



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

SUSCEPTIBILIDADE À FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM TUBOS
DE AÇO INOXIDÁVEL HYPER DUPLEX UNS S33207 SOB TENSÃO
MECÂNICA

Filipe Esteves Cortes Salvio

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientadores: Dilson Silva dos Santos
Rafaella Martins Ribeiro

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2012

SUSCEPTIBILIDADE À FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM TUBOS
DE AÇO INOXIDÁVEL HYPER DUPLEX UNS S33207 SOB TENSÃO
MECÂNICA

Filipe Esteves Cortes Salvio

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO
CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinada por:

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof. Luiz Henrique, D.Sc.

Rafaella Martins Ribeiro, M.Sc.

Leonardo Sales Araújo, M.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
FEVEREIRO DE 2012

Salvio, Filipe Esteves Cortes

Susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio em tubos de aço inoxidável hyper duplex UNS S33207 sob tensão mecânica/Filipe Esteves Cortes Salvio. – Rio de Janeiro: UFRJ/Escola Politécnica, 2012.

XIII, 77 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Dilson Silva dos Santos

Rafaella Martins Ribeiro

Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 71 – 77.

1. Aços inoxidáveis Hyper-duplex. 2. fragilização pelo hidrogênio. 3. proteção catódica. I. dos Santos, Dilson Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, ESCOLA POLITÉCNICA, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio em tubos de aço inoxidável hyper duplex UNS S33207 sob tensão mecânica.

À minha doce Eriquinha.

Agradecimentos

Aos meus pais, Ana Maria e Doraci José, aos meus irmãos, Leonardo, Daniel e as pequenas Laura e Joana, por serem a melhor família que poderia ter, pelo apoio incondicional e pela motivação nas horas mais difíceis da minha vida acadêmica. Sem eles eu realmente não conseguiria alcançar este objetivo. À minha doce Eriquinha, por todo amor e carinho nos períodos mais adversos do meu humor. Ao meu orientador de projeto de graduação, Prof. Dilson Silva dos Santos, pela honra de ter sido seu aluno. Por toda a dedicação e comprometimento comigo e com o trabalho desenvolvido. A ele, minha sincera gratidão. À minha co-orientadora, Rafaella Ribeiro, Leonardo Salles e ao Prof. Luiz Henrique de Almeida, pelo acompanhamento e pelo apoio nas interpretações e revisões. Aos amigos Luis Lemus, Bruno Raphael e Vincent Meyer, pelas discussões sobre o tema deste projeto e por toda a ajuda na parte experimental. Sem eles, este trabalho não teria sido concluído. Aos colaboradores da PROPMEC, Mariana, Monique, Cíntia, Sônia, Camila, Gabriela, Léo Roberto, Matheus e Alejandro, pelo apoio e orientação na execução do projeto. Aos técnicos Oswaldo, Nelson, João, Flávio, Marcos e Aleci, pelo apoio na execução das tarefas práticas. Aos amigos Chris Mcguire, Ondine Delicour, Pablo Cerino, Thaís Mara e Luciana Limaverde, por compartilharem comigo os dias frios, escuros em Bruxelas. Aos amigos Thiago Duque, Bruno Paiva e Caio Pezzi, por compartilhar noites em claro às vésperas das provas. Ao meu mestre Paulo Maurício Strauch, que desde quando eu era um menino me ensinou a ter respeito pelas pessoas e ser uma pessoa honrada. Uma das pessoas mais sábias que já conheci. A ele, OSS. Ao prof. Bruno Alexandre Soares da Costa, do DMA/IM, por me guiar num universo de vazios e infinitos e me mostrar que a matemática é algo além de números. Ao prof. José da Rocha Miranda Pontes, por todo seu comprometimento em sua função de educador e por me motivar quando achei que tudo estava perdido. A ele, minha sincera admiração. Aos meus orientadores de iniciação científica, Heloisa Medina e Ricardo Naveiro, por toda a dedicação e valiosos ensinamentos. A todos os professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pelas lições duramente aprendidas. À empresa AB Sandvik Materials Technology pela fornecimento dos tubos do Aço SAF 3207 utilizados nesse trabalho.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao DEMM/EP/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico

SUSCEPTIBILIDADE À FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM TUBOS
DE AÇO INOXIDÁVEL HYPER DUPLEX UNS S33207 SOB TENSÃO
MECÂNICA

Filipe Esteves Cortes Salvio

Fevereiro/2012

Orientadores: Dilson Silva dos Santos
Rafaella Martins Ribeiro

Curso: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho descreve os fatores metalúrgicos, ambientais e de projeto que influenciam a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio em tubos dos novos aços inoxidáveis hyper duplex (UNS S33207), e propõe um modelo para prever a perda de ductilidade em função da concentração de hidrogênio gerada pela proteção catódica. Tubos de AIHD na condição como recebido foram carregados catodicamente com hidrogênio durante 160 horas, em água do mar artificial, sob tensão mecânica constante durante todo o ensaio. Foram utilizadas diferentes densidades de corrente, gerando quantidades de hidrogênio distintas a cada ensaio. Após o ensaio de hidrogenação sob tensão, os tubos foram submetidos ao ensaio de tração ao ar até a ruptura. A susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio foi avaliada tomando a razão entre a elongação à fratura dos tubos hidrogenados e a elongação à fratura do tubo ensaiado ao ar sem hidrogênio ($\varepsilon_H/\varepsilon_{ar}$). Fractografias foram realizadas a fim de verificar os mecanismos de fratura. A microestrutura foi caracterizada com o emprego de microscopia ótica, MEV e difração de raios-X. Os resultados indicaram que a perda de propriedades mecânicas se agrava com o aumento da corrente de proteção catódica. Análises da superfície de fratura realizadas em MEV mostraram uma região fragilizada em cada tubo, que começava junto à parede externa adentrando no tubo de acordo com a corrente utilizada. As trincas induzidas pelo hidrogênio se propagaram preferencialmente na ferrita, enquanto que as ilhas de austenita agiram como barreiras à propagação das mesmas.

Palavras chave: Aço Inoxidável Hyper Duplex, Fragilização pelo Hidrogênio,
Proteção Catódica.

Abstract of Undergraduate Project presented to DEMM/POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer

HYDROGEN INDUCED STRESS CRACKING SUSCEPTIBILITY OF HYPER DUPLEX UNS S33207 STAINLESS STEEL TUBE

Filipe Esteves Cortes Salvio

February/2012

Advisors: Dilson Silva dos Santos
Rafaella Martins Ribeiro

Course: Metallurgical and Materials Engineering

This undergraduate project describes the metallurgical, environmental and design factors that influence hydrogen induced stress cracking (HISC) of the new Hyper Duplex stainless steel tube (UNS S33207) and presents a model to predict the loss of ductility and threshold concentration of hydrogen due cathodic protection. A study has been carried out in order to know the main factors that influence the HISC in Hyper Duplex stainless steel (HDSS). In this project, HDSS tubes in as-received condition were cathodically charged for 160h with hydrogen and submerged in artificial seawater, under tensile stress, using different cathodic currents in each sample. The charged tubes were then immediately submitted to tensile test and their susceptibility to HISC was assessed by the ratio of the elongation at fracture in the cathodically protection condition to that in the air, as well as examination of fracture surface. Microstructure was analysed by optical microscopy, SEM and X-ray diffraction. The results indicated that the loss of mechanical properties rises with the increase of applied cathodic protection current. SEM analysis of fracture surface showed an embrittled region around the circumference of each tube, starting from the external surface to the depth, and the depth of this embrittlement is dependent on the hydrogen charging current. The cracks induced by hydrogen propagated mainly in ferrite, whereas the austenite islands acted as a barrier.

Keywords: Hyper Duplex Stainless Steel, Hydrogen Embrittlement, HISC,
Cathodic Protection.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
1 Introdução	1
2 Aços inoxidáveis duplex	3
2.1 Tipos de aços inoxidáveis duplex	4
2.2 Metalurgia dos aços inoxidáveis duplex	7
2.2.1 Composição química e efeitos dos elementos de liga	7
2.2.2 Transformações de fases e microestrutura	11
2.3 Comportamento mecânico dos aços inoxidáveis duplex	19
2.3.1 Resistência à tração	19
2.3.2 Tenacidade	20
3 Transporte de hidrogênio no metal	22
3.1 Interação do hidrogênio com a superfície do metal, adsorção e absorção	22
3.2 Difusão	23
3.2.1 Leis de Fick	23
3.2.2 Efeito da temperatura	24
3.2.3 Efeito da tensão	25
3.2.4 Difusão em aços inoxidáveis duplex	25
4 Fragilização pelo hidrogênio induzida por proteção catódica	27
4.1 Teorias sobre a fragilização pelo hidrogênio	29
4.1.1 HEDE	29
4.1.2 HELP	29
4.2 Falhas em serviço de equipamentos devido à fragilização pelo hidrogênio	30
5 Materiais e Métodos	31
5.1 Materiais	31
5.2 Caracterização Microestrutural	31

5.2.1	Preparação das amostras	31
5.2.2	Ataque	32
5.2.3	Metalografia	32
5.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura MEV	33
5.2.5	Difração de Raios-X	33
5.3	Ensaio Eletroquímico	33
5.3.1	Preparação das soluções	33
5.3.2	Ensaio de polarização cíclica	33
5.4	Ensaio de Hidrogenação sob Tensão	34
5.5	Ensaio de Tração	35
5.6	Fractografias e perfil das trincas	36
6	Resultados e Discussão	37
6.1	Caracterização microestrutural	37
6.1.1	Metalografia	37
6.1.2	MEV	41
6.1.3	Difração de Raios-X	46
6.2	Ensaio de polarização cíclica	47
6.3	Ensaio de tração	49
6.4	Fractografias e perfil das trincas	52
6.4.1	Fractografias	52
6.4.2	Perfil das trincas	63
6.5	Sumário de discussão	65
7	Conclusões	69
	Referências Bibliográficas	71

Lista de Figuras

2.1	Pela adição de níquel a estrutura cristalográfica muda de CCC para CFC. Adaptado de [5].	8
2.2	Com o aumento do teor de níquel a microestrutura do aço inoxidável muda de ferrítica para austeno-ferrítica. Adaptado de [5].	8
2.3	(a) Diagrama de fase do aço SAF 3207HD. A composição da liga é indicada pela linha preta; (b) Frações das fases γ , α , σ em função da temperatura. Ambos calculados pelo programa Thermocalc TM	11
2.4	Microestrutura típica do tubo do aço SAF 2507 e SAF 3207HD na condição recozido [8]	12
2.5	Diagrama TTT ilustrativo comum a todos os AID [15].	13
2.6	Precipitação da fase χ no contorno de grão ferrítico e crescimento da fase σ , AID fundido [16].	14
2.7	Morfologia da fase σ para cada condição de tratamento isotérmico. (a) 950°C, (b) 850°C, (c) 750°C [16].	15
2.8	(a) Nitretos de cromo precipitados intragranularmente durante têmpera a partir da temperatura de 1300°C; (b) Nitreto Cr ₂ N formado na interface γ/α após 3 minutos de exposição na temperatura de 900°C, AID SAF 2507 [8].	16
2.9	Diagrama esquemático que mostra a condição de temperatura e taxa de resfriamento em que ocorre a precipitação das fases σ e Cr ₂ N. Adaptado de Nilsson [8].	17
2.10	Fratura frágil por clivagem na ferrita devido à precipitação de α' . F=ferrita; A=austenita [11].	18
2.11	Diagrama tempo-temperatura-transformação para o aço SAF 2507 com a curva correspondendo a 27 J de tenacidade ao impacto. Adaptado de [8].	21
3.1	Sítios intersticiais octaédricos e tetragonais ocupados pelo hidrogênio nas estruturas cristalinas CFC e CCC [26].	24

4.1	Visão geral dos fatores que influenciam a fratura devido à fragilização induzida pelo hidrogênio sob tensão. Modificado de [33].	28
5.1	Amostras embutidas em baquelite condutora. Cortes transversal e longitudinal, respectivamente.	32
5.2	Esquema ilustrativo da varredura do potencial para o ensaio de polarização cíclica.	34
5.3	Desenho ilustrativo da célula usada no ensaio de hidrogenação sob tensão. Adaptado de [14].	35
6.1	Micrografias do tubo de AIHD realizadas em microscópio ótico com o aumento relativo de 500x; (a) corte transversal, (b) corte longitudinal	38
6.2	Micrografias do tubo de AIHD realizadas em microscópio ótico com o aumento relativo de 1000x; (a) corte transversal, (b) corte longitudinal	39
6.3	Micrografias do tubo de AIHD realizadas em microscópio ótico com o aumento relativo de 2000x; (a) corte transversal, (b) corte longitudinal	40
6.4	Análise química semi-quantitativa feita por EDS	42
6.5	Micrografia do tubo de AIHD na direção longitudinal realizadas em MEV utilizando elétrons retro espalhados, aumento relativo de 1000x	43
6.6	Micrografias do tubo de AIHD na direção longitudinal realizadas em MEV; (a) aumento relativo de 500x, (b) aumento relativo de 1000x	44
6.7	Micrografias do tubo de AIHD na direção transversal realizadas em MEV; (a) aumento relativo de 500x, (b) aumento relativo de 1000x	45
6.8	Espectro de difração de raios-X para o aço SAF 3207.	46
6.9	Resultado do teste de polarização cíclica para o aço SAF 3207 na condição como recebido com os ramos catódico e anódico. Solução de 3,5% NaCl naturalmente aerada. Taxa de varredura de 1 mV/min.	47
6.10	Resultado do ensaio de tração realizado logo após o ensaio de hidrogenação sob tensão	49
6.11	Efeito da concentração de hidrogênio, gerada devido à aplicação da proteção catódica, sobre o índice de fragilização $\varepsilon_H/\varepsilon_{ar}$	51
6.12	Fractografias do tubo fraturado na condição como recebido; (a) Aumento relativo de 150x, (b) Aumento relativo de 1000x.	54
6.13	Fractografias do tubo fraturado na condição hidrogenado com 0,05 A; (a) Aumento relativo de 150x, (b) Zona de transição entre a fratura frágil e fratura dúctil. Aumento relativo de 500x.	55
6.14	Fractografias do tubo fraturado na condição hidrogenado com 0,05 A; (a) Fratura de aspecto frágil. Aumento relativo de 3000x, (b) Fratura de aspecto dúctil. Aumento relativo de 3000x.	56

6.15	Fractografias do tubo fraturado na condição hidrogenado com 0,1 A; (a) Aumento relativo de 100x, (b) Zona de transição entre a fratura frágil e fratura dúctil. Aumento relativo de 500x.	57
6.16	Fractografias do tubo fraturado na condição hidrogenado com 0,1 A; (a) Fratura de aspecto frágil. Aumento relativo de 3000x, (b) Fratura de aspecto dúctil. Aumento relativo de 1000x.	58
6.17	Fractografias do tubo fraturado na condição hidrogenado com 1 A; (a) Aumento relativo de 100x, (b) Zona de transição entre a fratura frágil e fratura dúctil. Aumento relativo de 500x.	59
6.18	Fractografias do tubo fraturado na condição hidrogenado com 1 A; (a) Fratura de aspecto frágil. Aumento relativo de 3000x, (b) Fratura de aspecto dúctil. Aumento relativo de 1000x.	60
6.19	Fractografias do tubo fraturado na condição hidrogenado com 2 A; (a) Aumento relativo de 100x, (b) Zona de transição entre a fratura frágil e fratura dúctil. Aumento relativo de 300x.	61
6.20	Fractografias do tubo fraturado na condição hidrogenado com 2 A; (a) Fratura de aspecto frágil. Aumento relativo de 3000x, (b) Fratura de aspecto dúctil. Aumento relativo de 1000x.	62
6.21	Imagem do tubo ensaiado em tração uniaxial logo após o ensaio de hidrogenação sob tensão com corrente de 1 A.	63
6.22	Micrografia de uma trinca secundária induzida pelo hidrogênio. Aumento relativo 500x.	64
6.23	Micrografia de uma trinca secundária induzida pelo hidrogênio. Aumento relativo de 1000x.	65
6.24	Relação entre a corrente aplicada, redução do alongamento e fração da espessura afetada pelo hidrogênio.	67

Lista de Tabelas

2.1	Principais AID e suas respectivas composições químicas (% , em peso). Os aços inoxidáveis austeníticos foram postos para comparação	6
2.2	Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis trabalhados e na condição como recozido na forma de chapa	19
3.1	Valores do coeficiente de difusão do hidrogênio no ferro e em certos aços selecionados	26
5.1	Composição química do aço SAF 3207HD na condição como rece- bido. Composição química em percentagem em peso, balanço: ferro. Fornecido pelo fabricante.	31
6.1	Razão entre fases (austenita-ferrita) e espaçamento inter-austenítico médio	41
6.2	Caracterização das fases ferrita e austenita por análise química semi- quantitativa obtida por <i>EDS</i> . Composição química em percentagem em peso, balanço: ferro.	42
6.3	Potenciais de pite associados para as fases ferrita e austenita presentes nos aços SAF 3207 e SAF 2507	48
6.4	Valores da densidade de corrente e potencial aplicado durante o ensaio de hidrogenação sob tensão obtidos a partir da curva de polarização .	48
6.5	Propriedades mecânicas em tração uniaxial após o ensaio de hidro- genação sob tensão do aço SAF 3207	50
6.6	Valores da densidade de corrente e quantidade de hidrogênio para cada condição de ensaio	50
6.7	Profundidade do tubo medida a partir da superfície externa que apre- senta fratura frágil	53
6.8	Propriedades mecânicas em tração uniaxial após o ensaio de hidro- genação sob tensão do aço SAF 3207 e do aço SAF 2507 [4].	68

Capítulo 1

Introdução

Os aços inoxidáveis duplex (AID) e os aços inoxidáveis super duplex (AISD) têm encontrado uma vasta gama de aplicações nas indústrias *offshore*, papel e celulose, energia e petroquímica. Esses aços apresentam excelentes propriedades, combinando boa resistência mecânica e alta resistência à corrosão sob tensão. Essas propriedades derivam da ação sinérgica entre as fases presentes em sua microestrutura, austenita (γ) e ferrita (α), e seus elementos liga. Os aços da família duplex são uma alternativa de baixo custo para muitos aços inoxidáveis e até ligas de Níquel. Os AID têm seu uso restrito a aplicações que operam no máximo até 300°C, pois acima desta temperatura a estabilidade microestrutural fica comprometida devido à precipitação de fases indesejáveis.

Desde a introdução do uso de aços inoxidáveis na composição dos cabos umbilicais, os AISD têm sido a escolha mais comum entre os aços inox. Devido à escassez do petróleo, os novos projetos de extração estão sendo realizados em águas cada vez mais profundas. A profundidade pode ultrapassar facilmente os 2500 m e as temperaturas superam os 65°C, exigindo materiais cada vez mais resistentes. Nesse contexto, os AISD ainda podem ser usados, porém com algumas restrições, que incluem uso de recobrimento protetor e aumento da espessura dos tubos. O aumento da espessura da parede do tubo pode gerar o inconveniente do tubo não suportar o próprio peso. Fica clara a necessidade do emprego de um material mais resistente do que os AISD para operação em águas profundas. Surge então a alternativa dos aços inoxidáveis hyper duplex (AIHD) [1].

Os AIHD possuem limite de escoamento no mínimo 20% superior aos AISD, possibilitando a redução da espessura da parede interna dos tubos e, assim, diminuindo o peso dos mesmos. O desafio da extração de petróleo em águas profundas inclui o aumento da temperatura de operação, que acaba acelerando e intensificado os processos de corrosão. Os novos AIHD também apresentam resistência à corrosão superior aos seus antecessores, os AISD.

Apesar dos aços da família duplex deterem excelentes propriedades, eles podem

sofrer fragilização pelo hidrogênio quando expostos a ambientes que contém uma fonte desse elemento. Algumas falhas foram reportadas para estruturas submersas fabricadas em duplex que estavam sob proteção catódica [2, 3]. A razão na qual essas falhas ocorreram foi devido à ação conjunta entre carregamento mecânico e a fragilização pelo hidrogênio. A família dos aços duplex não necessita da aplicação de proteção catódica quando submersos em água do mar. Na prática, esses materiais encontram-se em contato elétrico com outros metais menos nobres, formando pares galvânicos. Para se evitar a corrosão devido à formação do par galvânico, os aços duplex estão protegidos catodicamente. Dessa maneira, evita-se o dano causado pela corrosão, mas em contra-partida gera-se hidrogênio, que adentra a superfície do metal causando a fragilização pelo hidrogênio.

A literatura têm apontado que os AID e os AISD são susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio quando submetidos a potenciais de proteção catódica abaixo de -850 mV(Ag/AgCl). Um recente trabalho de da Silva *et al.* [4] demonstrou que tubos de AISD SAF 2507 são susceptíveis a este fenômeno. Até o presente momento não existem estudos que relacionem a fragilização pelo hidrogênio aos AIHD. O presente trabalho foi realizado para averiguar se os novos AIHD sofrem fragilização pelo hidrogênio quando submetidos à proteção catódica. Os resultados mostraram que, de fato, os novos AIHD SAF 3207 sofrem fragilização pelo hidrogênio.

Capítulo 2

Aços inoxidáveis duplex

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são um tipo de liga ferrosa que contém frações aproximadamente iguais de ferrita (α) e austenita (γ). Eles se solidificam primeiramente como ferrita e, no resfriamento subsequente, a austenita precipita em forma de ilhas na matriz ferrítica pré existente. A proporção entre as fases ferrita/austenita é ditada pelos elementos de liga. Elementos estabilizadores da ferrita favorecem a formação de ferrita em detrimento de austenita e, os elementos estabilizadores da austenita, por sua vez, favorecem a formação de austenita. Além dos elementos de liga, o tratamento térmico também pode alterar a razão ferrita/austenita.

A primeira referência do aparecimento dos aços duplex foi reportada por Bain e Griffith em 1927, porém seu uso industrial só foi reportado na Europa nos anos 30, em aplicações na indústria de papel e celulose. As primeiras ligas produzidas tinham um balanço desajustado entre as fases, resultando em propriedades mecânicas e resistência à corrosão insatisfatórias. Essa primeira geração de aços possuía características muito limitadas na condição como soldada, pela fato de se formar um excesso de ferrita na zona afetada pelo calor (ZAC), diminuindo a tenacidade e a resistência à corrosão. Com o surgimento do processo de refino AOD (*argon oxygen decarburization*) em 1968, foi possível controlar com precisão a razão ferrita/austenita dos AID. Nesse momento, surgiu a segunda geração de AID, tendo sua comercialização impulsionada pelo começo das explorações de petróleo no mar do Norte, o que ocasionou uma forte demanda de aços inoxidáveis com alta resistência mecânica e resistência a ambientes agressivos contendo cloretos. Os AID deixaram então de ser um produto exótico, obtendo as mais diversas aplicações, como na indústria de papel e celulose, química, indústria de dessalinização e petróleo e gás [5]. O constante desenvolvimento desse tipo de liga resultou nos aços inoxidáveis super duplex (AISD), largamente aceitos, e nos aços inoxidáveis hyper duplex (AIHD), pouco estudados, porém com propriedades promissoras.

As propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos AID derivam da interação entre as fases ferrita e austenita. A ferrita é uma fase relativamente frágil,

entretanto é resistente à corrosão sob tensão. A austenita, ao contrário, é dúctil, e pode vir a sofrer corrosão sob tensão. As propriedades resultantes não são resultado de uma simples lei de misturas, mas sim da sinergia e interação entre as fases e os elementos de liga, como apontou Nilsson e Chai [6, 7].

Economicamente os AID são muito atrativos, ainda mais quando se compara aos aços inoxidáveis austeníticos da série 3XX. Por deter propriedades mecânicas superiores a estes, o uso dos AID possibilita utilizar equipamentos com seções transversais menores e, por conseguinte, mais leves. Além da possibilidade da redução de custo pela redução de peso de material utilizado, os AID possuem menos níquel que os aços austeníticos, elemento de alto custo no mercado de metais.

2.1 Tipos de aços inoxidáveis duplex

Assim como os aços inoxidáveis austeníticos, os AID são divididos em classes. Cada classe corresponde a uma faixa do número equivalente à resistência ao pite (PRE_N - *pitting resistance equivalent number*), que relaciona a quantidade dos principais elementos de liga que contribuem para a resistência à corrosão.

$$PRE_N = (\%Cr) + (3,3 \times \%Mo) + (16 \times \%N) \quad (2.1)$$

Por fins práticos, os AID são usualmente designados por quatro dígitos, os dois primeiros referentes ao teor de cromo e os dois seguintes referentes ao teor de níquel. O AIHD do presente trabalho é usualmente chamado de 3207, sendo então 32% de cromo e 7% de níquel. No entanto, alguns AID são designados pelos seus nomes comerciais, que nada tem a ver com a composição química, como o URANUS 50, Zeron 100 e o Ferralium 255. Nilsson [8] propôs a classificação dos AID em quatro grupos, entretanto, devido aos recentes desenvolvimentos, essa classificação demandou uma atualização com a adição dos AIHD. Dessa maneira os AID são divididos em cinco grupos:

- **Lean duplex:** São AID baixa liga, de baixo custo e isentos de molibdênio em sua composição. Foram projetados para substituir os aços AISI 304 e 316, superando-os no que se refere à resistência à corrosão sob tensão. O PRE_N para esse grupo é igual a 25.

- **Padrão:** São AID média liga, correspondem a 80% de todo AID comercializado. Sua resistência à corrosão está entre o AISI 316 e o aço super austenítico 6%Mo+N. Seu PRE_N varia de 30 a 35.
- **25Cr:** São AID alta liga, possuem diferentes frações em peso de molibdênio, cobre e nitrogênio. O valor do PRE_N está entre 35 e 39.
- **Super duplex:** Possuem praticamente o mesmo teor de níquel que o grupo 25Cr, porém com adições extra de molibdênio e nitrogênio. Seu PRE_N varia de 40 a 45.
- **Hyper duplex:** Se trata do AID mais ligado, seu PRE_N deve ser superior a 45, mas usualmente está em torno de 50. Foram projetados para aumentar a vida em serviço em ambientes extremamente corrosivos. Possuem resistência mecânica bastante superior aos AISD e praticamente a mesma ductilidade [9].

Na tabela 2.1 estão relacionados os principais tipos de AID e os aços inoxidáveis austeníticos a título de comparação.

Tabela 2.1: Principais AID e suas respectivas composições químicas (% em peso). Os aços inoxidáveis austeníticos foram postos para comparação. Adaptado de [5].

Classe	UNS No.	EN No.	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	W
Aços inoxidáveis duplex trabalhados termicamente										
Classes de primeira geração										
329	S32900	1.4460	0.08	23.0–28.0	2.5–5.0	1.0–2.0	–	1.00	–	–
**	S31500	1.4424	0.03	18.0–19.0	4.3–5.2	2.5–3.0	0.05–0.1	–	–	–
	S32404		0.04	20.5–22.5	5.5–8.5	2.0–3.0	0.20	2.00	1.0–2.0	–
Classes de segunda geração										
“Lean”										
	S32001	1.4482	0.03	19.5–21.5	1.0–3.0	0.6	0.05–0.17	4.0–6.0	1.0	–
	S32101	1.4162	0.04	21.0–22.0	1.35–1.7	0.1–0.8	0.20–0.25	4.0–6.0	0.1–0.8	–
	S32202	1.4062	0.03	21.5–24.0	1.0–2.8	0.45	0.18–0.26	2.00	–	–
	S82011		0.03	20.5–23.5	1.0–2.0	0.1–1.0	0.15–0.27	2.0–3.0	0.5	–
2304	S32304	1.4362	0.03	21.5–24.5	3.0–5.5	0.05–0.6	0.05–0.20	2.50	0.05–0.60	–
		1.4655	0.03	22.0–24.0	3.5–5.5	0.1–0.6	0.05–0.20	2.00	1.0–3.0	–
Padrão										
	S32003		0.03	19.5–22.5	3.0–4.0	1.5–2.0	0.14–0.20	2.00	–	–
2205	S31803	1.4462	0.03	21.0–23.0	4.5–6.5	2.5–3.5	0.08–0.20	2.00	–	–
2205	S32205	1.4462	0.03	22.0–23.0	4.5–6.5	3.0–3.5	0.14–0.20	2.00	–	–
25 Cr										
	S31200		0.03	24.0–26.0	5.5–6.5	1.2–2.0	0.14–0.20	2.00	–	–
	S31260		0.03	24.0–26.0	5.5–7.5	2.5–3.5	0.10–0.30	1.00	0.2–0.8	0.1–0.5
	S32506		0.03	24.0–26.0	5.5–7.2	3.0–3.5	0.08–0.20	1.00	–	0.05–0.30
	S32520	1.4507	0.03	24.0–26.0	5.5–8.0	3.0–4.0	0.20–0.35	1.50	0.5–2.0	–
255	S32550	1.4507	0.04	24.0–27.0	4.5–6.5	2.9–3.9	0.10–0.25	1.50	1.5–2.5	–
Super duplex										
2507	S32750	1.4410	0.03	24.0–26.0	6.0–8.0	3.0–5.0	0.24–0.32	1.20	0.5	–
	S32760	1.4501	0.03	24.0–26.0	6.0–8.0	3.0–4.0	0.20–0.30	1.00	0.5–1.0	0.5–1.0
	S32808		0.03	27.0–27.9	7.0–8.2	0.8–1.2	0.30–0.40	1.10	–	2.1–2.5
	S32906		0.03	28.0–30.0	5.8–7.5	1.5–2.6	0.30–0.40	0.80–1.5	0.8	–
	S32950		0.03	26.0–29.0	3.5–5.2	1.0–2.5	0.15–0.35	2.00	–	–
	S39274		0.03	24.0–26.0	6.8–8.0	2.5–3.5	0.24–0.32	1.0	0.2–0.8	1.5–2.5
	S39277		0.025	24.0–26.0	6.5–8.0	3.0–4.0	0.23–0.33	0.80	1.2–2.0	0.8–1.2
		1.4477	0.03	28.0–30.0	5.8–7.5	1.5–2.6	0.30–0.40	0.80–1.50	≤0.8	–
Hyper duplex										
	S32707		0.03	26.0–29.0	5.5–9.5	4.0–5.0	0.30–0.50	1.50	1.0	–
	S33207		0.03	29.0–33.0	6.0–9.0	3.0–5.0	0.40–0.60	1.50	1.0	–
Aços inoxidáveis austeníticos trabalhados termicamente										
304L	S30403	1.4307	0.03	17.5–19.5	8.0–12.0	–	0.10	2.00	–	–
316L	S31603	1.4404	0.03	16.0–18.0	10.0–14.0	2.0–3.0	0.10	2.00	–	–
317L	S31703	1.4438	0.03	18.0–20.0	11.0–15.0	3.0–4.0	0.10	2.00	–	–
317LMN	S31726	1.4439	0.03	17.0–20.0	13.5–17.5	4.0–5.0	0.10–0.20	2.00	–	–
904L	N08904	1.4539	0.02	19.0–23.0	23.0–28.0	4.0–5.0	0.10	2.00	1.0–2.0	–

2.2 Metalurgia dos aços inoxidáveis duplex

2.2.1 Composição química e efeitos dos elementos de liga

Cromo

Os elementos ferritizantes estabilizam a estrutura CCC, sendo o Cr um deles. Algumas equações empíricas quantificam o efeito dos principais elementos de liga em termos de cromo equivalente (Cr_{eq}), sendo a equação abaixo a mais empregada para os AID [10]:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0,7 \times \%Nb \quad (2.2)$$

O cromo tem como principal objetivo melhorar a resistência à corrosão pela formação de um filme protetor passivo de óxido de cromo (Cr_2O_3). Um aumento no teor de cromo resulta numa maior resistência à corrosão, devido à maior estabilidade do filme passivo. Em contrapartida, um excesso no teor de cromo pode possibilitar a precipitação de fases intermetálicas deletérias, como a fase sigma que reduz a ductilidade, tenacidade e a resistência à corrosão. Um aumento do teor de cromo também influencia o balanço de fases do aço. Para manter a proporção correta será necessária a adição de formadores da fase austenítica, como o níquel e nitrogênio. Uma quantidade mínima de 11,5% de cromo é necessária para garantir a estabilidade do filme passivo nos aços inox, porém no caso dos AID, o teor mínimo de cromo é de 20%, significativamente maior do que a maioria dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos [10–12]

Níquel

Diferentemente do cromo, o níquel (Ni) pertence a outro grupo de elementos que estabilizam a fase austenita de estrutura CFC [10]:

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35 \times \%C + 20 \times \%N + 0,25 \times \%Cu \quad (2.3)$$

Dessa maneira, o níquel é adicionado ao AID para manter o balanço entre as fases ferrita/austenita. As equações 2.2 e 2.3 devem ser balanceadas para se obter a proporção de fases desejada, em geral de 40-60% de ferrita junto ao tratamento térmico adequado. O Ni promove uma mudança de estrutura cristalina do aço inoxidável, de cúbica de corpo centrado (ferrítico) para cúbica de face centrada (austenítico) (Ver figuras 2.1 e 2.2). Os aços inoxidáveis ferríticos contém uma quantidade muito baixa de níquel, os AID contém de 1,5 a 7%, e os aços austeníticos da série 300 contém pelo menos 6% de Ni.

