostras em campo (após cerca de 3000 h de testes no superaquecedor)

O ensaio de campo foi realizado a uma temperatura de quase 600 °C por 122 dias, perfazendo quase 3000 h de exposição à atmosfera corrosiva. Após a retirada dos corpos de prova e sua análise usando microscopia ótica e eletrônica de varredura, pode-se concluir que:

- a) Apesar da aplicação de tensões próximas às de escoamento na temperatura ambiente e, conseqüentemente, deformação plástica na temperatura de trabalho, em nenhuma das juntas sem entalhe houve o aparecimento de trincas;
- b) O uso do entalhe, garantindo a concentração das tensões mecânicas, se mostrou eficiente na classificação do desempenho das juntas. As juntas produzidas com o eletrodo E308L desenvolveram trincas de corrosão sob tensão enquanto aquelas produzidas com o eletrodo E316L não desenvolveram essas trincas. Isso mostra o melhor desempenho de juntas quando produzidas com esse material;
- c) Análises microestruturais mostraram que ambos os materiais testados têm uma estrutura constituída majoritariamente de austenita e uma pequena quantidade de ferrita e fase sigma. Essa ferrita e fase sigma na junta de E308L é na média levemente maior na região do entalhe que da medida na junta de E316L;
- d) Tanto no E308L quanto no E316L, boa parte da ferrita se decompõe em fase sigma (σ), que é sabidamente uma fase dura e frágil;
- e) As trincas desenvolvidas na junta de E308L evoluem através da estrutura formada nos espaços interdendríticos e, preferencialmente, onde se tem a fase sigma;
- f) A quantidade de ferrita em uma união soldada, que em alta temperatura após um determinado tempo se transformará em fase sigma, é dependente do processo de soldagem;
- g) A formação da fase sigma é um importante mecanismo para a formação da trinca.
- h) Não foi detectado junto a trinca do corpo de prova soldado com E308L a presença de sulfetos, porém alguns indícios da presença de um processo corrosivo foram encontrados que somado a formação de sulfetos encontrados nos corpos de prova após 19 anos (\cong 166 kh) em operação dá indícios da influência de um processo corrosivo na formação da trinca. Todavia uma melhor investigação é indicada a fim de buscar evidências claras quanto à participação de tal processo corrosivo nas trincas formadas após 3000 h de ensaio no superaquecedor;
- i) As juntas soldada com E308L apresentou uma corrosão superficial levemente mais acentuada que aquela soldada com E316L, esta evidência somada a presença de sulfetos na amostra após 19 anos em operação e a ocorrência da trinca através de

uma região com pouca formação de ferrita e fase sigma em um dos corpos de prova, dá indícios que um processo corrosivo pode estar participando da formação das trincas.

- j) Tanto o uso de revestimentos de alumínio como de superliga de níquel não se mostraram eficientes em barrar o processo corrosivo. Isso se deveu basicamente devido à inexistência de ligação metalúrgica entre o revestimento e o substrato.

CAPÍTULO VII

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O fenômeno da corrosão sob tensão em aços inoxidáveis devido à sulfetação em altas temperaturas, mesmo possuindo muita aplicação, principalmente em plantas que produzem ácido sulfúrico, ainda é pouco tratado nas literaturas.

Este estudo apresentou resultados consistentes quanto à minimização do aparecimento das trincas estudadas, porém muito ainda pode ser realizado para que tal junta soldada fique mais eficiente.

A seguir são apresentadas algumas sugestões a fim de melhorar tal junta soldada.

7.1 Entender o quanto o processo corrosivo é determinante na formação das trincas

Apesar deste trabalho indicar alguns indícios que um processo corrosivo influenciou a formação da trinca, é necessário entender o quanto tal processo é determinante, para, assim, entender a viabilidade de utilização de materiais que propiciem uma boa resistência à corrosão em altas temperaturas.

7.2 Pesquisar outras uniões soldadas mais eficientes

Neste trabalho foi possível observar que há consumíveis de soldagem que podem proporcionar menores porcentagens de fase sigma e sulfetação em altas temperatura, como observado no E316L. Portanto, uma sugestão é a continuidade deste trabalho, realizando os devidos ensaios e análises de outros consumíveis de soldagem. Entre as sugestões de consumíveis de soldagem a serem testados pode-se citar: E316H, E310, AWS ENiCrMo-3, 22.12.HTR (ESAB) além de outros. Para realização destes novos ensaios, pode-se usar o mesmo dimensional dos corpos de prova com entalhe, pois este obteve sucesso em sua função.

