

ETIENE CARLOS TERGOLINO

**IMPACTO NA SOLDAGEM DE CONEXÕES ASTM A105 - NÃO CONFORMES -
NA MONTAGEM DE TUBULAÇÕES EM LINHAS DE PROCESSOS DE
REFINARIAS CONTENDO H₂, H₂S E AMINAS**

**SÃO CAETANO DO SUL
2013**

ETIENE CARLOS TERGOLINO

**IMPACTO NA SOLDAGEM DE CONEXÕES ASTM A105 - NÃO CONFORMES -
NA MONTAGEM DE TUBULAÇÕES EM LINHAS DE PROCESSOS DE
REFINARIAS CONTENDO H₂, H₂S E AMINAS**

Monografia apresentada ao curso de Pós Graduação em Engenharia de Soldagem, da Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia para a obtenção do título de Especialista.

Orientadora: D.Sc. Annelise Zeemann

**SÃO CAETANO DO SUL
2013**

Tergolino, Etiene Carlos

Impacto na soldagem de conexões ASTM A105 - não conformes - na montagem de tubulações nas linhas de processos de refinarias contendo H₂, H₂S e Aminas – São Caetano do Sul, SP: CEUN-EEM, 2013.

50p.

Monografia – Especialização em soldagem – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2013.

Orientadora: D.Sc. Annelise Zeemann

I. Tergolino, Etiene Carlos. II. Instituto Mauá de Tecnologia. III. Pós graduação. IV. Especialização em Soldagem. V. Impactos gerados nas soldas utilizando conexões ASTM A105 não conformes na montagem de tubulações nas linhas de processos de refinarias contendo H₂, H₂S e Aminas.

RESUMO

Este trabalho vem explicar os efeitos e impactos que ocorreram durante a soldagem de conexões forjadas de aço carbono ASTM A105 onde a sua composição química estava diferente dos certificados de origem de usina e apresentaram teores de cromo e molibdênio acima do permitido, resultando um valor de carbono equivalente muito alto e que levariam a trincas - fissuração pelo hidrogênio - em processos de soldagem. Os parâmetros de soldagem originalmente eram específicos para o material ASTM A105, consequentemente os valores de dureza e resistências incompatíveis trariam riscos para o uso em serviços com H₂ e H₂S – processo de Hidrodessulfurização - bem como em meios que favoreciam a corrosão sob tensão no caso das aminas, usadas para remover “gases ácidos ou azedos” numa das etapas do processo para obtenção dos subprodutos de petróleo.

Palavras-chave: Soldagem, fissuração pelo hidrogênio, corrosão sob tensão, dureza, trincas, ASTM A105, H₂, H₂S, Aminas.

ABSTRACT

This work is to explain the effects and impacts that occurred during welding connections forged carbon steel ASTM A105 where its chemical composition was different certificates of origin of the factory and showed levels of chromium and molybdenum above allowed, resulting in a carbon equivalent value very high and that would lead to cracking - cracking by hydrogen - in welding processes. Welding parameters were originally specific to the material ASTM A105 consequently the hardness and resistance incompatible bring risks for use in services with H₂ and H₂S - Hydrodesulfurization process - as well as means that increased stress corrosion cracking in the case of the amines , used for removing "acid gas or sour gas" in the process steps for obtaining the byproducts of petroleum.

Keywords: Welding, cracking the hydrogen stress corrosion, hardness, cracks, ASTM A105, H₂, H₂S, Aminas.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 - Diagrama de energia para as linhas K, L, M e N	19
Figura 02 - Representação clássica do Espalhamento Compton	22
Figura 03 - Modelo esquemático da XRF	24
Figura 04 - Princípio de funcionamento do analisador XRF	24
Figura 05 - FPSO – Unidade flutuante de armazenamento e transferência	24
Figura 06 - Exemplo de falha por perda de peso por corrosão	24
Figura 07 - Fissura pelo meio ambiente na solda – HAZ	24
Figura 08 - Fissura induzida pelo Hidrogênio material A333 Gr6 utilizando H ₂ S ...	24
Figura 09 – Cratera tipo fisheyes	24
Figura 10 - Trincas de Chevron	24
Figura 11 - Foto de decoesão lamelar	31
Figura 12 - Decoesão lamelar	32
Figura 13 - Influência da dureza e da composição na fragilização – gráfico	33
Figura 14 - Joelho 90 graus, 6000# 1" – 203	39
Figura 15 - Joelho 90° - Reprovado 12	40
Figura 16 - Joelho 90 graus, 6000# 1" – 18	41
Figura 17 - Joelho 90 graus, 6000# 1" – 22	42
Figura 18 - Joelho 45 graus, 6000# 3/4" – 57	43
Figura 19 - Joelho 90 graus, 6000# 1 1/2" – A105	44
Figura 20 - Flange 6000# 1" – A105 – 74	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição Química - ASTM A 105 / A 105M-03	11
Tabela 2.2 - Requisitos Mecânicos - ASTM A 105 / A 105M-03	12
Tabela 2.3 - Valores Mínimos computados - ASTM A 105 / A 105M-03	13
Tabela 3.1 - Limite de aceitação	46
Tabela 3.2 - Análise química das conexões	47
Tabela 3.3 - Resumo das análises químicas e de durezas das conexões	49

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	OBJETIVO	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1	MATERIAL ASTM A 105 / ASTM A105-M-03.....	11
2.1.1	Composição do material	11
2.1.2	Propriedades mecânicas	12
2.1.3	Testes de tração	13
2.1.4	Requisitos gerais do material	14
2.1.5	Tratamento térmico.....	14
2.1.6	Dureza	15
2.1.7	Carbono equivalente	15
2.2	ESPECTÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA	17
2.2.1	Definição	17
2.2.2	Linhas características	18
2.2.3	Probabilidade de excitação	19
2.2.4	Interação da radiação eletromagnética com a matéria	20
2.2.5	Efeito fotoelétrico	20
2.2.6	Efeito Compton	20
2.2.7	Espalhamento Rayleigh	21
2.2.8	A análise quantitativa por fluorescência de raios X	22
2.2.9	O equipamento portátil XRF	23
2.3	MECANISMOS DE DANOS POR HIDROGÊNIO	25
2.3.1	Tipos de corrosão	26
3	ESTUDO DE CASO	35
3.1	ABRANGÊNCIA	36
3.2	ENQUADRAMENTO METALÚRGICO E AÇÕES PROPOSTAS	37
3.3	NÃO CONFORMIDADE NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA	47
3.4	VALORES DE DUREZA	48
4	CONCLUSÕES	50

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho vem explicar os efeitos ocasionados pelo uso inadequado de materiais não-conformes em soldas de campo quando da montagem de tubulações de aço carbono em linhas que utilizam fluidos contendo H₂, H₂S e Aminas.

Para tanto precisamos compreender a natureza do material empregado através das Normas, os métodos de tratamento térmico aplicável e sua descrição característica que vai da composição química, propriedades mecânicas e requisitos gerais.

Apresentamos os resultados e comparamos com as normas aplicáveis através de ensaios de laboratório para a detecção da alteração das estruturas e suas implicações na solda devido a modificação inadequada do fornecimento das conexões em sua composição química.

Os diversos mecanismos de dano resultantes da fragilização pelo hidrogênio resultantes e detectados neste trabalho são atualmente compreendidos, pelo menos qualitativamente. Deve-se compreender as propriedades mecânicas e saber qual será a consequência das alterações no processo utilizado, servindo de referência para os problemas encontrados sendo este o foco deste trabalho.

Vimos apresentar um estudo de caso onde a empresa montadora chamada de EPC - sigla de Engineering Procurement and Construction (Loots, Phil; Nick Henchie, 2007-11) atuando dentro de uma refinaria na montagem de uma planta com várias unidades de processo, como geração de hidrogênio (UGH), hidrodessulfurização (UHDS), dietanolamina (UDEA) e tratamento de águas ácidas (UTAA), estavam prontas para entrar na fase de comissionamento e em seguida operação, quando foram surpreendidas pela ocorrência de vazamentos em outra unidade cujo os materiais adquiridos, conexões forjadas (ASME B 16.11) e flanges (ASME B 16.5), que tem apenas a verificação através dos seus certificados de origem de usina, apresentaram teores de cromo e molibdênio, acima do permitido, resultando um valor de carbono equivalente muito alto (maior que 0,51), e que levaram a trincas (fragilização pelo hidrogênio) em processos de soldagem, pois foram aplicados parâmetros de soldagem específicos para o material ASTM A105.

1.1. OBJETIVO

Mostrar os efeitos da soldagem nas conexões não-conformes, o provável colápsio da estrutura onde as linhas poderiam sofrer corrosão sob tensão pelos meios cáusticos e aminas e trincas na possibilidade de entrada de hidrogênio. Mostrar a forma de detecção, os equipamentos indicados para a aplicação em campo e as ações mitigadoras para a correção deste problema servindo de alerta para os projetos que possam esbarrar nesta situação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A especificação destas conexões abrange componentes de tubulação de aço carbono forjado para serviço à temperatura ambiente e alta temperatura em sistemas de pressão. Inclui flanges, conexões, válvulas, e peças similares encomendadas conforme dimensões especificadas pelo comprador ou mediante padrões dimensionais tais como as especificações MSS, ASME e API referidas na Seção 2 da ASTM A105 / ASTM A105M-03. Grande parte deste tipo de material é utilizado em plantas de refinarias, como seu controle devido a baixa complexidade é mais simplificado vimos aqui mostrar como podemos ter uma garantia de sua adequada aplicação.

2.1. MATERIAL ASTM A 105 / ASTM A105-M-03

2.1.1. Composição do material

Conforme a especificação ASTM A105 / ASTM A105-M-03, não poderão ser empregados aços aos quais tenha sido adicionado chumbo.

Nota: Para cada redução de 0.01% abaixo do máximo de carbono especificado (0.35%), será permitido um aumento de 0.06% de manganês acima do máximo especificado (1.05%), até a um máximo de 1.35%.

O aço deverá atender aos requisitos químicos especificados na Tabela 2.1 abaixo:

Elemento	Composição, %
Carbono	0.35 máx.
Manganês	0.60 – 1.05
Fósforo	0.035 máx.
Enxofre	0.040 máx.
Silício	0.10 – 0.35
Cobre	0.40 máx. ^A
Níquel	0.40 máx. ^A
Cromo	0.30 máx. ^{A, B}
Molibdênio	0.12 máx. ^{A, B}
Vanádio	0.08 máx.

^A A soma de cobre, níquel, cromo, molibdênio e vanádio não poderá exceder a 1.00%.

^B A soma de cromo e molibdênio não poderá exceder a 0.32%.

TABELA 2.1 – Composição Química - ASTM A 105 / A 105M-03

2.1.2. Propriedades mecânicas

O material deverá atender aos requisitos de propriedades mecânicas prescritos na Tabela 2.2 e na Tabela 2.3.

Resistência à tração, min., psi [MPa]...	70.000 [485]
Límite de escoamento, min., psi [MPa] ^B	36.000 [250]
Alongamento em 2 pol. ou 50 mm, min., %:	
Alongamento mínimo básico para paredes de espessura 5/16" [7.9 mm] e acima, testes de prova.....	30
Quando for usado corpo de prova cilíndrico de comprimento padrão 2" (50mm) ou proporcionalmente menor com o comprimento útil igual a 4D.....	22
Para testes de prova, uma dedução para cada decréscimo de 1/32" [0.8mm] na espessura de parede abaixo de 5/16" [7.9 mm] desde o alongamento mínimo básico dos pontos percentuais da Tabela 2.3.....	1.50 ^C
Redução de área, min., % ^D	30
Dureza, HB, máx.	187

^A Para forjados pequenos.

^B Determinado pelo método do desvio de 0.2%, ou pelo método de deformação sob carga de 0.5%.

^C Consultar valores mínimos computados na Tabela 2.3.

^D Somente para corpos de prova cilíndricos.

