



ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM JUNTAS SOLDADAS DE TUBOS DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32750

Bruno Raphael de Souza da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro
Janeiro de 2015

ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM JUNTAS SOLDADAS DE
TUBOS DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32750

Bruno Raphael de Souza da Silva

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

Examinada por:



Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.



Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.



Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JANEIRO DE 2015

Silva, Bruno Raphael de Souza da

Estudo da Fragilização pelo Hidrogênio em Juntas Soldadas de Tubos do Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32750/ Bruno Raphael de Souza da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/ COPPE, 2015.

VIII, 151 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 145-151.

1. Aço Inoxidável Super Duplex. 2. Fragilização pelo hidrogênio. 3. Junta Soldada. I. Santos, Dilson Silva dos. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

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

ESTUDO DA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM JUNTAS SOLDADAS DE TUBOS DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32750

Bruno Raphael de Souza da Silva

Janeiro/2015

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Os aços inoxidáveis super duplex são caracterizados pela notável combinação de resistência à corrosão e mecânica, principalmente em ambientes contendo cloretos. Diante disto, a sua demanda cresce a cada ano em aplicações offshore, sendo uma alternativa aos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. Apesar das suas propriedades distintas, este aço é susceptível ao fenômeno de fragilização pelo hidrogênio, conforme reportado em alguns casos de falha de estruturas submarinas sujeitas à proteção catódica. Este estudo avalia o efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas de tubos do aço inoxidável super duplex. Tubos nas condições como recebido, deformado e soldado foram carregados catodicamente, com ou sem tensão, durante 160 horas, em solução de 3,5% NaCl. Após a hidrogenação, os corpos de provas foram submetidos imediatamente ao ensaio de tração uniaxial para avaliar como o hidrogênio inserido na microestrutura do material afeta as suas propriedades mecânicas. As microestruturas foram analisadas utilizando-se microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura. Foram também analisadas as fases presentes no material por difratometria de raios-X. Através do ensaio de polarização foram realizadas as curvas anódica e catódica do material em solução de 3,5% NaCl. As superfícies de fratura obtidas após os ensaios de tração foram analisadas macroscopicamente e microscopicamente. Os resultados experimentais indicaram que as perdas de propriedades mecânicas são mais acentuadas nos tubos hidrogenados com tensão. As amostras deformadas e soldadas demonstraram menor resistência à fragilização pelo hidrogênio, se comparado ao tubo como recebido.