Pode-se também inserir no ambiente de teste, corpos de prova para ensaio charpy e assim permitir medir e comparar a perda de tenacidade dos diversos materiais quando submetidos ao devido teste.

Pose-se também, usar programas específicos que através da termodinâmica dos sólidos permitem construir diagramas TTT prevendo a formações da fase sigma de diversos materiais.

7.3 Entender a evolução e proporção das fases formadas

A fim de propor consumíveis de soldagem mais eficientes e possibilitar a aplicações mais adequadas em estudos futuros, é importante conhecer a influência de tais elementos na formação da ferrita nos contornos interdendríticos.

Também é importante conhecer e realizar uma análise estatística da proporção das fases formadas nos diferentes consumíveis de soldagem a serem testados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE. High-temperature Characteristics of Stainless Steels. In: _____ **A Designers' Handbook Series N° 9004**. [S.l.]: Nickel Development Institute, 1979.
- AMIN, S.; PANCHAL, H. A Review on Thermal Spray Coating Processes. **International Journal of Current Trends in Engineering & Research**, vadodara, v. 2, p. 556-563, abril 2016. ISSN SSN 2455–1392.
- ASM INTERNATIONAL. **Thermal spray technology**. [S.l.]: [s.n.], v. 5A, 2013. ISBN ISBN: 978-1-61503-996-8.
- ASME IX. BPVC. Section IX: Welding, Brazing, and Fusing Qualifications. 2017. [S.l.]: [s.n.], 2017. p. 403.
- ASTM A240. **Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications**. [S.l.]: [s.n.], 2018.
- ASTM A370. **Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products**. [S.l.]: [s.n.], 2018.
- ASTM F519. Standard Test Method for Mechanical Hydrogen Embrittlement Evaluation of Plating/Coating Processes and Service Environments. [S.l.]: [s.n.], 2018. p. 19.
- ASTM G39–99. **Standard Practice for Preparation and Use of Bent-Beam Stress-Corrosion Test Specimens**. [S.l.]: [s.n.], 2016.
- ASTM G49-85. Standard Practice for Preparation and Use of Direct Tension Stress-Corrosion Test Specimens. [S.l.]: [s.n.], 2011. p. 6.
- AWS A5.4. **Specification for Stainless Steel Electrodes for Shielded Metal Arc Welding**. 11th. ed. [S.l.]: [s.n.], 2012.
- AWS D1.6. Structural Welding Code – Stainless Steel. [S.l.]: [s.n.], 2017. p. 323.
- BALA, N.; SINGH, H; KARTHIKEYAN, J; PRAKASH, S. Cold spray coating process for corrosion protection: a review. **Surface Engineering**, v. 30, n. 6, p. 414-421, 19 Março 2013.
<https://doi.org/10.1179/1743294413Y.0000000148>
- CHANDRA, K.; Kranzmann, A; Neumann, R. S.; Oder, G.; Rizzo, F. High Temperature Oxidation Behavior of 9 – 12 % Cr Ferritic/Martensitic Steels in a Simulated Dry Oxyfuel Environment. **Oxidation of Metals**, v. 83, n. 3-4, p. 291–316, April 2015.
<https://doi.org/10.1007/s11085-014-9521-4>
- CHARLES, J. Superduplex stainless steels: structure and properties. **Proceedings of the conference on duplex stainless steels'91**, Les Ulis, France, 1991. 3-48.
- DÍAZ, V. V.; DUTRA, J. C.; D'OLIVEIRA, A. S. Hardfacing by Plasma Transferred Arc Process. In: _____ **Arc Welding**. [S.l.]: [s.n.], 2011. Cap. 1, p. 3-20.
<https://doi.org/10.5772/28802>