TABELA 2.2 – Requisitos Mecânicos - ASTM A 105 / A 105M-03

Espessura de Parede pol. Mm	Alongamento em 2" ou 50 mm, mín., %
5/16 (0.312)	7.9
9/32 (0.281)	7.1
1/4 (0.250)	6.4
7/32 (0.219)	5.6
3/16 (0.188)	4.8
5/32 (0.156)	4.0
1/8 (0.125)	3.2
3/32 (0.094)	2.4
1/16 (0.062)	1.6
	30.00
	28.50
	27.00
	25.50
	24.00
	22.50
	21.00
	19.50
	18.00

TABELA 2.3 – Valores Mínimos computados – ASTM A 105 / A 105M-03

A tabela acima apresenta os valores de alongamento mínimo computados para cada decréscimo de 1/32" (0.8 mm) na espessura da parede. Quando a espessura de parede se situar entre dois valores mostrados acima, o valor de alongamento mínimo é determinado pela seguinte equação:

$$E = 48T + 15.00$$

onde: E = alongamento em 2 pol. ou 50 mm, %, e

T = espessura efetiva do corpo de prova, em [mm].

Para forjados normalizados, normalizados e revenidos, ou temperados e revenidos, o eixo central do corpo de prova corresponderá ao plano $\frac{1}{4} T$ ou posição mais profunda, onde T é a máxima espessura tratada termicamente do forjado representado. Além disso, para forjados temperados e revenidos, o comprimento médio do corpo de prova será de pelo menos T de qualquer segunda superfície tratada termicamente. Quando a espessura da seção não permita este posicionamento, o corpo de prova será colocado o mais próximo possível da locação prescrita.

2.1.3. Testes de Tração

Executar um teste de tração para cada carga de tratamento térmico em componentes forjados. Se mais de uma corrida estiver incluída em tal carga, cada corrida deverá ser testada.

Quando as temperaturas de tratamento térmico forem as mesmas e os fornos (tanto do tipo batelada como contínuo) forem controlados na faixa de $\pm 25^{\circ}\text{F}$ ($\pm 14^{\circ}\text{C}$) e equipados com pirômetros registradores que permitam indicação total do tratamento térmico, será requerido um teste de tração para cada corrida ao invés de um teste para cada corrida em cada carga de tratamento térmico. O material do corpo de prova será incluído em uma carga do forno.

O teste será realizado de acordo com os Métodos e Definições de Teste (ASTM A 370). Deverá ser usado o maior corpo de prova cilíndrico executável conforme descrito nos Métodos e Definições de Teste (ASTM A 370), exceto quando peças de forma cilíndrica oca forem usinadas de tubulares sem costura. O comprimento útil para medição do alongamento será de quatro vezes o diâmetro da seção de teste. Quando peças de forma cilíndrica oca forem usinadas de materiais tubulares sem costura, poderão ser utilizados testes de prova.

De acordo com ASTM A 370 devem ser aceitos na base de dureza somente, forjados muito pequenos para permitir um corpo de prova reduzido com diâmetro de 0.250" [6.35 mm] ou maior (ver Métodos e Definições de Teste ASTM A 370) paralelo à dimensão de usinagem máxima, e produzido em equipamento inadequado para produção de uma barra de teste forjada separadamente tal como uma prensa automática ou semi-automática. Um por cento dos forjados por lote ou dez forjados, o que for em número menor, serão selecionados aleatoriamente,

preparados e testados usando o teste padrão Brinell descrito nos Métodos e Definições de Teste ASTM A 370. Os locais dos entalhes ficarão a critério do fabricante, porém deverão ser selecionados como representativos do forjado como um todo. Será requerido um entalhe por forjado, porém entalhes adicionais poderão ser feitos para estabelecer a dureza representativa. A dureza de todos os forjados assim testados será de 137 a 287 HB inclusive.

2.1.4. Requisitos gerais do material

O produto fornecido sob esta especificação deverá atender aos requisitos comuns para flanges, conexões forjadas, válvulas e componentes de aço para aplicação em tubulações (ASTM A 961-02), incluindo quaisquer exigências adicionais indicadas no pedido. O não atendimento aos requisitos da especificação ASTM A 961 constitui não-conformidade a esta especificação. Em caso de conflito entre as exigências desta especificação e a especificação ASTM A 961, esta especificação deverá prevalecer.

Salvo onde permitido pela Seção 6 da Especificação ASTM A 961, o produto acabado será um forjado conforme definido na Seção Terminologia da Especificação ASTM A 788.

Requisitos complementares são fornecidos para utilização nos casos em que seja desejável teste ou inspeção adicional. Estes se aplicam apenas quando mencionados especificamente no pedido. (ASTM A 105-03)

2.1.5. Tratamento térmico

O tratamento térmico não é requisito obrigatório desta especificação, exceto para os seguintes componentes de tubulação:

- Flanges acima da Classe 300.
- Flanges de construção especial onde a pressão de projeto à temperatura de projeto exceda a faixa de pressão-temperatura da Classe 300, Grupo 1.1.
- Flanges de construção especial onde a pressão de projeto ou temperatura de projeto não sejam conhecidas.

Componentes de tubulação exceto flanges, que atendam a ambos os critérios seguintes: (1) maior do que NPS 4 e (2) superior à Classe 300.

Componentes de tubulação de Classe Especial (ASME B16.34) exceto flanges, que atendam a ambos os critérios seguintes: (1) maior do que NPS 4 e (2) quando a pressão de trabalho à temperatura de operação exceda os valores listados para a Classe 300 (ASME B16.5) Especial, Grupo 1.1.

O tratamento térmico, quando requerido, será por recozimento, normalização, ou normalização e revenimento, ou têmpera e revenimento, de acordo com a Especificação ASTM A 961.

Para que haja tratamento térmico este deverá ser especificado pelo cliente no ato da solicitação de compra.

Nos casos em que forjados que não requeiram tratamento térmico e tenham sido fornecidos tratados térmicamente por solicitação do cliente, a base para determinar conformidade com as Tabelas 2 e 3 será o teste de dureza e (1) teste de tração dos forjados tratados térmicamente ou (2) teste de tração de peças “como forjadas” ou de corpos de prova em bruto forjados separadamente, mediante acordo entre fornecedor e comprador.

Quando forem exigidos relatórios de testes, e os resultados do teste de tração tiverem sido obtidos de peças “como forjadas” ou de corpos de prova em bruto “como forjados”, tal condição será indicada nesses relatórios.

2.1.6. Dureza

A dureza pode ser medida em qualquer ou todos os forjados fornecidos, em qualquer ponto do forjado, e a dureza deverá ser de 137 a 187 HB. Todos os forjados que não estejam dentro da dureza especificada serão rejeitados.

2.1.7. Carbono equivalente

O equivalente em carbono máximo, baseado na análise de corrida, será de 0.47 para forjados com uma espessura de seção máxima de 2 pol. ou menos, e de 0.48 para forjados com uma espessura de seção máxima superior a 2 pol. O equivalente

em carbono (CE) deve ser calculado pela seguinte fórmula (conforme IIW – International Institute of Welding):

$$\text{CE} = \text{C} + \text{Mn}/6 + (\text{Cr} + \text{Mo} + \text{V})/5 + (\text{Ni} + \text{Cu})/15$$

2.2. ESPECTÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA

2.2.1. Definição

A Fluorescência de Raios X (XRF- X-Ray Fluorescence) é uma técnica de ensaio não destrutiva que permite fazer uma análise qualitativa, isto é, fornece a identificação dos elementos presentes em uma amostra, assim como uma análise quantitativa na qual estabelece a proporção de cada elemento presente na amostra. (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A XRF está fundamentada nos Raios X característicos, isto é, uma fonte emite um feixe de Raios X em direção a uma amostra, este ao interagir com os átomos da mesma arranca elétrons destes átomos, gerando algumas vacâncias nos orbitais de cada átomo afetado, esta lacuna é sanada quando elétrons do próprio átomo afetado saltam de um orbital para outro a fim de preencher a vacância. Ao saltarem de um nível de energia para outro, acabam emitindo sob forma de radiação X esta diferença de energia entre um orbital e outro. Esta radiação X emitida são os Raios X característicos.

A análise por Fluorescência de Raios X é um método quali - quantitativo baseado na medida das intensidades dos Raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. (POTTS, 2008).

Para se realizar a análise por Fluorescência de Raios X para caracterização de amostras é necessário a realização de três etapas:

- a) excitação dos elementos que constituem a amostra;
- b) dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra;
- c) detecção desses raios X.

2.2.2. Linhas características

O espectro de Raios X característico é formado a partir da transição entre estados quânticos, ou de acordo com a Física Clássica, com o salto de um elétron de um orbital de maior energia para um de menor energia.

A diferença de energia entre os dois estados quânticos relacionados será emitida através dos fótons de Raios X. Para facilitar a compreensão vamos exemplificar: a transição entre um elétron do subnível L3 para o nível K, resulta na emissão de fótons chamado K-L3. A energia deste fóton é expressa como:

$$E_{K-L3} = E_K - E_{L3} \quad (1.1)$$

Se a transição é do subnível M₃ para o nível K, temos a emissão de fótons da linha K - M₃, com energia:

$$E_{K-M3} = E_K - E_{M3} \quad (1.2)$$

As transições entre estados quânticos são representadas em termos de um diagrama de níveis de energia. A figura 1 apresenta um esquema das principais linhas de emissão características até n=4. (ANJOS, 2000).

Existem algumas transições que são proibidas de acontecer, e as regras de seleção para a variação dos números quânticos são:

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta j = 0 \text{ ou } \pm 1 \quad (1.3)$$

Onde:

l é o número quântico secundário ou azimutal.

j é o número quântico interno.

Para que uma transição entre dois estados quânticos aconteça é necessário que um elétron seja liberado do átomo. Isto demanda que a energia da radiação que excita o átomo, deve ser igual ou superior a energia de ligação do elétron ao átomo.

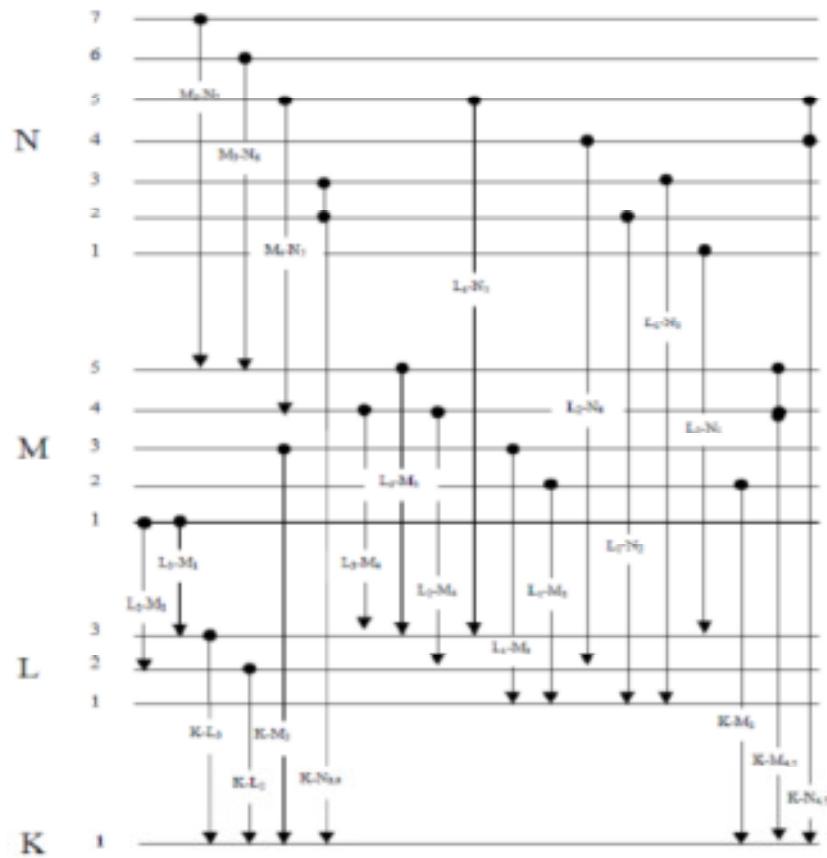


Figura 1 – Diagrama de energia para as linhas K, L, M e N.

2.2.3. Probabilidade de excitação

A fração da radiação incidente que induz a emissão de uma linha específica de Raios X característicos é determinada por uma probabilidade de excitação que é produto de três outras probabilidades:

$$P_{Ei} = P_{nível} \cdot P_{linha} \cdot P_{fluorescência} \quad (1.4)$$

Onde:

$P_{nível}$: é a probabilidade que a radiação incidente retire elétrons de um dado nível quântico. Pode ser o nível K, L, M, N, O....., etc;

P_{linha} : é a probabilidade que uma determinada linha seja emitida dentro de sua série. Para um elétron retirado do nível K podemos ter as seguintes transições do nível L: K-L₂ e K-L₃;

$P_{fluorescência}$: é a probabilidade de ocorrer emissão de fluorescência de raios X ao invés de elétron Auger (o efeito Auger) a partir de uma transição realizada entre dois estados quânticos. (KNOLL, 2000).