Um excesso na quantidade de níquel pode ser prejudicial, aumentando a possibilidade de precipitação de fases deletérias, pois o aumento de Ni eleva a fração de

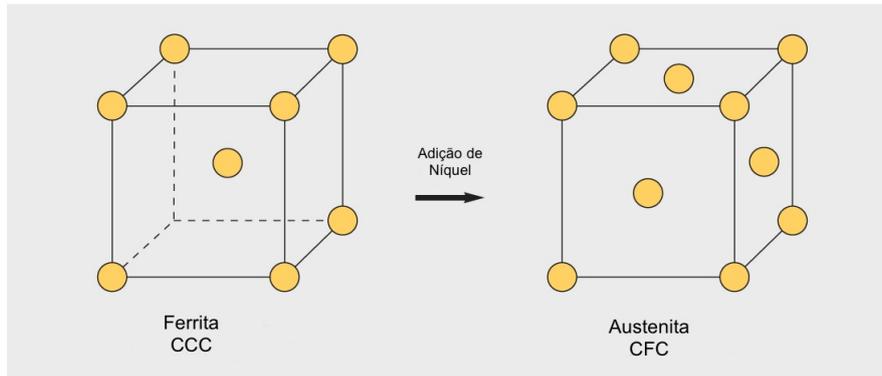


Figura 2.1: Pela adição de níquel a estrutura cristalográfica muda de CCC para CFC. Adaptado de [5].

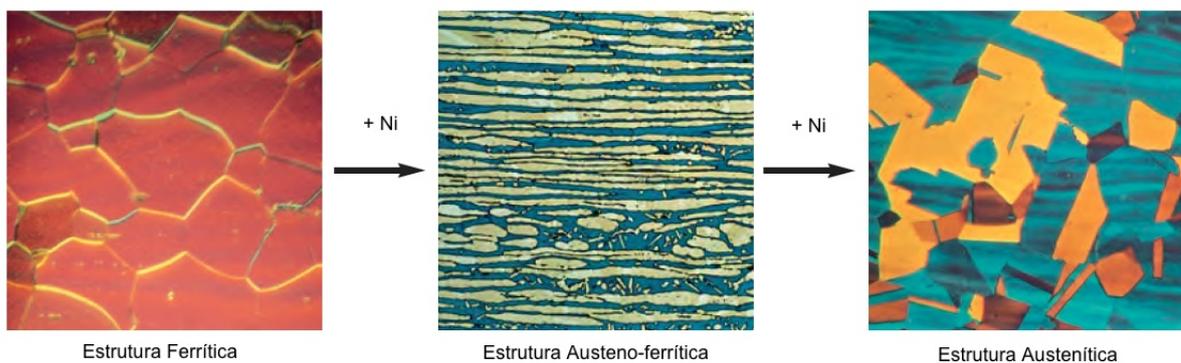


Figura 2.2: Com o aumento do teor de níquel a microestrutura do aço inoxidável muda de ferrítica para austeno-ferrítica. Adaptado de [5].

austenita bem acima de 50%, enriquecendo a ferrita em elementos de liga α -gênicos como o Mo e o Cr. Quando a liga for exposta a temperaturas entre 650-1000°C existirá grandes chances de ocorrer precipitação de fase sigma (σ). O incremento do teor de Ni pode também acelerar a formação de alfa linha (α'), fragilizando a ferrita. Uma descrição detalhada sobre a formação dessas fases intermetálicas será dada no item 2.2.2.

Molibdênio

O molibdênio (Mo), assim como o cromo, exerce o efeito de estabilizar a ferrita. Sua adição tem o efeito benéfico de aumentar a resistência à corrosão por pites e por frestas em soluções contendo cloretos, sendo este elemento três vezes mais efetivo que o cromo, como mostra a equação 2.1 [10]. Entretanto, o Mo também aumenta a tendência à formação de fases indesejáveis quando o teor ultrapassa 4% em peso. A adição de pelo menos 3% é recomendável, enquanto o limite de 4% não deve ser ultrapassado [11].

Tungstênio

A adição de tungstênio (W) até 2% nos AID aumenta a resistência à corrosão por pites e por frestas, devido ao aumento da extensão do potencial de passivação e à diminuição da corrente de passivação, i_{pass} [10]. O W é conhecido por propiciar a formação de intermetálicos na faixa de temperatura de 700-1000°C e ainda a formação de austenita secundária no metal de solda. Em relação à precipitação de fase σ , o W é termodinamicamente equivalente ao Mo, porém com cinética diferente. Observou-se ainda que a formação da fase chi (χ) é mais rápida em AID que contém adições de W do que aqueles que não o contém [10, 13, 14].

Manganês

O manganês (Mn) tem a propriedade de aumentar a resistência à abrasão e fricção e ainda a resistência mecânica sem comprometer a ductilidade. Outra propriedade do Mn é de se associar ao enxofre formando MnS, evitando a formação de FeS, um sulfeto de baixo ponto de fusão. Nos AID modernos, a adição deste elemento contribui no sentido de aumentar a solubilidade do nitrogênio, evitando sua degasagem. A adição excessiva de Mn pode diminuir significativamente a temperatura crítica de pite (*CPT - Critical Pitting Temperature*). A adição combinada de N e Mn aumenta a resistência ao pite e contra-ataca problemas singulares associados ao Mn [10, 14].

Cobre

Sabe-se que a presença de cobre (Cu) nos aços inoxidáveis austeníticos reduz a taxa de corrosão em meios não oxidantes em ácido sulfúrico. Em geral, a adição de Cu nos AID está limitado em 2%. Acima desse valor, a ductilidade a quente é reduzida e pode ocorrer endurecimento por precipitação. A adição correta de cobre pode levar à precipitação de partículas finas ricas em Cu na faixa de temperatura 300-600°C. Esses precipitados não afetam as propriedades mecânicas de maneira significativa, mas melhoram a resistência à corrosão-abrasão em peças fundidas [10].

Silício

A adição de silício (Si) é vantajosa em ambientes contendo ácido nítrico e ainda ajuda a evitar a oxidação em altas temperaturas. Altas concentrações de Si (3,5-5,5%) propiciam uma melhora substancial da resistência à formação de pites e diminui a possibilidade de falhas devido à corrosão sob tensão. No entanto, como o Si aumenta a susceptibilidade de formação de fase σ , sua concentração é mantida abaixo de 1%.

Nitrogênio

O nitrogênio (N) possui um papel muito importante nas propriedades dos AID, aumentando a resistência à corrosão e mecânica e melhorando a soldabilidade. Ele ainda é um forte elemento estabilizador da austenita, assim como o níquel, podendo substituí-lo neste papel, uma vez que é mais efetivo, como mostra a equação 2.3 [5].

O N é o elemento de liga mais efetivo no endurecimento por solução sólida. Ele não oferece a desvantagem do carbono, também endurecedor por solução sólida, uma vez que não causa problemas relacionados à sensitização. Outros benefícios metalúrgicos são a supressão da dissolução da austenita na ZAC e o retardamento da cinética na precipitação da fase σ e χ , reduzindo o particionamento de Cr [10]. O N melhora substancialmente a resistência à corrosão localizada, por pites e frestas, assim como eleva a temperatura crítica de pite.

Ele assume um papel muito importante na estabilidade microestrutural dos novos AIHD. Como esses aços possuem elevados teores de Cr e Mo, a tendência da precipitação de fases ricas em Cr-Mo(σ e χ) é diminuída pela presença do N [6].

Carbono, enxofre e fósforo

Adições de carbono (C) são mantidas abaixo de 0,03% para evitar a precipitação de carbonetos de cromo e a sensitização. Os teores de fósforo (P) e enxofre (S) são controlados para evitar problemas relacionados a trincas de solidificação durante o resfriamento do metal de solda e à formação de sulfetos de baixo ponto de fusão como FeS e NiS [10].

2.2.2 Transformações de fases e microestrutura

Existem diversas maneiras de representar o sistema Fe-Cr-Ni, sendo mais usuais os diagramas pseudo binários e isotermas de diagramas ternários. Os diagramas de fases atuais para os AID modernos são obtidos por programas de termodinâmica computacional. A título de exemplo, foi utilizado o programa ThermocalcTM, disponível no Laboratório de Propriedades Mecânicas da COPPE/UFRJ, para a liga do presente trabalho, SAF 3207HD (ver composição química na tabela 5.1). Os diagramas simulados servem para auxiliar na rota metalúrgica, tanto para o processamento termomecânico quanto para tratamentos térmicos.

Primeiramente, o AIHD se solidifica como ferrita na temperatura *liquidus* em torno de 1450°C. Com o decréscimo da temperatura, o líquido remanescente se torna cada vez mais rico em elementos γ -gênicos (carbono, nitrogênio, manganês e níquel) e se solidifica formando a fase austenita em temperaturas mais baixas.

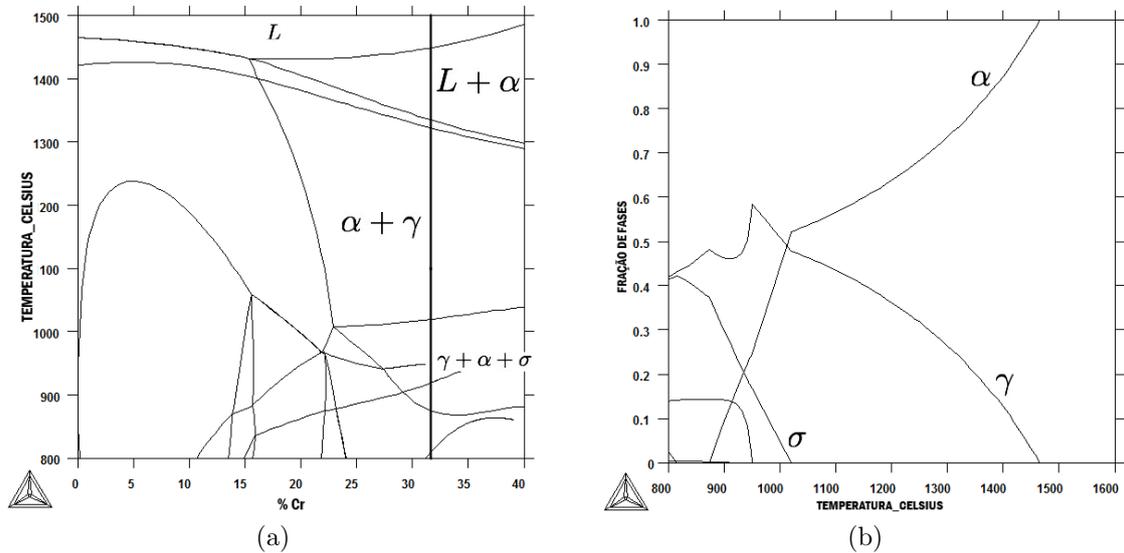


Figura 2.3: (a) Diagrama de fase do aço SAF 3207HD. A composição da liga é indicada pela linha preta; (b) Frações das fases γ , α , σ em função da temperatura. Ambos calculados pelo programa ThermocalcTM.

Pela figura 2.3a é possível definir uma janela de temperatura onde pode ocorrer o trabalho a quente, pois a estrutura ainda é bifásica ($\alpha + \gamma$) na faixa de temperatura 1050-1320°C. Em temperaturas próximas a 1300°C pode ocorrer oxidação à quente, enquanto que abaixo de 1000°C pode ocorrer a fragilização devido à precipitação de fases intermetálicas. A partir da figura 2.3b é possível definir a temperatura de recozimento que dependerá a proporção de fases desejada. Em prática, o material é recozido na temperatura escolhida e resfriado rapidamente, mantendo a proporção de fases prevista em altas temperaturas. Devido ao pequeno tamanho de grão, os AID tornam-se superplásticos durante o trabalho a quente e esse tratamento

termomecânico gera uma alongação dos grãos na direção de laminação. O resultado é uma estrutura extremamente anisotrópica. A microestrutura típica de um tubo de AIHD que foi extrudado e, em seguida, laminado por “passo peregrino” e recozido é mostrada na figura 2.4 [8].

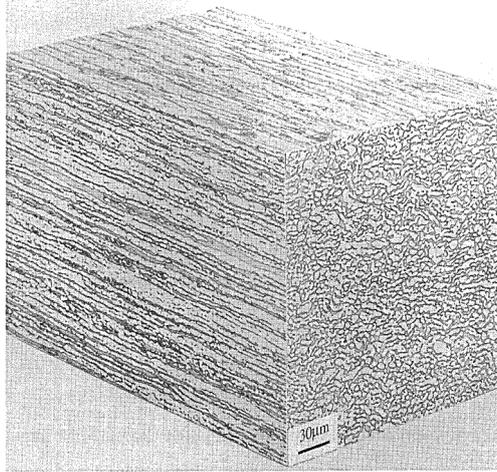


Figura 2.4: Microestrutura típica do tubo do aço SAF 2507 e SAF 3207HD na condição recozido [8]

A microestrutura ideal dos AID é puramente austeno-ferrítica. Contudo, na prática isso pode não ocorrer nos casos em que a velocidade de resfriamento não pode ser rigorosamente controlada. São os casos de peças com dimensões muito grandes e ciclo térmico de soldagem. Nesse sentido, fases indesejáveis podem se formar na faixa de temperatura de 300 a 1000°C. A precipitação de fases secundárias é essencialmente causada pela instabilidade termodinâmica da ferrita [8].

A figura 2.5 mostra um diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) ilustrativo para os AID, onde duas faixas de temperaturas distintas são caracterizadas pelo aparecimento de dois grupos de fases secundárias. Na primeira faixa, compreendida entre 600-1000°C, pode ocorrer a precipitação da fase mais deletéria para esses aços, a fase σ , que pode vir a ocorrer facilmente em materiais soldados de maneira incorreta. A segunda faixa, de 300 a 600°C, apresenta cinética de transformação mais lenta. A fase mais importante é alpha linha (α'), também conhecida como a fragilização dos 475°C.

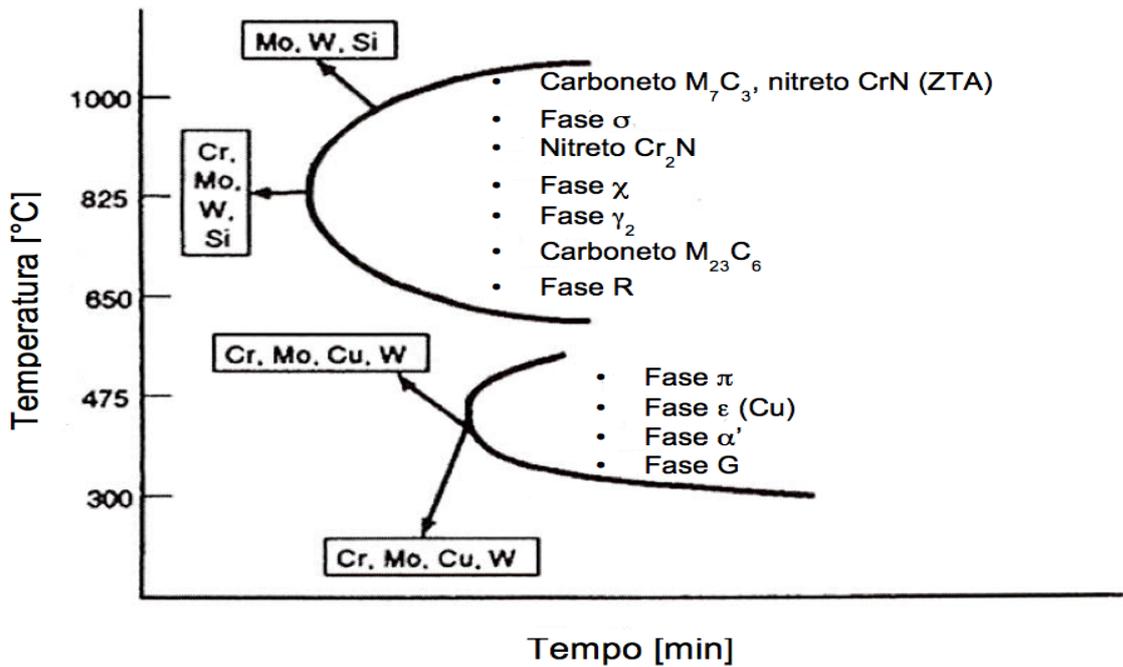


Figura 2.5: Diagrama TTT ilustrativo comum a todos os AID [15].

Mesmo abaixo de 300°C , ainda podem ocorrer transformações de fases, porém não dependentes da temperatura. Essas transformações ocorrem a partir da austenita, metaestável, podendo ser induzidas por deformação plástica ou pela interação com o hidrogênio.

Austenita secundária (γ_2)

É dita austenita primária (γ) a fase CFC que se forma após a solidificação da ferrita em altas temperaturas ($\approx 1300^{\circ}\text{C}$). No entanto, a austenita pode se formar em baixas temperaturas, em torno de 650°C , após a formação da estrutura bifásica, dando origem à austenita secundária (γ_2). A condição mais comum para o aparecimento de γ_2 é durante a soldagem multipasse, como resultado de aquecimentos cíclicos [6]. A transformação pode ocorrer de três maneiras distintas:

1. Por transformação adifusional
2. Como precipitados do tipo Widmannstätten
3. Por reação eutetóide, $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$

No primeiro caso, abaixo de 650°C , γ_2 tem a mesma composição química da ferrita que a envolve, sugerindo a ocorrência de uma transformação de fase adifusional, com características similares à transformação martensítica. No segundo caso, em temperaturas entre $650\text{-}800^{\circ}\text{C}$, onde a difusão é facilitada, a austenita secundária pode precipitar com morfologia tipo Widmannstätten, obedecendo a orientação cristalográfica tipo K-S. A concentração de elementos γ -gênicos na austenita secundária

é substancialmente menor se comparada à austenita primária. No último caso, a reação eutetóide pode ocorrer na faixa de temperatura de 700-900°C, resultando em $\sigma + \gamma_2$. A austenita secundária formada se torna cada vez mais rica em Ni e rejeita o Cr e o Mo, que dão origem a fase σ . Similarmente, a austenita secundária que se forma na interface α/γ se torna pobre em Cr, particularmente quando nitretos Cr_2N se formam cooperativamente [8, 10].

Fase Chi (χ)

A fase Chi (χ) nucleia principalmente na interface α/γ e com menos frequência nos contornos de grão ferrítico, na faixa de temperatura de 600 a 900°C. Esta fase nucleia na mesma faixa de temperatura da fase σ , ocorrendo nos primeiros momentos de envelhecimento isotérmico, sempre em frações pequenas. Após longos períodos de envelhecimento, a fase χ se torna um ponto de nucleação para a fase σ , acelerando a cinética de precipitação desta última fase. A figura 2.6 mostra a fase χ que nucleou nos contornos de grão ferríticos [10, 16].

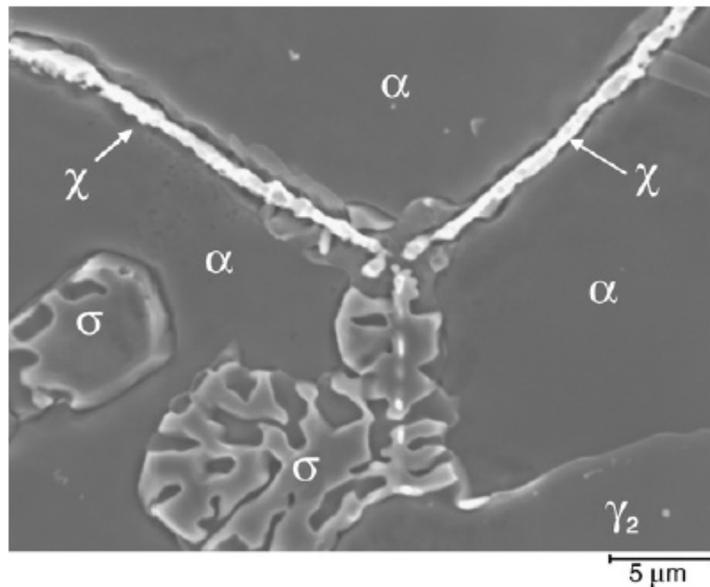


Figura 2.6: Precipitação da fase χ no contorno de grão ferrítico e crescimento da fase σ , AID fundido [16].

Esta fase está relacionada a efeitos negativos na tenacidade e na resistência à corrosão. Sua existência está associada aos sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-Ni-Mo e Fe-Cr-Ni-Ti. Nos AID sua existência está condicionada a uma concentração mínima de molibdênio [11].

Fase Sigma (σ)

A fase sigma é a fase deletéria mais conhecida e estudada que está presente nos AID. A susceptibilidade à sua formação se torna cada vez mais marcante com o aumento do teor de cromo e molibdênio, resultando na aproximação do cotovelo da curva TTT para tempos mais curtos, assim como para temperaturas mais elevadas (figura 2.5). Esta fase se forma em temperaturas entre 650 e 1000°C e sua presença está sempre associada a uma drástica redução da energia absorvida no ensaio de impacto e diminuição da resistência à corrosão [10]. Wang *et al.* [17] evidenciaram que a fase σ precipita-se nos AID seguindo na seguinte ordem de preferência: interfaces α/γ , contornos de sub-grão α/α e contornos de grão de alta energia α/α , podendo crescer na forma de placas, lamelas eutetóides $\sigma + \gamma_2$ e agregados lamelares $\alpha + \sigma$. Para o tempo de exposição de 72 horas na temperatura de 850°C, Nilsson *et al.* [8] demonstraram, utilizando a liga 29Cr-6Ni-2Mo-0,38N, que a ferrita pode ser completamente exaurida, dando origem quase que totalmente à fase sigma [18]. A figura 2.7 mostra diferentes morfologias que a fase sigma pode assumir dependendo da temperatura e do tempo de exposição.

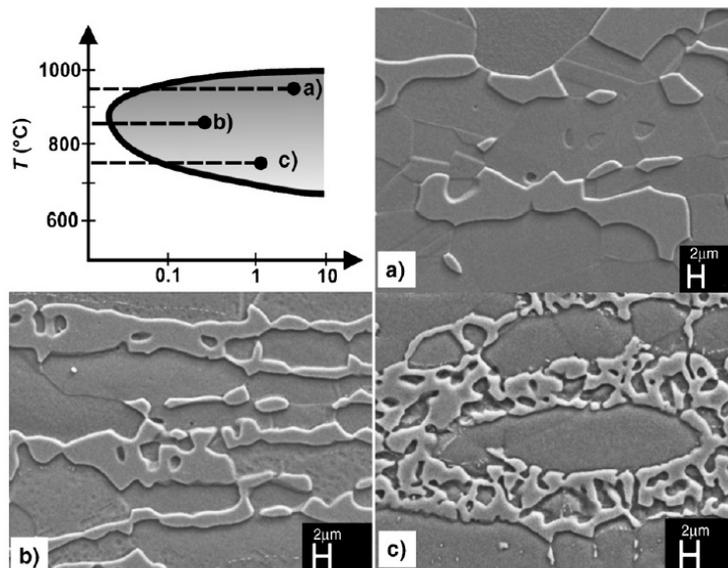


Figura 2.7: Morfologia da fase σ para cada condição de tratamento isotérmico. (a) 950°C, (b) 850°C, (c) 750°C [16].

Carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3

A grande maioria dos AID modernos e laminados possuem baixo teor de carbono, menos de 0,03% em peso, e a quantidade máxima de precipitados não ultrapassa os 0,5% em volume. A alta mobilidade do átomo de carbono na rede cristalina faz com que os carbonetos se formem antes de qualquer outra fase. Na faixa de temperatura

de 950 a 1050°C ocorre a precipitação dos carbonetos do tipo M_7C_3 , enquanto que abaixo de 950°C ocorre a formação do tipo $M_{23}C_6$. Os dois tipos de carbonetos são observados predominantemente nas interfaces α/γ , mas a precipitação nos contornos de grão α/α e γ/γ também foi observados [8, 11].

A presença de altos teores de carbono remete ao problema clássico da precipitação de carbonetos do tipo M_7C_3 nos contornos de grão, fato que não ocorre em AID, salvo algumas classes de AID fundidos.

Nitreto Cr_2N e CrN

Como dito anteriormente, o nitrogênio é adicionado intencionalmente aos AID com o intuito de estabilizar a austenita e aumentar tanto a resistência mecânica quanto a resistência à corrosão. O nitrogênio em solução sólida pode ainda retardar a formação de fases intermetálicas.

Os nitretos podem precipitar-se de duas maneiras: por resfriamento rápido a partir da temperatura de 1300°C ou por envelhecimento isotérmico na faixa de temperaturas de 700 a 950°C.

Quando o material é submetido a altas temperaturas, a fração volumétrica de ferrita aumenta, assim como a solubilidade do nitrogênio nesta fase. Durante o resfriamento rápido subsequente, o nitrogênio supersaturado na ferrita não é capaz de escapar para a austenita e precipita-se no seio do grão ferrítico na forma dos nitretos Cr_2N e CrN , de estruturas hexagonal e cúbica, respectivamente (figura 2.8a). Tal precipitação pode ocorrer na ZAC durante a soldagem, devendo ser evitado, pois a presença do nitreto Cr_2N reduz o potencial de pite, enquanto a presença do nitreto CrN parece não prejudicar as propriedades do aço [11, 19].

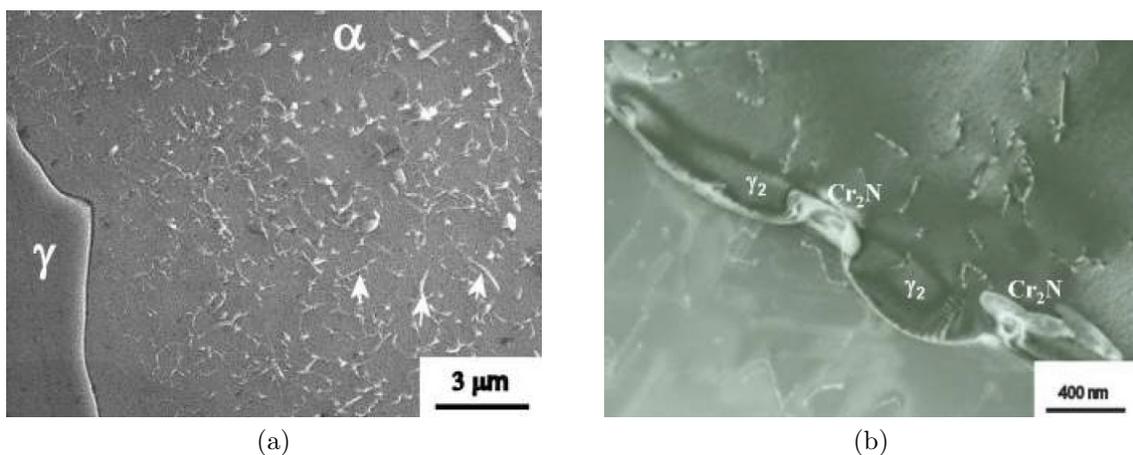


Figura 2.8: (a) Nitretos de cromo precipitados intragranularmente durante têmpera a partir da temperatura de 1300°C; (b) Nitreto Cr_2N formado na interface γ/α após 3 minutos de exposição na temperatura de 900°C, AID SAF 2507 [8].