- DORFMAN, M. R. Thermal Spray Coatings. In: DORFMAN, M. R. **Handbook of Environmental Degradation of Materials**. 3rd. ed. [S.l.]: [s.n.], 2018. Cap. 22, p. 469-488.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00023-X>
- DUFFO, G. S.; GALVELE, R. Surface-mobility stress corrosion cracking mechanism in silver alloys. **Environment-induced Cracking of Metals**, Houston, p. 261–264, 1990.
- EDELEANU, C.; FORTY, J. Some observations on the stress-corrosion cracking of α -brass and similar alloys. **Philosophical Magazine**, v. 5, n. 58, p. 1029-1040, 1960.
<https://doi.org/10.1080/14786436008235881>
- EWM. <https://www.ewm-group.com/en/specialised-knowledge/welding-calculators.html>. Acesso em 29/01/2018. **Welding Calculators**, 2018. Acesso em: 29 Janeiro 2018.
- FARINA, S. B.; DUFFO, G. S.; GALVELE, J. R. Stress corrosion cracking of zirconium and Zircaloy-4 in halide aqueous solutions. **Corrosion Science**, Buenos Aires, v. 45, n. 11, p. 2497-2512, 2003.
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00075-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00075-1)
- FARWICK, D. G.; JOHNSON, R. N. **Thermophysical Properties of Selected Wear Resistent Alloys**. [S.l.]: Hanford Engineering Development Laboratory, 1980.
<https://doi.org/10.2172/5157510>
- FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. 1st edition. ed. [S.l.]: Wiley-Interscience, v. 1, 1988.
https://doi.org/10.1007/978-3-7091-8965-8_1
- GALVELE, J. R. A stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility. **Corrosion Science**, Buenos Aires, v. 27, n. 1, p. 1-33, 1987.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(87\)90117-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(87)90117-X)
- HEMMATI, I.; OCELÍK, V.; DE HOSSON, J. T. Evolution of microstructure and properties in laser cladding of a Ni-Cr-B-Si hardfacing alloy. **Surface Effects and Contact Mechanics**, Netherlands, v. 71, p. 287-296, 2011. ISSN 1743-3533.
<https://doi.org/10.2495/SECM110251>
- HIDNERT, P.; KRIDER, H. S. Thermal Expansion of Aluminum and Some Aluminum Alloys. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 48, n. 3, p. 209-220, March 1952.
<https://doi.org/10.6028/jres.048.030>
- HOLT, A.; KOFSTAD, P. High temperature corrosion of iron in O₂ + 4% SO₂/SO₃ at 500–800°C. **Materials Science and Engineering**, v. 120-121, n. 1, p. 101-104, November 1989.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90725-9](https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90725-9)
- HSIEH, C.; WU, J. Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels. **International Scholarly Research Network**, 2012.
<https://doi.org/10.5402/2012/732471>
- JÄRDNÄS, A.; SVENSSON, J. E.; JOHANSSON, L. G. The Inhibitive Effect of Traces of SO₂ on the Oxidation of Iron. **Oxidation of Metals**, v. 60, p. 427–445, 2003.

<https://doi.org/10.1023/A:1027382702616>

JARDNAS, A.; SVENSSON, J. E.; JOHANSSON, L. G. Influence of SO₂ on the oxidation of 304L steel in O₂ + 40% H₂O at 600°C. **Oxidation of Metals**, v. 69, n. 3, p. 249-263, April 2008.

<https://doi.org/10.1007/s11085-008-9096-z>

JI, Y. S.; PARK, J.; LEE, S. Y.; KIM, J. W.; LEE, S. M.; et al. Long-term evolution of σ phase in 304H austenitic stainless steel: Experimental and computational investigation.

Materials Characterization, Republic of Korea, v. 128, p. 23-29, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.03.030>

JIANG, H.; LAU, M.; TELLKAMP, V. L. Synthesis of nanostructured coatings by high-velocity oxygen-fuel thermal spraying. In: NALWA, H. S. **Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology**. [S.l.]: [s.n.], v. 1, 2000. Cap. 3, p. 159-213.

<https://doi.org/10.1016/B978-012513760-7/50006-X>

JONES, D. A. The contribution of localized surface plasticity to the mechanism of environment-induced. **Environmental-Induced Cracking of Metals**, Houston, p. 265–270, 1990. NACE.