2.2.4. Interação da radiação eletromagnética com a matéria

Assim que um feixe de radiação X penetra em um dado material, alguns de seus fótons interagem com os átomos presentes na amostra, surgindo então a possibilidade de alguns tipos diferentes de interação, sendo as mais freqüentes: Efeito Fotoelétrico, Espalhamento Rayleigh e Efeito Compton. (KNOLL, 2000).

2.2.5. Efeito fotoelétrico

Em 1905 o Físico Austríaco Albert Einstein descreveu o Efeito Fotoelétrico. (EINSTEIN, 1905). Einstein propôs que a luz assume um caráter corpuscular que se manifesta no processo de interação da radiação com a matéria, propôs também que um fóton ao interagir com um elétron é completamente absorvido pelo mesmo, que após a absorção é ejetado para fora do átomo onde elétron inicial se encontrava, o fóton-elétron é emitido com uma energia cinética dada por. (KNOLL, 2000):

$$E_c = hv - W \quad (1.5)$$

Onde:

h é a constante de Planck

v é freqüência da radiação

W é o trabalho realizado para arrancar o elétron do átomo.

2.2.6. Efeito compton

Também conhecido como Espalhamento Incoerente foi descoberto pelo Físico americano Arthur Holly Compton em 1923. (COMPTON, 1923). O Efeito Compton ocorre a partir da interação entre um fóton, com um energia inicial $E_0 = hv$ e um momento inicial $p_0 = h/\lambda_0$, e um elétron livre com massa de repouso m_0c_2 (MAHOM, 2011), ou seja, quando um fóton de energia hv colide inelasticamente com elétron orbital, parte da energia do fóton é transferida para o elétron com o qual interage. O

fóton espalhado passa a ter então energia $E' = h\nu'$ menor que $E_0 = h\nu$, porém comprimento de onda λ' maior que λ . A figura 2 ilustra o efeito.

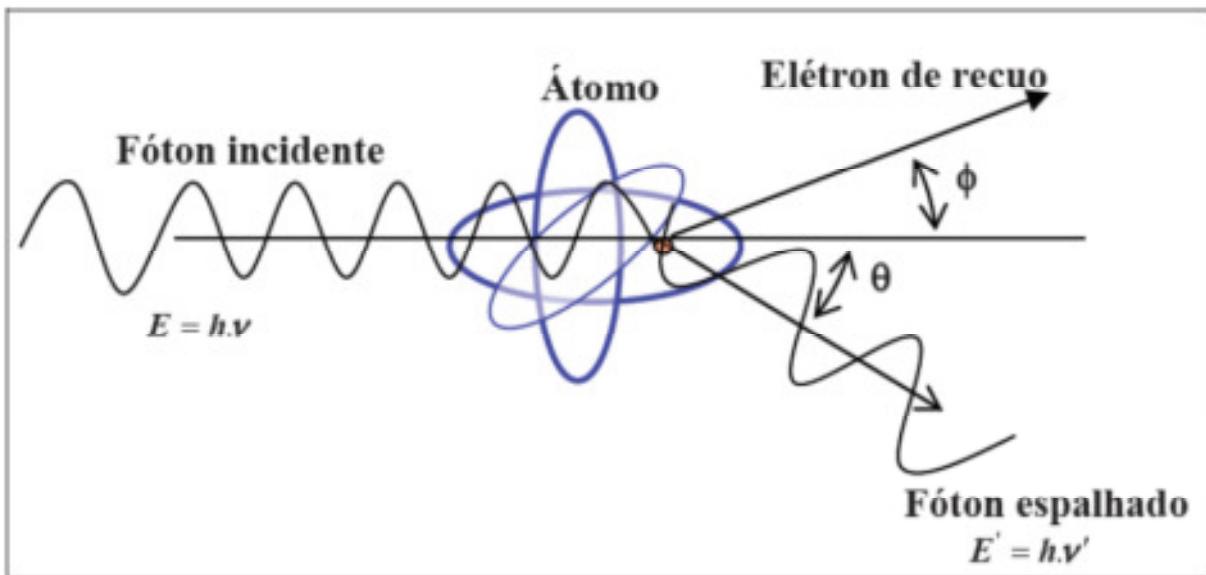


Figura 2 – Representação do Espalhamento Compton.

A expressão que demonstra a relação entre a energia transferida e o ângulo de espalhamento é obtida através das leis de conservação de energia e de momento e é dada por (KNOLL, 2000):

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)} \quad (1.6)$$

2.2.7. Espalhamento rayleigh

O Espalhamento coerente também chamado de Espalhamento Coerente é um fenômeno físico no qual fótons com energia E_0 interagem com elétrons de um átomo e são elasticamente espalhados do mesmo, isto é, os fótons com energia E_0 interagem com a matéria sem perda de energia, sem ionizar ou excitar o átomo. (HENDEE, 2002).

A intensidade da radiação coerentemente espalhada, por cada elétron do átomo. O espalhamento coerente predomina em baixas energias e para materiais com número

atômico elevado. A seção de choque diferencial para o espalhamento coerente é dada por (CESAREO, 1992):

$$\frac{d\sigma_{coe}}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} (1 - \cos^2(\theta)) [F(q, Z)]^2 \quad (1.8)$$

Onde:

$F(q, Z)$: é o fator de forma.

r_0 : é o raio clássico do elétron ($2,818 \times 10^{-13}$ cm)

q : é o momento transferido e é dado por:

$$q = (1/12398) E(\text{eV}) \sin(\theta/2) \quad (1.9)$$

2.2.8. A análise quantitativa por fluorescência de raios X

A relação entre a intensidade da radiação fluorescente (área sob o pico no espectro de XRF) e a concentração W_i de um elemento i em uma amostra, pode ser obtida a partir de um modelo onde é assumido que a distribuição dos i elementos em todo o volume da amostra é uniforme. Supondo que a amostra possui uma massa específica ρ_M e espessura D , sendo compostos por n elementos com diferentes concentrações. (SIMANBUCO, 2000; ANJOS, 2000).

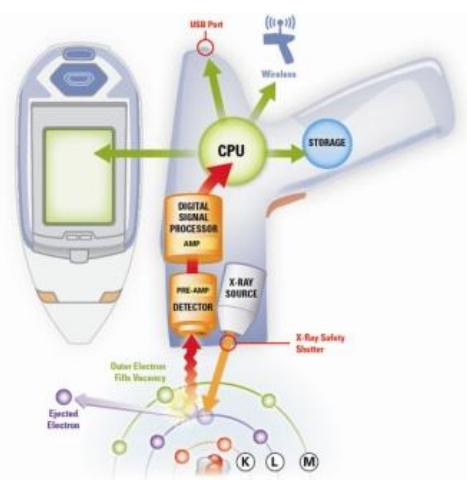


Figura 3 – Modelo esquemático da XRF (Thermo Scientific – 2002)

A figura 3 mostra uma representação esquemática do modelo. Vamos supor que um feixe de raios X, colimado, com intensidade I_0 e energia E_0 incide sobre a superfície da amostra num ângulo ψ_1 . Em uma distância x da superfície, num elemento infinitesimal dx , o feixe interage com um elemento i , produzindo a liberação de um elétron do orbital 1s.

Consequentemente ocorrerá à emissão de XRF com intensidade I_i isotropicamente e energia E_i . Um detector posicionado, segundo uma direção ψ_2 em relação à superfície da amostra detectará a radiação emitida pelo elemento i nesta direção.

2.2.9. O equipamento portátil XRF

O equipamento portátil de energia dispersiva de fluorescência de raios-X (XRF) conhecidos, vulgarmente conhecido como XRF analisadores, determinam de forma rápida e não destrutiva a composição elementar de Metais.

Até 40 elementos podem ser analisados por alguns equipamentos simultaneamente através da medição da fluorescência de raios-x característica emitida por uma amostra. Estes analisadores podem quantificar os elementos que vão de magnésio (Mg - elemento 12) por meio de urânio (U - elemento 92) e medem as energias de raios-X de 1,25 até 85 keV, no caso de Pb camadas fluorescentes de raios-x são excitados com um isótopo ^{109}Cd . Estes instrumentos também medir o espalhamento coerente (Raleigh) e o espalhamento incoerente de dispersão (Compton) de raios-X emitidos pela amostra durante cada medição para determinar, entre outras coisas, a densidade aproximada e percentagem dos elementos de luz na amostra, conforme demonstrado nos tópicos acima.

A análise elementar - um conjunto único de impressões digitais – é desta forma que funciona. Cada um dos elementos presentes numa amostra produz um único conjunto de raios-X característico que é uma "impressão digital" para aquele elemento específico. Os equipamentos analisadores XRF determinam a composição química de uma amostra, medindo o espectro de raios-X característico emitida pelos diferentes elementos na amostra quando é iluminada por raios-X. Estes raios-X são emitidos a partir de um tubo de raios-X em miniatura, ou de uma cápsula, pequeno selado de material radioativo.

Resumindo, um raio-X fluorescente é criado quando um raio-X de energia suficiente atinge um átomo na amostra, desalojar um elétron de um átomo do interior conchas orbitais. O átomo recupera a estabilidade, preenchendo a vaga deixada no concha interior orbital com um elétron de uma das conchas do átomo de energia mais altos orbitais. O elétron cai para o estado de menor energia, liberando uma fluorescente de raios-X, e a energia deste raio-X é igual à diferença específica de energia entre dois estados quânticos do elétron, mostrada na Figura 4.

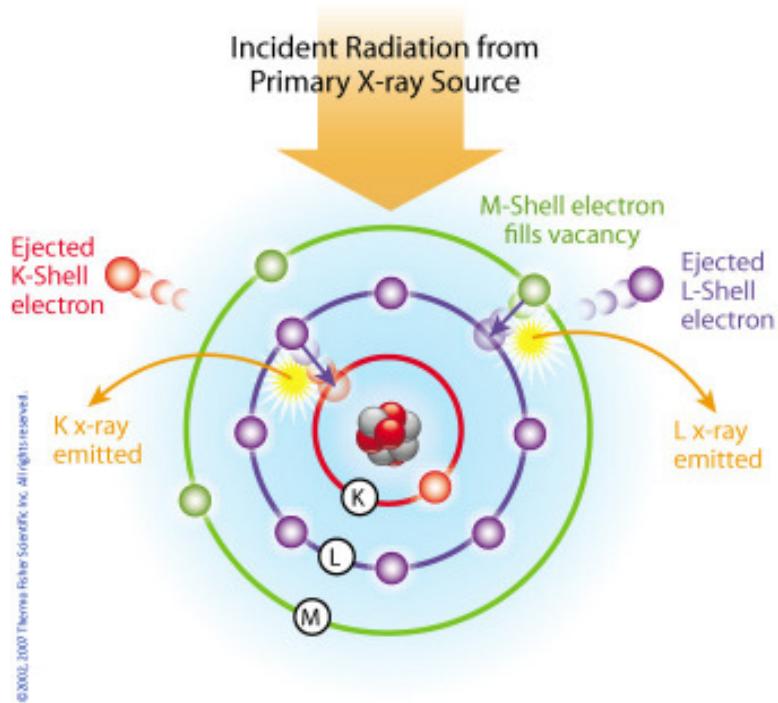


Figura 4 – Princípio de funcionamento do analisador XRF.(Thermo Scientific -2002)

Quando uma amostra é medida por meio de XRF, cada elemento presente na amostra emite o seu próprio espectro de energia fluorescente única de raios-x. Através da medida simultânea fluorescente de raios-x emitidos pelos diferentes elementos da amostra, o analisador que pode ser para campo ou em laboratório, podem rapidamente determinar os elementos presentes na amostra e as suas concentrações relativas - por outras palavras, a química elementar da amostra. Para amostras com composição química especificamente definidas, tais como os graus de ligas de metais comuns, tais instrumentos XRF também identificar a maioria dos tipos de amostras por nome, tipicamente em segundos.