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

HYDROGEN EMBRITTLEMENT STUDY OF SUPER DUPLEX STAINLESS STEEL UNS S32750 TUBBINGS' WELD JOINTS

Bruno Raphael de Souza da Silva

January/2015

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The Super duplex stainless steels (SDSS) are characterized by a remarkable combination of corrosion resistance and mechanical strength, mainly in chloride containing environments. Because of this, its demand is growing every year in offshore applications, becoming an alternative to the ferritic and austenitic stainless steels. Despite the pronounced properties, the duplex grades are prone to the hydrogen embrittlement phenomenon as reported in some failures cases of subsea structures subjected to cathodic protection. In this work, it was investigated the hydrogen embrittlement of super duplex stainless steel tubes UNS S32750 cathodically charged, with or without load, for 160 hours, submerged 3,5% NaCl solution. The tubes were used in three conditions: as received, strained and welded. After hydrogenation, the specimens were submitted to the tensile test in order to evaluate how the hydrogen inserted into the microstructure affects its mechanical properties. Microstructure was analyzed by optical microscopy and scanning electronic microscopy. The phases present into material were analyzed by X-ray diffraction. The material's anodic and cathodic curves in solution of 3,5% NaCl were carried out throughout the polarization test. After the tensile tests the fracture morphology was investigated macroscopically and microscopically. The experimental results pointed that the loss of mechanical properties is more pronounced in tubes hydrogenated under tension. The strained and welded samples showed lower hydrogen embrittlement strength compared to as received tube.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	AÇOS INOX DUPLEX E SUPER DUPLEX.....	3
2.2	METALURGIA DOS AID.....	7
2.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS	11
2.3.1	Resistência à tração	11
2.3.2	Resistência ao impacto.....	16
2.4	RESISTÊNCIA À CORROSÃO.....	19
2.5	PRECIPITAÇÃO DE FASES EM AID	21
2.5.1	Fase Sigma (σ).....	24
2.5.2	Fase Chi (χ).....	26
2.5.3	Nitretos de Cromo	27
2.5.4	Carbetos (M_7C_3 e $M_{23}C_6$)	29
2.5.5	Austenita Secundária (γ_2).....	29
2.5.6	Alfa linha (α')	32
2.5.7	Fase G.....	33
2.5.8	Fase R.....	35
2.5.9	Fase Pi (π).....	35
2.5.10	Precipitados ricos em Cobre (fase ϵ)	35
2.6	METALURGIA FÍSICA DA SOLDAGEM DO AISD	36
2.6.1	Zona Afetada pelo Calor de Temperatura Elevada (ZACTE)	40
2.6.2	Zona Afetada pelo Calor de Temperatura Baixa (ZACTB)	43
2.6.3	Zona Fundida (ZF).....	44
2.7	HIDROGÊNIO Em METAIS e ligas.....	46
2.7.1	Solubilidade do Hidrogênio	46
2.7.2	Difusão de Hidrogênio	48
2.7.3	Permeabilidade de Hidrogênio.....	50
2.7.4	Aprisionadores de Hidrogênio.....	51
2.8	INTERAÇÃO ENTRE O HIDROGÊNIO E OS AID	53
2.8.1	Solubilidade de Hidrogênio em AID	53
2.8.2	Difusão de hidrogênio em AID	55
2.9	FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO	56
2.9.1	Trincamento sob Tensão Induzido pelo Hidrogênio (Hydrogen Induced Stress Cracking - HISC).....	57

2.9.2	Teorias da fragilização pelo hidrogênio.....	61
2.9.3	Fragilização por hidrogênio em proteção catódica.....	64
2.10	FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AISD	66
2.10.1	Microestrutura.....	67
2.10.2	Deformação Plástica.....	68
2.10.3	Fluência a frio	70
2.10.4	Tensão Hidrostática.....	70
2.11	AID NA INDÚSTRIA OFFSHORE.....	71
2.11.1	Aplicações	71
2.11.2	Tubos Umbilicais	72
2.11.3	Condições de trabalho.....	74
2.11.4	Casos de falha por proteção catódica.....	74
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	76
3.1	MATERIAIS.....	76
3.1.1	Material como recebido	76
3.1.2	Material Deformado	77
3.1.3	Material Soldado.....	77
3.2	MÉTODOS.....	78
3.2.1	Caracterização Microscoestrutural.....	78
3.2.2	Fração Volumétrica de Ferrita	79
3.2.3	Difração de Raios-X.....	80
3.2.4	Ensaio de Polarização.....	80
3.3	Resultados Anteriores	85
4	RESULTADOS	86
4.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	86
4.1.1	Material como recebido	86
4.1.2	Material soldado	86
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	91
4.3	ENSAIO DE POLARIZAÇÃO.....	92
4.4	ENSAIO DE TRAÇÃO	94
4.5	FRACTOGRAFIA	99
4.6	RESULTADOS ANTERIORES	125
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	134
5.1	TUBO COMO RECEBIDO.....	134
5.2	TUBO DEFORMADO	137
5.3	TUBO SOLDADO	140

6	CONCLUSÕES	142
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	144
8	REFERÊNCIAS	145

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a escassez do petróleo, acompanhando por seu preço elevado, viabilizou a extração deste em condições mais desafiadoras. A cerca deste fato, a exploração e produção de petróleo e gás em campos marítimos está em constante movimento para águas mais profundas. Como exemplo desta tendência, pode-se citar a exploração de petróleo na camada de pré-sal do litoral brasileiro. Os campos do pré-sal possuem reservas de petróleo de média a alta qualidade, segundo a classificação da escala API, e estão abaixo de uma lâmina d'água média de 2000 m e entre 4000 a 6000 m de profundidade no subsolo. A profundidade total, ou seja, a distância entre a superfície do mar e os reservatórios de petróleo abaixo da camada de sal, pode alcançar até 8.000 m.