JONES, D. A. Localized Surface Plasticity During Stress Corrosion Cracking. **Corrosion Science**, v. 52, n. 5, p. 356-362, 1996.

<https://doi.org/10.5006/1.3292123>

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. [S.l.]: [s.n.], 1996. ISBN ISBN 0-13-359993-0.

JONSSON, T.; JARDNAS, A; SVENSSON, J. E.; JOHANSSON, L G; HALVARSSON, M.; et al. The Effect of Traces of SO₂ on Iron Oxidation: A Microstructural Study. **Oxidation of Metals**, v. 67, p. 193-214, 2007.

<https://doi.org/10.1007/s11085-007-9051-4>

KING, M. ; DAVENPORT, W. G.; MOATS, M. S. **Sulfuric Acid Manufacture Analysis, Control and Optimization**. 2nd. ed. [S.l.]: [s.n.], 2013. 349-356 p. ISBN 978-0-08-098220-5.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098220-5.00031-9>

KRANZMANN, A.; NEDDEMAYER, T; RUHL, A S; HUENERT, D; BETTGE, D; et al. The challenge in understanding the corrosion mechanisms under oxyfuel combustion conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, p. S168-S178, July 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.05.029>

LEE, J.; KIM, I.; KIMURA, A. Application of Small Punch Test to Evaluate Sigma-Phase Embrittlement of Pressure Vessel Cladding Material. **Journal of Nuclear Science and Technology**, Daejeon, Korea, v. 40, n. 9, p. 664-671, 2003.

<https://doi.org/10.1080/18811248.2003.9715404>

LIMA, C. C.; TREVISAN, R. **Aspersão Termica Fundamentos e Aplicações**. 2nd. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2007.

- LOGAN, H. L. Film-Rupture Mechanism of Stress Corrosion. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 48, n. 2, p. 99-105, February 1952. Research Paper 2291.
<https://doi.org/10.6028/jres.048.013>
- LONDOÑO, R.; JOSÉ, A. **Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 155. 1997.
- MALEK, M. H.; SAAD, N. H.; ABAS, S. K.; SHAH, N. M. Thermal Arc Spray Overview. **Conference Series Materials Science and Engineering**, Selangor, 2013. DOI: 10.1088/1757-899X/46/1/012028.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/46/1/012028>
- MODENESI, P. J. **Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis**. Osasco: SENAI-SP, v. 1, 2001.
- MOSAIC FERTILIZANTES. **Registro de paradas - Complexo Industrial de Uberaba**. [S.l.]. 2019.
- NORTON, J. F.; BAXTER, D. J.; SANTORELLIA, R.; BREGANI, F. The corrosion of AISI 310 stainless steel exposed to sulphidizing/oxidizing/carburizing atmospheres at 600°C. **Corrosion Science**, Manchester, v. 35, n. 5-8, p. 1085-1090, April 1993.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90327-D](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90327-D)
- OTERO, E.; PARDO, A.; PEROSANZ, F. J.; ORTS, J.; MAFFIOTTE, C. A.; Surface modification of several steels after their exposure at high temperature to oxygen. **Surface and Coatings Technology**, Madrid, v. 76-77, p. 53-60, June 1995.
[https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02547-2](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02547-2)
- PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos. Microestrutura e Propriedades**. São Paulo: Hemus, 1994.
- POPOV, B. N. Stress Corrosion Cracking. In: POPOV, B. N. **Corrosion Engineering Principles and Solved Problems**. Columbia: [s.n.], 2015. Cap. 9, p. 365-450.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62722-3.00009-4>
- PUGH, E. N. On the Propagation of Transgranular Stress-Corrosion Cracks. In: LATANISION, R. M.; PICKENS, J. R. **Atomistics of Fracture**. [S.l.]: Springer, 1983. p. 997-1010.
https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3500-9_45
- RAHIMI, S.; MEHREZ, K.; MARROW, T. J. Effect of Surface Machining on Intergranular Stress Corrosion Cracking (IGSCC) in Sensitised Type 304 Austenitic Stainless Steel. **Corrosion Engineering Science and Technology**, May 2016. 17.
<https://doi.org/10.1080/1478422X.2015.1122295>
- REDDY, R. S.; ARADHYA, K. S. Thermal Expansion Behavior of Al₂O₃/SiC CMC System with Cracks at Elevated Temperatures -- An FEM Study. **National Conference on Mechanical Engineering**, Karnataka, India, March 2005. 7.
- RHOUMA, A. B.; AMADOU, T.; SIDHOM, H.; BRAHAM, C. Correlation between microstructure and intergranular corrosion behavior of low delta-ferrite content AISI 316L

aged in the range 550-700 °C. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 708, p. 871-886, June 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.273>