2.3. MECANISMOS DE DANOS POR HIDROGÊNIO

A penetração do hidrogênio em metais podem ocorrer em várias formas, dependendo do tipo de material, da presença de hidrogênio sob a forma de hidrogênio atómico, e de fatores tais como a solubilidade do hidrogênio atómico, a pressão de hidrogênio e tensões. (Cracknell, A. 1973)

Aços ao carbono/carbono-manganês e metais de solda estão sujeitos ao ingresso de hidrogênio a partir de diversas fontes. As duas principais fontes de entrada do hidrogênio atômico na soldagem são resultantes da entrada de hidrogênio atômico no material da tubulação e do metal de solda resultante da utilização de fluidos do reservatório e a entrada de hidrogênio que resulta da presença de umidade durante a soldagem da tubulação de processo.



Figura 5 – FPSO – Unidade flutuante de armazenamento e transferência.(Journal AWS -2012)

A primeira fonte envolve a separação de fluidos do reservatório para o óleo, gás e formação de água. A Figura 1 mostra uma instalação (FPSO) de processamento em alto mar para produção, armazenamento flutuante e descarregamento. A instalação consiste de sistemas de tubulações ligadas a equipamentos associados com o processo de separação. Avarias relacionadas com a penetração de hidrogênio em sistemas de tubulação de processo estão associados a fissuração por corrosão ou corrosão assistida. Um dos produtos de corrosão é hidrogênio.

A segunda fonte é associada com a introdução de hidrogênio na poça de fusão durante a soldagem (Li, H., and North, T. H. 1992). Numa determinada instância o mecanismo resultará na quebra da mistura, onde o hidrogênio é absorvido pela poça

de fusão a partir da atmosfera do arco. O mecanismo de falha é então semelhante à experimentado no tratamento dos fluidos do reservatório.

2.3.1. Tipos de corrosão

Dependendo da composição do reservatório, compostos, tais como o dióxido de carbono (CO_2), o sulfeto de hidrogênio (H_2S), ou uma combinação de ambos, podem estar presentes em hidrocarbonetos. Os termos "doce" e "amargo" são utilizados na indústria de petróleo e gás para identificar hidrocarbonetos que contêm CO_2 e H_2S , respectivamente. O dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio, na presença de água, quando sujeitas a pressão e temperatura durante a separação são dois principais contribuintes para a corrosão das instalações de processamento e os sistemas de tubulações. A seguir estão exemplos de tipos de falhas de corrosão experimentadas durante o processamento de hidrocarbonetos.

- a) Perda de peso por corrosão

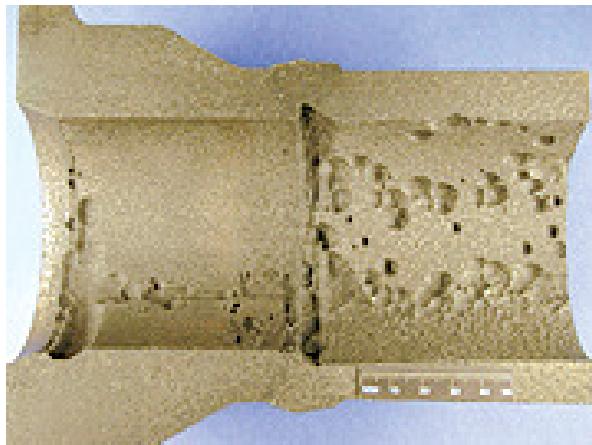
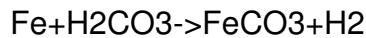


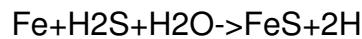
Figura 6 – Exemplo de falha por perda de peso por corrosão.(Journal AWS -2012)

Um exemplo de perda de peso por corrosão (Storey, W. D. 1963) é ilustrado na Fig. 6. Este tipo de falha é principalmente atribuído ao dióxido de carbono e água formando ácido carbonico. A presença de ácido carbônico (H_2CO_3) reduz o pH da água, resultando como corrosão localizada - Pitting. Um efeito similar ocorre com o sulfeto de hidrogênio exceto que a reação produz sulfeto de ferro, o qual é desprotegido e removido facilmente. Um dos produtos desta reação é o hidrogênio atômico. As reações H_2CO_3 e H_2S são descritas a seguir:

Reação H₂CO₃:



Reação H₂S:



b) Falhas pelo meio

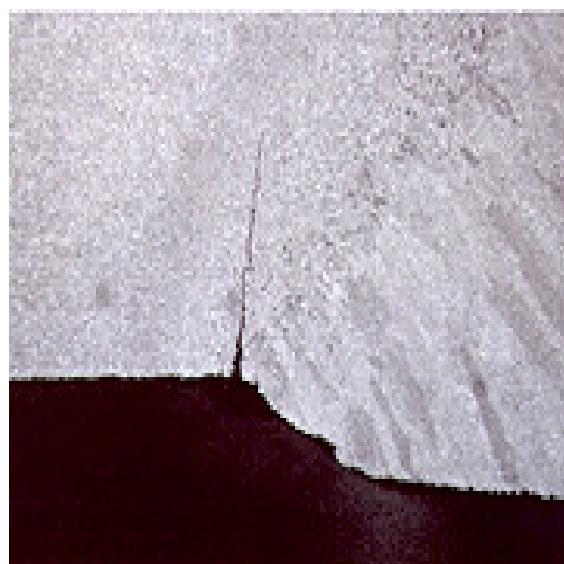


Figura 7 – Fissura pelo meio ambiente na solda - HAZ. (Journal AWS -2012)

O termo fissura pelo meio ambiente "environmental cracking - (EC)" é usado para descrever a fissura por stress de sulfureto (sulfide stress cracking – SSC) que é a fissura de um metal envolvendo corrosão e tensão de tração (residual e/ou aplicada) na presença de água e H₂S e a fissura por stress de corrosão (stress corrosion cracking - SCC) que é a fissura de um metal envolvendo processos anódicos de corrosão localizada e tensão de tração (residual e/ou aplicada) na presença de água e H₂S. (ANSI/NACE/MR0175/ISSO 15156-2:2010). Um exemplo de fissura pelo ambiente na (HAZ – Heat-Affected zone) zona afetada pelo calor em uma solda é ilustrada na figura 7. Metais e materiais de solda submetidos a esforços mecânicos, tais como o tratamento térmico, tensões residuais e práticas de fabricação dentro de um fluido de baixo pH de produção que contém sulfureto de hidrogénio pode apresentar fissuras. H₂S se dissocia em hidrogênio atômico e sulfeto ferroso. O

hidrogênio atômico penetra no metal de solda, no material do tubo, ou na área afetada pelo calor entrelaçando na estrutura, quando sujeita a tesões mecânicas, provocando fragilização no local. Exemplos de fissuração pelo meio ambiente inclui o seguinte:

- Sulfide stress cracking (SSC), also referred to as sulfide stress corrosion cracking (SSCC)
- Stress corrosion cracking (SCC)
- Hydrogen stress cracking (HSC), also known as hydrogen embrittlement (HE).
- Other forms of SCC, such as chloride stress corrosion cracking (CSCC), are treated similarly to other forms of environmental cracking.
- Cracking in an H₂S Environment

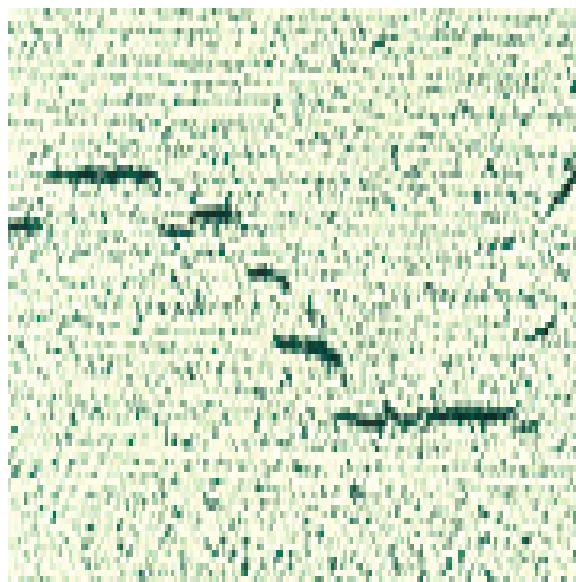


Figura 8 – Fissura induzida pelo Hidrogênio num material A333 Gr6 utilizando H₂S. (Journal AWS -2012)

Fissuras associadas com o ambiente azedo é classificado como fissura por indução de Hidrogênio (HIC). (NACE Standard TM0284-96)

Falhas neste momento são similares a fissuras por ambiente (Craig, B. D), onde a dissociação do sulfuredo de hidrogênio em hidrogênio atômico penetra no metal de solda, material do tubo ou na estrutura entrelaçada HAZ. Neste momento atomos encontram inclusões não metálicas e então hidrogênio recombina para a forma de hidrogênio molecular. Este processo resulta no acúmulo do hidrogênio molecular com o aumento da pressão dentro na inclusão não metálica. Isto continua até que a

pressão acumulada seja suficiente para iniciar a fratura. O número de fatores vão desde o pH, volume de hidrogênio difundido, fração de volume, a forma de inclusões presentes, a microestrutura circundante que influenciam o processo. A tensão neste instante não é crítica comparada com a SCC e SSC (NACE Standard TM0177).

Tipos de falhas incluem as seguintes:

- Hydrogen-induced cracking (HIC)
- Stepwise cracking (SWC)
- Stress-oriented hydrogen-induced cracking (SOHIC)
- Hydrogen blistering

A figura 8 exemplifica um exemplo de fissura induzida pelo hidrogênio em que o material continha uma fração de grande volume de inclusões. Recomenda-se que os níveis de enxofre nos materiais para serviço de H₂S sejam controladas para no máximo de 0,002% evitando assim a HIC (NACE International Publication 8X194) . A adição de elementos de inclusão como forma de controle, tais como o cálcio ou o de elementos de terras raras (Pargeter, R. J., and Gooch, T. G. 1995), são utilizados para prevenir a HIC.

Crateras tipo fisheyes (olhos de peixe)

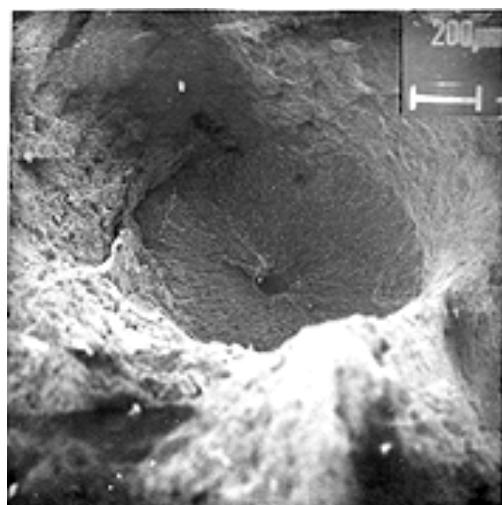


Figura 9 – Cratera tipo fisheyes. (Journal AWS -2012)

Crateras tipo fisheyes (Bailey, N. Weldability of Ferritic Steels) são formas de fragilização pelo hidrogênio quando este é confinado na estrutura soldada. O hidrogênio pode ficar retido no interior de um defeito de solda, tais como em um poro. Quando uma solda de teste tensionada é submetida a uma taxa de deformação lenta, o estiramento do corpo de prova de tração é iniciado. O hidrogênio retido no interior do poro e área circundante é submetida a um novo aumento da tensão aplicada, resultando na fragilização local. Quando a tensão do corpo de prova fratura, o poro aparece como uma área frágil com uma estrutura maleável, tal como ilustrado na fig. 9. Esta forma de falha de hidrogênio é encontrada principalmente em amostras de tração de soldas e de tubos soldados que não tenham sido sujeitos aos controles listados acima.

c) Outras formas de fissuração pelo Hidrogênio.

O que se segue é uma breve descrição do tipo de fissuração por hidrogênio associados com a fabricação de tubos de processo, a pressão de retenção de instalações, e formações estruturais:

- Microscopicamente, as trincas de Chevron são formadas por trechos intercolunares seguidos por trechos transcolunares, tendo um aspecto típico em degrau (fig. 10).