A segunda maneira que os nitretos de cromo podem se formar é durante o envelhecimento isotérmico na mesma faixa de temperatura da precipitação dos carbonetos $M_{23}C_6$ (700-900°C). Durante a exposição nessa faixa de temperatura os nitretos se formam em pequena quantidade, preferencialmente na austenita (figura 2.8b).

Ao contrário da fase σ , que necessita de uma velocidade de resfriamento suficientemente rápida para que não ocorra sua precipitação, os nitretos de cromo podem precipitar durante o resfriamento brusco. Este fato requer que o resfriamento seja controlado para que não ocorra a precipitação de nenhuma dessas fases. A figura 2.9 mostra o desafio da fabricação e soldagem dos AIHD. Por serem muito ligados, existe uma janela estreita de temperatura para que um resfriamento adequado ocorra a partir da condição recozida ou durante os ciclos térmicos da soldagem.

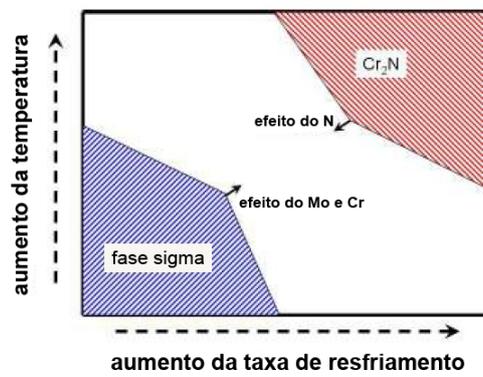


Figura 2.9: Diagrama esquemático que mostra a condição de temperatura e taxa de resfriamento em que ocorre a precipitação das fases σ e Cr_2N . Adaptado de Nilsson [8].

Fase Alfa linha (α')

A precipitação da fase α' está sempre associada ao termo fragilização dos 475°C (475°C *Embrittlement*) e sua precipitação ocorre comumente na ligas Fe-Cr, como os aços inoxidáveis ferríticos e duplex, contendo de 13 a 90% de cromo [20]. O fenômeno fragilização dos 475°C é responsável pelo aumento da dureza e resistência à tração e diminuição da resistência ao impacto, ductilidade, resistividade elétrica e resistência à corrosão. A principal razão desta fragilização é a precipitação da fase α' de estrutura cúbica de corpo centrado, coerente, rica em cromo e que possui parâmetro de rede levemente superior que a fase CCC ferrítica da matriz. Os precipitados são pequenos, com tamanho variando de 20 a 200 Å, e oferecem grande resistência ao coalescimento, mesmo para tempos de exposição muito longos, ou seja, não ocorre superenvelhecimento [21]. A cinética da transformação da fase α' é substancialmente mais lenta em comparação a das fases σ e χ , por isso é um tanto quanto improvável que sua formação ocorra durante o resfriamento do processo de

soldagem.

O mecanismo de precipitação da fase α' é devido ao *gap* de miscibilidade no diagrama Fe-Cr que ocorre abaixo de 500°C . Dentro do campo espinodal, a ferrita α , rica em ferro, se decompõe espinodalmente na fase α' , rica em cromo, enquanto que fora do campo espinodal, mas ainda dentro do *gap* de miscibilidade, a transformação $\alpha \rightarrow \alpha'$ ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento [8].

Esse tipo de fragilização leva à fratura frágil por clivagem nas regiões ferríticas e não afeta a austenita, que se mantém dúctil com aparência de *dimples*, como mostra a figura 2.10. O grau de fragilização é sensível ao teor de cromo. O cromo tende a aumentar a fração volumétrica de ferrita e ainda acelerar a cinética de precipitação.

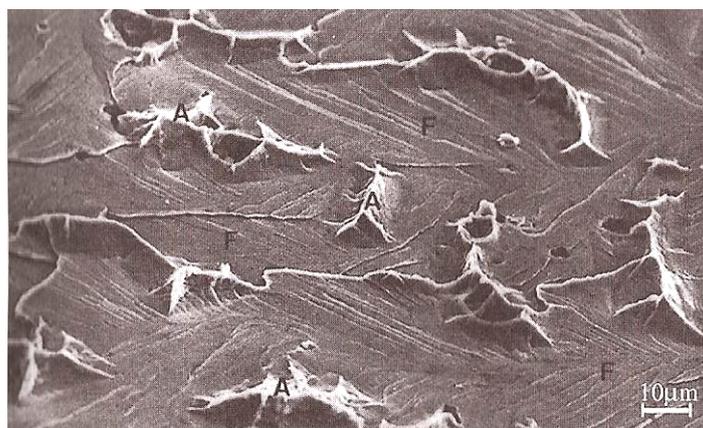


Figura 2.10: Fratura frágil por clivagem na ferrita devido à precipitação de α' . F=ferrita; A=austenita [11].

Fases R, Tau (τ) e Pi(π)

A fase R, ou Laves, se forma em pequena quantidade na faixa de temperatura de 550 a 650°C após muitas horas de exposição em sítios intra e intergranulares. Esta fase é rica em molibdênio e sua presença pode comprometer tanto a formação de pites quanto a tenacidade [22].

A fase τ foi recentemente descoberta e ainda pouco estudada [8]. Não se sabe ainda quais são as implicações da precipitação desta fase nos AID. Ela se forma após longos períodos de exposição na faixa de temperaturas de 550 a 650°C e apresenta morfologia de agulha precipitada nos contornos de grão ferríticos [10].

A existência da fase π foi recentemente descoberta no metal de solda de um AID de composição $22\text{Cr}-8\text{Ni}-3\text{Mo}$. Esta fase se forma após envelhecimento isotérmico na temperatura de 600°C e sua presença contribui para a perda de tenacidade e resistência à formação de pites [8].

2.3 Comportamento mecânico dos aços inoxidáveis duplex

2.3.1 Resistência à tração

Os AID possuem excelentes propriedades mecânicas, superiores aos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. A principal característica desses aços é o alto valor da tensão limite de escoamento, que chega a ser duas vezes maior que a dos aços inoxidáveis austeníticos. O limite de resistência à tração também é elevado, enquanto que a elongação é, na maioria das vezes, maior que 25%. A combinação dessas propriedades possibilita o emprego dos AID com seções resistentes mais finas em relação aos AIA, possibilitando grande redução de peso de material utilizado e, por conseguinte, menor dispêndio de capital. As propriedades mecânicas dos AID em tração estão listadas na tabela 2.2, juntamente com os aços inoxidáveis ferríticos (AIF) e a aços inoxidáveis austeníticos (AIA) pra comparação.

Tabela 2.2: Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis trabalhados e na condição como recozido na forma de chapa. Adaptado de [5, 9, 10]

	Classe	R _{0,2%} [MPa]	R _m [MPa]	Elongação(%) _{min}	Dureza(HRC)
Ferrítico	409	205	380	20	-
	Super ferrítico 4Mo	415	550	20	20
Austenítico	316L	170	485	40	-
	Super austenítico 6Mo	300	650	35	-
Duplex	329	485	620	15	28
	2205	450	620	25	31
	2304	400	600	25	32
	2507 (Super duplex)	550	750	25	32
	3207(Hyper duplex)	770	950	25	36

Era de se esperar que uma lei linear de misturas, considerando as propriedades isoladas correspondentes à ferrita e à austenita, fosse suficiente para determinar as propriedades dos AID, o que acaba ocorrendo quando se observa a elongação à fratura desse aços, ($\epsilon_{duplex} = f_{\alpha} \cdot \epsilon_{\alpha} + f_{\gamma} \cdot \epsilon_{\gamma}$). Porém, isso não ocorre para a tensão limite de escoamento e o limite de resistência à tração, sugerindo que algo mais complexo deva ocorrer nesse tipo de aço. Usualmente, a ferrita é mais resistente que a austenita para uma mesma quantidade de intersticiais. A solubilidade de intersticiais, como o C e o N, é maior na austenita. Nos AID modernos ($N > 0, 2\%_{em\ peso}$), o nitrogênio é particionado, tornando a austenita mais resistente por solubilizar mais N. Adicionalmente, é esperado que a deformação plástica ocorra mais pronunciadamente na austenita. O tamanho de grão dos AID é consideravelmente menor em relação aos

AIF e AIA de mesma composição química, devido ao fato do grão ferrítico impedir o crescimento do grão austenítico e este exercer o mesmo efeito no grão ferrítico [6, 23].

Gunn [10] afirma que a resistência dos AID é resultado de mecanismos que atuam simultaneamente, sendo eles:

1. Endurecimento por solução sólida intersticial (C, N).
2. Endurecimento por solução sólida substitucional (Cr, Mo, Ni, etc.).
3. Aumento da resistência pelo refino de grão devido à presença de suas fases.
4. Possibilidade de endurecimento devido à formação de γ_2 .
5. Tensões induzidas pelas contrações das duas fases durante o resfriamento a partir da temperatura de recozimento.

Os últimos desenvolvimentos das ligas duplex convergiram para a criação dos novos AIHD. Esses aços possuem tensão limite de escoamento no mínimo 20% superior a de seus antecessores, os AISD. O aumento substancial da resistência dos AIHD é devido principalmente aos itens 1, 2 e 3.

As propriedades mecânicas dos AID trabalhados são extremamente anisotrópicas. A anisotropia das propriedades é causada pela laminação a quente ou a frio que resulta em uma estrutura de grãos alongados na direção paralela à direção de laminação, configurando textura cristalográfica extremamente pronunciada (ver figura 2.4). A resistência do material conformado é maior na direção normal ao eixo de laminação do que na direção paralela. A resistência ao impacto também é influenciada, sendo maior quando o entalhe é posicionado perpendicularmente à direção de laminação.

2.3.2 Tenacidade

A boa tenacidade dos AID está associada à austenita. Floreen e Hayden [24] mostraram que a fratura frágil por clivagem na ferrita era retardada pela presença da austenita, mais dúctil. A tenacidade ao impacto dos AID diminui com o aumento na adição dos elementos de liga, existindo uma grande diferença entre o “lean” duplex (23Cr-4Ni) e o hyper duplex (32Cr-7Ni-3,5Mo), onde a energia absorvida à temperatura ambiente diminui de 300 J para 100 J. A transição dúctil-frágil de fratura para os AID ocorre em torno de -60°C , tanto para aços baixa liga quanto para aços alta liga.

A presença de fases secundárias afeta sensivelmente a tenacidade. Abaixo de 500°C pode ocorrer a fragilização dos 475°C devido à decomposição espinodal da ferrita, enquanto que na faixa de temperatura de 600 a 1000°C pode ocorrer a

precipitação da fases σ , χ , R, e π . Nilsson [8] afirmou que o resfriamento do AISD SAF 2507 a partir da temperatura de 1060°C, com uma taxa de resfriamento de 0,4K/s, leva à precipitação de 1% de fase σ . A figura 2.11 mostra o diagrama TTT para o aço SAF 2507, a curva representa o valor da energia absorvida no teste de impacto referente a perda de 90% de tenacidade. Isso mostra que a perda de tenacidade está diretamente associada a presença de intermetálicos.

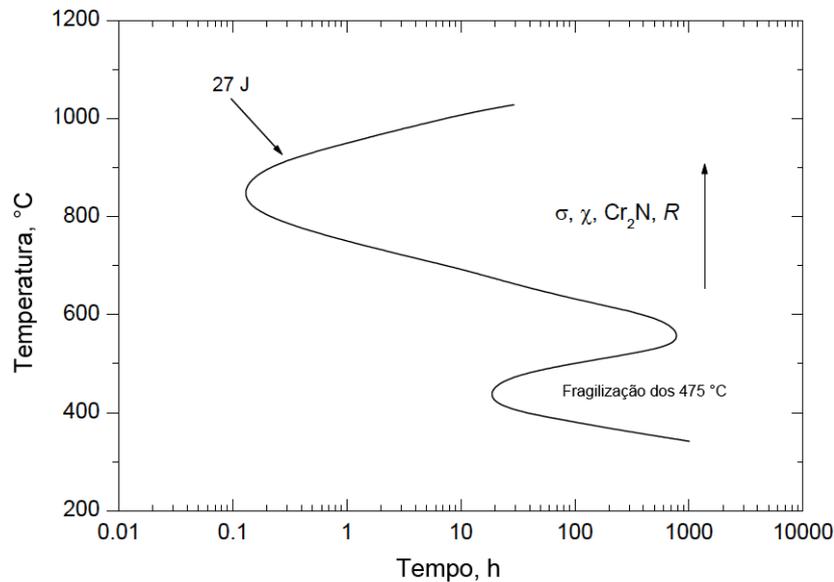


Figura 2.11: Diagrama tempo-temperatura-transformação para o aço SAF 2507 com a curva correspondendo a 27 J de tenacidade ao impacto. Adaptado de [8].

Os mecanismos exatos que levam à fragilização e à perda de tenacidade permanecem não muito claros.

Capítulo 3

Transporte de hidrogênio no metal

Neste capítulo serão apresentadas brevemente as diferentes etapas envolvidas na entrada e difusão de hidrogênio no metal. O primeiro estágio é a adsorção na superfície do metal, podendo envolver diferentes mecanismos. O estágio seguinte é a absorção, na qual os átomos adsorvidos penetram na superfície do metal. O último estágio compreende o transporte do hidrogênio dentro do metal, onde processos difusionais serão abordados.

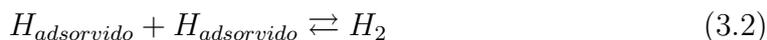
3.1 Interação do hidrogênio com a superfície do metal, adsorção e absorção

Como foi mencionado anteriormente, a adsorção de hidrogênio pode envolver diferentes mecanismos, podendo ocorrer por carregamento eletroquímico ou gasoso, desta forma, dependente da fonte de hidrogênio.

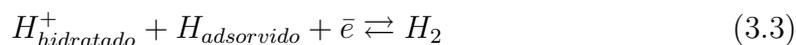
No caso do carregamento eletroquímico, em uma solução sob polarização catódica, os íons hidrônio são transportados por difusão e migração até o cátodo. Uma vez no cátodo, os cátions de hidrogênio hidratados sofrem redução para hidrogênio atômico, H [25]:



O hidrogênio atômico adsorvido pode se recombinar e formar hidrogênio molecular, H_2 :



ou



Assim sendo, a entrada de hidrogênio é limitada pela cinética da reação de recombinação.

No caso do carregamento por via gasosa, a molécula de gás colide com a superfície do metal separando-se e aderindo à superfície:



Seguindo esta lógica, uma parte do hidrogênio adsorvido se recombinará e deixará a superfície e a outra parte será absorvida:



Quando ocorre absorção, uma concentração subsuperficial C_0 é estabelecida. Voltando ao caso do carregamento eletroquímico, a concentração subsuperficial não depende apenas da corrente aplicada, mas também da cinética de evolução do hidrogênio (k) e da razão, $K = \frac{k_1}{k_2}$, entre as constantes de reação da equação 3.5 [25]:

$$C_0 = K \sqrt{\frac{1}{k}} \sqrt{i} \quad (3.6)$$

E, no caso do carregamento gasoso, a concentração subsuperficial, C_0 , é dada pela lei de Sievert:

$$C_0 = S\sqrt{P} \quad (3.7)$$

Onde S é a constante de Sievert que depende da cinética de adsorção e dessorção e P , a pressão parcial de hidrogênio.

3.2 Difusão

A difusão pode ser compreendida como a primeira etapa da fragilização pelo hidrogênio. A difusão de hidrogênio não é apenas sensível à sua concentração, existem diversos fatores que também podem influenciar, como: aprisionadores, temperatura, estado de tensão, microestrutura e seus defeitos.

3.2.1 Leis de Fick

Devido ao seu pequeno tamanho, o átomo de hidrogênio apresenta alta mobilidade na rede cristalina e consegue se difundir facilmente. Nos AID, o hidrogênio possui comportamento distinto para cada uma das fases, no que concerne à difusividade e solubilidade.

A fase austenita, de estrutura CFC, possui um sítio octaédrico e dois tetragonais por átomo na célula unitária. A fase ferrita, de estrutura CCC, possui três sítios octaédricos e seis tetragonais por átomo na célula unitária (figura 3.1). A maior solubilidade do hidrogênio na austenita é explicada pelo fato dos seus sítios intersticiais

possuírem maior volume, e a alta difusividade na ferrita é explicada pela pequena distância entre seus sítios intersticiais, diminuindo assim a barreira potencial para que ocorra difusão.

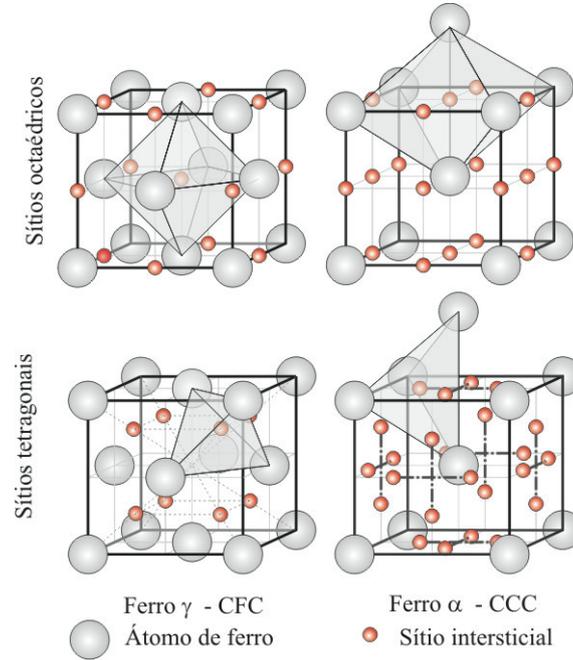


Figura 3.1: Sítios intersticiais octaédricos e tetragonais ocupados pelo hidrogênio nas estruturas cristalinas CFC e CCC [26].

As equações de Fick são conhecidas como as leis da difusão. Essas equações governam o fenômeno de difusão em meios contínuos. A equação 3.8 é conhecida como a primeira lei de Fick e descreve o fluxo de hidrogênio de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração. Já a equação 3.9 é conhecida como a segunda lei de Fick e define a variação de concentração com o tempo para um dado ponto.

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.9)$$

3.2.2 Efeito da temperatura

O coeficiente de difusão tem uma dependência exponencial com a temperatura, e pode ser escrita na forma da equação de Arrhenius:

$$D = D_o \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (3.10)$$

3.2.3 Efeito da tensão

A primeira lei de Fick (equação 3.8) mostra que o fluxo depende somente do gradiente de concentração, contudo, quando existe uma tensão aplicada, o hidrogênio tende a se difundir seguindo um gradiente de tensão, dirigindo-se a sítios com tensão mais elevada. Levando em consideração este fato, a equação 3.8 pode ser reescrita na forma:

$$J = -D \left(\nabla C - \frac{C\bar{V}}{RT} \nabla \sigma_h \right) \quad (3.11)$$

A difusão induzida pela tensão pode ocorrer devido a cargas aplicadas no material ou pela presença de tensões residuais, mesmo quando a distribuição de hidrogênio dentro do material é uniforme, ou seja, quando o gradiente de concentração é nulo [27].

3.2.4 Difusão em aços inoxidáveis duplex

O coeficiente de difusão dos AID é normalmente medido por meio da técnica de permeação eletroquímica, como o método de Devanathan and Stachursky [28].

Os coeficientes de difusão do hidrogênio nos AID reportados na literatura variam entre $1,8 \times 10^{-12}$ - $4,6 \times 10^{-16} \text{m}^2/\text{s}$.

Apesar dos AID serem compostos de proporções aproximadamente iguais de austenita e ferrita, seu coeficiente de difusão se aproxima a valores observados para aços inoxidáveis austeníticos (tabela 3.1). Segundo Olden *et al.*, isso se deve a dois fatores [27]:

1. Aumento do caminho difusional na ferrita, devido à presença de ilhas de austenita que atuam como obstáculos, aumentando o caminho tortuoso para difusão do H.
2. Aprisionamento do hidrogênio na austenita e na interface austenita/ferrita.

Zakroczymski e Owczarek [29] reportaram em seus experimentos que, durante a desgasificação das amostras de AISD, o coeficiente de difusão para o hidrogênio aprisionado obteve o valor de $1,4 \times 10^{-16} \text{m}^2/\text{s}$, muito próximo aos valores do coeficiente de difusão para o aços inoxidáveis austeníticos. Baseado neste fato, os pesquisadores concluíram que a fase austenítica atua como um aprisionador.

A orientação dos grãos austeníticos em relação à direção da permeação pode alterar o valor do coeficiente de difusão. Grãos paralelos à direção de permeação remetem a valores de 10 a 20 vezes menores para o coeficiente de difusão em relação àqueles medidos em experimentos com grãos orientados perpendicularmente [30–32].

Aspectos microestruturais dos AID como morfologia, tamanho e espaçamento entre grãos austeníticos, influenciam de maneira significativa a tortuosidade do ca-

minho difusional, a quantidade de H aprisionado e a maneira com que as trincas induzidas pelo hidrogênio avançam no aço [27].

Tabela 3.1: Valores do coeficiente de difusão do hidrogênio no ferro e em certos aços selecionados. Adaptado de [27]

Aço	Liga	Coefficiente de difusão	Carregamento	Temperatura (°C)	Fração de aust.
Ferro α -puro		7.2×10^{-9}	-	25	-
		7.2×10^{-9}	-	22	-
		8.7×10^{-9}	-	50	-
		1.0×10^{-8}	-	80	-
Aço baixa liga	X65	$1-2 \times 10^{-9}$	20 A/m ² in 0.1N NaOH	25	-
		$4-5 \times 10^{-10}$	40 A/m ² in 0.1 N NaOH	25	-
	M520	1.1×10^{-10}	-1050 mV SCE in 0.5 M NaCl	22	-
		1.9×10^{-11}	-900 mV "	22	-
		3.0×10^{-11}	-800 mV "	22	-
		5.5×10^{-11}	-1050 mV "	4	-
		2.5×10^{-11}	-900 mV "	4	-
		2.0×10^{-13}	-800 mV "	4	-
	HSLA 80	1.3×10^{-12}	10 mA in 0.1 M NaOH	25	-
	HSLA 100	4.5×10^{-13}	"	25	-
AID (tratado termicamente)	Fe-Cr	2.9×10^{-5}	-	70	-
	AL 29-4-2	6.1×10^{-7}	-	70	-
	SAF 2205	$4.9-5.5 \times 10^{-13}$	1 mA/cm ² in 0.1 M NaOH	22	-
AIM	PH 13-8	6.7×10^{-13}	1 mA/cm ² in 0.1 M NaOH	-	-
	AISI 410	1.8×10^{-12}	"	-	-
AISM	13Cr	2.5×10^{-13}	0.046 mA/cm ² in 0.1 M NaOH	-	12
		3.0×10^{-13}	-1050 mV SCE in 0.5 M NaCl	22	-
		6.1×10^{-14}	"	4	-
	12CrNi Mo	1.6×10^{-9}	-1050 mV SCE in 3(%) NaCl	25	-
		6.9×10^{-10}	"	4	-
		8.2×10^{-10}	-900 mV SCE in 3(%) NaCl	4	-
	13CrNiMo	1.3×10^{-11}	H ₂ gas, 10 ⁵ Pa	70	<2
		1.2×10^{-12}	"	70	4.8
		1.0×10^{-12}	"	70	8.5
		7.2×10^{-13}	"	70	19.2
		6.0×10^{-13}	"	70	25
AID	SAF 2205	$2.8-3.0 \times 10^{-15}$	1 mA/cm ² in 0.1 M NaOH	22	49
Difusão na rede		$1.0-1.5 \times 10^{-14}$	"	50	49
		$3.8-4.5 \times 10^{-14}$	"	80	49
Influência de aprisionadores		$1.1-1.4 \times 10^{-14}$	"	22	49
		$5.2-9.5 \times 10^{-15}$	"	50	49
AISD	SAF2507	1.1×10^{-15}	1 mA/cm ² in 0.1 M NaOH	22	49
Difusão na rede		$4.5-5.2 \times 10^{-15}$	"	50	49
		$1.8-2.5 \times 10^{-14}$	"	80	49
Influência de aprisionadores		4.6×10^{-16}	"	22	49
	H25N5M	1.8×10^{-12}	10 mA/cm ² in 0.1 M NaOH	25	40
		1.0×10^{-13}	"	"	"
AIA		$1.8-8.0 \times 10^{-16}$	-	-	-

Capítulo 4

Fragilização pelo hidrogênio induzida por proteção catódica

O termo mais geral utilizado para designar o trincamento influenciado pela presença de hidrogênio é a fragilização pelo hidrogênio (HE - *hydrogen embrittlement*). Tradicionalmente, o termo fragilização pelo hidrogênio é empregado quando os seguintes fatores ocorrem simultaneamente:

- Presença de hidrogênio.
- Tensão.
- Microestrutura susceptível.

No entanto, na indústria do petróleo, o termo fragilização sob tensão induzida pelo hidrogênio (HISC - *Hydrogen Induced Strees Cracking*) é o mais difundido, apesar de representar o mesmo fenômeno. A figura 4.1 mostra uma visão geral dos fatores que influenciam a fratura devido à fragilização sob tensão induzida pelo hidrogênio. É preciso salientar que os termos “fragilização pelo hidrogênio” e “corrosão sob tensão” têm sido utilizados na literatura de forma indistinta. O fenômeno da fragilização pelo hidrogênio é devido à presença de hidrogênio na rede cristalina, enquanto que na corrosão sob tensão ocorre a dissolução anódica na ponta da trinca. Embora os dois fenômenos possam ocorrer simultaneamente, a corrosão sob tensão é mais difícil de ocorrer quando se tem proteção catódica atuando.

A tensão e a deformação podem ser originadas a partir do movimento do leito oceânico, da pressão interna, da tensão residual oriunda do processo de soldagem e tensões de origem térmica. As falhas causadas por *HISC* costumam ser iniciadas em regiões de tensão altamente localizadas, como cantos vivos por exemplo. Nessas regiões existe maior concentração de hidrogênio, causada pela maior difusão de hidrogênio em sítios tensionados triaxialmente [21]. O fenômeno *HISC* é muito de-

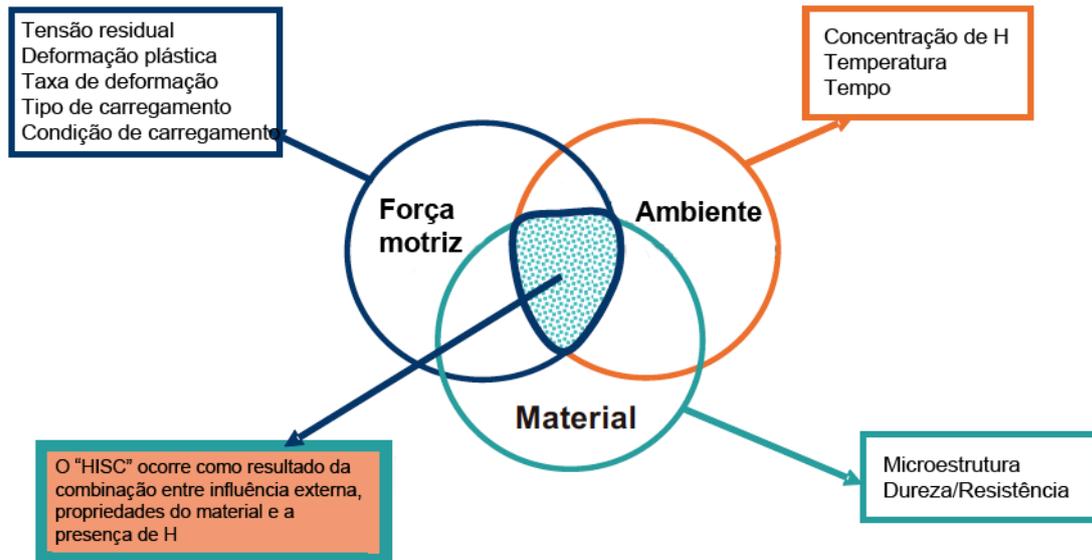


Figura 4.1: Visão geral dos fatores que influenciam a fratura devido à fragilização induzida pelo hidrogênio sob tensão. Modificado de [33].

pendente da taxa de deformação, uma vez que essa velocidade influencia a difusão de hidrogênio e a tendência do mesmo ser aprisionado na microestrutura [33].

A fragilização pelo hidrogênio é dependente da resistência do material, sendo os materiais de alta resistência os mais susceptíveis a este fenômeno. Os aços da família duplex se mostram susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio, conforme verificaram diversos autores [27, 31, 34–39]. O trincamento induzido pelo hidrogênio ocorre preferencialmente na ferrita, através do mecanismo de clivagem, e a austenita exerce o papel de imobilizar e atenuar a propagação dessas trincas. Dessa maneira, espaçamento interaustenítico e teor de ferrita nos AID apresentam grande influência na susceptibilidade ao *HISC*. Segundo a recomendação prática DNV-RP-F112 [40], o teor de ferrita deve ser mantido entre 40-67% para que se diminua o risco de falha. O mesmo documento reitera que o espaçamento interaustenítico deve ser mantido abaixo de $30\mu\text{m}$ para peças laminadas e $60\mu\text{m}$ para peças forjadas. Devido à anisotropia microestrutural das peças laminadas e forjadas, as tensões principais atuantes nas seções não devem ser normais à orientação do grão ferrítico.

As condições externas incluem a presença de hidrogênio e temperatura. A temperatura pode influenciar ao mesmo tempo as condições de tensão e deformação e a velocidade com que o hidrogênio se difunde, sendo crítica para ocorrência do trincamento. A presença de hidrogênio é oriunda da aplicação da proteção catódica, o potencial aplicado é suficiente para que ocorra a hidrólise de água e o hidrogênio se forma segundo a equação 3.1. O potencial de proteção catódica e seus efeitos nos AID têm sido estudados extensivamente nos últimos anos. Segundo a norma NORSOK M-503 [41], o potencial de proteção catódica deve ser mantido acima

de $-800\text{mV}_{Ag/AgCl}$, para que os riscos de falha por *HISC* sejam reduzidos. No entanto, devido a dificuldades de projeto, o potencial dificilmente chega perto dos $-800\text{mV}_{Ag/AgCl}$, uma vez que equipamentos fabricados em AID estão eletricamente conectados a outras estruturas de aço carbono que estão protegidas entre -850 a $-1100\text{mV}_{Ag/AgCl}$. Existe grande dificuldade prática de se manter potenciais distintos para os equipamentos submersos. Em prática, a redução da polarização só pode ocorrer para as estruturas fabricadas em AID que estão isoladas eletricamente de outras estruturas que necessitam de potenciais mais negativos.