Para atender às exigências atuais da indústria petrolífera, o desenvolvimento de ligas metálicas com maior resistência ao ambiente marinho tornou-se o objetivo de vários fornecedores. Um dos materiais modernos de maior destaque nas propriedades de resistência à corrosão e mecânica, em relação ao custo e cuja demanda cresce a cada ano na indústria petrolífera, são os aços inoxidáveis super duplex. Esta nova classe de aços possibilita que os equipamentos fiquem mais leves, devido à maior resistência mecânica, e com maior vida útil, favorecida pela resistência à corrosão. Sendo assim, os aços inoxidáveis super duplex são uma excelente alternativa em relação aos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos.

Em aplicações submarinas, os aços inoxidáveis da família duplex estão expostos à proteção catódica devido à conexão direta com estruturas de aço carbono. Este cenário pode ser crítico, uma vez que o potencial padrão de proteção dos aços carbono favorece a evolução de hidrogênio sobre a superfície dos aços inoxidáveis duplex. Em conjunto com solicitações mecânicas e microestrutura desfavorável, este material torna-se sujeito ao fenômeno de trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio (*HISC – Hydrogen Induced Stress Cracking*).

O constante avanço da indústria petrolífera para águas mais profundas influenciará na proteção catódica das estruturas submarinas. A fim de alcançar uma proteção efetiva, à medida que a lâmina de água aumenta, a aplicação de maiores densidades de corrente é necessária. Como resultado, a cinética de redução dos íons hidrogênio é acelerada, aumentando a quantidade de hidrogênio atômico gerado na superfície do componente. O acréscimo da pressão hidrostática também será um fator preponderante. Apesar da reação de redução não ser afetada pela pressão, a

subsequente recombinação do hidrogênio em gás é retardada, elevando a possibilidade de difusão do átomo de hidrogênio para o interior da estrutura.

Nos últimos anos, alguns casos de falhas foram reportados para os componentes de aço inoxidável super duplex submetidos à proteção catódica em aplicações *offshore*. Portanto, é evidente a relevância da avaliação da resistência deste material em relação à concentração crítica de hidrogênio, que causará falhas adiantadas nos meios a qual estarão sujeitos. A estimativa de uma concentração crítica de hidrogênio, presente na microestrutura do material, poderá determinar o tempo de vida útil das estruturas, bem como as condições seguras de operação destes.

O objetivo deste trabalho é avaliar como o hidrogênio inserido na microestrutura de juntas soldadas do aço inoxidável super duplex, de especificação UNS S32750, afeta as propriedades mecânicas do material. Amostras de *tubings* como recebido, deformado e soldado, foram carregados catodicamente, na condição sem ou com tensão, em solução aquosa 3,5% de NaCl durante 160 horas.

Para a análise da microestrutura, formação de fases deletérias e propriedades de resistência à corrosão, as amostras foram, respectivamente, investigadas por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e ensaio de polarização. Após a hidrogenação, sob ou sem tensão, os tubos foram ensaiados em tração uniaxial para avaliar como as suas propriedades mecânicas foram afetadas. Para estudar os micromecanismos de fratura, as superfícies de fratura dos corpos de prova de tração foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura.

Todas as condições de tubos de AISD UNS S32750 estudadas apresentaram diminuição da ductilidade após sofrerem hidrogenação, sem ou sob tensão, em solução de 3,5% NaCl. Contudo, a fragilização das amostras hidrogenadas sob tensão foi mais significativa do que nos corpos de provas hidrogenados sem a aplicação de carga mecânica. Devido às alterações microestruturais nos tubos deformados e soldados, a queda da resistência à fragilização pelo hidrogênio foi acentuada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇOS INOX DUPLEX E SUPER DUPLEX

Os aços inoxidáveis duplex (AID) foram desenvolvidos como alternativa aos aços inoxidáveis austeníticos (AIA), para aplicações que exigem propriedades concomitantes de resistência mecânica e à corrosão elevadas, sejam na indústria *offshore*, química, petroquímica, de papel e celulose, alimentícia, farmacéutica, entre outras [1].