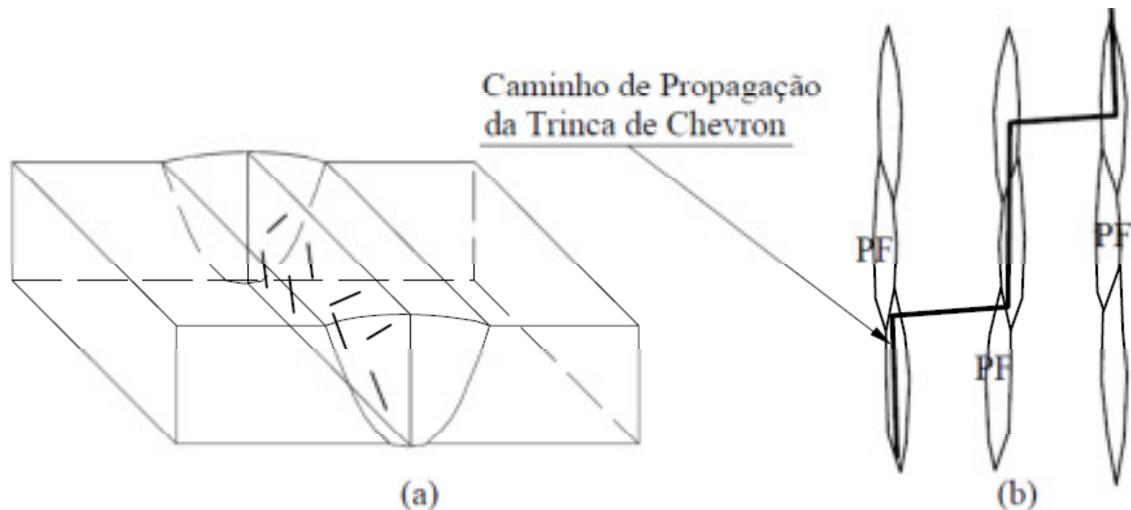


Figura 10 – (a) Localização macroscópica das trincas de Chevron e (b) seu aspecto microscópico. (MODENESI, Paulo; Bracarense, Paulo. UFMG, 2011)

Nos trechos intercolunares, a trinca corre principalmente através dos veios de ferrita de contorno de grão. As causas e o mecanismo desta forma de fissuração não são

claramente conhecidos. Devido à sua associação com fluxos altamente básicos, de baixo hidrogênio, mas altamente higroscópicos, e devido a evidências, como a diminuição de sua ocorrência por medidas para minimizar problemas com hidrogênio, a fissuração de Chevron tem sido considerada como uma forma particular da fissuração causada por este elemento. Entretanto, a observação da superfície de fratura das trincas mostra que esta não tem o aspecto característico observado na fissuração pelo hidrogênio. A superfície parece indicar que a trinca se forma em dois estágios distintos. No primeiro, a alta temperatura ($>100^{\circ}\text{C}$), haveria a formação dos trechos intercolunares e no segundo, sob o efeito do hidrogênio, estes trechos seriam ligados através dos trechos transcolunares. Por outro lado, outros resultados (Allen, D.J., Chew, B., Harris, P. Welding Journal, 1982.) sugerem que ambos os estágios ocorrem a baixas temperaturas. (MODENESI, Paulo; Bracarense, Paulo. UFMG, 2011)

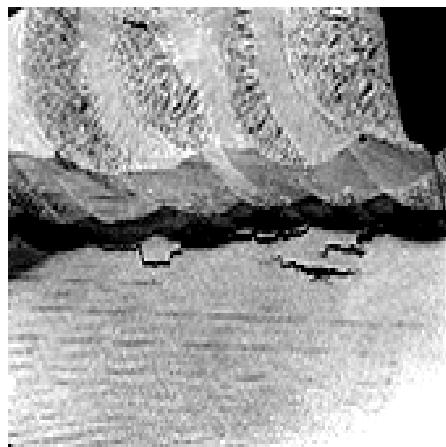


Figura 11 – Decoesão lamelar – (Journal AWS – 2012)

- Decoesão lamelar, ou arrancamento lamelar, é uma forma de fissuração típica de chapas laminadas. O problema ocorre no metal de base (e às vezes na HAZ), em planos que são essencialmente paralelos à superfície da chapa. As trincas aparecem tipicamente em soldas de vários passes em juntas de ângulo em T ou L e juntas cruciforme e foram observadas na construção de prédios e pontes de estrutura metálica e na fabricação de vasos de pressão, navios, estruturas "off-shore", caldeiras e equipamento nuclear. A trinca tende a se localizar no metal base e próxima da HAZ. Stout e Ganesh observaram que a iniciação de trincas, em vários aços submetidos a um teste de soldabilidade específico para a decoesão lamelar (ensaio Lehigh), ocorre em qualquer ponto entre o final da ZTA e regiões localizadas

até 13 mm abaixo da superfície da chapa ou placa. Frequentemente as trincas são internas e não afloram na superfície. (MODENESI, Paulo; Bracarense, Paulo. UFMG, 2011)

A existência da decoesão lamelar é amplamente aceita como sendo o resultado da tensão de contração da solda atuando através da direção da espessura de aços com alto conteúdo de inclusão (Bailey, N. Weldability of Ferritic Steels). No entanto, antes da introdução dos aços com baixo teor de enxofre na década de 1970, a difusão de hidrogénio a partir de metais de solda depositado foi reconhecida como um dos fatores que influenciam a decoesão lamelar (Wright, V. S., and Davison, I. T. 1979). A investigação realizada em 1972 (Still, J. R. 1995) afirmaram que a decoesão lamelar foi influenciada por uma combinação da tensão de contração, a presença de inclusão não metálica e hidrogênio difundido a partir do metal de solda. O hidrogênio neste caso atua de um modo semelhante ao relatado para fissuras associadas a um ambiente de H₂S. Concluiu-se que o conteúdo de inclusão foi o fator principal e deve ser limitada se a decoesão lamelar era para ser controlada. A Figura 11 mostra um exemplo de decoesão lamelar.

A decoesão Lamelar tem sido praticamente eliminada devido à produção de aços limpos com níveis de enxofre inferiores a 0,005%.

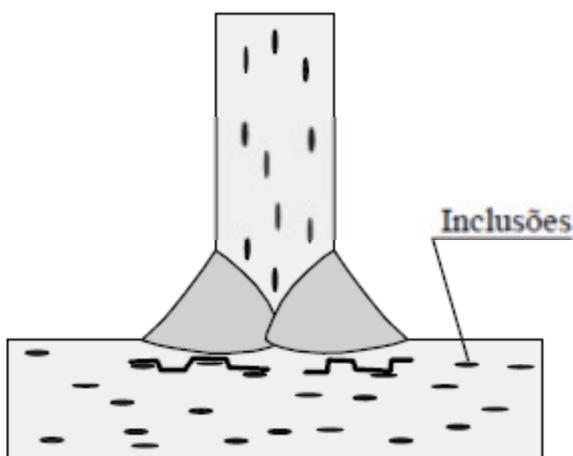


Figura 12 – Decoesão lamelar – (MODENESI, Paulo; Bracarense, Paulo. UFMG, 2011)

Uma microestrutura de elevada dureza na região da solda aumenta a chance de fissuração pelo hidrogênio. Além de sua menor dutilidade e tenacidade, esta microestrutura reduz a capacidade de acomodação das tensões na região da solda. Desta forma, em geral, uma microestrutura macia é capaz de tolerar, sem fissurar, uma maior quantidade de hidrogênio do que as mais duras. Para a ZTA de aços carbono e C-Mn, um valor de dureza superior a 325 ou 350HV indica uma elevada sensibilidade à fissuração. A tolerância ao hidrogênio, para um dado valor de dureza, depende também da composição como mostrado esquematicamente na figura 12. O constituinte microestrutural mais sensível à fissuração é a martensita, particularmente a de maior teor de carbono e menor dutilidade. (MODENESI, Paulo; Bracarense, Paulo. UFMG, 2011).

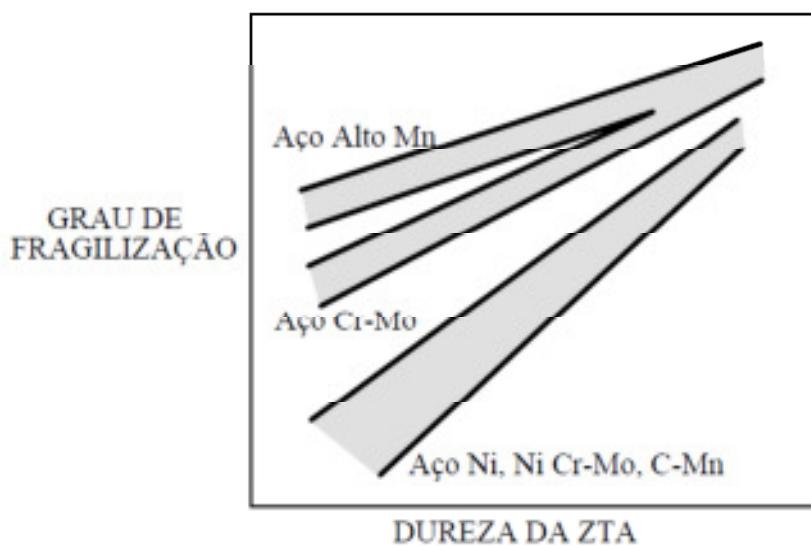


Figura 13 – Gráfico esquemático mostrando a influência da dureza e da composição na fragilização pelo hidrogênio(Coe, F.R. 1973, 68pg.).

A seleção de um metal base, em termos da prevenção da fissuração pelo hidrogênio, baseia-se na escolha de um material que apresente uma menor temperabilidade. Logicamente, esta seleção é limitada por fatores como o custo do material e a resistência mecânica mínima exigida para a aplicação. A soldabilidade, e em particular a resistência à fissuração pelo hidrogênio, pode ser melhorada pela redução do teor de carbono e do carbono-equivalente do material e pela utilização de aços com um baixo limite de escoamento e alta dutilidade. Um baixo teor de enxofre é recomendável para melhorar a soldabilidade geral do aço. Contudo, existem indícios de que níveis muito baixos (< 0,015%) aumentam a sensibilidade à

fissuração, embora alguns trabalhos não confirmem esta suposição (Suzuki, H. IIW 1982 Annual Assembly. 1982. 17p). Fórmulas de carbono equivalente são usadas comumente para estimar a sensibilidade à fissuração pelo hidrogênio de um aço pode, existindo várias destas fórmulas na literatura. Nestas, a influência relativa dos diferentes elementos de liga do aço é colocada em termos de equivalentes de carbono, de modo que, quanto maior o valor do carbono-equivalente de um aço, maior a sua sensibilidade à fissuração. Uma fórmula muito usada é a recomendada pelo IIW. (MODENESI, Paulo; Bracarense, Paulo. UFMG, 2011).

O risco de fissuração pelo hidrogênio é minimizado atuando-se em um ou mais dos fatores que favorecem sua formação. De uma forma resumida, estas medidas podem ser agrupadas em:

- Seleção de um material menos sensível,
- Redução no nível de tensões,
- Seleção do processo de soldagem,
- Controle das condições de resfriamento, e
- Realização de um pós-aquecimento ou um tratamento térmico após a soldagem.

3. ESTUDO DE CASO

A base para o estudo foi a detecção de uma conexão que vazou indicando que existia uma trinca na região da zona termicamente afetada (HZA) pela soldagem e as trincas estavam relacionadas a uma alta temperabilidade do material da conexão, que não era de aço baixo carbono, mas sim de aço baixa liga. Este material endureceu com os ciclos de soldagem que seriam próprios para aços ao carbono (sem pré-aquecimento) mas que não seriam adequados para aços baixa liga, e trincou a frio em regiões martensíticas. (Maurício Sgarbi, Annelise Zeemann. IBP 1328_12 – 10p)

O surgimento da não conformidade se deve a um alerta durante a montagem das tubulações das linhas de processo em uma unidade de refinaria que iria processar entre outros produtos um diesel com um menor teor de enxofre, uma empresa informada pelo cliente e que se encontrava sob suspeita de fornecimento de conexões não conformes para pequenos diâmetros vendeu este material apesar dos certificados de todas as conexões se mostrarem conformes, em função disto foi solicitada uma análise metalúrgica destrutiva nas conexões em estoque e não destrutiva nas conexões já montadas com a finalidade de evidenciar sua adequação.

Foram utilizadas tais conexões, nas plantas da refinaria na unidade de geração de hidrogênio (UGH), hidrodessulfurização (UHDS) e hidrotratamento (UHDT), conexões estas de aço ao carbono fornecidas em forjados ASTM A 105.