4.1 Teorias sobre a fragilização pelo hidrogênio

Ao longo do tempo, várias teorias foram propostas para explicar a fragilização pelo hidrogênio. No entanto, não existe uma única teoria que explique completamente o fenômeno. Na prática, pode-se ter alguns micromecanismos atuando simultaneamente, prevalecendo um ou outro, dependendo das condições de ensaio e do material. As teorias mais importantes foram a da pressão, da energia superficial, da decoesão e teorias da plasticidade local, que descrevem a interação do hidrogênio com as discordâncias.

A literatura recente tem apontado para a existência de dois micromecanismos atuantes quando ocorre a combinação AID e proteção catódica, sendo eles: plasticidade local aumentada pelo hidrogênio (*HELP Hydrogen enhanced local plasticity*) e decoesão aumentada pelo hidrogênio (*HEDE Hydrogen enhanced decohesion*) [27, 42–45]

4.1.1 HEDE

O mecanismo *HEDE* foi primeiramente sugerido por Troiano como a primeira teoria da decoesão. Mais tarde, foi desenvolvida em detalhes por Oriani *et al.* [46]. A *HEDE* é baseada na hipótese do hidrogênio diminuir a força de coesão das ligações metal-metal pela dilatação da rede cristalina. Dessa maneira, o hidrogênio diminui a barreira energética para que ocorra a decoesão dos contornos de grão e dos planos de clivagem. O trincamento ao longo da interface ferrita/austenita pode ser explicado pela alta concentração de H nesse local [44]. Dabah *et al.* [47] mostraram, através de experimentos de análise de desorção térmica de H, que a interface γ/α possui a maior energia associada (50,2 - 57,4 kJ/mol) ao aprisionamento deste elemento.

4.1.2 HELP

O micromecanismo *HELP*, diferentemente do *HEDE*, é caracterizado pelo fato do H aumentar a mobilidade das discordâncias. Devido ao efeito de blindagem elástica, a

movimentação das discordâncias tem como característica o deslizamento facilitado em planos cristalográficos preferenciais na ponta da trinca. Isso gera um “amolecimento local” e ocorre o crescimento de trincas pelo coalescimento de microcavidades ao longo desses planos preferenciais. Apesar do micromecanismo ter caráter plástico, devido à movimentação de discordâncias, macroscopicamente pode ser descrito como frágil [33, 48–50].

Em suma, uma trinca gerada pelo micromecanismo *HELP* terá a tendência de se iniciar a partir de planos localizados próximos à ponta da trinca.

4.2 Falhas em serviço de equipamentos devido à fragilização pelo hidrogênio

Nos últimos 20 anos os AID e os AISD têm sido extensivamente usados em aplicações submarinas. As petrolíferas atuantes no segmento *offshore* elaboraram um documento onde reportaram que até hoje oito falhas atribuídas ao *HISC* ocorreram em componentes fabricados em duplex. A partir do conhecimento dessas falhas as seguintes conclusões foram feitas [2]:

- Em quatro dos oito casos reportados, as solicitações mecânicas estavam acima do patamar crítico aceitável para que as trincas iniciassem e se propagassem.
- Em cinco dos oito casos, nenhum revestimento foi aplicado e nos outros três casos restantes o revestimento estava danificado.
- Em três dos oito casos de falhas, havia um excesso na quantidade de ferrita de soldas em ângulo, mais de 80%. Em um dos três casos houve grande deformação plástica, devido ao sub dimensionamento da garganta de uma das soldas em ângulo.
- Tanto os AID quanto os AISD sofreram falhas devido ao *HISC*

Capítulo 5

Materiais e Métodos

5.1 Materiais

O material usado nos experimentos foi o aço inoxidável hiper duplex SAF 3207HD (UNS S33207), fabricado e fornecido pela empresa AB Sandvik materials technology. A composição química do material como recebido é apresentada abaixo, na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Composição química do aço SAF 3207HD na condição como recebido. Composição química em percentagem em peso, balanço: ferro. Fornecido pelo fabricante.

Cr	Ni	Mo	Cu	C	Si	Mn	N	P	S
31,510	7,020	3,550	0,210	0,014	0,260	0,800	0,480	0,019	0,001

O índice PRE_N foi calculado utilizando a equação (2.1) junto com a composição química fornecida pelo certificado do fabricante, resultando no valor:

$$PRE_N = 50,91$$

O material foi produzido por meio do processo de fusão em forno do tipo AOD, em seguida extrudado em forma de tarugo e laminado por mandrilamento, resultando em um produto isento de costura. Os tubos foram recebidos com 30 cm de comprimento, 14,70 mm de diâmetro externo e 1,00 mm de espessura.

5.2 Caracterização Microestrutural

5.2.1 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas a partir de cortes feitos no tubo, um transversal e outro longitudinal, em relação ao sentido de laminação. Em seguida, cada pedaço

de tubo foi embutido em baquelite condutora de cura a quente, como mostra a figura 5.1.

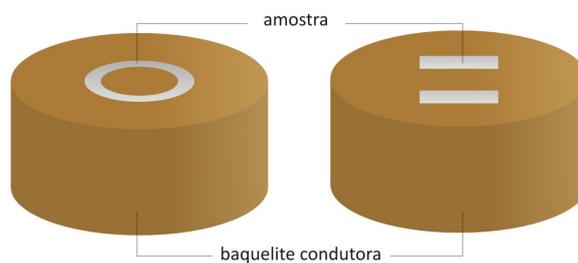


Figura 5.1: Amostras embutidas em baquelite condutora. Cortes transversal e longitudinal, respectivamente.

Após o embutimento, as amostras foram lixadas utilizando a série de papéis abrasivos 100, 220, 320, 400, 600, 1200 e #2500 e, em seguida, foram polidas com pasta de diamante com granulometria 6, 3 e $1\mu\text{m}$ até atingir superfície espelhada. Após o polimento, as amostras foram limpas com acetona P.A., a fim de remover quaisquer partículas e, em seguida, secadas com uma pistola de ar quente.

5.2.2 Ataque

O ataque químico ou eletroquímico é usado para revelar a microestrutura dos aços duplex, sendo ele seletivo para cada fase. Diversos ataques podem ser realizados nos aços da família duplex conforme a norma ASTM E407-07 [51]. O ataque escolhido foi o eletroquímico com hidróxido de sódio (NaOH), com concentração 10M e tensão de 3V aplicada durante 5 segundos. Além de proporcionar um bom contraste entre as fases, o ataque realizado com NaOH possibilita revelar fases intermetálicas deletérias, conforme sugere a norma ASTM A923-08 [52].

5.2.3 Metalografia

A técnica de metalografia foi usada para averiguar as características da microestrutura do AIHD. As amostras foram analisadas por meio de microscopia ótica, utilizando diversos aumentos com o microscópio da marca Olympus modelo GX71.

A partir das imagens obtidas com o microscópio ótico, utilizou-se os programas *Metallographica* e *AnalySIS* para realizar técnicas de metalografia quantitativa. As frações volumétricas de cada fase foram medidas tomando-se 5 campos em cada amostra. Essa análise procedeu de maneira simples e direta, uma vez que o bom contraste entre as fases propiciou o funcionamento correto do programa. Outras medidas foram tomadas, como o espaçamento inter-austenítico para a amostra da seção longitudinal do tubo e o tamanho de grão austenítico para a amostra que continha o corte transversal do tubo.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura MEV

Para melhor caracterização da microestrutura, empregou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o equipamento da marca JEOL, modelo JSM 6460LV, com EDS acoplado da marca Thermo/Noran System SIX-Model 200.

O uso do EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*) permitiu caracterizar cada uma das fases por meio da composição química de maneira semi-quantitativa. A capacidade de obter maiores aumentos por meio desta técnica, unido ao uso do EDS, possibilitou uma investigação minuciosa em relação à presença de intermetálicos.

5.2.5 Difração de Raios-X

A técnica de difração por Raios-X foi empregada para analisar o material como recebido. Uma amostra foi cortada em forma de uma pequena chapa com dimensões de 0,5cm x 0,5cm, panificada e, em seguida, foi submetida ao ensaio no difratômetro modelo MINIFLEX, da marca Higaku, com radiação de CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), nas condições de 2θ , no intervalo de 40 a 90°, passo de 0,05 e tempo de contagem de 5 segundos.

O resultado da difração de Raios-X da amostra como recebida foi comparado com as informações cristalográficas catalogadas no livro Pearson's Handbook, a fim de caracterizar as fases presentes [53].

5.3 Ensaios Eletroquímicos

5.3.1 Preparação das soluções

Para o ensaio de polarização cíclica e hidrogenação sob tensão foi utilizada a solução de água do mar sintética, constituída de 3,5% em peso de cloreto de sódio (NaCl). As soluções usadas nos ensaios foram utilizadas na condição naturalmente aerada e preparadas com sais de NaCl de padrão analítico e água bidestilada.

5.3.2 Ensaio de polarização cíclica

O ensaio de polarização cíclica foi realizado no potenciostato da marca AUTOLAB, modelo PGSTAT 100, com uma interface eletroquímica. Uma amostra quadrada, com dimensões 1,5mm x 1,5mm, foi retirada do tubo de AIHD e, em seguida, foi lixada até # 600. Logo após o lixamento, a amostra foi limpa com álcool etílico absoluto, seca e montada em um aparato eletroquímico, composto de um contra eletrodo de platina, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) usado como referência e a solução 3,5% de NaCl previamente preparada.

O ensaio de polarização cíclica iniciou-se após 1 hora de imersão da amostra na solução em questão, conforme a norma ASTM G61-86 [54], partindo do potencial de circuito aberto (ou de corrosão), executando varredura contínua e descendente, com taxa de varredura de 1mV/s, até atingir -2V, onde o sentido da varredura foi revertido para o sentido ascendente até 2V, invertendo novamente o sentido da varredura até o potencial de circuito aberto, onde o ensaio foi encerrado. A figura 5.2 ilustra o procedimento.

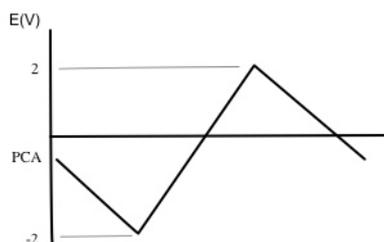


Figura 5.2: Esquema ilustrativo da varredura do potencial para o ensaio de polarização cíclica.

5.4 Ensaio de Hidrogenação sob Tensão

O ensaio de hidrogenação sob tensão visou simular as condições de serviço em que o AIHD está sujeito na indústria *offshore*. O intuito principal deste experimento foi avaliar como o efeito sinérgico entre tensão mecânica e a presença de hidrogênio, gerado na superfície do metal devido à aplicação de proteção catódica, modifica as propriedades mecânicas do tubo em tração uniaxial.

O aparato utilizado para a realização do ensaio foi constituído por uma célula (figura 5.3) e um conjunto de garras especiais de fixação, ambos desenvolvidos pelo Laboratório de Propriedades Mecânicas COPPE/UFRJ; uma fonte da marca ICEL, modelo PS-5100 e uma máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL 10000, com capacidade máxima de 100 kN.

Primeiramente, o tubo foi posicionado e selado dentro da célula. Em seguida, o conjunto célula e tubo foi posto na máquina de ensaio e tracionado uniaxialmente com uma carga constante de 2.431kgf, que representa 75% do limite de escoamento do material. Após o carregamento mecânico, a célula era preenchida com a solução de 3,5% NaCl, ocupando um volume de cerca de 1.000 cm³, que mantinha aproximadamente 8cm do tubo em imersão. Para simular a proteção catódica, uma fonte de amperagem variável foi adicionada ao sistema, sendo o pólo negativo ligado ao tubo e o pólo positivo ligado ao eletrodo de platina. Uma vez escolhido o valor da densidade de corrente o ensaio era iniciado.

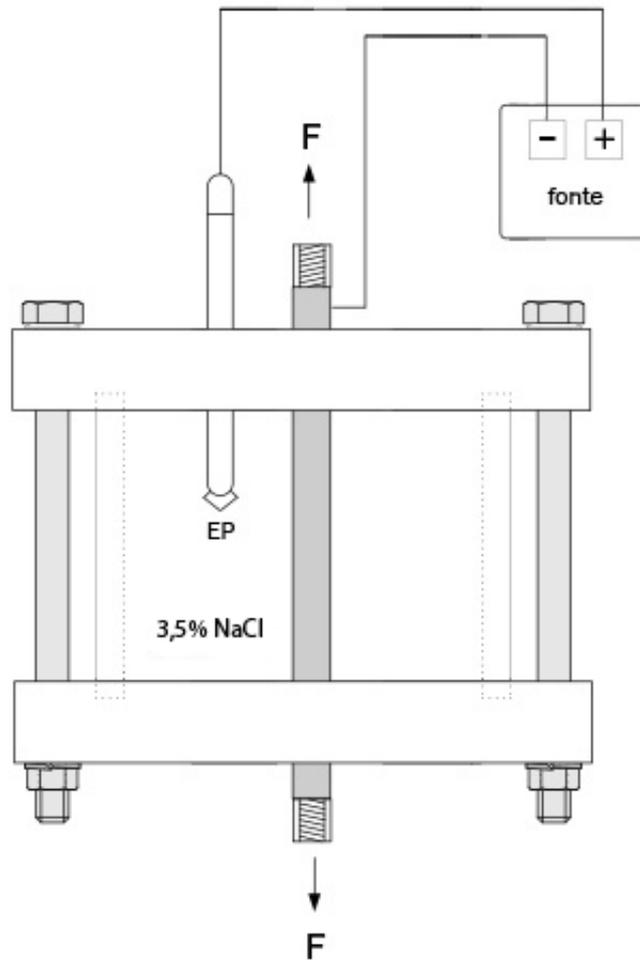


Figura 5.3: Desenho ilustrativo da célula usada no ensaio de hidrogenação sob tensão. Adaptado de [14].

Utilizaram-se diversos valores de densidade de corrente. Para cada valor escolhido o ensaio durava 160 horas.

5.5 Ensaio de Tração

O ensaio de tração era realizado logo após o término de cada ensaio de hidrogenação sob tensão. O objetivo deste ensaio foi avaliar o quanto o hidrogênio inserido na microestrutura afetava as propriedades mecânicas do tubo de AIHD.

Os ensaios foram realizados na mesma máquina do ensaio de hidrogenação sob tensão, onde um conjunto de garras foi instalado. Dois mandris usinados especialmente para se ajustar ao diâmetro interno do tubo foram inseridos em cada extremidade para evitar a deformação do tubo devido à pressão da garra.

Os tubos foram ensaiados em tração uniaxial até a ruptura, à taxa de deformação

de 1mm/min, possuindo comprimento total de 200 mm e comprimento útil (L_0) de 60 mm.

5.6 Fractografias e perfil das trincas

Após o ensaio de tração, superfícies das fraturas de cada condição de ensaio, inclusive na condição como recebido, foram analisadas em MEV, no mesmo equipamento descrito na seção 5.2.4 para análise dos micro mecanismos de fratura, utilizando aumentos de 150 a 3000x. Foram empregadas técnicas de fractografia quantitativa para medir o dano causado pelo hidrogênio nas diferentes condições de proteção catódica.

Após o término do ensaio de tração houve o aparecimento de trincas na parede externa do tubo. Essas trincas foram documentadas em MEV sob ataque eletroquímico.

Capítulo 6

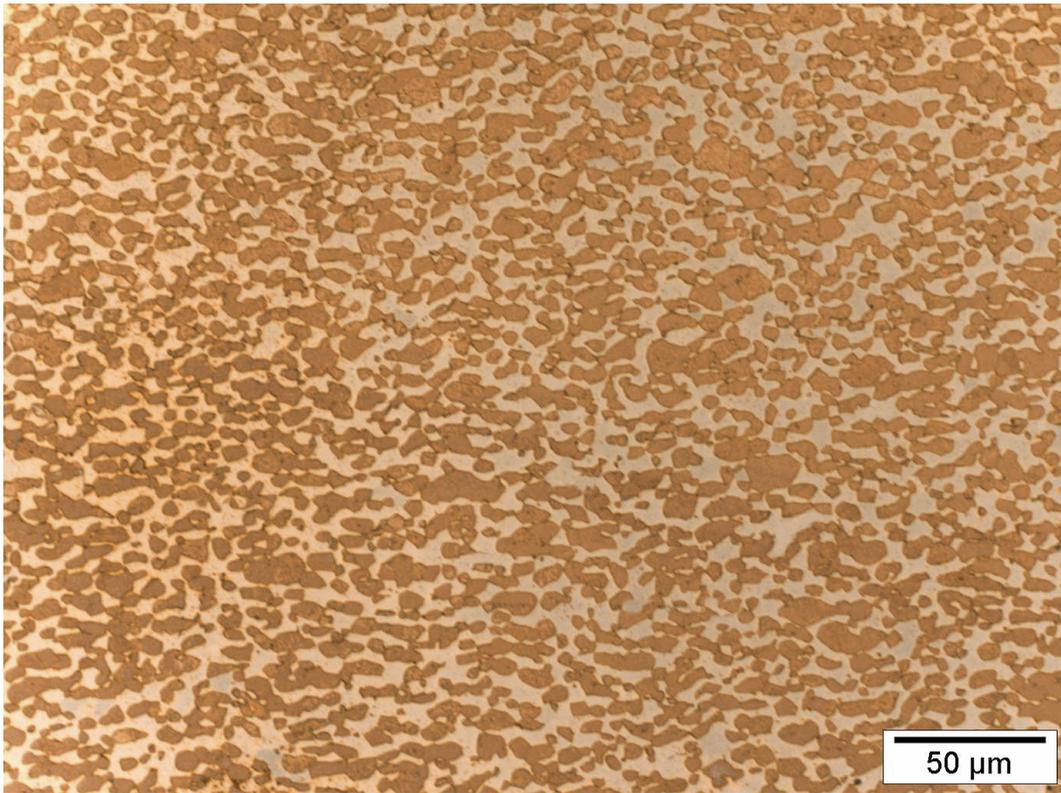
Resultados

6.1 Caracterização microestrutural

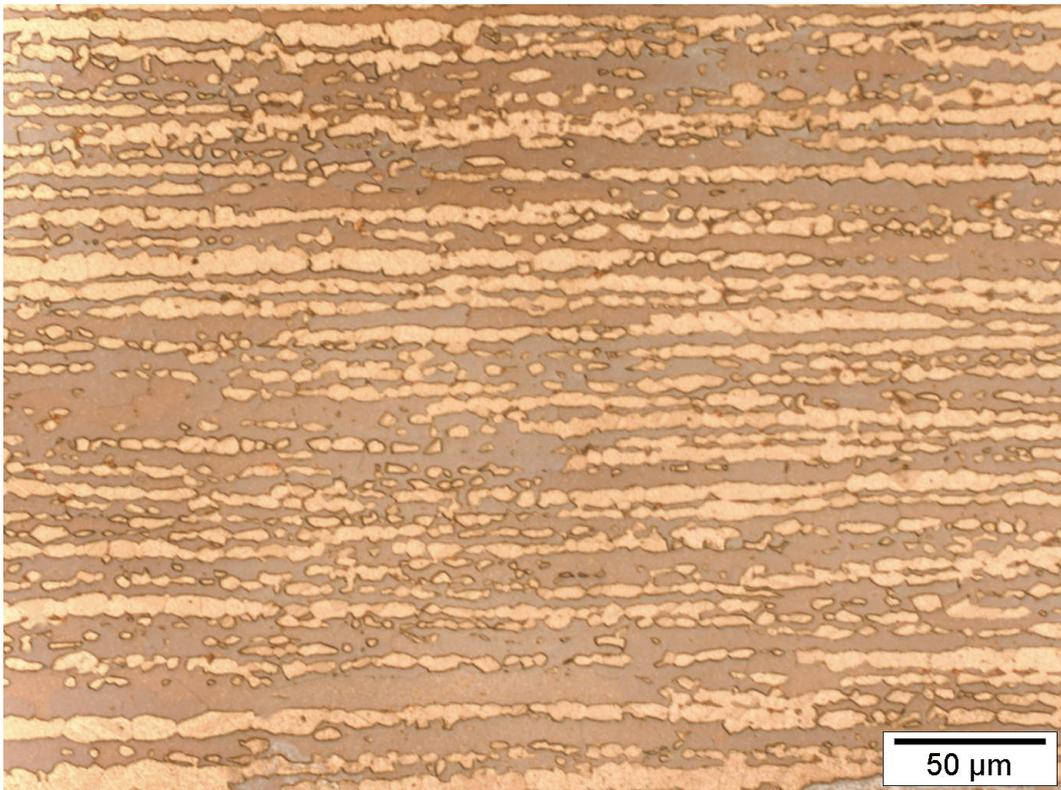
6.1.1 Metalografia

As figuras 6.1b, 6.2b e 6.3b, referentes a cortes longitudinais do tubo, evidenciam grãos de austenita extremamente alongados e achatados em meio a uma matriz ferrítica semi contínua. A morfologia alongada e achatada dos grãos austeníticos é devido ao processo de laminação por passo pelegrino. Nas figuras 6.1a, 6.2a e 6.3a, referentes a cortes transversais do tubo, os grão austeníticos assumem a morfologia de pequenas ilhas em meio à matriz ferrítica. Era de se esperar que a matriz fosse ferrítica, uma vez que foi a primeira fase a se solidificar, conforme previu o diagrama pseudobinário mostrado na figura 2.3a.

Além de proporcionar um bom contraste entre as fases, o ataque realizado com NaOH possibilita revelar fases intermetálicas, como a fase σ . Entretanto, a partir das observações realizadas, não ficou constatada a presença de fases intermetálicas. O procedimento para essa constatação seguiu a norma ASTM A923-08 [52]. Era de se esperar a inexistência de fases intermetálicas, já que as mesmas afetam as propriedades do aços, essa constatação corrobora com o certificado emitido pelo fabricante.

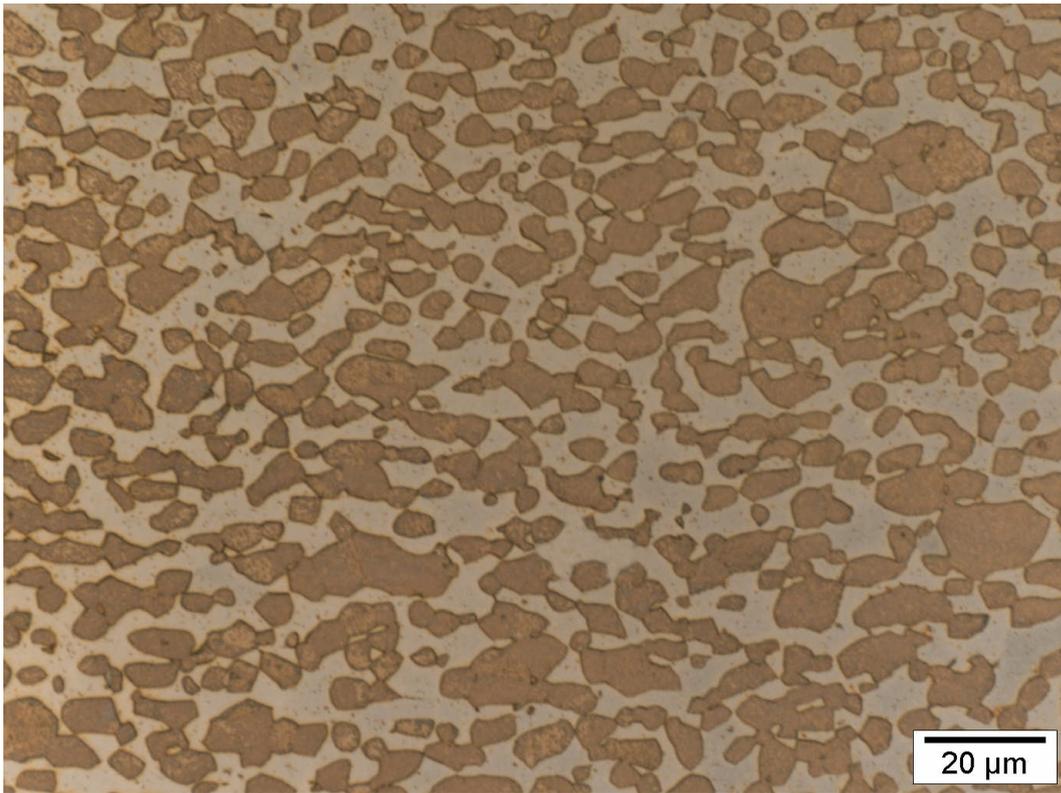


(a)

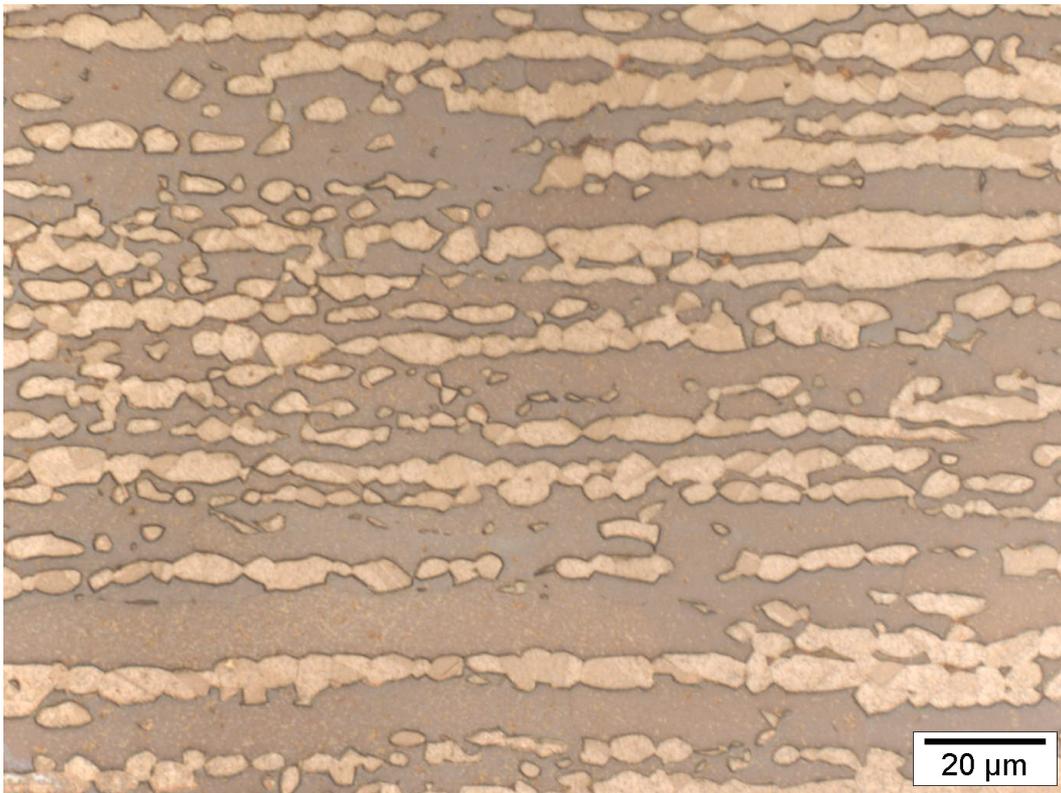


(b)

Figura 6.1: Micrografias do tubo de AIHD realizadas em microscópio óptico com o aumento relativo de 500x; (a) corte transversal, (b) corte longitudinal



(a)



(b)

Figura 6.2: Micrografias do tubo de AIHD realizadas em microscópio óptico com o aumento relativo de 1000x; (a) corte transversal, (b) corte longitudinal

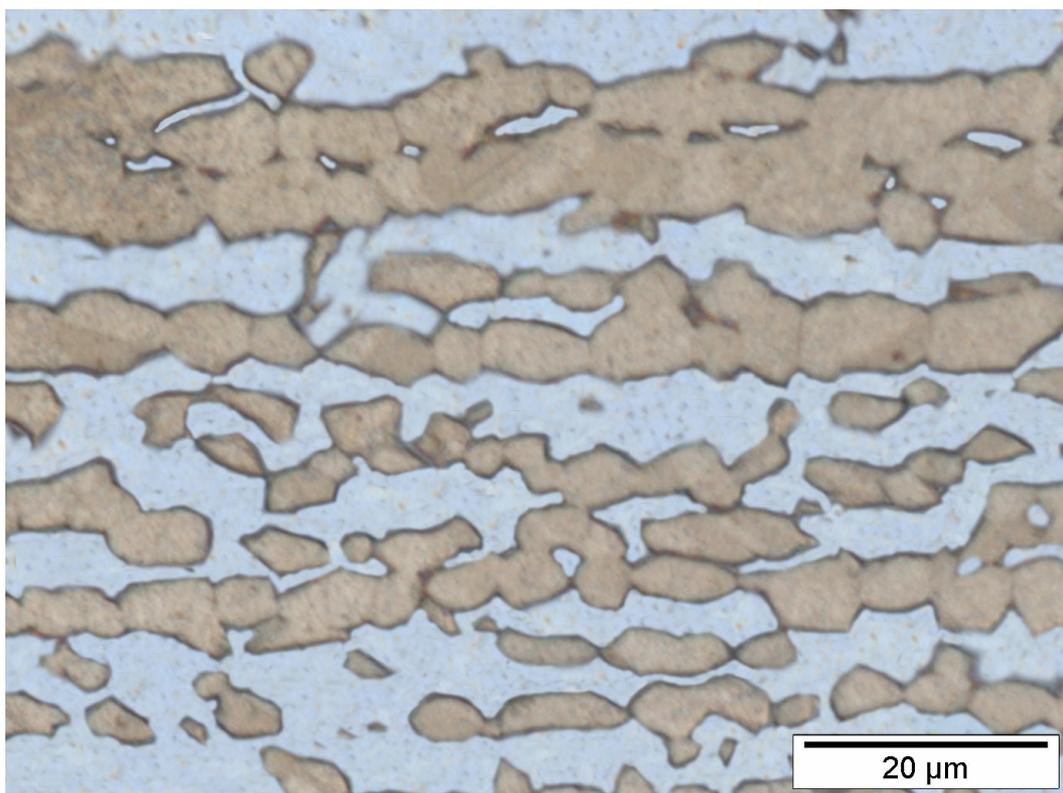
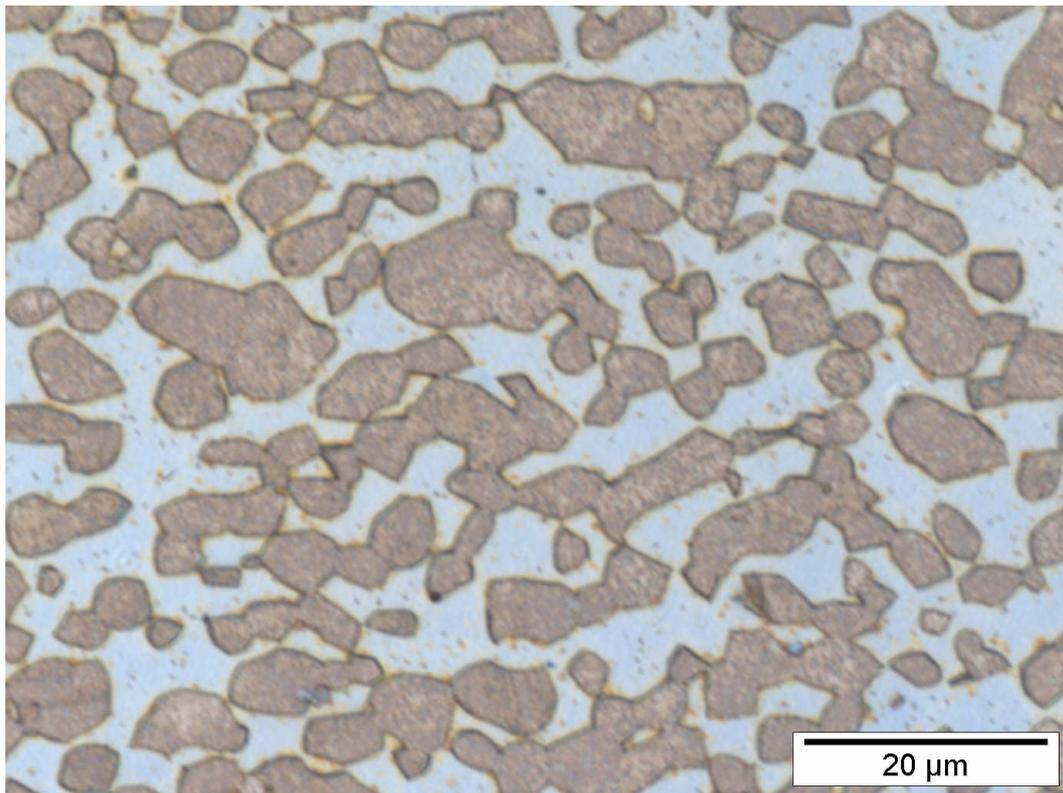


Figura 6.3: Micrografias do tubo de AIHD realizadas em microscópio ótico com o aumento relativo de 2000x; (a) corte transversal, (b) corte longitudinal

As micrografias do material do presente trabalho foram analisadas pelos programas *Metallographica* e *AnalySIS*, a fim de medir a fração volumétrica de cada fase, assim como o espaçamento inter austenítico. Devido à diferença de contraste entre cada fase, o programa *Metallographica* contabilizou os *pixels* referentes a cada uma das fases e calculou a proporção. O programa *AnalySIS* foi utilizado para medir o espaçamento inter austenítico, que corresponde à distância entre duas colônias da austenita da vista longitudinal. Os resultados foram sumarizados na tabela 6.1

Tabela 6.1: Razão entre fases (austenita-ferrita) e espaçamento inter-austenítico médio.