Os AID são ligas baseadas no sistema Fe-Cr-Ni. Compostas por Cr (20% a 30%) e Ni (5% a 10%), com a adição de Mo, N, Cu, W e baixo teor de C (geralmente menor que 0,03%). Estas ligas são caracterizados por uma microestrutura bifásica, na qual consiste de uma mistura de ilhas austeníticas (estrutura CFC - denotada por γ) em grãos de ferrita (estrutura CCC - denotada por δ) [2]. Os AID são projetados para possuírem um balanço aproximadamente equivalente entre as frações volumétricas das fases [3].

Os produtos fundidos e trabalhados possuem, aproximadamente, distribuições equivalentes de ferrita e austenita. Os componentes trabalhados contém uma textura de laminação, obtida por trabalho a quente, seguido de tratamento térmico de solubilização e têmpera. Enquanto que nas peças fundidas, as ilhas austeníticas formam estruturas aciculares e/ou tipo Widmanstätten, onde estão inseridas em uma matriz ferrítica. A figura 1 exibe as microestruturas típicas de AID na forma trabalhada e fundida. Note, através da escala, que a microestrutura trabalhada possui uma granulometria mais fina do que a fundida [4, 5].

Os elementos de liga adicionados podem ser classificados como austenitizantes e ferritizantes. Como o nome sugere, certos elementos favorecerão uma maior proporção de austenita, enquanto outros favorecerão a ferrita. Entre a maioria dos elementos de liga nos AIDs, Cr, Mo, Si e Nb, V, Al, Ti e W são formadores da ferrita, ao passo que Ni, C, N, Mn e Cu são formadores da austenita [6].

A quantidade de cada fase e a microestrutura obtida serão função do controle simultâneo da composição química (balanço entre elementos formadores de austenita e ferrita) e do tratamento termomecânico realizado (ajuste entre trabalho a quente, temperatura de solubilização e têmpera). Por exemplo, o balanço ótimo entre fases para os produtos trabalhados mordenos varia entre os fornecedores, mas uma faixa entre 45-60% de austenita pode ser esperado [4].

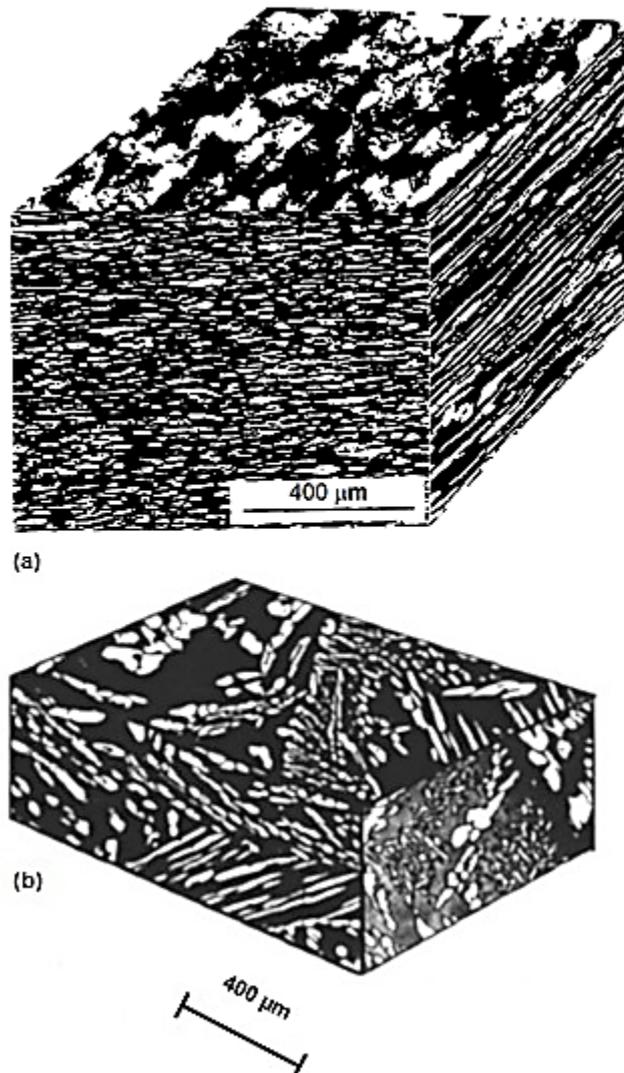


Figura 1 - Microestruturas típicas de AID: (a) laminado a quente; (b) fundido. Note que a ferrita possui coloração escura enquanto que austenita é clara. Adaptado de [4, 7].