Foi feita a análise em campo da composição química de diversas conexões montadas, pelo NITON (espectômetro de fluorescência), com amostragem de testes definida pela engenharia da Construtora. Estes resultados, inseridos em planilha pela empresa construtora e apresentada à empresa metalúrgica, mostraram que foi utilizado aço de baixa liga ao invés de aço ao carbono, ratificando a suspeita sobre o fornecimento inadequado. Paralelamente 13 conexões definidas como não conformes foram enviadas ao laboratório da empresa metalúrgica e os resultados obtidos confirmaram o uso dos aços de baixa liga na maioria das conexões, basicamente ao cromo e ao molibdênio, e valores de dureza elevados em regiões soldadas.

Em reunião com o cliente, executor e especialista foram apresentados quais os possíveis problemas gerados pelo uso deste tipo de material (de alto carbono equivalente) soldado como se fosse um aço ao carbono comum. Os níveis de endurecimento destas conexões não conformes são incompatíveis com o uso em meios com H₂S, H₂ ou sujeitos à corrosão-sob-tensão, sendo definida a substituição das conexões não conformes para as linhas críticas, pois a aplicação de tratamento térmico (que seria uma possível indicação) apresenta, segundo a construtora uma relação custo/benefício muito elevada.

Foi definida uma amostragem para ensaios em laboratório de conexões identificadas pelo espectômetro como não conformes dentro dos parâmetros de composição das mesmas. A finalidade era verificar através de ensaios de laboratórios se realmente estas conexões estariam comprometidas e condizentes com as leituras do espectômetro. A maioria estava não conforme e apenas uma das conexões substituída estava conforme, o que sugere que os limites para remoção seriam adequados.

Feito um relatório apresentando um resumo das análises metalúrgicas realizadas nas diversas conexões retiradas e identificadas pela construtora (análises individuais apresentadas em relatórios separados) e os critérios de aceitação adotados para a substituição das conexões não conformes.

3.1. ABRANGÊNCIA

A Construtora adquiriu 11.251 conexões forjadas, de diferentes fornecedores, vários diâmetros e classes de pressão. Através de uma análise dos relatórios de dureza das juntas não foi possível identificar as conexões não conformes pois não se mede dureza na HAZ das conexões, somente na solda. Assim, para conhecer a abrangência da não conformidade seria necessário fazer a análise química das conexões montadas. Mas quantas e quais ?

Os testes iniciais mostraram que o problema estava relacionado apenas com as conexões de pequenos diâmetros, basicamente até 1 ½", e foi verificada a relação com um fornecedor específico. Este fornecedor é tradicional no mercado brasileiro e não existia nenhuma evidência de que tivesse perdido sua qualificação.

O problema é que sem a possibilidade de identificar as conexões provenientes deste fornecedor específico foram realizadas análises químicas em 100% das conexões de pequeno diâmetro. Isto significou a análise de PMI pelo método de fluorescência de raios X em 7.425 conexões, das quais 2953 conexões em campo estavam não conformes, ou seja, foram equivocadamente confeccionadas em aço baixa liga e soldadas como se fossem aços de baixo carbono.

E mais ainda as composições químicas das conexões não conformes não seguiam o mesmo padrão, evidenciando o uso de diferentes matérias-primas em aços com manganês alto, ou cromo alto, ou níquel alto, ou cromo e manganês alto, ou outras composições que dificilmente seriam verificadas em conexões utilizáveis em plantas de processos.

O que fazer então com 2953 conexões montadas em linhas de $\frac{1}{2}$ ", $\frac{3}{4}$ ", 1" e $1\frac{1}{2}$ ", aprovadas no TH (teste hidrostático), consideradas aptas para iniciar o comissionamento, e que depois da realização de PMI se apresentaram não conformes com composições totalmente fora dos padrões?

Trocar todas as conexões poderia significar muitos meses de atraso e deixá-las seria um risco. Sem dúvida o maior desafio nesta obra foi tratar a não conformidade gerando o menor impacto possível para o cliente, mas assegurando total confiabilidade. Para isto foi necessário o estudo metalúrgico feito e que está resume este trabalho.

3.2. ENQUADRAMENTO METALÚRGICO E AÇÕES PROPOSTAS

As conexões analisadas em campo e as analisadas em laboratório apresentaram uma quantidade de elementos de liga não esperada, nem aceita, para um aço ao carbono. A tabela 3.1 a seguir mostra os valores máximos verificados nas conexões e os limites de composição das normas, sendo que as conexões analisadas em campo utilizaram o método de fluorescência de raios X (que compara um espectro a uma curva padrão, e não analisa C, S, P e Si) e as amostras analisadas em laboratório utilizaram o método de espectroscopia de emissão ótica.

As análises de laboratório permitiram detectar as impurezas S e P e verificou-se que nenhuma amostra apresentou valores próximos do máximo, de forma que estes

elementos não foram considerados na não conformidade. Quanto aos teores de C e Si constatou-se que os valores também se encontraram dentro dos limites aceitáveis e esta foi uma premissa adotada neste trabalho, de que os valores de composição medidos pelo PMI tem a necessária confiabilidade dentro do tipo de não conformidade verificada para as conexões fornecidas .

Basicamente foram verificados como críticos os elementos de liga cromo, níquel e molibdênio, além do manganês acima dos limites usuais (sendo que o teor de Mn até 1,3% foi considerado conforme, visto que em nenhuma conexão analisada teve o %C superior a 0,3). Teores mais altos do que o máximo especificado para cada elemento e as combinações entre os elementos foram analisados e os limites para cada tipo de aço foram definidos pensando na sua resposta à soldagem, ao tratamento térmico e ao serviço.

A planilha com as análises químicas conduzidas pela Construtora no UHDT com 1465 conexões e no UHDS com 1488 conexões em campo foi avaliada e basicamente ficaram evidentes não conformidades em relação aos teores de cromo (encontrado até 2% quando o máximo deveria ser 0,3%), molibdênio (encontrado até 0,46% quando o máximo deveria ser 0,12%), manganês (encontrado até 2% quando o máximo poderia ser 1,05% norma para baixo C poderia ser de até 1,35%) e níquel (encontrado até 1,59% quando o máximo deveria ser 0,4%), devendo ser considerado que as análises químicas foram realizadas com NITON utilizando padrões de aço Cr-Mo, o que faz com que os valores de níquel não sejam precisos pois o método de fluorescência compara o espectro obtido com o espectro padrão e caso o padrão não tenha o elemento, os valores são apenas qualitativos.

As Figuras 12 e 13 apresentam as características individuais das treze primeiras conexões analisadas e as figuras 14 a 18 apresentam os resultados individuais das outras cinco conexões substituídas.

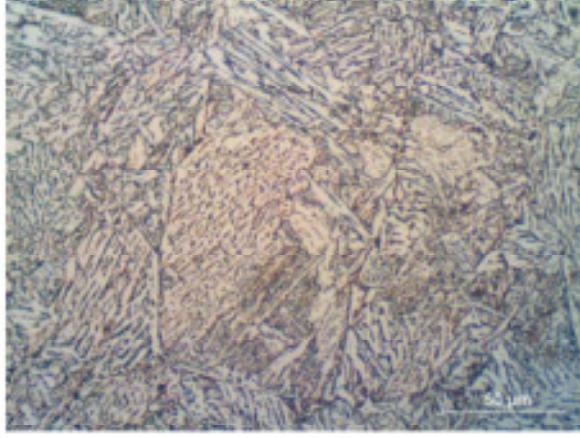
Aspecto Como Recebido					Macrografia												
					 cortada da linha												
Composição Química																	
Equipamento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu								
Espectrometro - T	0,22	0,26	1,26	0,013	0,022	0,54	0,06	0,13	0,06								
Dureza na Conexão																	
TECMETAL	80 HRB (150 HB)																
Micrografia																	
 Metal de Base ferrítico perlítico	 ZTA bainítica																
Dureza Vickers 1Kg (Brinell) – Realizada na Metalografia																	
Metal de Base	192 a 202 HV (192 a 202 HB)				ZTA	259 a 262 HV (246 a 249 HB)											
Comentários																	
A conexão apresentou elevado teor de cromo e molibdênio; e dureza alta na região de solda, sendo arriscado utilizar em condições que envolvam trabalho em meios críticos.																	
Recomenda-se substituir este tipo de conexão.																	

Figura 14 – Joelho 90 graus, 6000# 1" - 203 – (TECMETAL, P 001-161/11 RT 1220/11 Rev 1, 2011)

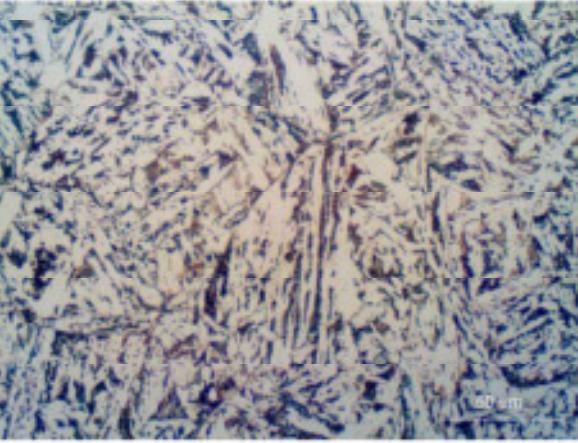
Aspecto Como Recebido					Macrografia												
					 cortada da linha												
Composição Química																	
Equipamento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu								
Espectrometro - T	0,24	0,33	0,91	0,013	0,031	0,67	0,11	0,39	0,12								
Dureza na Conexão																	
TECMETAL	93 HRB (200 HB)																
Micrografia																	
																	
Metal de Base bainítico					ZTA bainítica martensítica												
Dureza Vickers 1Kg (Brinell) – Realizada na Metalografia																	
Metal de Base	266 a 276 HV (253 a 261 HB)				ZTA	366 a 393 HV (346 a 372 HB)											
Comentários																	
A conexão apresentou elevado teor de cromo e molibdênio; e dureza alta, tanto na conexão como na região de solda, sendo arriscado utilizar em condições que envolvam trabalho em meios críticos.																	
Recomenda-se substituir este tipo de conexão.																	

Figura 15 – Joelho 90° - Reprovado 12 – (TECMETAL, P 001-161/11 RT 1232/11 Rev 1, 2011)

Aspecto Como Recebido					Macrografia												
					 cortada da linha												
Composição Química																	
Equipamento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu								
Espectrometro - T	0,13	0,25	0,88	0,012	0,024	0,68	0,12	0,40	0,14								
Dureza na conexão utilizando equipamento portátil																	
TECMETAL					213 HB												
Micrografia																	
 Metal de Base bainítico					 ZTA bainítico-martensítica												
Dureza Vickers 1Kg (Brinell) – Realizada na Metalografia																	
Metal de Base	280 a 289 HV (265 a 274 HB)				ZTA	316 a 338 HV (299 a 321 HB)											
Comentários																	
A conexão foi rejeitada no teste químico não destrutivo realizado na RECAP. Nos testes destrutivos na TECMETAL a conexão apresentou elevados teores de cromo e molibdênio; e dureza alta, tanto na conexão como na região da solda.																	
Recomenda-se não utilizar em meios críticos.																	