RUŽIĆ, J.; VILOTIJEVIĆ, M.; BOŽIĆ, D.; RAIĆ, K. UNDERSTANDING PLASMA SPRAYING PROCESS AND CHARACTERISTICS OF DC-ARC PLASMA GUN (PJ-100). **Association of Metallurgical Engineers of Serbia**, 2012. 273-282.

SCHAFMEISTER, V.; ERGANG, R. Das Zustandsschaubild Eisen-Nickel-Chrom unter besonderer Berücksichtigung des nach Dauerglühungen auftretenden spröden Gefügebestandteiles. **Das Zustandsschaubild Eisen-Nickel-Chrom**, 1939. 459-464.

<https://doi.org/10.1002/srin.193900829>

SCHÜTZE, M. EP 0716154, US 08/566603, 1996.

SCHÜTZE, M. Corrosion Resistance at Elevated Temperatures in Highly Aggressive Environments. **Corrosion**, Frankfurt, v. 63, n. 1, p. 4-18, January 2007.

<https://doi.org/10.5006/1.3278333>

SCHÜTZE, M.; MALESSA, M.; ROHR, V.; WEBER, T. Development of coatings for protection in specific high temperature environments. **Surface and Coatings Technology**, Frankfurt, v. 201, n. 7, p. 3872-3879, 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.262>

SEIFERT, H. P. Literature Survey on the Stress Corrosion Cracking of Low-Alloy Steels in High Temperature Water. **Nuclear Energy and Safety Division**, Villigen, fevereiro 2002. 106.

SELVIG, A.; HUANG, X.; GUZONAS, D. **Microstructural Evaluation of Stressed IN625 and NiCrAlY Coated IN625 Tested in High and Low Density SCW**. Canadian Nuclear Society Conference. Saskatoon: [s.n.]. 2012. p. 12.

SHAIKH, H.; ANITA, T.; POONGUZHALI, A. Stress corrosion cracking (SCC) of austenitic stainless and ferritic steel weldments. In: _____ **Stress Corrosion Cracking Theory and Practice**. [S.l.]: [s.n.], 2011. p. 427-484.

<https://doi.org/10.1533/9780857093769.3.427>

SIERADZKI, ; NEWMAN, R. C. Brittle behaviour of ductile metals during stress-corrosion cracking. **Philosophical Magazine A**, New York, v. 51, p. 95- 132, 1985.

<https://doi.org/10.1080/01418618508245272>

SINGH, P.; BIRKS, N. Mechanism of sulphur transport through preformed oxide scales. **Materials and Corrosion**, v. 31, n. 9, p. 682-688, September 1980.

<https://doi.org/10.1002/maco.19800310903>

SOURMAIL, T. Precipitation in Creep Resistant Austenitic Stainless Steels. **Materials Science and Technology**, 2001.

<https://doi.org/10.1179/026708301101508972>

STAEHLE, R. W. Historical views on stress corrosion cracking of nickel-based alloys: The Coriou effect. In: FÉRON, D.; STAEHLE, R. W. **Stress Corrosion Cracking of Nickel Based Alloys in Water-cooled Nuclear Reactors**. North Oaks: [s.n.], 2016. Cap. 1, p. 3-131.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100049-6.00001-X>