As propriedades dos AID derivam das porções ferrítica e austenítica. Os AIA possuem excelente soldabilidade e não possuem temperatura de transição dúctil-frágil, enquanto que a resistência ao trincamento sob tensão por cloretos e o limite de escoamento são relativamente baixos. Aços inox ferríticos (AIF) possuem alta resistência ao trincamento sob tensão por cloretos mas com baixa tenacidade, principalmente na condição como soldado.

Caso o balanço de fases seja alterado, e as duas fases não se encontrem mais em proporções similares, a perda de propriedades do material pode ser relevante. Assim, se a proporção de austenita aumenta, a resistência a corrosão sob tensão e a resistência mecânica diminuem. Por outro lado, se o percentual de ferrita aumenta, diminui a tenacidade a fratura do material [1]. Com a tabela 1 abaixo, podemos comparar as principais propriedades dos AIA e AIF com os AID.

Tabela 1 – Comparação entre as principais propriedades dos aços inoxidáveis duplex, ferríticos e austeníticos.

Propriedades		Aços Inox Ferríticos	Aços Inox Austeníticos	Aços Inox Duplex
Resistência à corrosão	Corrosão generalizada (oxidação)	1	3	3
	Corrosão localizada (pites e frestas)	1	2	3
	Corrosão sob tensão	2	1	3
Soldabilidade		1	3	2
Resistência mecânica	Limite de escoamento	2	1	3
	Limite de resistência	1	2	3
	Ductilidade	1	3	2
Estrutura cristalina		CCC	CFC	CCC e CFC
Magnéticos		Sim	Não	Sim

Ranqueamento das propriedades:

1- valor de propriedade baixo em relação aos três aços

2- valor de propriedade intermediário em relação aos três aços

3- valor de propriedade alto em relação aos três aços

As vantagens específicas oferecidas pelos AID em relação aos AIA são a resistência ao escoamento (aproximadamente o dobro), a maior resistência ao trincamento de corrosão sob tensão por cloretos e a maior resistência à corrosão por pits. A soldabilidade é superior aos AIF, mas geralmente não tão boa como a dos materiais austeníticos [2].

A composição química possui grande influência na resistência a corrosão por pits dos AID. Para determinar a resistência à este tipo de corrosão, o índice PREN (*Pit Resistance Equivalent Number*) é normalmente usado. O PREN é resultante de relações empíricas e pode ser expresso de várias formas. No entanto, a forma mais empregada para ligas duplex é elucidada na equação (1) abaixo:

$$PREN_N = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \quad (\text{Eq. 1})$$

Os AID com maiores teores de Cr, Ni, Mo e N, e adição de W, alcançam um valor de $PREN \geq 40$. Estas ligas apresentam propriedades mais nobres, e são denominadas de aços inoxidáveis super duplex (AISD) [2, 4, 8]. Contudo, devido a introdução do tungstênio em alguns graus de AID, elemento que amplia a resistência à corrosão por pits, uma forma modificada da relação do PREN, conforme equação (2), foi proposta [4].

$$PREN_W = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16\%N \quad (\text{Eq. 2})$$

A seguir, apresenta-se a tabela 2 com a composição química dos principais aços inoxidáveis duplex e super duplex comerciais, e a figura 2 com a comparação entre os valores de PREN das diferentes classes de aços inoxidáveis. O acrônimo UNS (*Unified Number System*), representa um sistema de designação de ligas usualmente aceito nos Estados Unidos da América.

Tabela 2 - Composição química e valores do índice PREN para os principais AID e AISD comerciais. Adaptado de [2].