Material	% Austenita	% Ferrita	Espaçamento inter-austenítico médio
SAF 3207HD	51	49	9 μ m

6.1.2 MEV

As análises feitas em MEV demonstram, por meio de análise química semi-quantitativa dos elementos de liga, que a matriz com topografia menos elevada refere-se à fase ferrita e as ilhas bem definidas à fase austenita (figura 6.4).

A percentagem em peso de níquel é maior na fase austenita do que na fase ferrita. Em contrapartida, a quantidade de cromo e molibdênio é maior na fase ferrita. Isso confirma o que já se sabe da literatura. O cromo e o molibdênio atuam como elementos α -gênicos, estabilizando a ferrita, e o níquel atua como elemento γ -gênico, estabilizando a austenita (figura 6.4 e tabela 6.2).

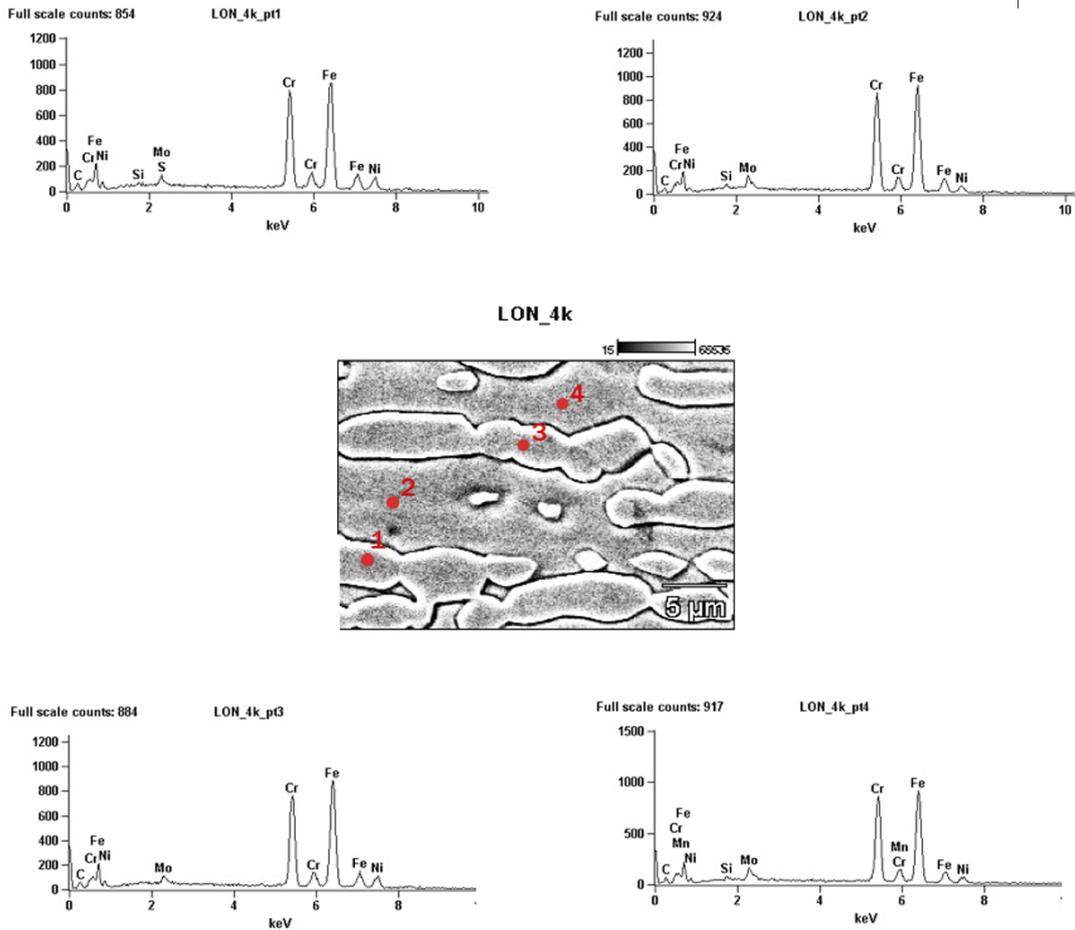


Figura 6.4: Análise química semi-quantitativa feita por EDS

Tabela 6.2: Caracterização das fases ferrita e austenita por análise química semi-quantitativa obtida por *EDS*. Composição química em porcentagem em peso, balanço: ferro.

-	Cr	Fe	Ni	Mo
ponto 1	27,43	49,10	6,38	1,53
ponto 2	29,77	50,07	4,37	3,28
ponto 3	26,34	48,95	6,58	2,19
ponto 4	28,07	48,42	4,01	3,87

A imagem 6.5 foi feita utilizando elétrons retro espalhados, com o intuito de investigar a microestrutura acerca de fases intermetálicas. A existência de fases intermetálicas se revelaria em cor escura, pois as mesmas são ricas em elementos pesados como o cromo e o molibdênio. Conclui-se, então, a inexistência dessas fases.

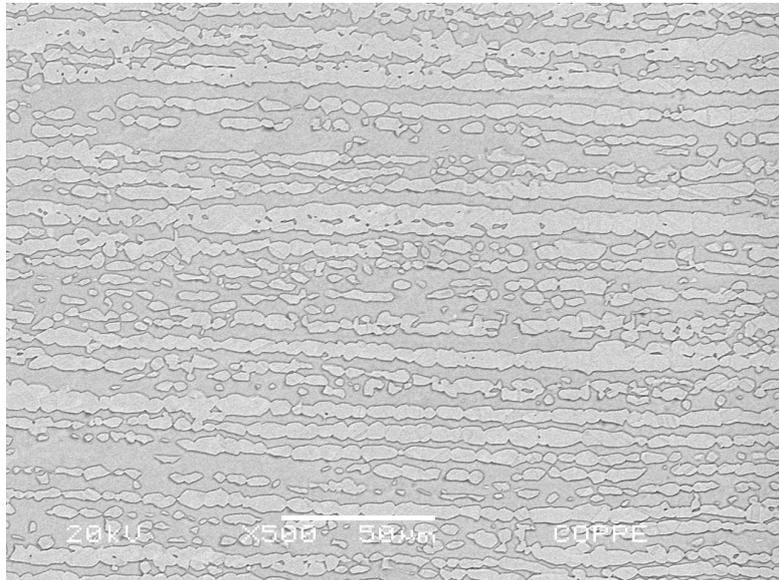
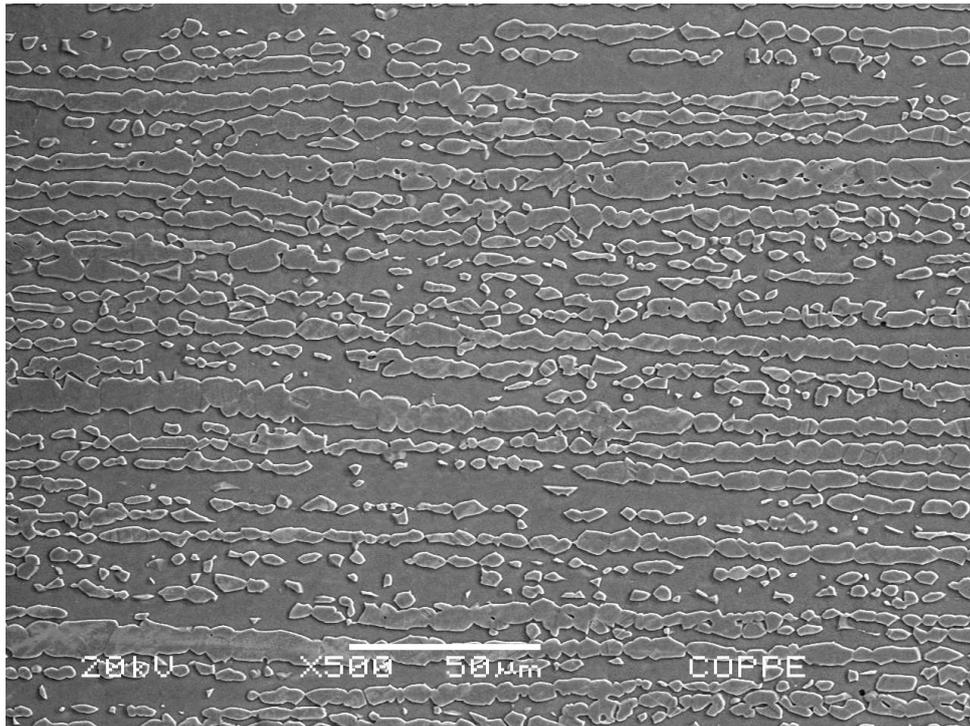
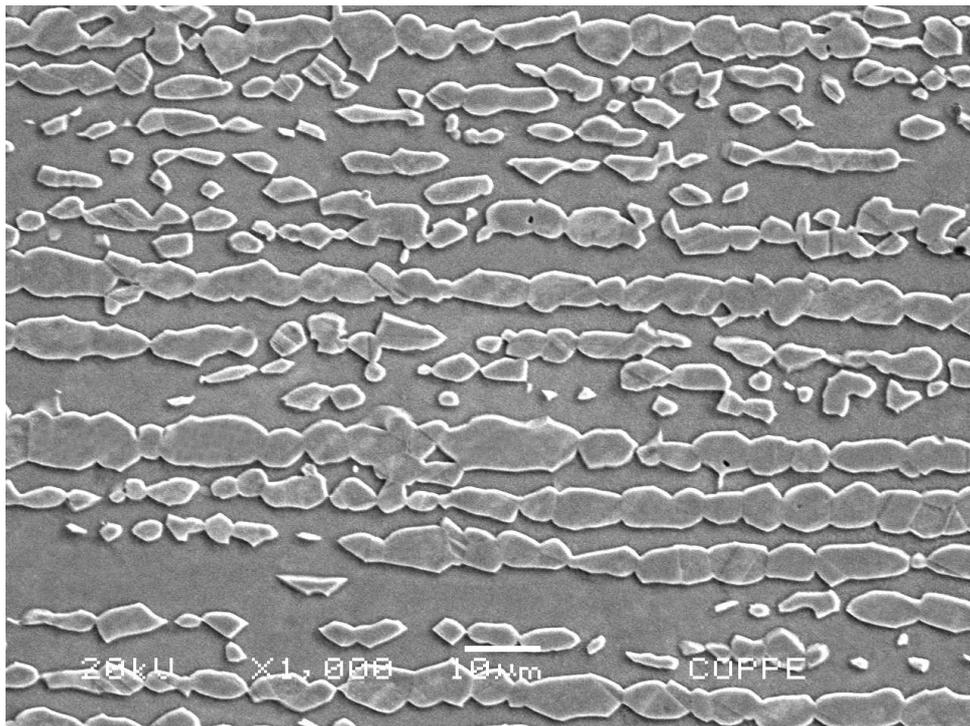


Figura 6.5: Micrografia do tubo de AIHD na direção longitudinal realizadas em MEV utilizando elétrons retro espalhados, aumento relativo de 1000x

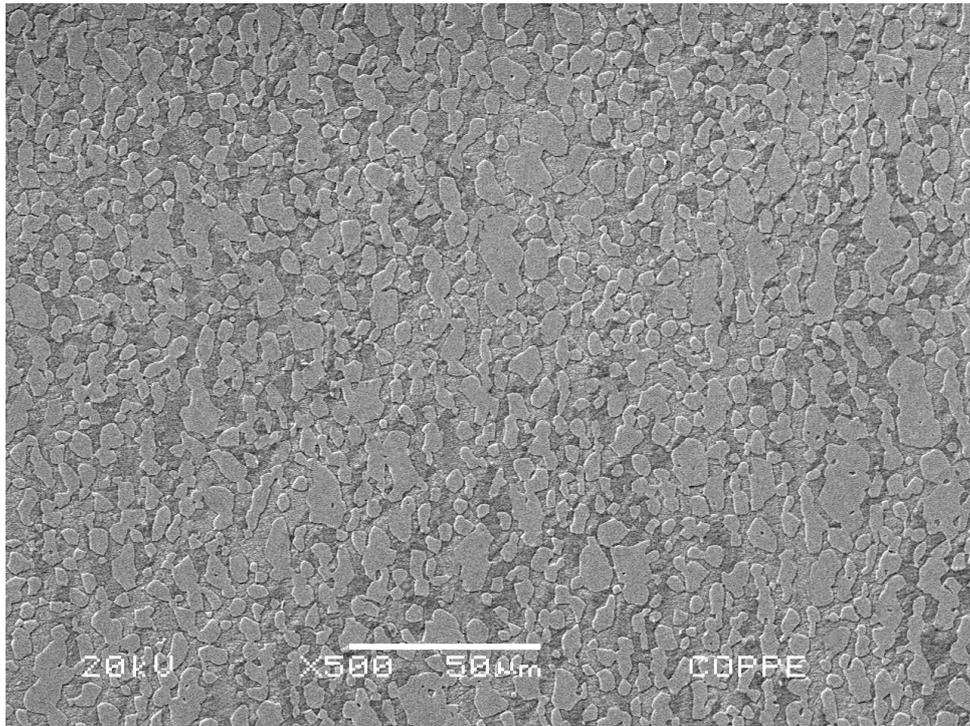


(a)

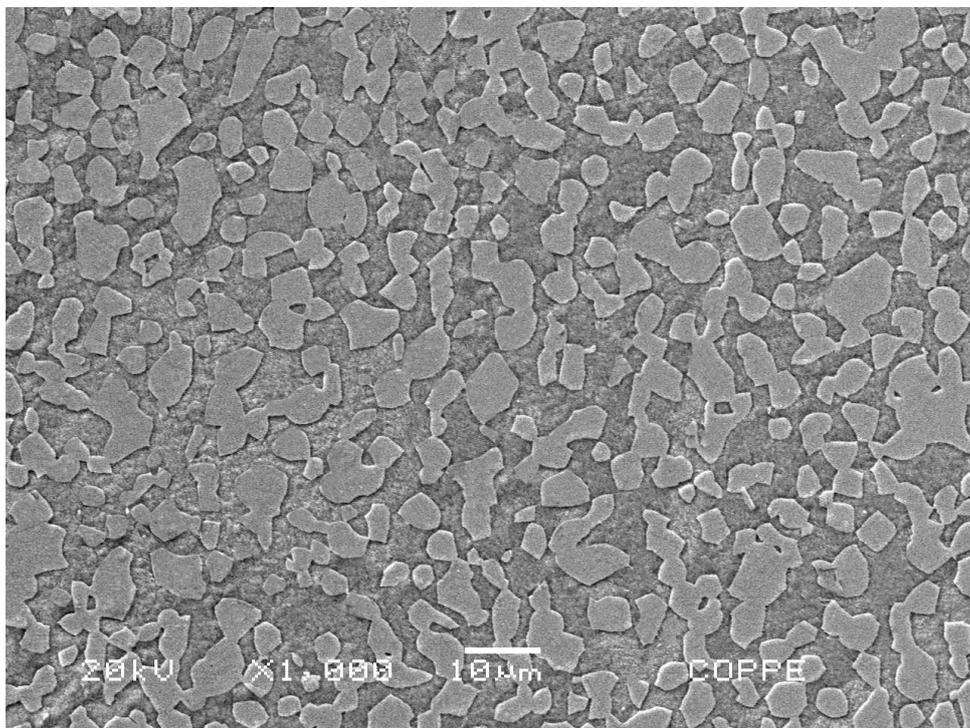


(b)

Figura 6.6: Micrografias do tubo de AIHD na direção longitudinal realizadas em MEV; (a) aumento relativo de 500x, (b) aumento relativo de 1000x



(a)



(b)

Figura 6.7: Micrografias do tubo de AIHD na direção transversal realizadas em MEV; (a) aumento relativo de 500x, (b) aumento relativo de 1000x

6.1.3 Difração de Raios-X

A figura 6.8 mostra o difratograma de uma amostra do tubo na condição como recebido. Analisando os espectros da difração percebe-se que o material recebido é composto unicamente de ferrita e austenita. Nenhum pico referente a fases intermetálicas deletérias às propriedades do aço se mostrou presente no difratograma.

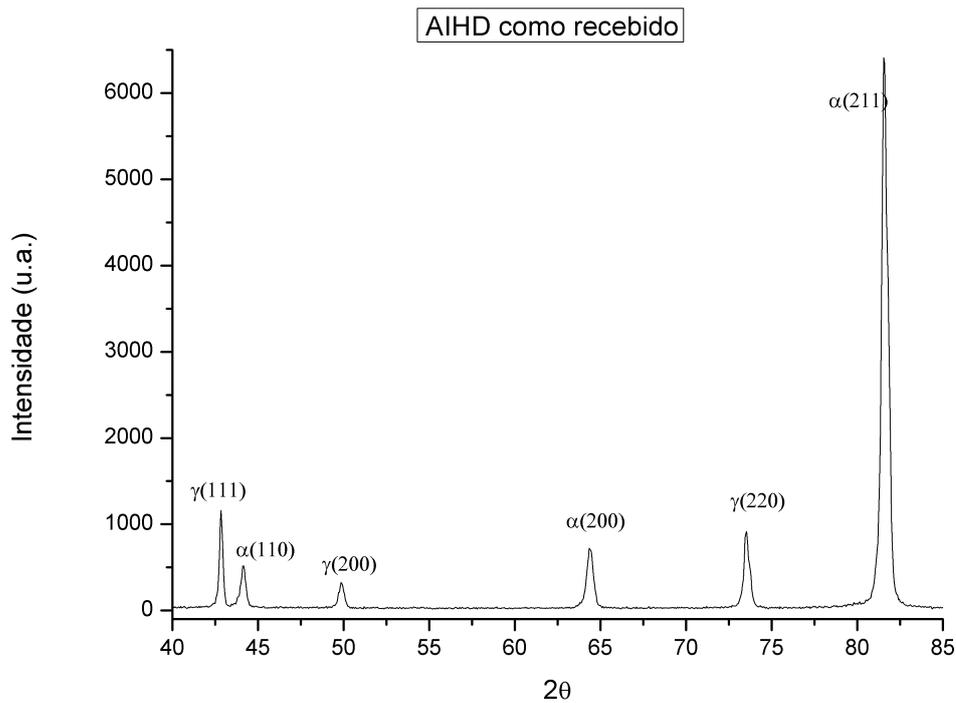


Figura 6.8: Espectro de difração de raios-X para o aço SAF 3207.

6.2 Ensaio de polarização cíclica

O resultado do ensaio de polarização cíclica é mostrado na figura 6.9. Nesta figura foram apresentados os resultados para a varredura de -2 à +2V, levando em conta o potencial de circuito aberto. Ficaram constatados dois potenciais de pite distintos, evidenciados pela mudança de comportamento da curva potencial x log da densidade de corrente. Nesse momento ocorre um aumento da densidade de corrente devido à quebra do filme protetor na região passiva da curva. O primeiro potencial de pite encontrado é devido à quebra do filme passivo na fase ferrita e o segundo potencial de pite corresponde à quebra desse filme na austenita. A diferença entre os potenciais é devido ao particionamento dos elementos de liga em cada fase. A ferrita contém maiores concentrações de Cr e Mo, enquanto a austenita contém concentrações maiores de Ni e N. Dessa maneira, cada fase possui um valor de PRE_N distinto, sendo a austenita a fase que apresenta potencial de pite mais nobre.

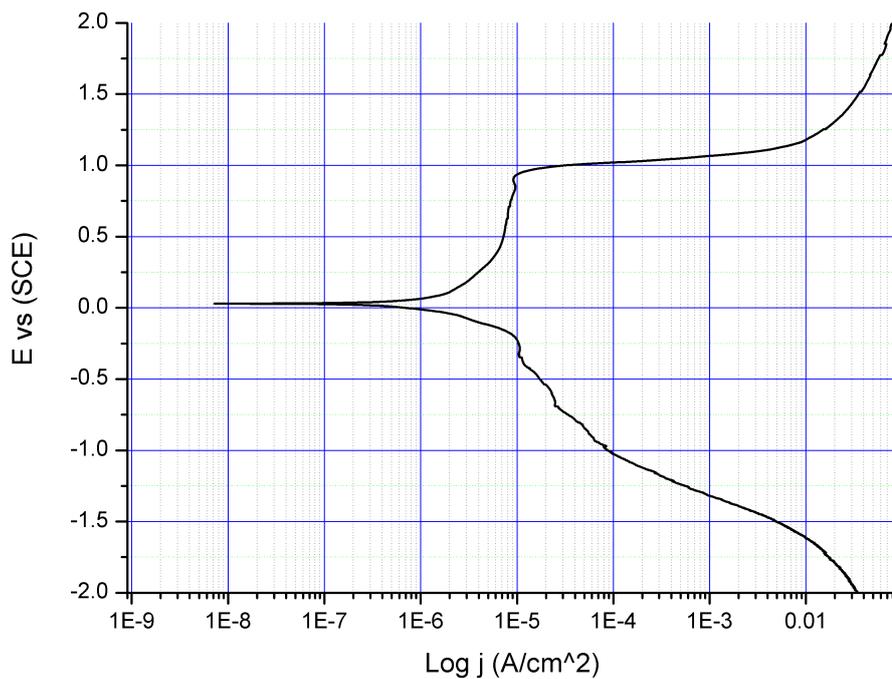


Figura 6.9: Resultado do teste de polarização cíclica para o aço SAF 3207 na condição como recebido com os ramos catódico e anódico. Solução de 3,5% NaCl naturalmente aerada. Taxa de varredura de 1 mV/min.

O colega da Silva [4] reportou em seu trabalho o mesmo comportamento para um AISD SAF 2507.

Os valores dos potenciais de pite, tanto do AIHD SAF 3207 do presente estudo quanto do AISD SAF 2507 estudado por da Silva foram sumarizados na tabela 6.3:

Tabela 6.3: Potenciais de pite associados para as fases ferrita e austenita presentes nos aços SAF 3207 e SAF 2507.

Material	$E_{pite\gamma}$	$E_{pite\alpha}$	$\Delta_{\gamma-\alpha}$
SAF 3207	765	966	201
SAF 2507 [4]	540	862	322

Os potenciais de pite associados às fases ferrita e austenita no AIHD SAF 3207 são superiores aos potenciais encontrados por da Silva [4] para o AISD SAF 2507. A diferença entre esses valores é devido à presença maior de elementos de liga no AIHD que melhoram a resistência à corrosão. Outra característica importante do aço SAF 3207 em relação ao aço SAF 2507 é a menor diferença entre os potenciais de pite da austenita e da ferrita. É recomendável que os dois potenciais estejam o mais próximo possível um do outro, pois isso garantiria um comportamento homogêneo quanto à corrosão.

A parte catódica da curva de polarização serviu para definir o potencial de proteção catódica no ensaio de hidrogenação sob tensão. Sabendo-se a densidade de corrente aplicada em cada tubo, é possível obter o potencial equivalente de proteção. Dessa maneira, não foi necessário o emprego de uma semi-célula durante o ensaio de hidrogenação sob tensão para registrar o potencial aplicado. O uso da curva de polarização, para verificar o potencial de proteção aplicado, só é válido caso não se tenha uma queda ôhmica acentuada devido ao esgotamento da solução empregada durante o ensaio de hidrogenação sob tensão. O esgotamento da solução foi contornado pela sua troca a cada 24 horas. As densidades de corrente e o potencial correspondente de cada ensaio de hidrogenação sob tensão foram listados na tabela 6.4.

Tabela 6.4: Valores da densidade de corrente e potencial aplicado durante o ensaio de hidrogenação sob tensão obtidos a partir da curva de polarização.

Corrente	Densidade de corrente [A/cm^2]	Potencial [mV]
0,05 A	$1,53 \times 10^{-3}$	1353
0,1 A	$2,71 \times 10^{-3}$	1422
1 A	$2,71 \times 10^{-2}$	1895
2 A	$5,42 \times 10^{-2}$	acima de 2000

6.3 Ensaio de tração

O ensaio de tração uniaxial serviu para avaliar os danos causados devido à entrada e interação do hidrogênio com a microestrutura dos tubos do AIHD SAF 3207. A partir desse ensaio foi possível avaliar as propriedades mecânicas dos tubos após cada condição de carregamento de hidrogênio, usando como comparativo um tubo ensaiado na condição como recebido, sem hidrogênio.

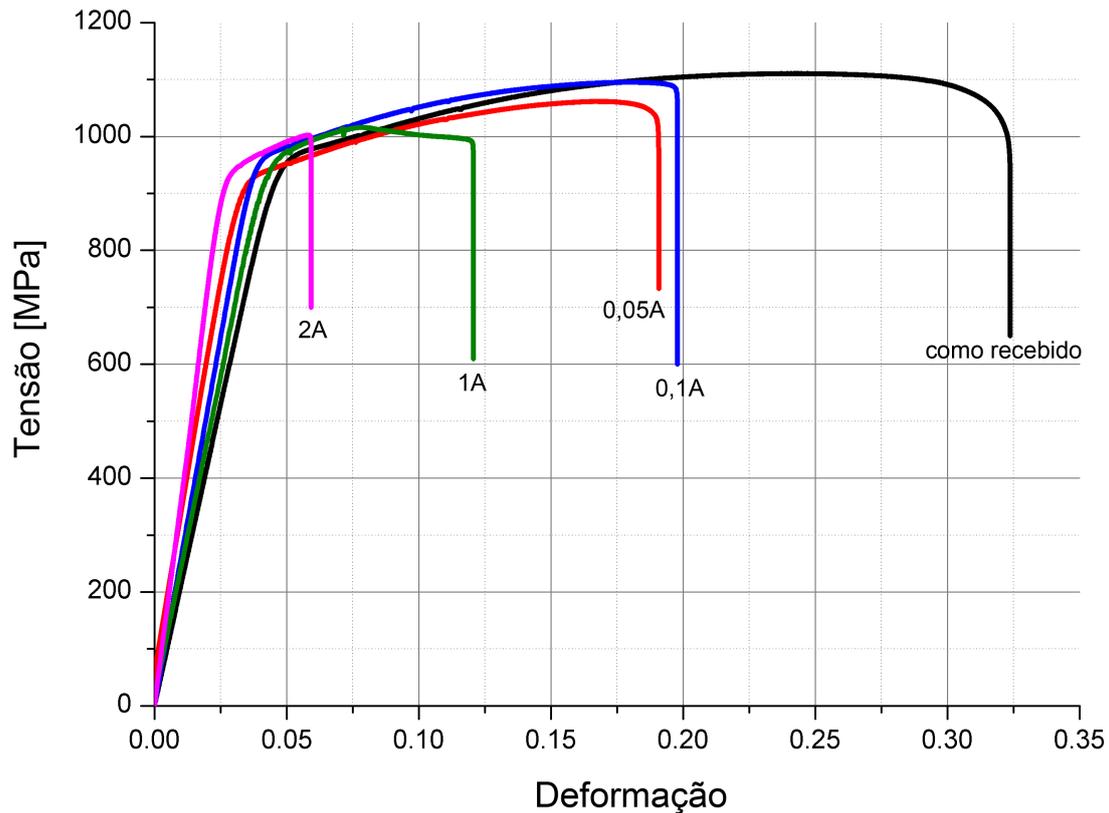


Figura 6.10: Resultado do ensaio de tração realizado logo após o ensaio de hidrogenação sob tensão

Ficou constatado que todas as propriedades mecânicas sofreram decréscimo, sendo a ductilidade a propriedade mais afetada. A redução do alongamento, RA, foi baseada nos valores de alongação à fratura obtida após o ensaio de tração para um tubo ensaiado na condição como recebido e na condição hidrogenada.

$$RA = \left(1 - \frac{\varepsilon_H}{\varepsilon_{ar}}\right) \times 100\% \quad (6.1)$$

A tabela 6.5 mostra a perda de propriedades mecânicas para cada uma das condições de ensaio.