Figura 16 – Joelho 90 graus, 6000# 1" - 18 – (TECMETAL, P 001-161/11 RT 1294/11 Rev 1, 2011)

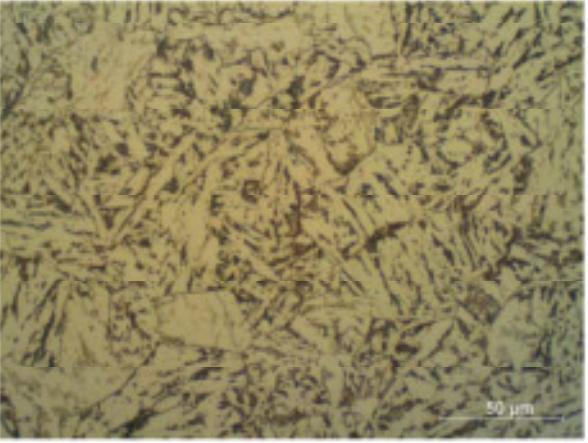
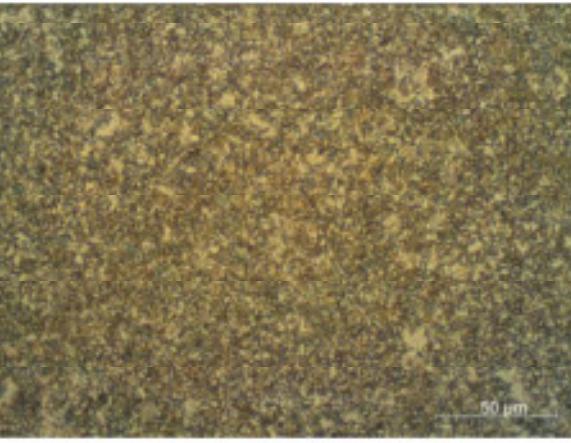
									
Composição Química									
Equipamento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
Espectrometro - TECM.	0,13	0,26	0,91	0,012	0,027	0,69	0,09	0,41	0,02
Dureza na conexão utilizando equipamento portátil									
TECMETAL	199 HB								
Micrografia									
									
Metal de Base bainítico	ZTA bainítica martensítica								
Dureza Vickers 1Kg (Brinell) – Realizada na Metalografia									
Metal de Base	247 a 268 HV (236 a 255 HB)	ZTA	294 a 347 HV (279 a 329 HB)						
Comentários									
<p>A conexão foi rejeitada no teste químico não destrutivo realizado na RECAP. Nos testes destrutivos na TECMETAL a conexão apresentou elevados teores de Cromo e Molibdênio; e dureza alta, tanto na conexão como na região da solda.</p> <p>Recomenda-se não utilizar em meios críticos.</p>									

Figura 17 – Joelho 90 graus, 6000# 1" - 22 – (TECMETAL, P 001-161/11 RT 1295/11 Rev 1, 2011)

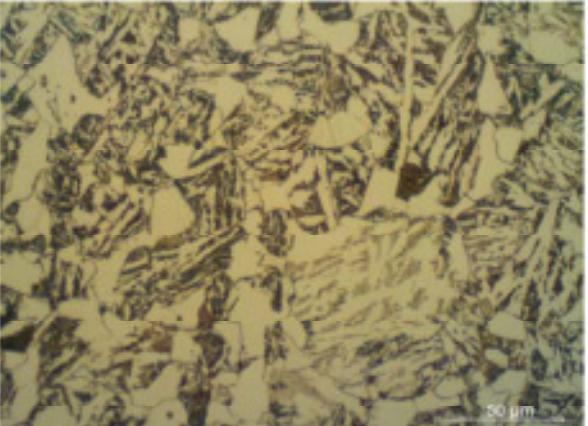
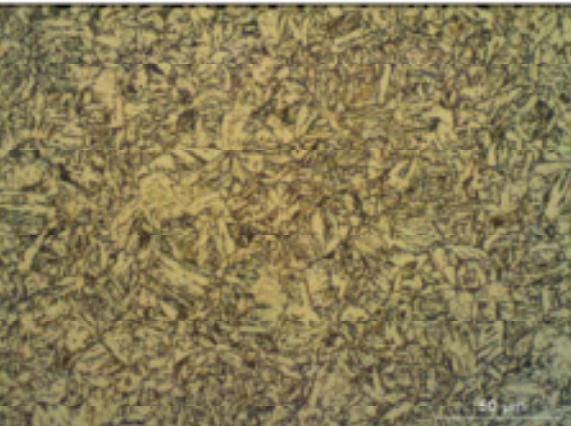
Aspecto Como Recebido					Macrografia												
					 cortada da linha												
Composição Química																	
Equipamento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu								
Espectrometro - TECM.	0,22	0,26	1,25	0,013	0,020	0,43	0,10	0,14	0,11								
Dureza na conexão utilizando equipamento portátil																	
TECMETAL					177 HB												
Micrografia																	
 50 µm					 50 µm												
Metal de Base bainítico					ZTA Bainítica												
Dureza Vickers 1Kg (Brinell) – Realizada na Metalografia																	
Metal de Base	210 a 227 HV (210 a 227 HB)			ZTA	250 a 264 HV (239 a 251 HB)												
Comentários																	
A conexão foi rejeitada no teste químico não destrutivo realizado na RECAP. Nos testes destrutivos na TECMETAL a conexão apresentou elevado teor de cromo e dureza alta na região da solda.																	
Recomenda-se não utilizar em meios críticos, embora um tratamento térmico fosse plenamente aceitável para reduzir os níveis de endurecimento nas regiões de solda.																	

Figura 18 – Joelho 45 graus, 6000# 3/4" - 57 – (TECMETAL, P 001-161/11 RT 1296/11 Rev 1, 2011)

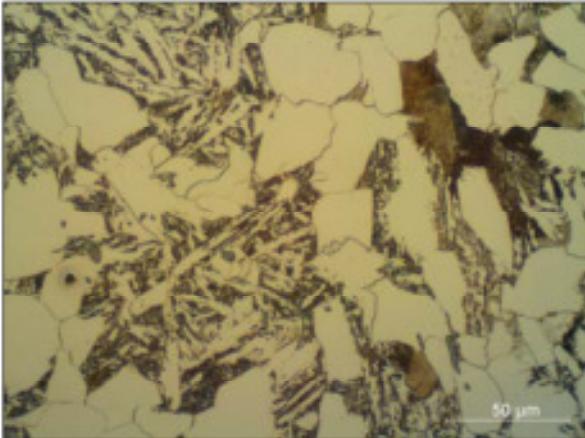
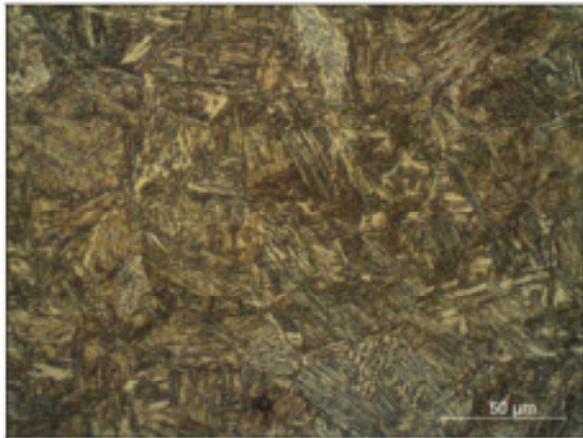
Aspecto Como Recebido					Macrografia												
					 cortada da linha												
Composição Química																	
Equipamento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu								
Espectrometro - TECM.	0,15	0,25	1,22	0,016	0,026	0,46	0,07	0,12	0,10								
Dureza na conexão utilizando equipamento portátil																	
TECMETAL					149 HB												
Micrografia																	
 50 µm					 50 µm												
Metal de Base Ferrítico perlitico					ZTA Martensítica												
Dureza Vickers 1Kg (Brinell) – Realizada na Metalografia																	
Metal de Base	196 a 231 HV (196 a 231 HB)				ZTA	335 a 404 HV (318 a 383 HB)											
Comentários																	
A conexão foi rejeitada no teste químico não destrutivo realizado na RECAP. Nos testes destrutivos na TECMETAL a conexão apresentou elevado teor de cromo e dureza alta na região da solda. Recomenda-se não utilizar em meios críticos.																	

Figura 19 – Joelho 90 graus, 6000# 1.1/2" – A105 – AMOSTRA 72 (TECMETAL, P 001-161/11 RT 1297/11 Rev 1, 2011)

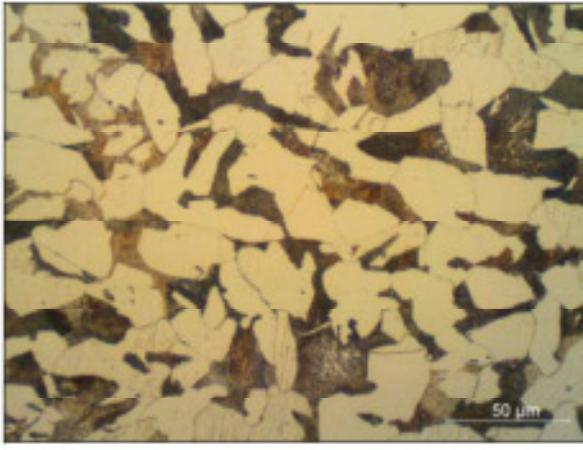
									
cortada da linha									
Equipamento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
Espectrometro - TECM.	0,20	0,21	1,11	0,017	0,022	0,03	0,02	0,007	0,03
Dureza na conexão utilizando equipamento portátil									
TECMETAL	170 HB								
Micrografia									
									
Metal de Base Ferrítico perlítico	ZTA Bainítica								
Dureza Vickers 1Kg (Brinell) – Realizada na Metalografia									
Metal de Base	178 a 195 HV (178 a 195 HB)	ZTA	225 a 238 HV (225 a 234 HB)						
Comentários									
<p>A conexão foi rejeitada no teste químico não destrutivo realizado na RECAP. Nos testes destrutivos na TECMETAL a conexão apresentou composição química e dureza compatíveis com as especificadas para este tipo de componente, sendo considerada conforme.</p> <p>Poderia ser aplicável para qualquer tipo de meio.</p>									

Figura 20 – Flange 6000# 1" – A105 – 74 (TECMETAL, P 001-161/11 RT 1298/11 Rev 1, 2011)

As análises preliminares realizadas por espectroscopia de emissão ótica em laboratório nas treze conexões retiradas de campo no início dos trabalhos, e as análises realizadas em laboratório nas outras cinco conexões substituídas após definição dos limites de aceitação pelo NITON, estão apresentadas na Tabela 3.1

juntamente com os limites obtidos nas diversas análises de campo, retiradas da planilha Construtora.

Observa-se que nas análises realizadas pelo método de espectroscopia de emissão ótica em dezoito conexões retiradas como não conformes:

- Duas estavam conformes em relação à análise química;
- Nenhuma apresentou teor de carbono superior a 0,25% indicando que todos os aços utilizados são de baixo carbono;
- Nenhuma apresentou teores de impurezas superiores aos limites da norma;
- Nenhuma apresentou teor de silício superior ao limite da norma;
- Nenhuma apresentou teor de manganês superior à norma (considerando o baixo C), embora em campo os valores tenham sido mais elevados;
- Nenhuma apresentou teor de níquel superior à norma, embora em campo os valores tenham chegado a ser elevados;
- Somente os teores de Cr e Mo se mostraram superiores aos permitidos na norma ASTM A 105 e mesmo assim nenhum valor obtido em laboratório se aproximou dos valores máximos obtidos em campo.
- Estes resultados sugerem os elementos que não podem ser medidos em campo (C, S, P e Si) não são determinantes na não conformidade (NC). Além disso as análises de campo parecem (estatisticamente) satisfatórias para definir a NC.

OS LIMITES PROPOSTOS E ADOTADOS PARA DEFINIR A NC DAS CONEXÕES

EM COMPOSIÇÃO SÃO Cr >0,4% e/ou Mo>0,12% e/ou Mn >1,35% e/ou Ni >1,0%.

Tabela 3.1 – Limite de aceitação

<i>Critérios Conexões</i>	Cr	Mo	Mn	Ni	
1	-	-	-	>= 1,0	Substituir
2	>= 1,0	-	-	-	Substituir
3	<= 0,4	<= 0,12	< 1,3	< 1,0	Aprovar
4	-	-	> 1,3	-	Verificar ¹
5	< 0,6	< 0,2	-	-	Verificar ¹
6	> 0,6	> 0,3	-	-	Substituir

Verificar ¹	= Aceitar no estado para meios não críticos e tratar térmicamente para meios críticos.
------------------------	--

Limites máximos da ASTM A105.

Análises realizadas por NITON em campo em cerca de 2953 conexões.

Análises realizadas por ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA em laboratório (TECMETAL) em 18 conexões.

Elementos % em peso	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
ASTM A 105	0,35	0,35	1,05*	0,035	0,040	0,30	0,40	0,12
Análises NITON (campo)	-	-	2,04	-	-	0,92	1,59	0,46
RT 1220/11	0,22	0,26	1,26	0,013	0,022	0,54	0,06	0,13
RT 1221/11	0,21	0,25	0,92	0,014	0,026	0,72	0,13	0,40
RT 1222/11	0,23	0,20	1,10	0,015	0,012	0,04	0,03	0,008
RT 1223/11	0,21	0,26	0,91	0,013	0,025	0,71	0,13	0,40
RT 1224/11	0,20	0,25	0,89	0,013	0,023	0,71	0,12	0,40
RT 1225/11	0,22	0,25	0,93	0,014	0,027	0,71	0,10	0,39
RT 1226/11	0,23	0,29	0,91	0,012	0,032	0,68	0,11	0,38
RT 1227/11	0,20	0,30	0,94	0,013	0,025	0,70	0,11	0,42
RT 1228/11	0,25	0,25	0,91	0,016	0,026	0,71	0,12	0,38
RT 1229/11	0,20	0,26	0,90	0,015	0,023	0,69	0,09	0,41
RT 1230/11	0,20	0,25	0,89	0,015	0,019	0,69	0,10	0,41
RT 1231/11	0,21	0,28	1,07	0,015	0,022	0,51	0,16	0,15
RT 1232/11	0,24	0,33	0,91	0,013	0,031	0,67	0,11	0,39
RT 1294/11	0,13	0,25	0,88	0,012	0,024	0,68	0,12	0,40
RT 1295/11	0,13	0,26	0,91	0,012	0,027	0,69	0,09	0,41
RT 1296/11	0,22	0,26	1,25	0,013	0,020	0,43	0,10	0,14
RT 1297/11	0,15	0,25	1,22	0,016	0,026	0,46	0,07	0,12
RT 1298/11	0,20	0,21	1,11	0,017	0,022	0,03	0,02	0,007

* para cada redução de 0,01% de C abaixo do limite é permitido um valor de 0,06% Mn acima do limite até o valor máximo de 1,35%.