- STAEHLE, R. W.; HOCHMANN, ; MCCRIGHT, R. D. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron-Based Alloys,. **NACE-5**, Houston, p. 180–190, 1977.
- TUCKER, R. C.; PRAXAIR SURFACE TECHNOLOGIES. Thermal Spray Coatings. In: _____ **ASM Handbook**. [S.I.]: ASM International, v. 5, 1994. p. 497-509.
<https://doi.org/10.31399/asm.hb.v05.a0001282>
- UHLIG, H. H. Physical Metallurgy os Stess Corrosion fracture. In: RHODIN, T. **Metallurgical Society conferences**. [S.I.]: Interscience Publishers, 1959.
- VERDIAN, M. M. Finishing and Post-Treatment of Thermal Spray Coatings. In: _____ **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. Najafabad: [s.n.], v. 3, 2016. Cap. 3.13, p. 191-209.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09200-6>
- VISWANATHAN, R. **Damage Mechanisms and Life Assessment og High-Temperature Components**. [S.I.]: ASM INTERNATIONAL, 1989.
- VOORT, ; LUCAS, G. M.; MANILOVA, E. P. Metallography and Microstructures of Stainless Steels and Maraging Steels. In: VOORT , V. **ASM Handbook**. [S.I.]: ASM International, v. 9, 2004. p. 670-700.
<https://doi.org/10.31399/asm.hb.v09.a0003767>
- WEBER, T.; ROSADO, C.; SCHUTZE, M. Development of Coatings for Environments with High Sulfur and/or Carbon Activities at Low Oxygen Potentials. **Corrosion 2002**, Frankfurt, 2002. Paper N° 02376.
- WOLTER , J. G. Study of iron oxidation in sulfur dioxide atmospheres by means of the 35S radioisotope. **Oxidation of Metals**, v. 11, p. 81–90, 1977.
<https://doi.org/10.1007/BF00612136>
- WOLTER, J. G. High-temperature corrosion of iron in sulfur dioxide at low pressure. **Oxidation of Metals**, v. 46, n. 1-2, p. 129–145, August 1996. ISSN: 0030-770X.
<https://doi.org/10.1007/BF01046887>
- WUNDER, J.; KARL, A; DWARS, D; BÖHM, A. Instrumented impact test of duplex stainless steel miniature specimen. **Mat.-wiss. u. Werkstofftech.**, 2013. 797-803.
<https://doi.org/10.1002/mawe.201300080>
- YU, C.; NGUYEN, T. D.; ZHANG, J.; YOUNG, D. Corrosion of Fe–9Cr–(Mn, Si) alloys in CO₂–H₂O–SO₂ gases. **Corrosion Science**, Sydney, v. 98, p. 516-529, September 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.040>
- YU, C.; ZHANG, J.; YOUNG, D.. High temperature corrosion of Fe-Cr-(Mn/Si) alloys in CO₂-H₂O-SO₂ gases. **Corrosion Science**, Sydney, v. 112, p. 214-225, November 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.07.026>

ANEXO I – Certificado de qualidade do alumínio.**ALTO** Alumínio Ltda**CERTIFICADO DE QUALIDADE.****CLIENTE : OPT BRASIL LTDA****MATERIAL : ARAME DE ALUMÍNIO CARRETEL****DIAM. : 2,50 MM****LIGA : 1 3 5 0****TEMP : H – 18****Ordem de serviço : 29.867****NF: 15.409**

AL (%)	99,84 ✓
SI (%)	0,07 ✓
FE (%)	0,10 ✓
MG (%)	0,00 ✓
MN (%)	0,00 ✓
CU (%)	0,00 ✓
CR (%)	0,00 ✓
NI (%)	0,00 ✓
TI (%)	0,00 ✓
V (%)	0,00 ✓
ZN (%)	0,01 ✓
GA (%)	0,01 ✓
B (%)	0,00 ✓

<input checked="" type="checkbox"/> APROVADO
<input type="checkbox"/> REPROVADO
DATA: <u>12 / 01 / 20 17</u>
ASSINATURA: <u>Luana R. Sartor</u>

CARGA DE TRAÇÃO: 17,9 Kgf/mm²**ALONGAMENTO: 8 MM (SESSÃO 300mm)**

Louveira, 12 de Janeiro de 2017.