Tabela 6.5: Propriedades mecânicas em tração uniaxial após o ensaio de hidrogenação sob tensão do aço SAF 3207.

Condição	σ_{LE} [MPa]	σ_T [MPa]	Alongamento[%]	Redução do alongamento*[%]
Como recebido	940	1110,42	28,17	-
0,05 A	830,42	1001	15,56	44,76
0,1 A	936,51	1001,24	15,83	43,81
1 A	913,75	1016,15	7,89	71,99
2 A	920	1002	3,22	85,57

*em relação ao tubo ensaiado até a ruptura na condição como recebido.

O tubo ensaiado na condição como recebido apresentou comportamento dúctil, com deformação localizada caracterizada por empescoamento. Obviamente o comportamento dúctil ocorrerá quando a redução do alongamento apresentar um valor próximo a zero. Se o valor de RA for maior ou igual a 60%, o corpo de prova pode ser considerado altamente susceptível à fragilização pelo hidrogênio [14].

Os tubos de AIHD SAF 3207 se mostraram susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio em todas as condições de ensaio. O dano causado pelo hidrogênio mostrou ser maior quanto maior fosse a quantidade de hidrogênio produzido em cada ensaio. Para cada condição de ensaio foi calculada, a partir da lei de Faraday, a quantidade de hidrogênio gerada (tabela 6.6) [4].

Tabela 6.6: Valores da densidade de corrente e quantidade de hidrogênio para cada condição de ensaio.

	0,05 A	0,1 A	1 A	2 A
Q_H [mol H/m ³]	$8,08 \times 10^4$	$1,62 \times 10^5$	$1,62 \times 10^6$	$3,23 \times 10^6$
Q_H [ppm H/Fe]	$7,08 \times 10^5$	$1,42 \times 10^6$	$1,42 \times 10^7$	$2,83 \times 10^7$
Densidade de corrente [mA/cm ²]	1,35	2,71	27,08	54,16
Densidade de corrente [mA/m ²]	13.540,45	27.080,90	270.808,96	541.617,92

A maior perda de ductilidade no ensaio conduzido com corrente de 0,05 A em relação ao ensaio conduzido com corrente de 0,1 A parece controverso. Contudo, existe uma competição entre a formação de bolhas de H₂ e a adsorção de hidrogênio atômico na parede do tubo [4]. Apesar da corrente de 0,05 A ser menor, a eficiência do processo de adsorção e absorção é maior. Isso faz com que a quantidade de hidrogênio que penetra no tubo seja superior, causando maior dano ao material.

Na prática da indústria *offshore*, a maior densidade de corrente de proteção catódica utilizada em plataformas de petróleo é de 430mA/m², em Cook Inlet no

Alaska [55]. A menor densidade de corrente utilizada nos ensaios do presente estudo é cerca de 30 vezes superior à densidade de corrente encontrada em plataformas situadas no Alaska. Isso se deve ao tempo curto de ensaio, que utiliza correntes mais altas para tentar acelerar o fenômeno. Por exemplo, as condições de ensaio de 0,01 A, 0,1 A, 1 A, e 2 A corresponderiam à quantidade de hidrogênio produzido em Cook Inlet após os períodos de 210 dias, 419 dias, 11 anos e 23 anos, respectivamente. No Brasil, as densidades de corrente de proteção catódica não costumam ultrapassar o valor de 180mA/m² [55].

Zakroczymski [31] *et al.* mostraram existir uma relação entre a intensidade da fragilização e a concentração de hidrogênio absorvido na microestrutura de um aço 23Cr-5Ni-3Mo. Para os tubos de AIHD parece existir uma relação semelhante entre intensidade da fragilização ($\varepsilon_H/\varepsilon_{ar}$) e a quantidade de hidrogênio produzida pela técnica de proteção catódica. O efeito da concentração de hidrogênio gerado catodicamente sobre a razão $\varepsilon_H/\varepsilon_{ar}$ é mostrada na figura 6.11.

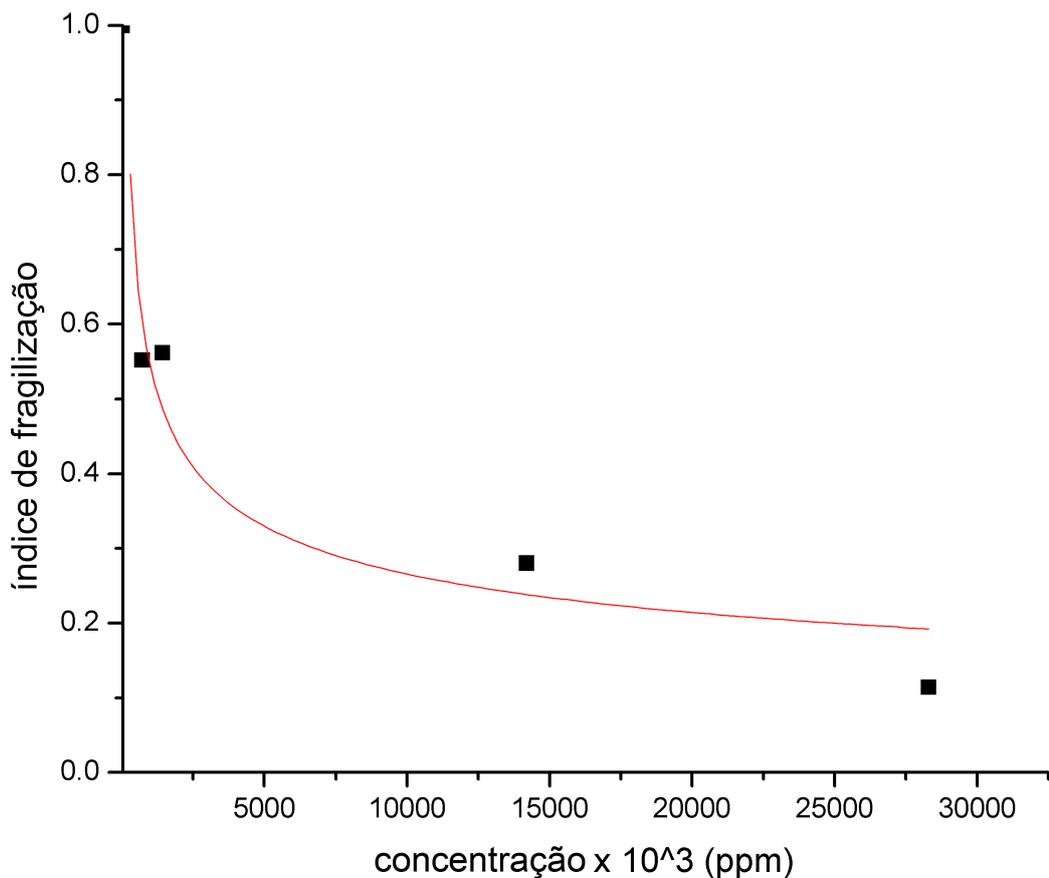


Figura 6.11: Efeito da concentração de hidrogênio, gerada devido à aplicação da proteção catódica, sobre o índice de fragilização $\varepsilon_H/\varepsilon_{ar}$

Sendo a curva que melhor ajusta os pontos:

$$\frac{\varepsilon_H}{\varepsilon_{ar}} = 4,63.C_H^{-0,31} \quad (6.2)$$

Apesar da curva obtida relacionar quantidade de H produzido pela proteção catódica, ela apresenta o mesmo comportamento e uma inclinação muito próxima da curva ajustada Zakroczymski [31], que utilizou como parâmetro a quantidade de hidrogênio absorvida.

Glowacka et al. [56] estudaram os defeitos induzidos pelo hidrogênio em um AID 22Cr-5Ni-3Mo e constataram que a presença de hidrogênio na microestrutura aumentou significativamente o número de falhas de empilhamento na austenita. O aumento do número de falhas de empilhamento dificulta a movimentação de discordâncias no sentido de dificultar o deslizamento cruzado. Esse efeito ficaria evidenciado como um aumento na taxa de encruamento ($d\sigma/d\varepsilon$) na curva tensão x deformação. Contudo, nos ensaios realizados com o AIHD SAF 3207 não ficou constatado um aumento significativo da taxa de encruamento.

6.4 Fractografias e perfil das trincas

6.4.1 Fractografias

A análise das superfícies de fratura realizadas em MEV foi conduzida a fim de investigar os mecanismos de fratura presentes nas amostras hidrogenadas e na amostra ensaiada na condição como recebido.

As fractografias da amostra na condição como recebido, figuras 6.12a e 6.12b, mostram que o material sofreu fratura dúctil. Na fratura dúctil, a partir do empescoamento, ocorre a decoesão das interfaces devido ao estado triaxial de tensões. Em seguida os vazios crescem e coalescem, formando a trinca central. A trinca central se propaga até o momento da fratura. Na figura 6.12a é possível observar que a última parte do tubo a fraturar foi junto à parede externa. Nessa região a fratura ocorreu por rasgamento plástico em um plano orientado a 45° em relação ao eixo de tração.

As amostras que foram hidrogenadas apresentaram aspectos parecidos entre si quanto à superfície de fratura, porém com certo aspecto frágil diferindo da amostra como recebido. Todas as amostras hidrogenadas apresentaram duas regiões distintas: uma região com aspecto frágil e uma região mais interna do tubo que sofreu fratura dúctil.

A região mais externa dos tubos, que estava em contato com a solução de 3,5% NaCl, sofreu fratura frágil de aspecto misto. As fractografias mostraram tanto a

decoesão dos contornos de grão, evidenciando uma fratura por cisalhamento intergranular, quanto uma fratura frágil por clivagem nos grãos ferríticos. Houve também o aparecimento de trincas secundárias nessa onde ocorreu fratura frágil. Esse comportamento fica evidenciado nas figuras 6.14a, 6.16a, 6.18a e de forma marcante na figura 6.20a. A extensão da região frágil se torna maior com o aumento da quantidade de hidrogênio que penetra no tubo. A literatura tem apontado que os AID necessitam de uma concentração crítica de hidrogênio para que ocorra a fratura frágil [40]. As regiões com fratura de aspecto frágil de cada condição de ensaio foram medidas com o auxílio do MEV e se encontram na tabela 6.7. A extensão do dano está intimamente ligada com a quantidade de H que consegue atingir uma concentração crítica num dado ponto no interior do tubo.

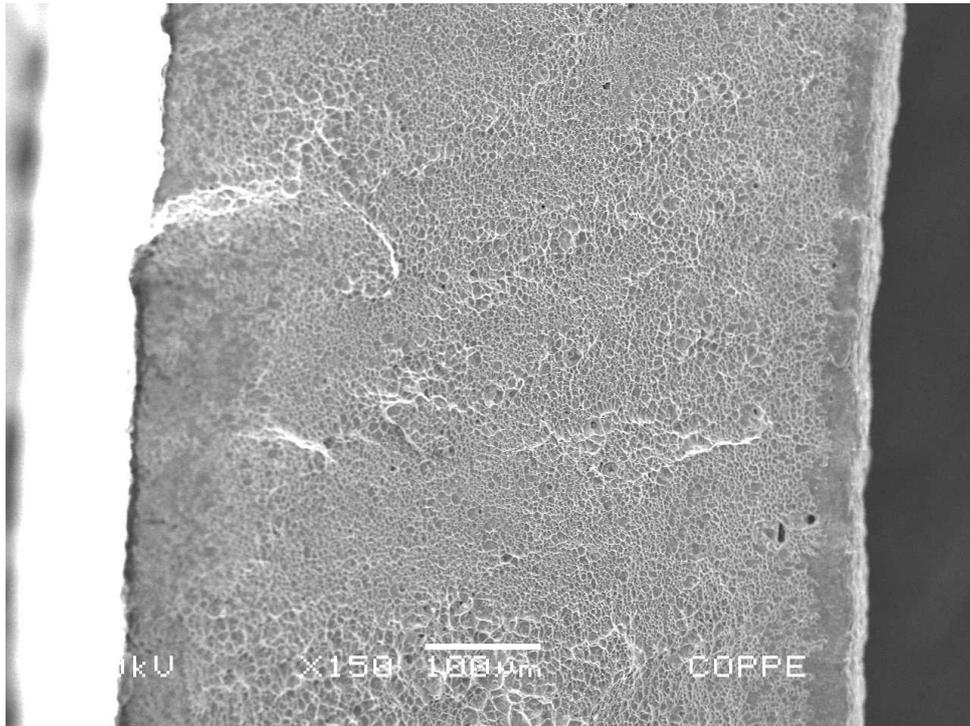
Tabela 6.7: Profundidade do tubo medida a partir da superfície externa que apresenta fratura frágil

	0,05 A	0,1 A	1 A	2 A
Profundidade da região de aspecto frágil [μm]	90,35	83,56	142,60	176,06

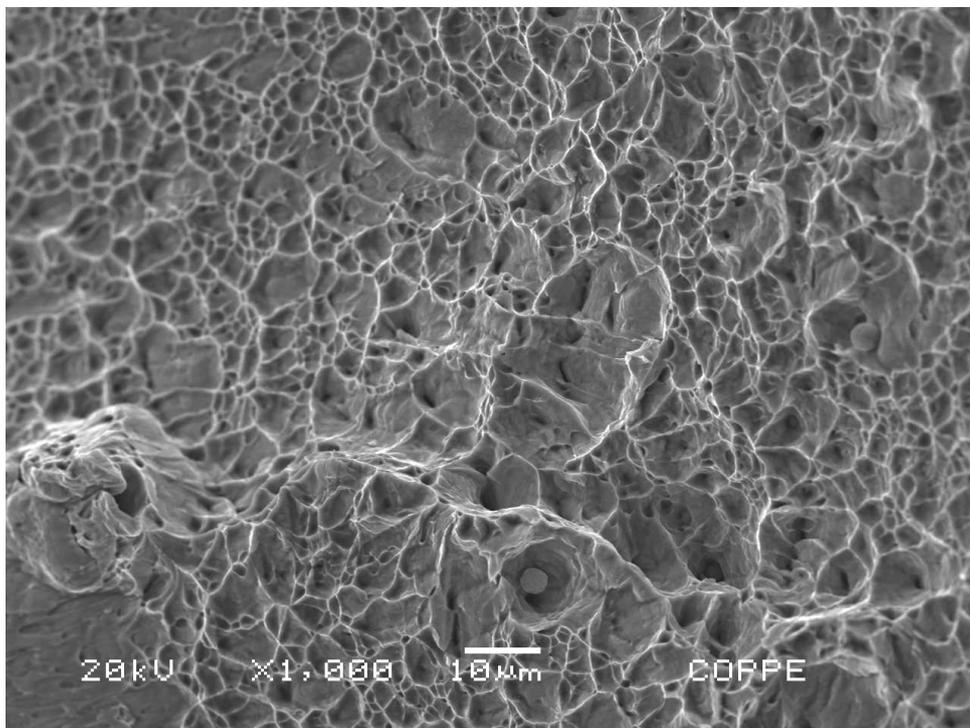
O tubo apresenta espessura de 1 mm = 1000 μm

Continuando a observar as fractografias em direção ao interior dos tubos, logo após a região de fratura frágil ocorre uma região de transição, onde o modo de fratura passa a ser dúctil. A transição dos modos de fratura é caracterizada por rasgamento plástico ou por um degrau, como pode ser visto nas figuras 6.13b, 6.15b, 6.17b e 6.19b.

Após a linha de transição entre os modos de fratura, as fractografias assumem caráter dúctil, semelhante à fractografia do tubo fraturado na condição como recebido. Na região dúctil, próxima à linha de transição, a concentração de hidrogênio está abaixo daquela crítica para causar a fratura frágil. A região dúctil se estende desde a linha de transição até a borda interna dos tubos. As figuras 6.14b, 6.16b, 6.18b e 6.20b mostram os *dimples* característicos da fratura do tipo dúctil.

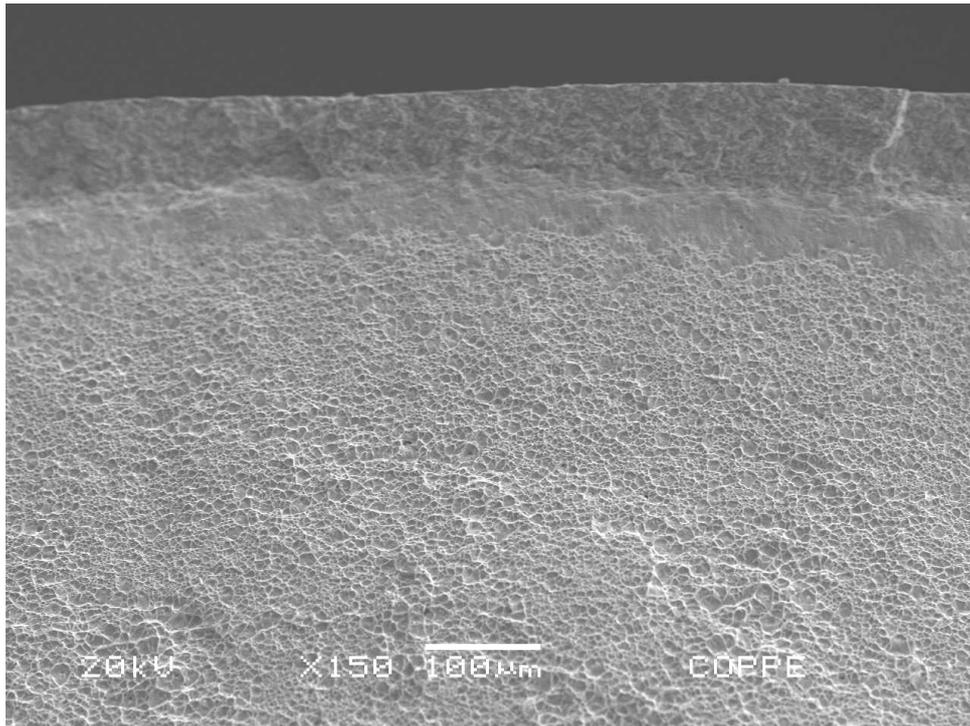


(a)

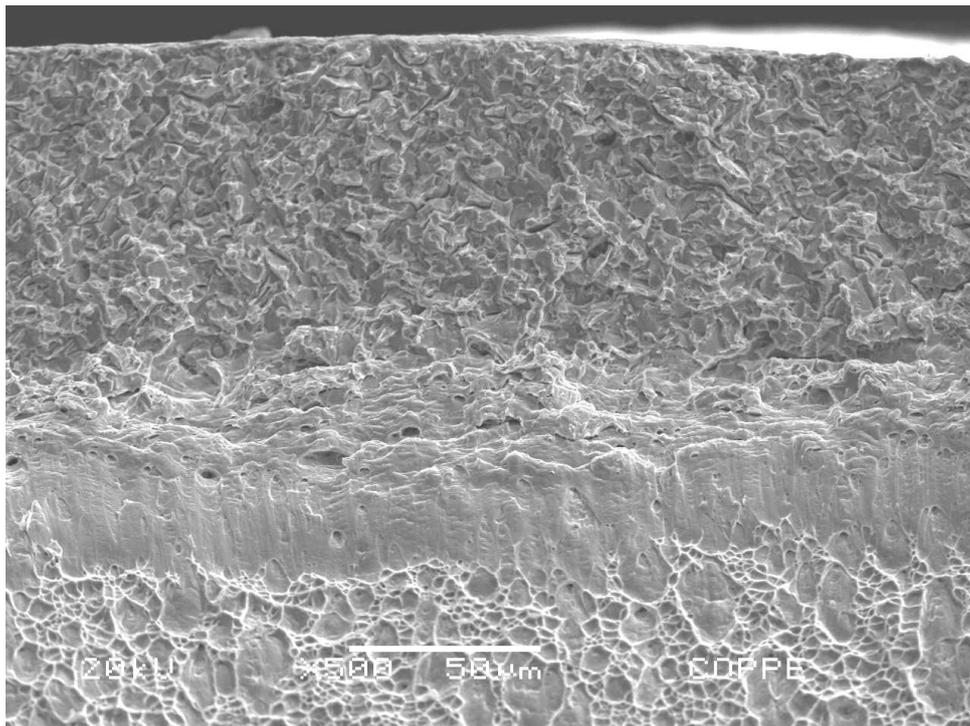


(b)

Figura 6.12: Fractografias do tubo fraturado na condição como recebido; (a) Aumento relativo de 150x, (b) Aumento relativo de 1000x.

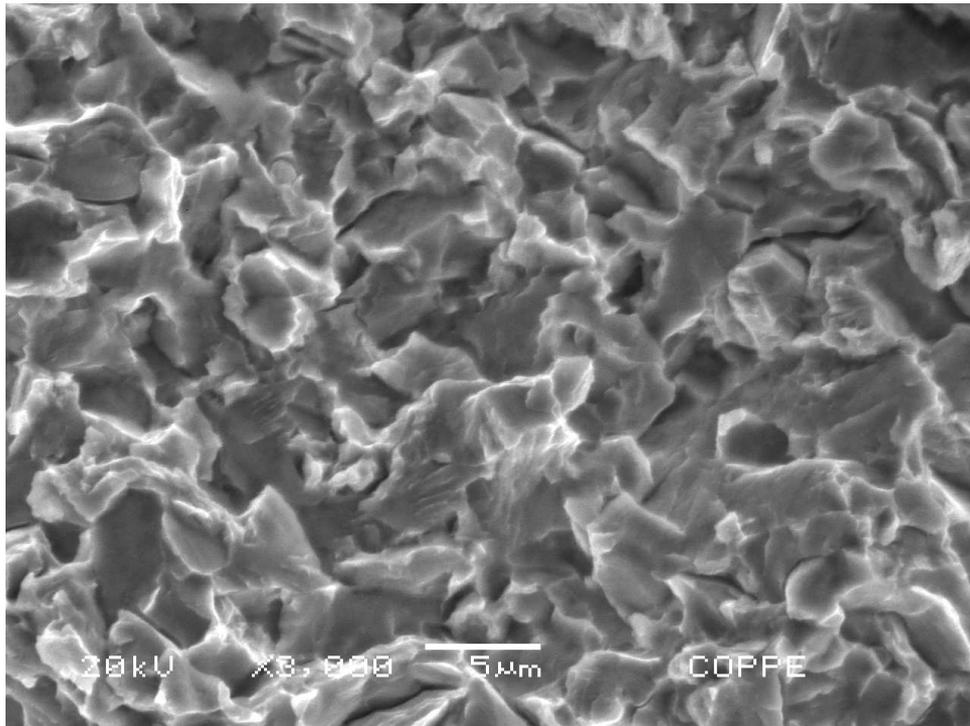


(a)

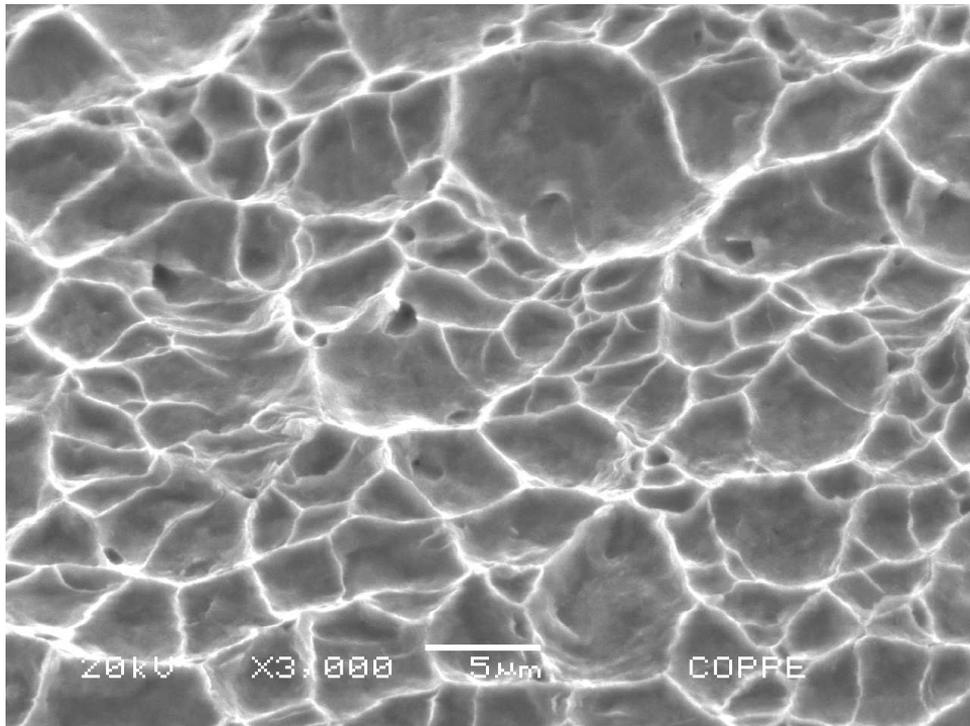


(b)

Figura 6.13: Fractografias do tubo fraturado na condição hidrogenado com 0,05 A; (a) Aumento relativo de 150x, (b) Zona de transição entre a fratura frágil e fratura dúctil. Aumento relativo de 500x.

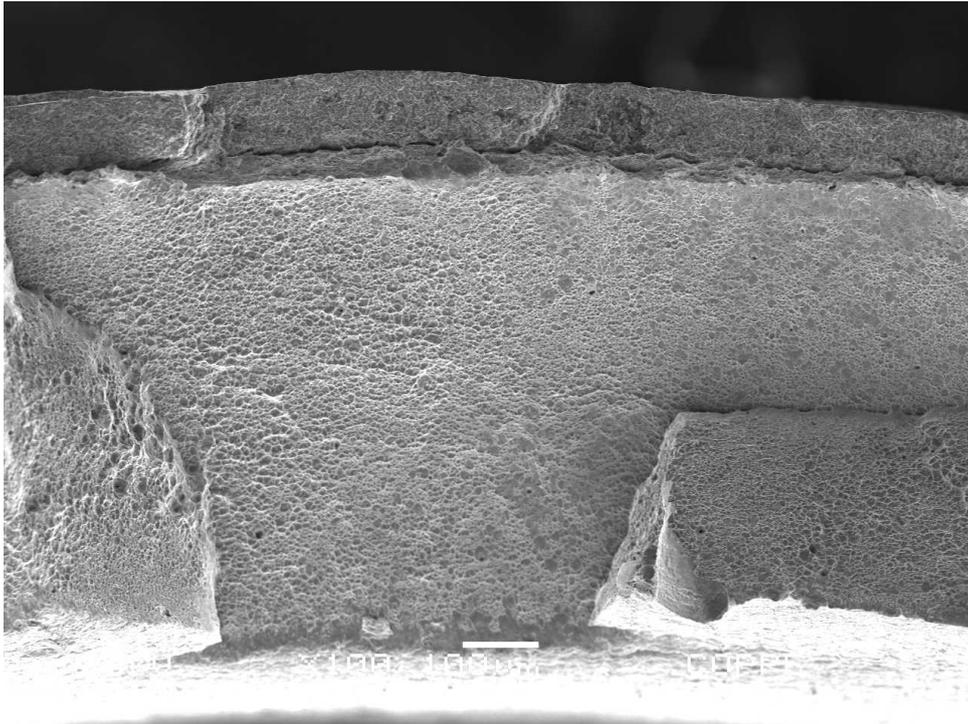


(a)

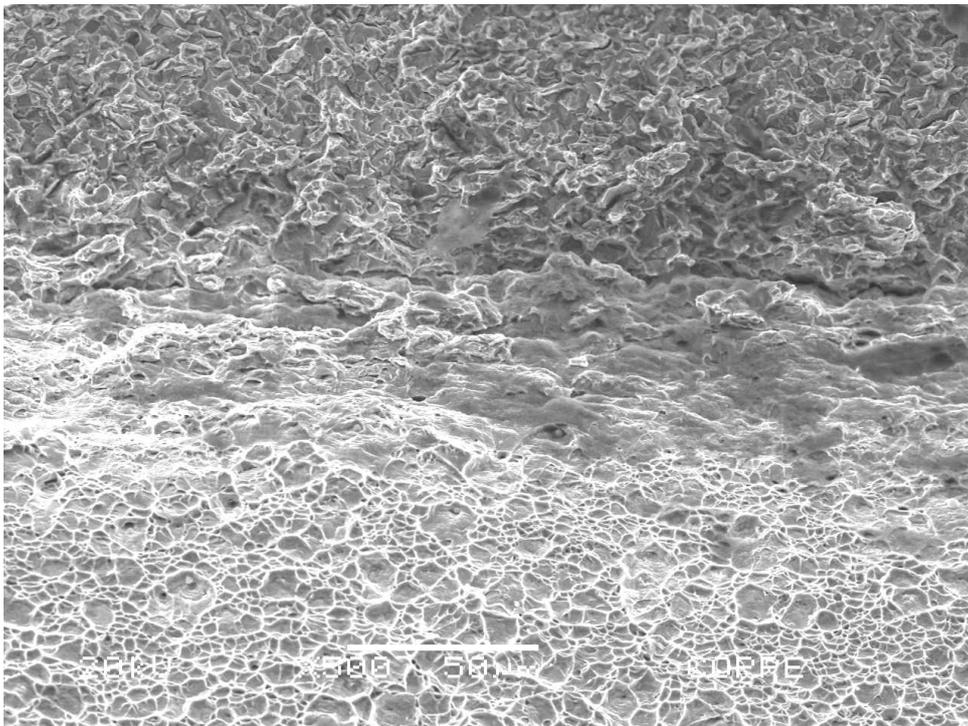


(b)

Figura 6.14: Fractografias do tubo fraturado na condição hidrogenado com 0,05 A; (a) Fratura de aspecto frágil. Aumento relativo de 3000x, (b) Fratura de aspecto dúctil. Aumento relativo de 3000x.