Tabela 3.2 – Análise química das conexões (Tecmetal - RT 1293/11 REV 01)

3.3. NÃO CONFORMIDADE NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Na tabela 3.2 pode-se observar pelas análises de laboratório nas conexões retiradas de campo que todas as conexões apresentam apenas um padrão de não conformidade de composição, em que os teores de Cr chegam a 0,72% e os de Mo até 0,41%.

Esta quantidade de elementos de liga não é esperada e nem aceita para um aço ao carbono, pois estes elementos aumentam muito a temperabilidade do aço e a soldagem realizada com procedimento adequado a aços ao carbono (PN1 usualmente sem pré-aquecimento e sem alívio de tensões) pode causar o endurecimento nas regiões de solda, e este endurecimento pode causar danos caso as conexões sejam utilizadas em condições de geração de hidrogênio (como em meios com H₂S ou H₂) ou ainda em meios que favoreçam a corrosão-sob-tensão de aços ao carbono, como por exemplo em aminas .

A indicação para esta não conformidade poderia ser aplicar um tratamento térmico mas considerando-se que este tratamento reduziria a dureza nas regiões de solda a indicação foi a substituição das conexões não conformes.

3.4. VALORES DE DUREZA

Os valores de dureza obtidos em conexões pelos métodos portáteis usuais dependem muito de condições de preparação de superfície e não indicam a não conformidade nem qualificam os materiais, a menos que as conexões se apresentem com dureza muito alta (superior a 200 HB), quando medida por método escleroscópico (Equotip).

Nas medidas realizadas em campo foram verificados alguns valores que chegaram a 242 HB e todos os valores elevados se mostraram associados a conexões de composição não conforme, ratificando a indicação de retirada baseada na composição química.

Para as conexões retiradas de campo foi verificada a mesma condição, aquelas conformes se apresentaram com baixa dureza (na conexão e na região de solda) e todas as não conformes estão mais duras na zona termicamente afetada e algumas com maiores teores de Mo estão com alta dureza na própria conexão, com valores similares aos verificados na planilha.

A tabela 3.3 apresenta um resumo dos valores de dureza nas conexões (medida por Equotip - escleroscópico) e nas regiões de solda (zona termicamente afetada medida por Vickers HV 10). Nesta tabela é possível verificar que todas as condições que apresentaram não conformidade na composição química evidenciaram valores

de dureza elevada na zona termicamente afetada de solda, e o tratamento para conexões similares é ratificado como sendo a substituição, pois conexões endurecidas não devem ser utilizadas em meios críticos.

Material	Cr	Ni	Mo	dureza conexão	dureza ZTA micrográfica	INDICAÇÃO DE TRATAMENTO DA NC
RT 1220/11	0,54	0,06	0,13	150 HB	259 a 262 HV (246 a 249 HB)	Não utilizar em meios críticos
RT 1221/11	0,72	0,13	0,40	176 HB	291 a 329 HV (276 a 312 HB)	Não utilizar em meios críticos
RT 1222/11	0,04	0,03	0,008	156 HB	183 a 200 HV (183 a 200 HB)	Material conforme
RT 1223/11	0,71	0,13	0,40	176 HB	259 a 280 HV (246 a 265 HB)	Não utilizar em meios críticos
RT 1224/11	0,71	0,12	0,40	190 HB	269 a 294 HV (255 a 279 HB)	Não utilizar em meios críticos
RT 1225/11	0,71	0,10	0,39	222 HB	325 a 344 HV (309 a 326 HB)	Não utilizar em meios críticos
RT 1226/11	0,68	0,11	0,38	190 HB	254 a 288 HV (243 a 273 HB)	Não utilizar em meios críticos
RT 1227/11	0,70	0,11	0,42	228 HB	300 a 335 HV (284 a 318 HB)	Não utilizar em meios críticos
RT 1228/11	0,71	0,12	0,38	195 HB	301 a 380 HV (285 a 360 HB)	Não utilizar em meios críticos
RT 1229/11	0,69	0,09	0,41	185 HB	285 a 345 HV (270 a 327 HB)	Não utilizar em meios críticos
RT 1230/11	0,69	0,10	0,41	210 HB	317 a 345 HV (300 a 327 HB)	Não utilizar em meios críticos
RT 1231/11	0,51	0,16	0,15	169 HB	331 a 343 HV (314 a 325 HB)	Não utilizar em meios críticos
RT 1232/11	0,67	0,11	0,39	200 HB	366 a 393 HV (346 a 372 HB)	Não utilizar em meios críticos
RT 1294/11	0,68	0,12	0,40	213 HB	316 a 338 HV (299 a 321 HB)	Não utilizar em meios críticos
RT 1295/11	0,69	0,09	0,41	199 HB	294 a 347 HV (279 a 329 HB)	Não utilizar em meios críticos
RT 1296/11	0,43	0,10	0,14	177 HB	250 a 264 HV (239 a 251 HB)	Não utilizar em meios críticos
RT 1297/11	0,46	0,07	0,12	149 HB	335 a 404 HV (318 a 383 HB)	Não utilizar em meios críticos
RT 1298/11	0,03	0,02	0,007	170 HB	225 a 238 HV (225 a 234 HB)	Material conforme

Tabela 3.3 – Resumo das análises químicas e de durezas das conexões, incluindo a indicação do tratamento de conexões (Tecmetal - RT 1293/11 REV 01)

4. CONCLUSÕES

A tratativa baseada em experiências anteriores podem servir como base para que os processos sejam revistos de forma a buscar a excelência do produto. A detecção e os trabalhos para evidenciar a consequência na soldagem mostra claramente que a adequação do procedimento com o material é crucial para a sua aplicação, a análise metalurgica bem consolidada e o conhecimento das técnicas utilizadas puderam trazer resultados positivos na adequação do problema, este que poderia levar a um grande prejuízo para o negócio além do risco às pessoas que operam os sistemas.

O investimento na qualificação de fornecedores e critérios mais desenvolvidos para detecção de problemas servem de base para a detecção a tempo das não conformidades, bem como buscar os valores do conhecimento que demonstraram segurança nas decisões de utilização ou não de determinados materiais, trazendo tranquilidade ao empreendimento.

O ponto mais importante a ser considerado é que em virtude da composição química diferente obtida pelos materiais nos ensaios permitiu criar um tabela de comparação da composição do material recebido e do material aplicado estabelecendo assim um critério importante para a manutenção da aplicação dos materiais dentro dos parâmetros normativos, permitindo sua aplicação em ambientes não críticos e não sujeitos a fragilização pelo Hidrogênio. Os resultados obtidos facilitaram a decisão nas ações dos interessados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SOLDAGEM - NORMAS TÉCNICAS. Informação e documentação através de livros e videos sobre processos de corte.
- CNEN – Comissão nacional de energia nuclear
- ISO 9013: Informação e documentação: 2002
- ASTM - Designation: A 105/A 105M – 05
- NACE SP0472-2010 - Methods and Controls to Prevent In-Service Environmental Cracking of Carbon Steel Weldments in Corrosive Petroleum Refining Environments.
- Maurício Sgarbi, Annelise Zeemann - IBP 1328_12 - CONEXÕES NÃO CONFORMES PARA TRABALHO EM MEIOS CRÍTICOS
- Loots, Phil; Nick Henchie (2007-11). Worlds Apart: EPC and EPCM Contracts: Risk issues and allocation.
- ASME B31.3 Process Piping, 2010
- ASTM A105/A105M Standard Practices for Carbon Steel forgings for Piping Applications ASTM STANDARDS, 2011.
- ASTM A234/A234M Standard Specification for Piping Fittings of Wrought Carbon Steel and Alloy Steel for Moderate and High Temperature Service. ASTM STANDARDS, 2005.
- FARRARO, T.; Stellina, R.M. "Materials of Construction for Refinery Applications"; NACE Corrosion 96; paper 614, EUA, 1996.
- BATISTA, RAFAELA TAVARES. Caracterização de um sistema de fluorescência de raios X por dispersão de energia para análise quantitativa de ligas metálicas - 2012. 68 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- THERMO FISCHER SCIENTIFIC INC - Manual de instrução do Niton ® FXL
- CESAREO, R; CESAREO, R; HANSON, A; GIGANTE, G. Interaction of keV Photons with Matter and New Applications. Physics Reports, v. 213, n. 3. p.117-178, 1992.
- COMPTON, A. Physical Review. 21 nº 5, p. 483-502. mai. 1923.
- EINSTEIN, A. Annalen der Physik (Leipzig), v.17, p.132- 148, 1905.

- HENDEE, W; RITENOUR, E. Medical Imaging Physics. 4. ed. New York: Wiley-Liss, 2002. 495 p.
- INMETRO. Vocabulário internacional de termos fundamentais e gerais de metrologia: Portaria 029 de 1995. 3. ed. Rio de Janeiro, 2003.
- KNOLL, G. Radiation detection and measurement. 3. ed. New York: John Wiley and Sons, 2000. 796 p.
- MAHON, J. Mecânica Quântica: desenvolvimento contemporâneo com aplicações. 1. ed. Rio de Janeiro: TLC, 2011. 608 p.
- NASCIMENTO FILHO, V. Técnicas analíticas nucleares de Fluorescência de Raios X por dispersão de Energia (ED-XRF) e por reflexão total(TXRF). 1999. 25 f. Laboratório de Instrumentação Nuclear da CENA, 1999. 25 p. Material didático.
- POTTS, P; WEST, M, Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: Capabilities for In Situ Analysis. 1 ed. Cambridge: RSC Publishing, 2008. 304 p.
- SIMABUCO, S. Emprego da fluorescência de raios X por dispersão em energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo. 1993. 132 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CNEN), Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
- MODENESI, Paulo; Bracarense; Paulo. Soldagem fundamentos e tecnologia. Belo Horizonte: UFMG, 2011. 228 p.
- Allen, D.J., Chew, B., Harris, P. "The Formation of Chevron Cracks in Submerged Arc Weld Metal". *Welding Journal*, 61(7), 1982. pp. 212s-221s.
- Cracknell, A. 1973. Materials and corrosion control —The effects of hydrogen on steel. *The Chemical Engineer*. February.
- Li, H., and North, T. H. 1992. Hydrogen absorption and hydrogen cracking in high strength weld metals. *Key Engineering Materials* Vol. 69 and 70, pp. 95-112.
- NACE Standard TM0177, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Specific Forms of Environmental Cracking in H₂S Environments. Houston, Tex.: NACE International.
- Metals Handbook, 9th ed., Vol. 13. 1987. Corrosion, pages 145 to 189. Materials Park, Ohio: ASM International.

- NACE Standard TM0284-96, Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steel for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking. Houston, Tex.: NACE International.
- Craig, B. D. Sour-Gas Design Considerations. Society of Petroleum Engineers.
- NACE International Publication 8X194, Materials and Fabrication Practices for New Pressure Vessels Used in Wet H₂S Refinery Service. Houston, Tex.: NACE International.
- Pargeter, R. J., and Gooch, T. G. 1995. Welding C-Mn steels for sour service. Proc. NACE International Conference 95 pp. 26-31.
- Bailey, N. Weldability of Ferritic Steels. Cambridge, England: Abington Publishing.
- Coe, F.R. Welding Steels Without Hydrogen Cracking. The Welding Institute, Cambridge, 1973. 68p.
- Suzuki, H. "Weldability of Modern Structural Steels". IIW 1982 Annual Assembly. 1982. 17p.