DEPTO. CONTROLE DE QUALIDADE
Ademir Sabaine

ANEXO IV – Certificado de execução da metalização em alumínio (página 1/2)



CERTIFICADO DO SERVIÇO EXECUTADO

Certificado: 1906/011
Emissão: 12/06/2019

CERTIFICADO DE SERVIÇOS EXECUTADOS

Cliente: Sr Flavio Resende –Mosaic Fertilizantes Planta : Uberaba-MG
Peça: CORPO DE PROVA
Desenho: N/A OS: 19.0362/01

Processo	Requisito	Certificado	STATUS
			Visual
Usinagem de Preparação	-		-
Jateamento	SA3		AP
Metalização Arc-Spray	Aplicado 0,3 a 0,4 de Camada de Alumínio	29867	AP
Metalização HVOF	-		-
Metalização Flame Spray	-		-
Pintura	Aplicado 50 µm de selante de alta temperatura	115690/1118	AP
Solda	-		-
Usinagem de Acabamento	-		-
Embalagem	Padrão OPT-Brasil		AP

Parâmetros Arc Spray

Corrente	Tensão	Pressão do Ar	Distancia da Aplicação	Operador
200 volts	32 Ampéres	60psi	120 mm	Anderson

Aprovação

Liberação Qualidade OPT BRASIL:

Ronaldo Hiroki Otto
Inspetor de Qualidade
metrologia@optbrasil.com.br

Specialized Welding and Coating Solutions

Liberação Industrial OPT BRASIL:


Rodrigo Bazani
S. Manufatura - producao@optbrasil.com.br

Laudos: **APROVADO**

AP Aprovado AC Aprovação Condicional R Reprovado - Não aplicável

ANEXO IV – Certificado de execução da metalização em alumínio (página 2/2)



CERTIFICADO DO SERVIÇO EXECUTADO

REGISTRO FOTOGRÁFICO Medição de Rugosidade



Superfície depois do jateamento



Superfície depois do jateamento



Superfície depois do jateamento

Aprovação

Liberação Qualidade OPT BRASIL:

Ronaldo Hiroki Otto
Inspeção de Qualidade
metrologia@optbrasil.com.br

Specialized Welding and Coating Solutions

Liberação Industrial OPT BRASIL:


Rodrigo Bazani
S. Manufatura - producao@optbrasil.com.br

Laudo:

APROVADO

ANEXO V – Certificado de execução da metalização em Colmonoy 6 (página 1/2)



CERTIFICADO DO SERVIÇO EXECUTADO

Certificado: 1906/012
Emissão: 12/06/2019

CERTIFICADO DE SERVIÇOS EXECUTADOS

Cliente: Sr Flavio Resende –Mosaic Fertilizantes Planta : Uberaba-MG
Peça: CORPO DE PROVA
Desenho: N/A OS: 19.0362/01

Processo	Requisito	Certificado	STATUS
			Visual
Usinagem de Preparação	-		-
Jateamento	SA3		AP
Metalização Arc-Spray	-		-
Metalização HVOF	-		-
Metalização Flame Spray	Aplicado 0,3 mm de Camada de Colmonoy 6	115536-0	AP
Pintura	-		-
Solda	-		-
Usinagem de Acabamento	-		-
Embalagem	Padrão OPT-Brasil		AP

Parâmetros Terodym

Oxigênio	Acetileno	Pressão do Ar	Distancia da Aplicação	Operador
35	75	40psi	4 a 5 polegada	Anderson

Aprovação

Liberação Qualidade OPT BRASIL:

Ronaldo Hiroki Otto
Inspeção de Qualidade
metrologia@optbrasil.com.br

Specialized Welding and Coating Solutions

Liberação Industrial OPT BRASIL:


Rodrigo Bazani
S. Manufatura - produção@optbrasil.com.br

Laudo: **APROVADO**

AP Aprovado AC Aprovação Condicional R Reprovado - Não aplicável

ANEXO V - Certificado de execução da metalização em Colmonoy 6 (página 2/2)



CERTIFICADO DO SERVIÇO EXECUTADO

**REGISTRO FOTOGRÁFICO
Medição de Rugosidade**



Superfície depois do jateamento



Superfície depois do jateamento



Superfície depois do jateamento

Aprovação

Liberação Qualidade OPT BRASIL:

Ronaldo Hiroki Otto
Inspeção de Qualidade
metrologia@optbrasil.com.br
OPT BRASIL
Specialized Welding and Coating Solutions

Liberação Industrial OPT BRASIL:

Rodrigo Bazani
S. Manufatura - producao@optbrasil.com.br

Laudo:

APROVADO

AP Aprovado AC Aprovação Condicional R Reprovado - Não aplicável