EMPRESA	NOME COMERCIAL	COMPOSIÇÃO, %						PRE	UNS NO.
		Cr	Ni	Mo	N	Cu	OUTROS		
FE-23CR-4NI-0.1N									
AVESTA	2304	23	4	...	0.10	25	S32304
CLI	UR 35 N	23	4	...	0.12	25	S32304
SANDVIK	SAF 2304	23	4	...	0.10	25	S32304
FE-22CR-5.5NI-3MO-0.15N									
ALLEGHENY LUDLUM	AL 2205	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803
AVESTA	2205	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803
BOHLER	A 903	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803
CLI	UR 45 N	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803
KRUPP	FALC 223	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803
MANNESMANN	AF22	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803
NIPPON KOKAN	NKCR22	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803
SANDVIK	SAF 2205	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803
SUMITOMO	SM22CR	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803
THYSSEN	REMANIT 4462	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803
VALOUREC	VS22	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803
BRITISH STEEL	HYRESIST 22/5	22	5.5	3.0	0.16	33-35	S31803
FE-25CR-5NI-2.5MO-0.17N-CU									
BOHLER	A 905	25.5	3.7	2.3	0.37	...	5.8 MN	39	...
CARPENTER	7-MO PLUS	27.5	4.5	1.5	0.25	37	...
CLI	UR 47N	25	7	3.0	0.16	0.2	...	38	S31260
CLI	UR 52N	25	7	3.0	0.16	1.5	...	38	S32550
LANGLEY ALLOYS	FERRALIUM 255	26	5.5	3.3	0.17	2.0	...	39	S32550
MATHER AND PLATT	ZERON 25	25	4	2.5	0.15	36	...
SUMITOMO	DP-3	25	6.5	3.0	0.2	0.5	0.3 W	38	...
FE-25CR-7NI-3.5MO-0.25N-CU-W									
KRUPP-VDM	FALC 100	25	7	3.5	0.25	0.7	0.7 W	41	S32760
AVESTA	2507	25	7	4	0.28	43	S32750
SANDVIK	SAF 2507	25	7	4	0.28	43	S32750
WEIR MATERIALS LTD.	ZERON 100	25	6.5	3.7	0.25	0.7	0.7 W	41	S32760
CLI	UR 52N +	25	6.5	3.7	0.24	1.6	...	41	S32550

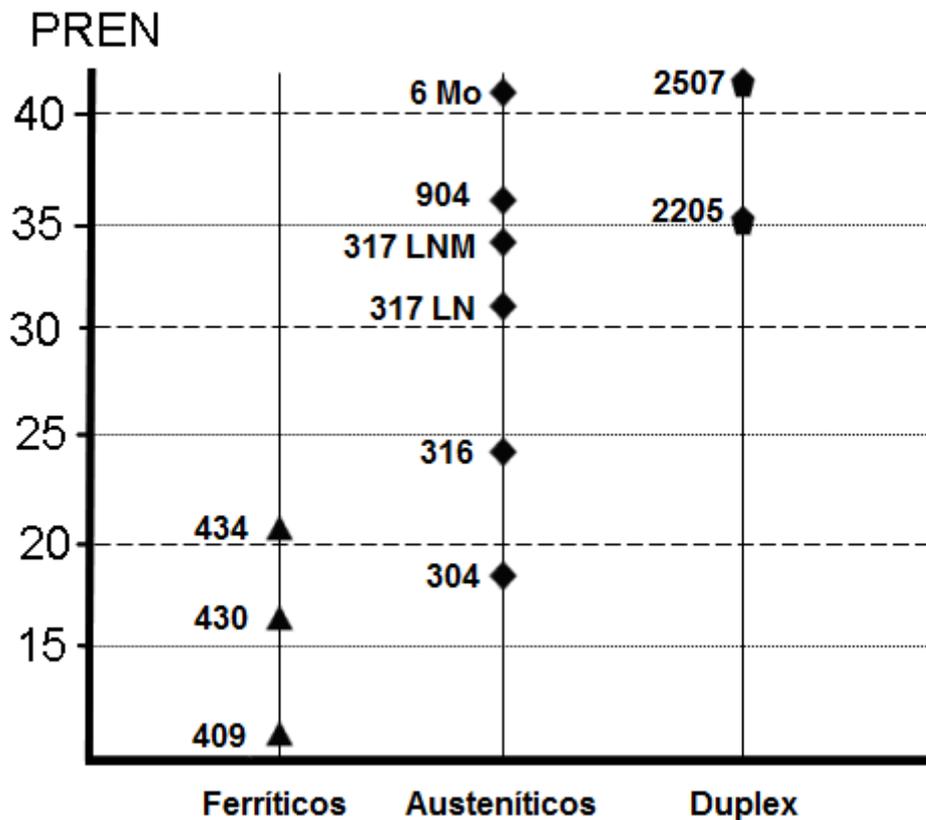


Figura 2 - Classificação PRE de acordo com as famílias de aços inoxidáveis. Adaptado de [9].