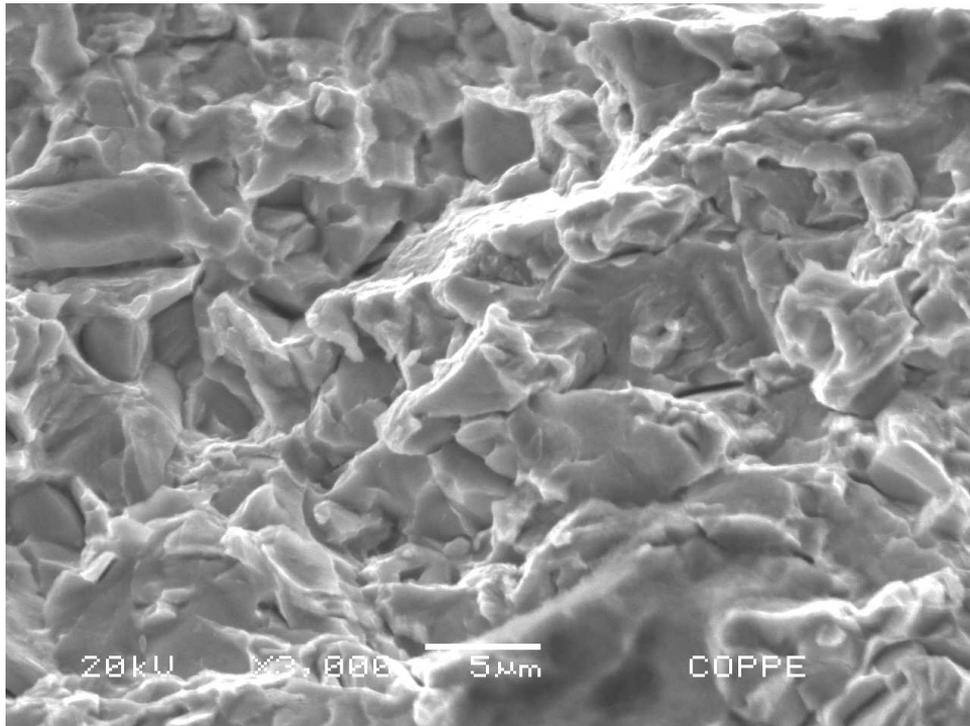


(a)

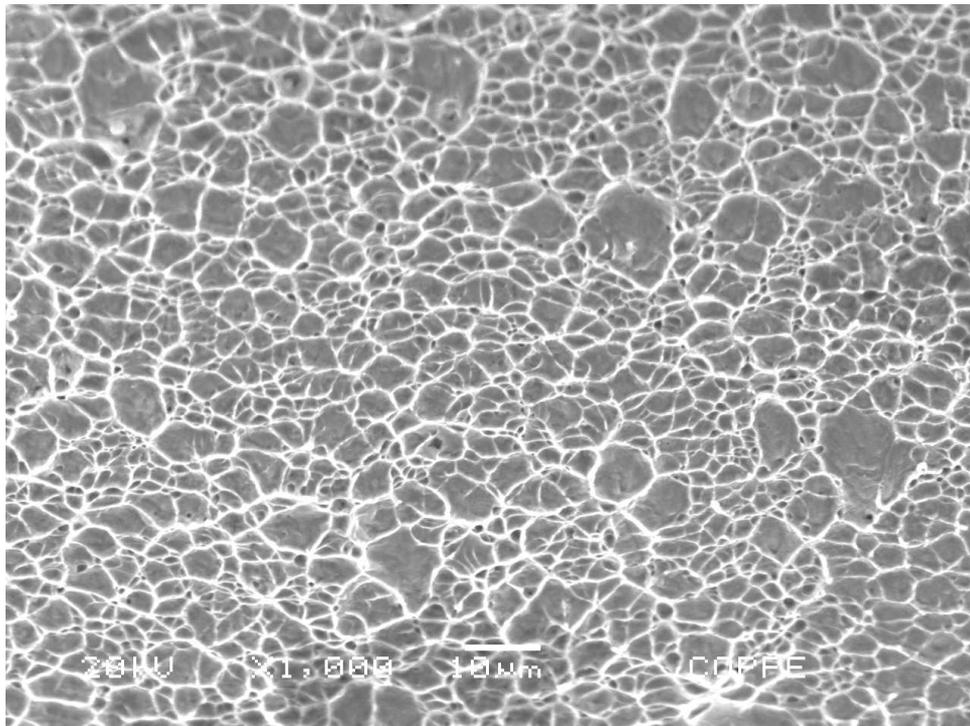


(b)

Figura 6.15: Fractografias do tubo fraturado na condição hidrogenado com 0,1 A; (a) Aumento relativo de 100x, (b) Zona de transição entre a fratura frágil e fratura dúctil. Aumento relativo de 500x.

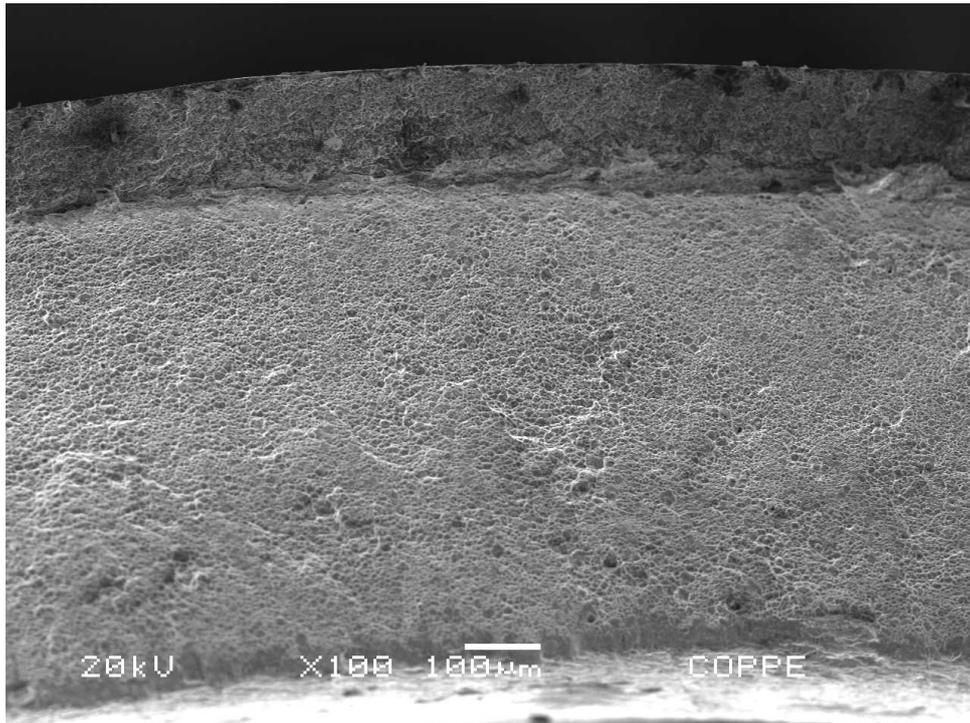


(a)

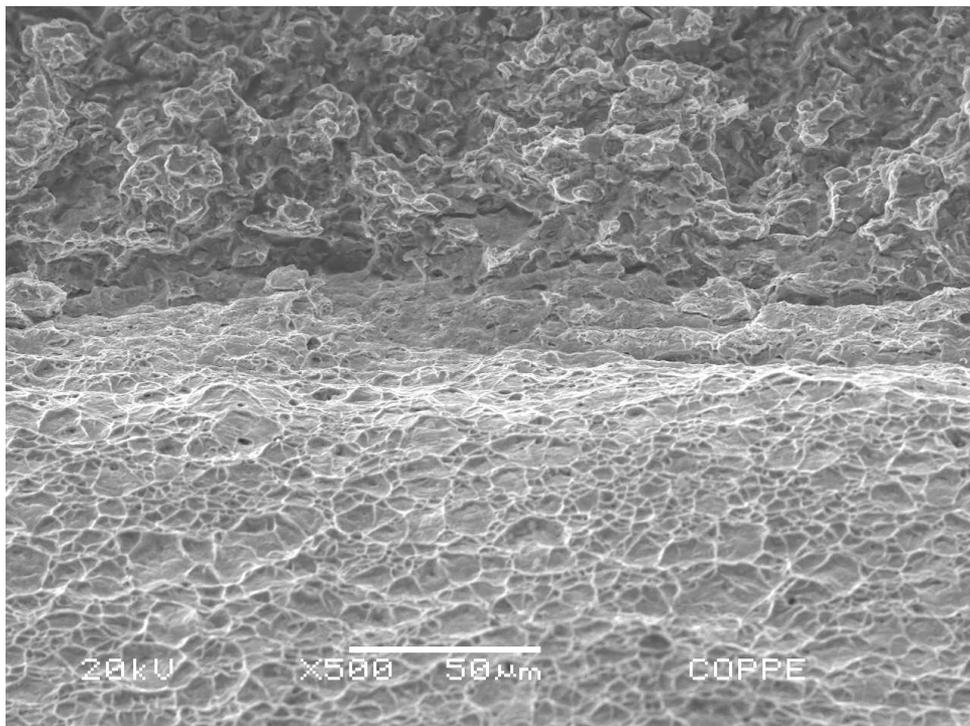


(b)

Figura 6.16: Fractografias do tubo fraturado na condição hidrogenado com 0,1 A; (a) Fratura de aspecto frágil. Aumento relativo de 3000x, (b) Fratura de aspecto dúctil. Aumento relativo de 1000x.

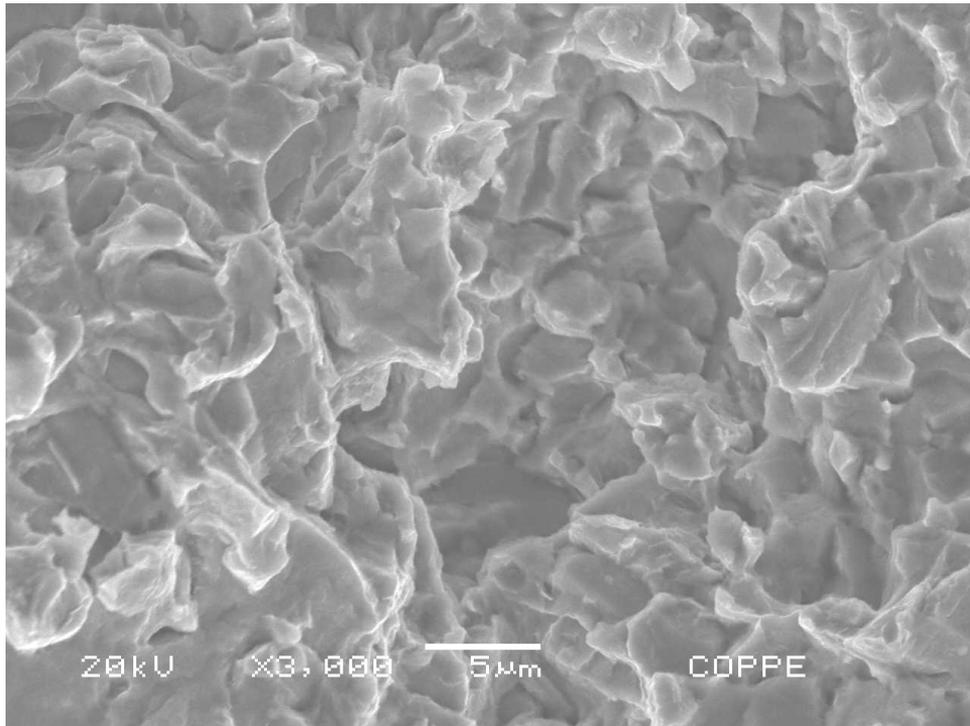


(a)

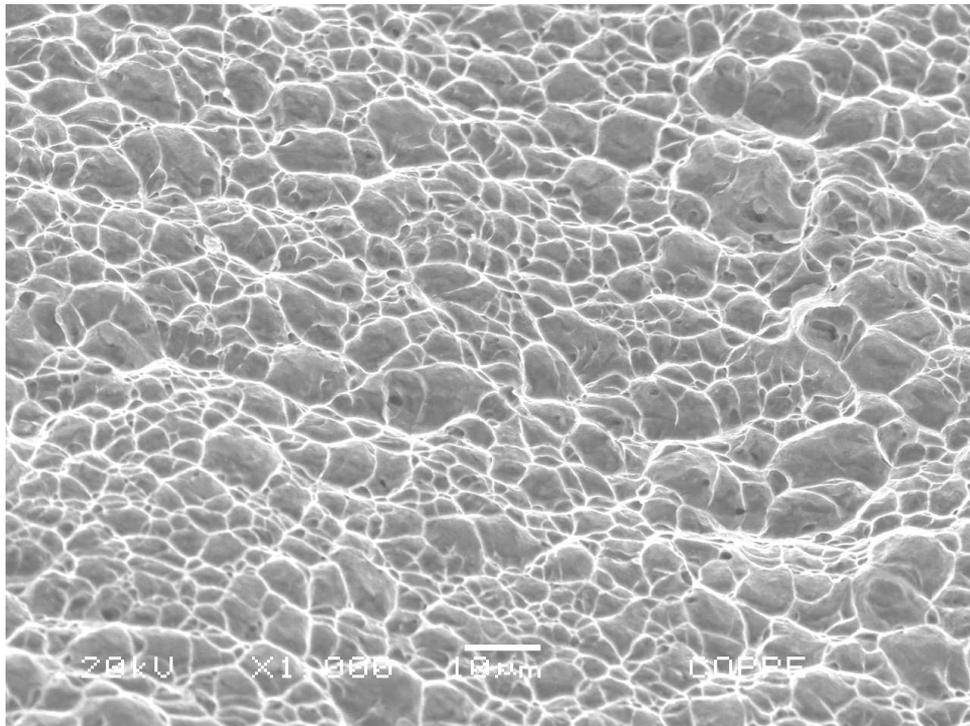


(b)

Figura 6.17: Fractografias do tubo fraturado na condição hidrogenado com 1 A; (a) Aumento relativo de 100x, (b) Zona de transição entre a fratura frágil e fratura dúctil. Aumento relativo de 500x.

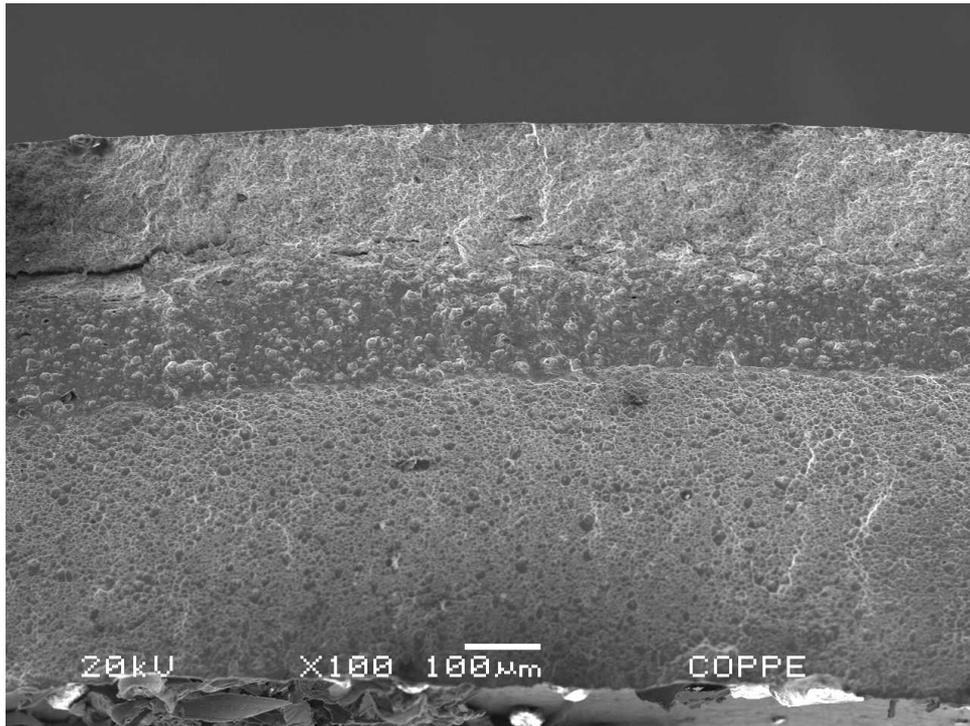


(a)

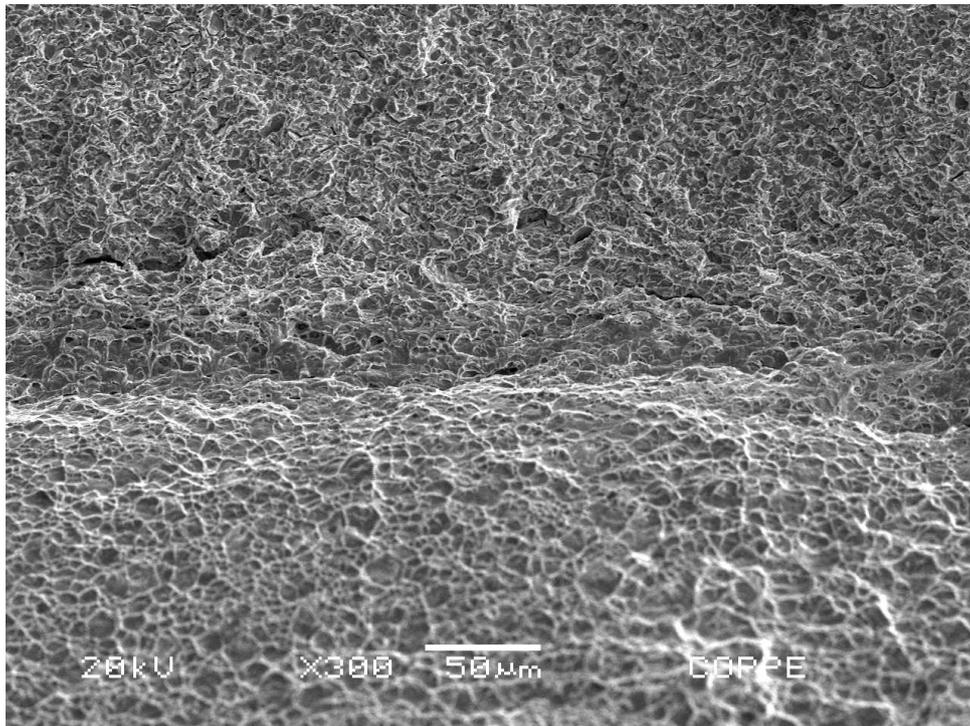


(b)

Figura 6.18: Fractografias do tubo fraturado na condição hidrogenado com 1 A; (a) Fratura de aspecto frágil. Aumento relativo de 3000x, (b) Fratura de aspecto dúctil. Aumento relativo de 1000x.

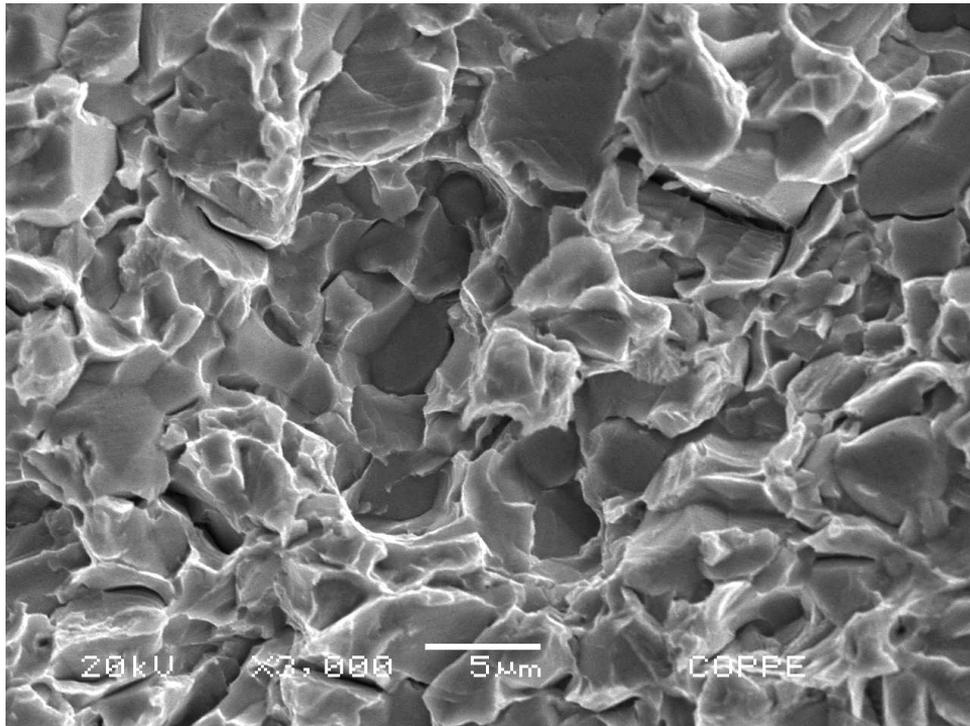


(a)

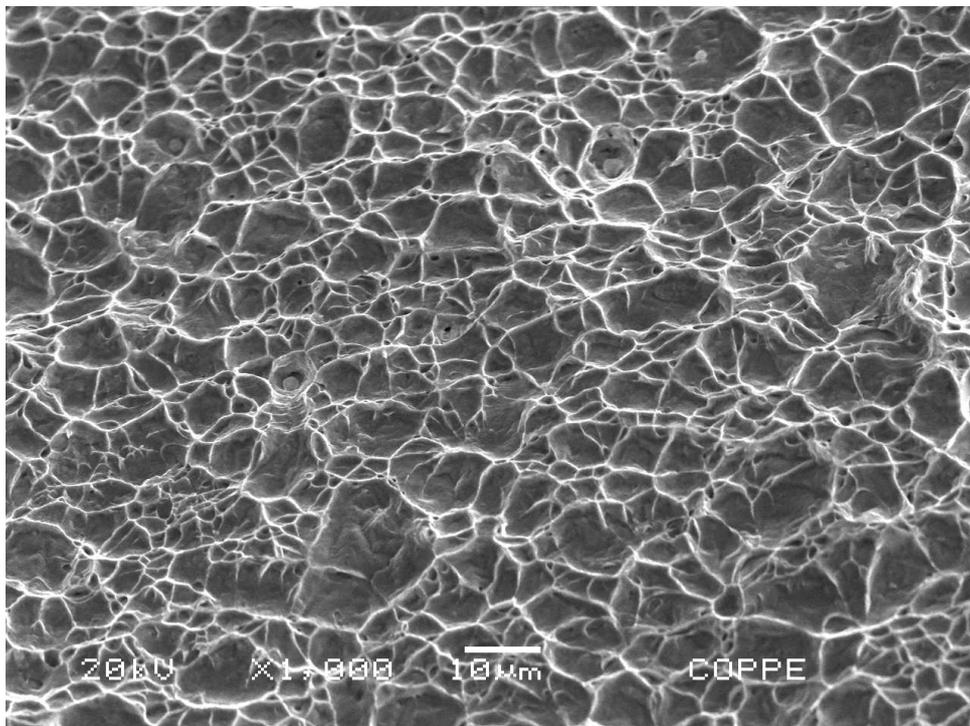


(b)

Figura 6.19: Fractografias do tubo fraturado na condição hidrogenado com 2 A; (a) Aumento relativo de 100x, (b) Zona de transição entre a fratura frágil e fratura dúctil. Aumento relativo de 300x.



(a)



(b)

Figura 6.20: Fractografias do tubo fraturado na condição hidrogenado com 2 A; (a) Fratura de aspecto frágil. Aumento relativo de 3000x, (b) Fratura de aspecto dúctil. Aumento relativo de 1000x.

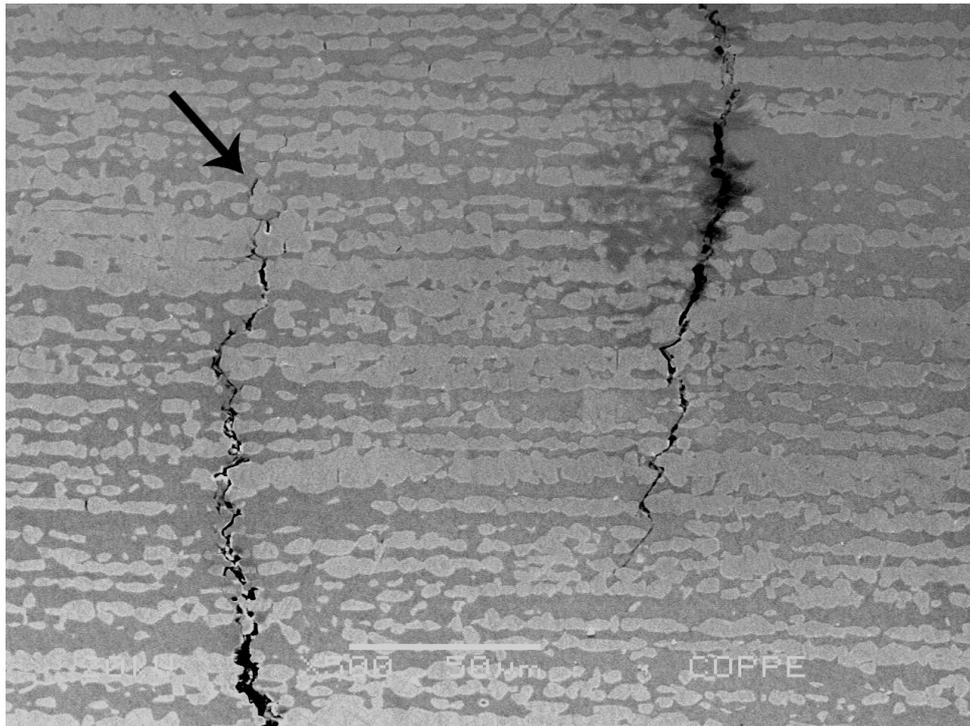
6.4.2 Perfil das trincas

Amostras metalográficas do tubo fraturado, anteriormente submetido ao ensaio de hidrogenação sob tensão com corrente de 1 A (figura 6.21), foram devidamente preparadas e atacadas a fim de revelar a morfologia e a propagação das trincas secundárias induzidas pelo hidrogênio. As trincas se propagaram perpendicularmente ao eixo de tração, preferencialmente pela ferrita, evitando e desviando das ilhas de austenita até cessar sua propagação em uma interface ferrita/austenita (ver figuras 6.23, 6.22b). Na figura 6.23 a seta indica uma trinca não propagante na interface austenita/ferrita, provavelmente nucleada devido ao aprisionamento de hidrogênio neste sítio.

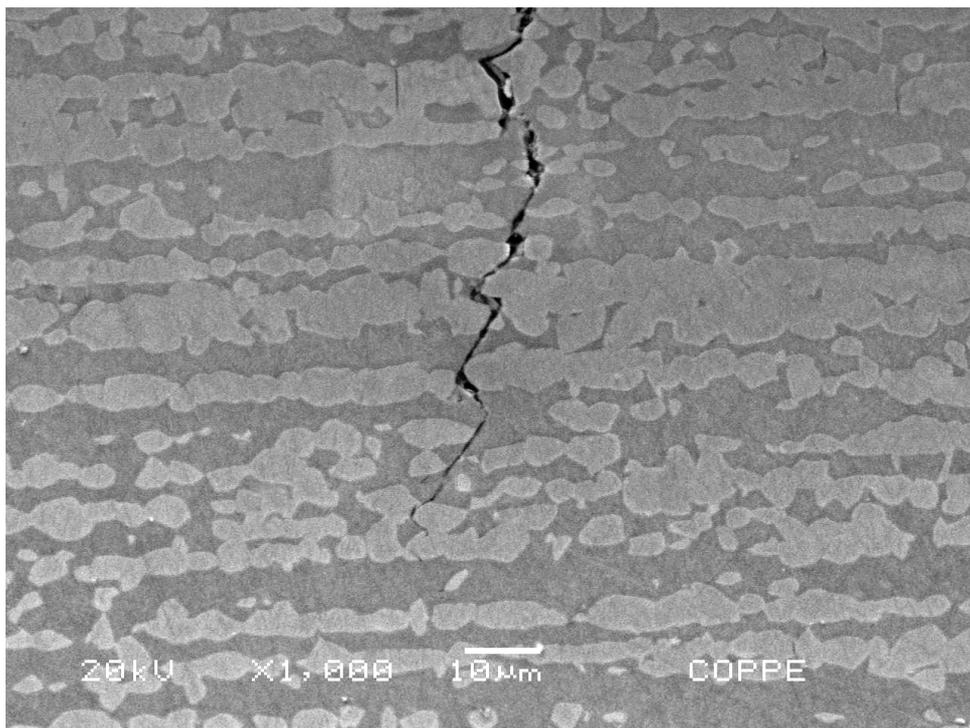
A microestrutura dos AID apresenta um papel determinante na susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio. A trinca propagante deve ultrapassar alguns grãos austeníticos antes que a falha do tubo ocorra. Isso significa que as ilhas de austenita funcionam como obstáculos, oferecendo resistência à propagação de trincas induzidas pelo H. Nesse sentido, a fração de cada fase, o espaçamento inter-austenítico e a morfologia das ilhas de austenita apresentam uma influência direta sobre o fenômeno de *HISC*. A literatura tem apontado que quanto menor for o espaçamento inter-austenítico mais barreiras existirão à propagação de trincas. Adicionalmente, o limite de escoamento também aumentaria sem comprometer a ductilidade, conforme a lei de Hall-Petch.