2.2 METALURGIA DOS AID

O total de fases identificadas no sistema ternário Fe-Cr-Ni são cinco:

- Austenita (γ);
- Ferrita delta (δ), formada a partir do resfriamento do estado líquido;
- Ferrita alfa (α), formada a partir da transformação em estado sólido;
- Sigma (σ), basicamente composta por Fe-Cr, possui estrutura tetragonal, sendo extremamente dura, frágil e não magnética [6, 8];
- Fe_3Ni , que possui ordenamento atômico de longo alcance.

O diagrama ternário está disposto na figura 3, note que as linhas pontilhadas indicam que as fases foram determinadas através de simulações termodinâmicas para baixas temperaturas.

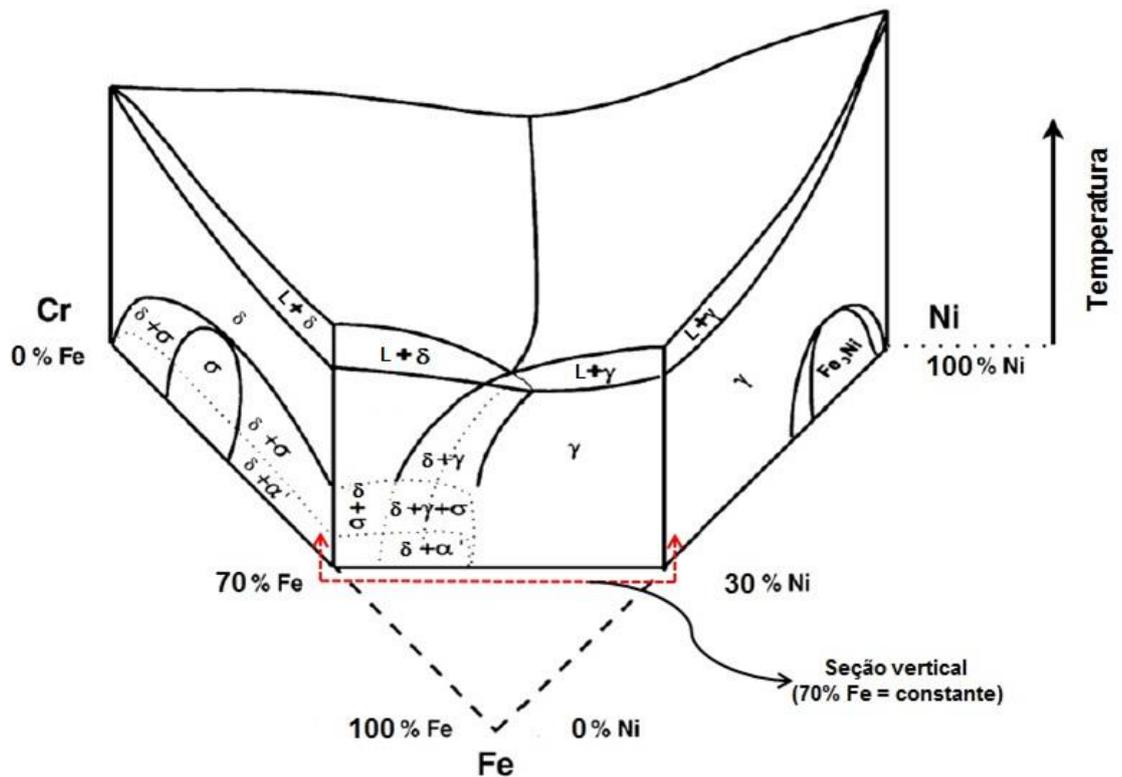


Figura 3 - Diagrama ternário Fe-Cr-Ni, destacando a sessão vertical com 70% Fe como constante. Adaptado de [10].