Figura 6.21: Imagem do tubo ensaiado em tração uniaxial logo após o ensaio de hidrogenação sob tensão com corrente de 1 A.



(a)



(b)

Figura 6.22: Micrografia de uma trinca secundária induzida pelo hidrogênio. Aumento relativo 500x.

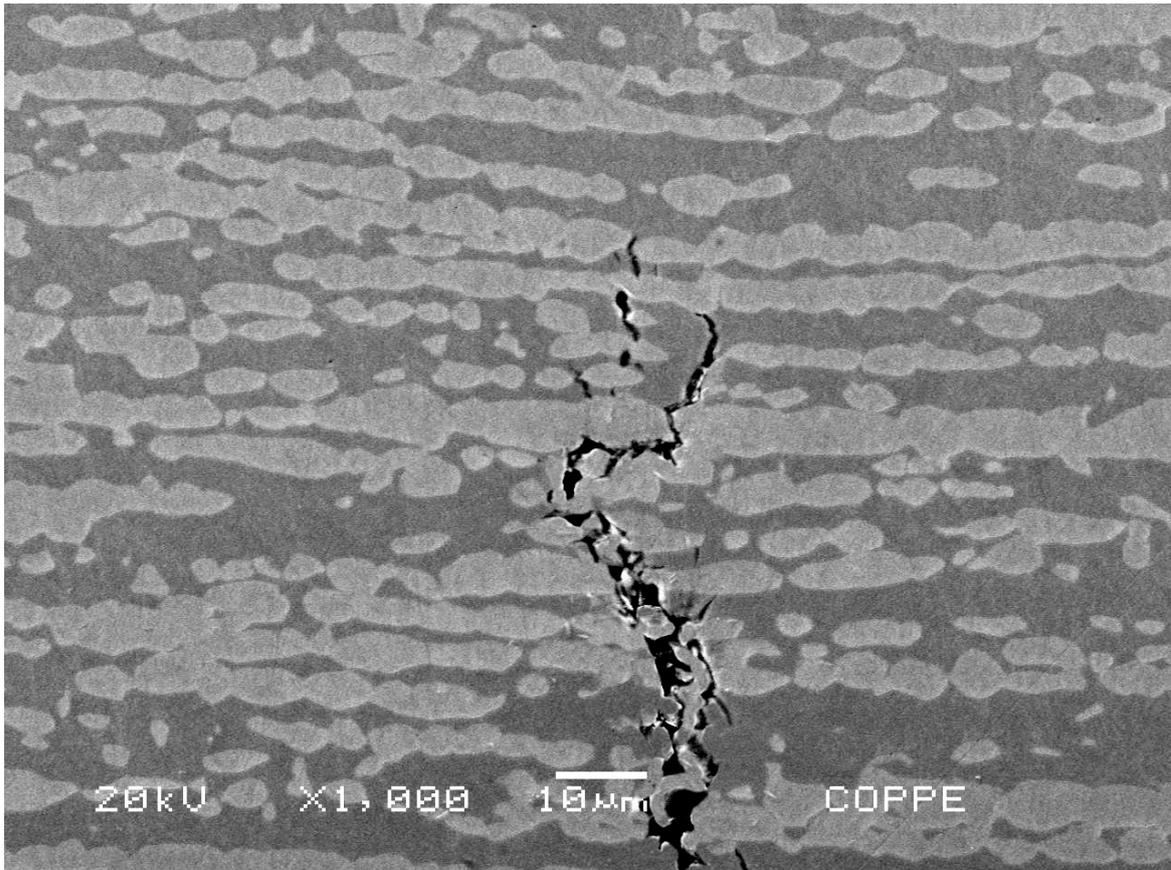


Figura 6.23: Micrografia de uma trinca secundária induzida pelo hidrogênio. Aumento relativo de 1000x.

6.5 Sumário de discussão

Como foi dito no capítulo 4, a fragilização pelo hidrogênio depende de três fatores: presença de hidrogênio, tensão mecânica e microestrutura susceptível. A microestrutura dos aços da família duplex tem um papel importante na susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio. O tamanho de grão e sua morfologia e proporção entre as fases influenciam diretamente o coeficiente de difusão do hidrogênio na microestrutura e a resistência mecânica da liga.

O espaçamento inter-austenítico assume um papel muito importante. Quando esse parâmetro diminui, o AID se torna mais resistente à fragilização. Isso se deve ao fato das trincas induzidas pelo hidrogênio propagarem na ferrita e terem a austenita como uma barreira à sua propagação. Nesse sentido, quanto menor for o espaçamento inter-austenítico para uma mesma proporção ferrita/austenita, mais ilhas de austenita existirão e agirão como barreira, inibindo a propagação das trincas. Chou et al. [57] observaram esse efeito em uma liga duplex 22% Cr sob proteção catódica, numa solução de 26% NaCl e com amostras que detinham dois espaçamentos inter-austeníticos diferentes. Os autores constataram que a resistência da liga ao *HISC* diminuía com o aumento do espaçamento inter-austenítico.

A difusão de hidrogênio nos AID é um processo complicado no ponto de vista da existência de duas fases que apresentam comportamentos distintos. A difusividade na austenita, CFC, é muito mais lenta do que na ferrita, CCC. Adicionalmente, a solubilidade do hidrogênio é muito superior na austenita do que na ferrita. Dessa forma, os grãos austeníticos apresentam a capacidade de aprisionar o hidrogênio.

Do ponto de vista da proporção das fases presentes, a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio dos AID é muito sensível à quantidade de ferrita, por causa da sua alta resistência, baixa tenacidade, alta difusividade e baixa solubilidade de hidrogênio. Sabe-se que os AIA só são susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio em condições extremas, como na condição de alta fugacidade deste elemento. Nesse sentido, a presença desta fase diminui o dano causado pelo H.

O aprisionamento nas interfaces apresenta um efeito importante sobre a fragilização. Grãos menores representam uma maior área superficial de interfaces onde o hidrogênio pode ser aprisionado, diminuindo dessa maneira a quantidade de hidrogênio difusível no material. No geral, as ilhas de austenita e a interface austenita/ferrita podem ser consideradas um aprisionador irreversível, devido ao baixo coeficiente de difusão nesta fase [27].

A falha em serviço do tubo poderá ocorrer quando a seção resistente dúctil, não afetada pelo hidrogênio, não suportar mais a tensão aplicada, mesmo que abaixo do limite de escoamento do material. Nos testes realizados, o ingresso do hidrogênio no material se deu pela aplicação de uma corrente de proteção catódica. O aumento crescente da corrente gerou, a cada condição de ensaio, uma maior quantidade de hidrogênio, resultando numa maior área afetada por este elemento e, por conseguinte, uma menor área resistente dúctil. A figura 6.24 mostra exatamente isso, que a perda de ductilidade devido ao ingresso de hidrogênio no tubo está associada diretamente com a fração da espessura fragilizada pelo hidrogênio.

Por se tratar de um estudo pioneiro em tubos de AIHD, não se sabe ao certo se as propriedades do aço do presente trabalho são superiores ou inferiores às do AISD no que concerne à fragilização pelo hidrogênio. Existem na literatura diversos estudos sobre a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio em AID e AISD [27, 31, 34–39]. Contudo, não é possível comparar resultados obtidos nesse trabalho com a literatura disponível devido à disparidade entre a geometria dos corpos de prova utilizados.

Da Silva *et al.* [4] estudaram recentemente a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio em tubos de AISD SAF 2507, com dimensões de 15,70 x 1,50 mm, e com as condições de ensaio muito parecidas com as condições utilizadas no presente trabalho. A tabela 6.8 compara os resultados obtidos por da Silva *et al.* e os resultados do presente estudo.

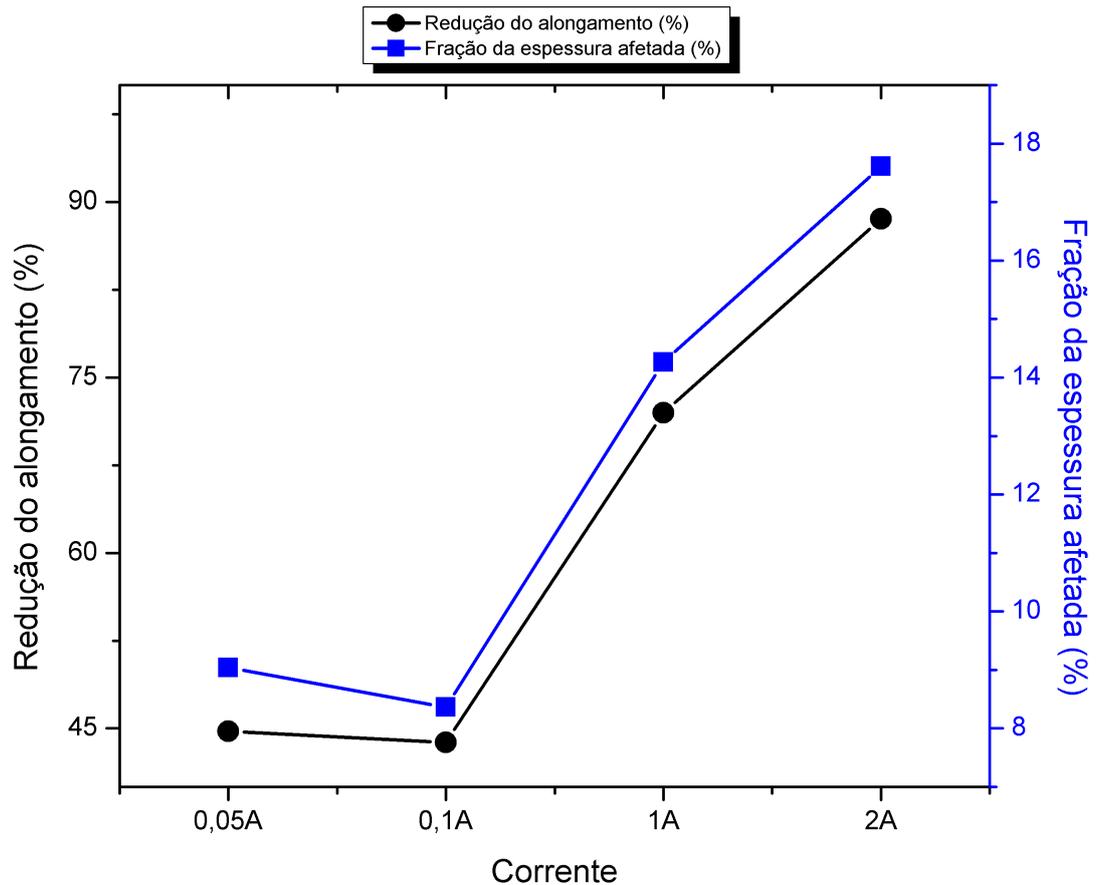


Figura 6.24: Relação entre a corrente aplicada, redução do alongamento e fração da espessura afetada pelo hidrogênio.

Analisando a perda de ductilidade, os AIHD e o AISD seguem a mesma tendência, ocorre a perda de ductilidade com o aumento da corrente de proteção. O mesmo fenômeno parece ocorrer nesses dois aços quando se observa o fato da perda de ductilidade ser maior para a corrente de 0,05 A do que para a corrente de 0,1 A. Apesar da quantidade de hidrogênio produzida com a corrente de 0,1 A ser maior, a eficiência do processo de adsorção/absorção é menor, fazendo com que a entrada de hidrogênio no tubo seja prejudicada.

Quando se comparam os resultados do ensaio de tração do presente estudo com os resultados obtidos por da Silva [4] para o AISD SAF 2507, não se pode afirmar de antemão que o AIHD SAF 3207 é mais susceptível à fragilização pelo hidrogênio do que o AISD SAF 2507, apesar dos resultados apontarem para isso. De fato, as condições de ensaio são mais severas para o AIHD. A espessura dos tubos de AIHD eram menores em comparação aos tubos de AISD, por isso uma maior fração da área efetiva ficou comprometida pelo hidrogênio, resultando numa menor resistência à fragilização. Por possuir uma área menor, os ensaios conduzidos para os tubos de

Tabela 6.8: Propriedades mecânicas em tração uniaxial após o ensaio de hidrogenação sob tensão do aço SAF 3207 e do aço SAF 2507 [4].

Condição	σ_{LE} [MPa]	σ_T [MPa]	Alongamento[%]	Redução do alongamento[%]
SAF 3207				
Como recebido	940	1110,42	28,17	-
0,05 A	830,42	1001	15,56	44,76
0,1 A	936,51	1001,24	15,83	43,81
1 A	913,75	1016,15	7,89	71,99
2 A	920	1002	3,22	85,57
SAF 2507 [4]				
Como recebido	697,57	911,16	29,09	-
0,05 A	742,72	934,64	21,47	26,19
0,1 A	717,29	931,43	24,22	16,74
1 A	727,90	932,94	16,64	42,80
2 A	754,29	946,91	14,44	50,36

Tubo do aço SAF 3207 com dimensões: 14,70 x 1 mm;
Tubo do aço SAF 2507 com dimensões: 15,70 x 1,5 mm

AIHD foram levados numa atmosfera que continha mais hidrogênio.

O AIHD detém a tensão limite de escoamento cerca de 20% superior à de seu antecessor, o AISD [9]. O uso desses novos aços promete ser economicamente vantajoso na substituição de um tubo AISD por um tubo AIHD de parede menos espessa, devido ao ganho na diminuição do custo pela redução do peso de material. Porém, deve-se atentar ao fato de que o aço do presente estudo é tão susceptível à fragilização pelo hidrogênio quanto um AISD. Concluiu-se que a ductilidade é drasticamente reduzida pela fração da área transversal do tubo afetada pelo hidrogênio. É evidente que quanto mais estreita for a parede do tubo, maior será a fração da área do tubo afetada pelo hidrogênio. Portanto, é importante avaliar com muito cuidado a viabilidade da substituição de um tubo de AISD por um tubo de AIHD.

Capítulo 7

Conclusões

O foco do trabalho foi verificar se os novos tubos de AIHD SAF 3207 eram susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio quando submetidos à técnica de proteção catódica, em meio aquoso contendo 3,5% de NaCl. Até o presente momento, não existem trabalhos documentados que relatem a ação do hidrogênio na microestrutura desse novo material. A corrosão por pite do aço SAF 3207 foi determinada por meio do ensaio de polarização cíclica e o resultado comparado com o aço SAF 2507, estudado por da Silva [4]. O dano causado pelo ingresso de hidrogênio na microestrutura do tubo, durante o ensaio de hidrogenação sob tensão, foi avaliado por meio do ensaio de tração uniaxial. A caracterização das superfícies de fratura e o material na condição como recebido foram realizadas com o emprego de MEV, microscopia ótica e difração de raios-X. Uma relação entre a perda de ductilidade devido à fragilização pelo hidrogênio e a quantidade de hidrogênio produzida pela proteção catódica foi proposta. As principais conclusões foram sumarizadas abaixo.

1. O AIHD SAF 3207 apresentou dois potenciais de pite distintos, sendo o mais nobre para a austenita, devido ao PRE_N maior. Os potenciais de pite associados à ferrita e à austenita são superiores aos potenciais encontrados para as mesmas fases no AISD SAF 2507. A distância entre os potenciais de pite da austenita e da ferrita é menor quando se compara à mesma situação no AISD 2507. Isso mostra que os elementos de liga que contribuem para a resistência à corrosão por pite estão melhor distribuídos entres as duas fases. O potencial de pite mais elevado associado à austenita se deve principalmente à grande quantidade de nitrogênio dissolvida nesta fase.
2. A caracterização microestrutural realizada com auxílio de MEV, difração de raios-X e microscopia ótica revelou não haver fases intermetálicas no tubo. As únicas fases presentes foram a ferrita e austenita, em proporções aproximadamente equivalentes, corroborando com o resultado dado pelo certificado do fabricante.

3. O ensaio de tração mostrou que os tubos de AIHD SAF 3207 são susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio. A fragilização se torna mais pronunciada quanto maior for a quantidade de hidrogênio produzida pela proteção catódica. A perda de ductilidade parece estar associada com a concentração de hidrogênio pela relação:

$$\frac{\varepsilon_H}{\varepsilon_{ar}} = 4,63.C_H^{-0,31} \quad (7.1)$$

Onde a concentração $C_H = f(\text{corrente, tempo, área exposta})$

4. A análise das superfícies de fratura mostrou que o tubo ensaiado como recebido apresentou morfologia de fratura dúctil, caracterizada pela presença de *dimples*. Os tubos hidrogenados apresentaram duas morfologias de fratura distintas e bem definidas: junto ao bordo externo, uma mistura de fratura frágil intergranular e fratura frágil por clivagem; e na parte interior do tubo, onde o hidrogênio não atingiu uma concentração crítica, a superfície de fratura apresentou aspecto dúctil, semelhante à superfície da amostra ensaiada ao ar na condição como recebido. A região de fratura frágil aumentou de tamanho com a elevação da concentração de H gerado pela proteção catódica, salvo na hidrogenação com 0,05 A, onde a eficiência de hidrogenação foi superior à condição de ensaio com 0,1 A.
5. A verificação do perfil das trincas induzidas pelo H mostrou que as trincas se propagaram preferencialmente na direção perpendicular ao eixo de tração e na fase ferrita. As ilhas de austenita agiram como um obstáculo à propagação das trincas, diminuindo o dano causado pela fragilização.
6. Não há dados suficientes para afirmar que o AIHD SAF 3207 é mais susceptível à fragilização pelo hidrogênio do que o AISD SAF 2507.

Referências Bibliográficas

- [1] KIVISAKK, U., EIDHAGEN, J., JUHLIN, A. “UNS S33207 - A New Hyper Duplex Stainless Steel For Umbilicals”, *NACE*, 2009.
- [2] “Design guideline to avoid hydrogen induced stress cracking in subsea duplex stainless steels. Workshop Agreement M-WA-01. HISC Guideline for Duplex Stainless Steel”. 2005.
- [3] HUIZINGA, S., MCLOUGHLIN, B. “Failure of Subsea Super Duplex Manifold Hub By HISC and Implications For Design”, *NACE*, 2006.
- [4] DA SILVA, B. R. S. “Susceptibilidade a Fragilização pelo Hidrogênio em Tubos de Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32750 Sob Tensão Mecânica”. Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica/UFRJ, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico. Orientador: D.S. dos Santos, 2011 .
- [5] “Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel”, *International Molybdenum Association*, 2009.
- [6] NILSSON, J.-O., CHAI, G. *The Physical Metallurgy of Duplex Stainless Steel*. Relatório técnico, Sandvik Materials Technology, R&D Centre., 1997.
- [7] NILSSON, J.-O., CHAI, G. “Recent Development Of Duplex Stainless Steels”. Disponível em: <http://www.fdp.nl/fil/Duplex_%20Stainless_%20Steel_2.pdf>.
- [8] *Overview: Super Duplex Stainless Steels*, v. 8. Materials Science and Technology, 1992.
- [9] TECHNOLOGY, A. S. M. “Seamless tube and pipe Sandvik SAF 3207 HD Datasheet.” Disponível em: <<http://www.smt.sandvik.com/en/materials-center/material-datasheets/tube-and-pipe-seamless/sandvik-saf-3207-hd/>>.

- [10] Gunn, R. N. (Ed.). *Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications*. Abington Publishing, 1997.
- [11] Iris Alvarex-Armas, S. D.-M. (Ed.). *Duplex Stainless Steels*. First ed. London, England, Wiley, 2009.
- [12] REVIE, R. W., UHLIG, H. H. *Corrosion and Corrosion Control*. Wiley-Interscience, 2008.
- [13] NILSSON, J.-O., WILSON, A., HUHTALA, T., et al. “Structural Stability of Super Duplex Stainless Steel Weld Metals and Its Dependence on Tungsten and Copper”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, n. 2196-2208, 1996.
- [14] ALSARRAF, J. *Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Super Duplex Stainless Steels*. Tese de Doutorado, Cranfield University, 2010.
- [15] TOPOLSKA, S., LABANOWSKI, J. “Effect of microstructure on impact toughness of duplex and superduplex stainless steels”, *J. AMME*, v. 36, n. 2, 2009.
- [16] POHL, M., STORZ, O., GLOGOWSKI, T. “Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel”, *Materials Characterization*, v. 58, n. 1, pp. 65 – 71, 2007. ISSN: 1044-5803. doi: 10.1016/j.matchar.2006.03.015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580306000994>>.
- [17] WANG, X., CHEN, W., ZHENG, H. “Influence of isothermal aging on σ precipitation in super duplex stainless steel”, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, v. 17, n. 4, pp. 435–410, 2010.
- [18] NILSSON, J.-O., KANGAS, P., KARLSSON, T., et al. “Mechanical Properties, Microstructural Stability and Kinetics of σ -Phase Formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N Superduplex Stainless Steel”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 31A, pp. 35–45, 2000.
- [19] NILSSON, J.-O., WILSON, A. “Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507”, *Materials Science and Technology*, v. 9, 1993.
- [20] PADILHA, A. F., PLAUT, R. L., RIOS, P. R. “Steel Heat Treatment Metallurgy and Technologies”. cap. Stainless Steel Heat Treatment, CRC, 2006.

- [21] LEITE, R. A. *Avaliação da Tenacidade à Fratura de uma Junta Soldada de um Aço Inoxidável Super Duplex com a Utilização de Proteção Catódica*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- [22] SHIMOIDE, Y., CUL, J., KANG, C., et al. “Effect of R Phase Formation on the Impact Toughness of a 25Cr-7Ni-3Mo Duplex Stainless Steel”, *ISIJ International*, v. 39, n. 2, pp. 191–194, 1999.
- [23] SMUK, O. *Microstructure and Properties of Modern P/M Super Duplex Stainless Steels*. Tese de Doutorado, Royal Institute of Technology - KTH, 2004.
- [24] FLOREEN, S., HAYDEN, H. W. “The influence of austenite and ferrite on the mechanical properties of two-phase stainless steels having microduplex structure”, *Transactions quarterly of the American Society for Metals*, v. 61, n. 3, pp. 489–499, 1968.
- [25] STROE, M. E. *Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials*. Tese de Doutorado, Université Libre de Bruxelles - ULB, 2006.
- [26] TORRES, L. F. L. *Influência da Microestrutura na Interação do Hidrogênio Com o Aço 2,25Cr-1Mo Envelhecido*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 2011.
- [27] OLDEN, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R. “Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels”, *Materials and Design*, v. 29, n. 10, pp. 1934 – 1948, 2008. ISSN: 0261-3069. doi: 10.1016/j.matdes.2008.04.026. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306908001076>>.
- [28] DEVANATHAN, M. A. V., STACHURSKI, Z. “The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium”, *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 270, pp. 90–102, 1962.
- [29] ZAKROCZYMSKI, T., OWCZAREK, E. “Electrochemical investigation of hydrogen absorption in a duplex stainless steel”, *Acta Materialia*, v. 50, n. 10, pp. 2701 – 2713, 2002. ISSN: 1359-6454. doi: 10.1016/S1359-6454(02)00105-2. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645402001052>>.
- [30] HUTCHINGS, R. B., TURNBULL, A., MAY, A. T. “Measurement Of Hydrogen Transport In A Duplex Stainless Steel”, *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 25, pp. 2657–2662, 1991.

- [31] ZAKROCZYMSKI, T., GLOWACKA, A., SWIATNICKI, W. “Effect of hydrogen concentration on the embrittlement of a duplex stainless steel”, *Corrosion Science*, v. 47, n. 6, pp. 1403 – 1414, 2005. ISSN: 0010-938X. doi: 10.1016/j.corsci.2004.07.036. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X04002409>>.
- [32] OWCZAREK, E., ZAKROCZYMSKI, T. “Hydrogen transport in a duplex stainless steel”, *Acta Materialia*, v. 48, n. 12, pp. 3059 – 3070, 2000. ISSN: 1359-6454. doi: 10.1016/S1359-6454(00)00122-1. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645400001221>>.
- [33] OLDEN, V. *FE modelling of hydrogen induced stress cracking in 25duplex stainless steel*. Tese de Doutorado, Norwegian University of Science and Technology - NTNU, 2008.
- [34] ZUCCHI, F., GRASSI, V., MONTICELLI, C., et al. “Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel under cathodic protection in acidic artificial sea water in the presence of sulphide ions”, *Corrosion Science*, v. 48, n. 2, pp. 522 – 530, 2006. ISSN: 0010-938X. doi: 10.1016/j.corsci.2005.01.004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X05000375>>.
- [35] TSAI, S., YEN, K., SHIH, H. “The embrittlement of duplex stainless steel in sulfide-containing 3.5 wt% NaCl solution”, *Corrosion Science*, v. 40, pp. 281 – 295, 1998. ISSN: 0010-938X. doi: 10.1016/S0010-938X(97)00135-2. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X97001352>>.
- [36] TSAI, W.-T., CHOU, S.-L. “Environmentally assisted cracking behavior of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution”, *Corrosion Science*, v. 42, n. 10, pp. 1741 – 1762, 2000. ISSN: 0010-938X. doi: 10.1016/S0010-938X(00)00029-9. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X00000299>>.
- [37] IACOVIELLO, F., HABASHI, M., CAVALLINI, M. “Hydrogen embrittlement in the duplex stainless steel Z2CND2205 hydrogen-charged at 200°C”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 224, pp. 116 – 124, 1997. ISSN: 0921-5093. doi: 10.1016/S0921-5093(96)10545-1. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509396105451>>.

- [38] ELYAZGI, A., HARDIE, D. “The embrittlement of a duplex stainless steel by hydrogen in a variety of environments”, *Corrosion Science*, v. 38, n. 5, pp. 735 – 744, 1996. ISSN: 0010-938X. doi: 10.1016/0010-938X(95)00162-D. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010938X9500162D>>.
- [39] DE MORAES, F., BASTIAN, F., PONCIANO, J. “Influence of dynamic straining on hydrogen embrittlement of UNS-G41300 and UNS-S31803 steels in a low H₂S concentration environment”, *Corrosion Science*, v. 47, n. 6, pp. 1325 – 1335, 2005. ISSN: 0010-938X. doi: 10.1016/j.corsci.2004.07.033. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X04002379>>.
- [40] *DNV-RP-F112. Design of Duplex Stainless Steel Subsea Equipment Exposed To Cathodic Protection*. Relatório técnico, Det Norske Veritas, 2006.
- [41] “NORSOK STANDARD M-503. Cathodic protection”. 2007.
- [42] JOHNSEN, R., NYHUS, B., WASTBERG, S., et al. “New Improved Method For HISC Testing Of Stainless Steels Under Cathodic Protection”, *NACE*, 2007.
- [43] OLDEN, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R., et al. “Application of hydrogen influenced cohesive laws in the prediction of hydrogen induced stress cracking in 25%Cr duplex stainless steel”, *Engineering Fracture Mechanics*, v. 75, n. 8, pp. 2333 – 2351, 2008. ISSN: 0013-7944. doi: 10.1016/j.engfracmech.2007.09.003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013794407003530>>.
- [44] OLDEN, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R., et al. “Influence of hydrogen from cathodic protection on the fracture susceptibility of 25% Cr duplex stainless steel at Constant load SENT testing and FE-modelling using hydrogen influenced cohesive zone elements”, *Engineering Fracture Mechanics*, v. 76, n. 7, pp. 827 – 844, 2009. ISSN: 0013-7944. doi: 10.1016/j.engfracmech.2008.11.011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013794408003093>>.
- [45] OLDEN, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R., et al. “Cohesive zone modeling of hydrogen-induced stress cracking in 25% Cr duplex stainless steel”, *Scripta Materialia*, v. 57, n. 7, pp. 615 – 618, 2007. ISSN: 1359-6462. doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.06.006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646207004101>>.

- [46] R.A, ORIANI. “The diffusion and trapping of hydrogen in steel”, *Acta Metallurgica*, v. 18, n. 1, pp. 147 – 157, 1970. ISSN: 0001-6160. doi: 10.1016/0001-6160(70)90078-7. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616070900787>>.
- [47] DABAH, E., LISITSYN, V., ELIEZER, D. “Performance of hydrogen trapping and phase transformation in hydrogenated duplex stainless steels”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 527, pp. 4851 – 4857, 2010. ISSN: 0921-5093. doi: 10.1016/j.msea.2010.04.016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509310004132>>.
- [48] SOFRONIS, P., LIANG, Y., ARAVAS, N. “Hydrogen induced shear localization of the plastic flow in metals and alloys”, *European Journal of Mechanics - A/Solids*, v. 20, n. 6, pp. 857 – 872, 2001. ISSN: 0997-7538. doi: 10.1016/S0997-7538(01)01179-2. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0997753801011792>>.
- [49] I.M., ROBERTSON. “The effect of hydrogen on dislocation dynamics”, *Engineering Fracture Mechanics*, v. 64, n. 5, pp. 649 – 673, 1999. ISSN: 0013-7944. doi: 10.1016/S0013-7944(99)00094-6. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013794499000946>>.
- [50] BIRNBAUM, H., SOFRONIS, P. “Hydrogen-enhanced localized plasticity: a mechanism for hydrogen-related fracture”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 176, pp. 191 – 202, 1994. ISSN: 0921-5093. doi: 10.1016/0921-5093(94)90975-X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092150939490975X>>.
- [51] *ASTM E407-07. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*. Relatório técnico, .
- [52] *ASTM A923-08. Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steels*. Relatório técnico, .
- [53] VILLARS, P. *Pearson’s Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, v. v.2. ASM International, 1997.
- [54] *ASTM G61-86. Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys*. Relatório técnico, 2009.

- [55] Baboian, R. (Ed.). *Nace Corrosion Engineer's Reference Book*. NACE International, 2002.
- [56] GLOWACKA, A., IWIATNICKI, W. A., JEZIERSKA, E. “Hydrogen-induced defects in austenite and ferrite of a duplex steel”, *Journal of Microscopy*, v. 223, pp. 282–284, 2006.
- [57] CHOU, S.-L., TSAI, W.-T. “Effect of grain size on the hydrogen-assisted cracking in duplex stainless steels”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 270, n. 2, pp. 219 – 224, 1999. ISSN: 0921-5093. doi: 10.1016/S0921-5093(99)00174-4. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509399001744>>.