Contudo, o equilíbrio entre as fases em AID pode ser melhor observado utilizando um diagrama pseudo-binário (figura 4). Como na maioria dos AID a porcentagem de Fe é aproximadamente 70%, retira-se uma seção vertical do diagrama ternário considerando o ferro constante e variando as porcentagens de Ni e Cr, conforme indicado na figura 3.

A figura 4 mostra esquematicamente a evolução microestrutural de um AID de composição típica durante a solidificação no equilíbrio. A liga solidifica-se totalmente na estrutura ferrítica em torno de 1400 °C. Durante o resfriamento, parte desta ferrita transforma-se, no estado sólido, em austenita, sendo que a transformação é reversível. Desta forma, em temperatura ambiente, forma-se uma estrutura bifásica, caso as condições de resfriamento impeçam a formação de outras fases, que serão discutidas posteriormente [6, 11].

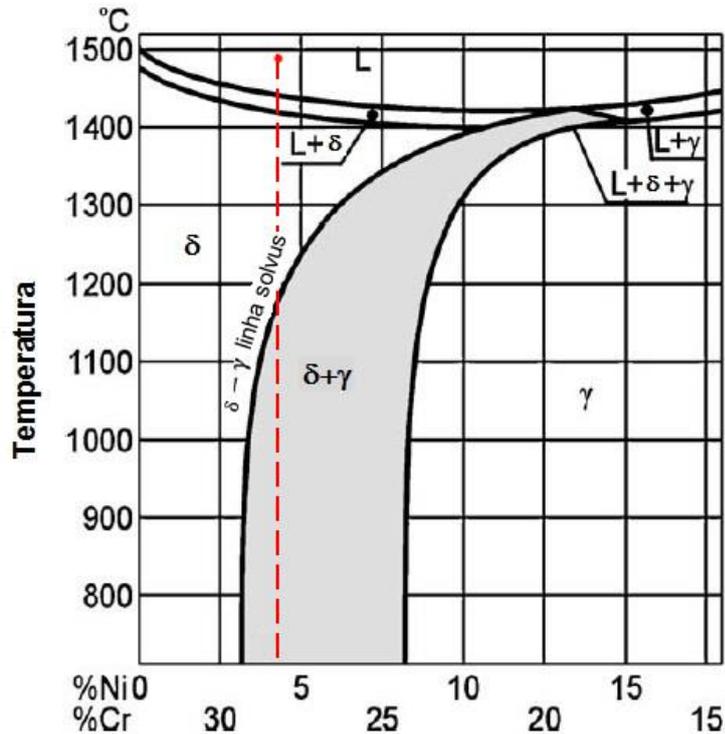


Figura 4 - Seção vertical com Fe constante (68%) do diagrama ternário Fe-Cr-Ni. Adaptado de [12].

A previsão da microestrutura de um AID é laboriosa, já que o diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni não leva em consideração a influência de outros elementos de liga presentes que afetam a quantidade das formadas. Por conseguinte, diversos pesquisadores desenvolveram formulações empíricas que relacionam a relativa eficiência dos elementos em estabilizar a ferrita, em comparação com a eficiência do Cr, expressa em termos do Cr equivalente (Cr_{eq}). Elementos que estabilizam a austenita são expressos em termos de Ni equivalente (Ni_{eq}) [6, 11].

Os valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} podem ser calculados a partir das equações 3 e 4 [5, 6, 9]:

$$\%Ni_{eq} = \%Ni + 0,5\%Mn + 30(\%C + \%N) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\%Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb \quad (\text{Eq. 4})$$

A nucleação e o crescimento da fase austenítica é um processo difusional, ou seja, se durante um resfriamento do campo ferrítico não houver tempo suficiente para os elementos de liga formadores de austenita se difundirem para realizar a transformação $\delta \rightarrow \gamma$, a formação de austenita pode ser parcialmente impedida.

Portanto, a transformação não depende somente do equilíbrio entre Ni_{eq} e Cr_{eq} mas também da cinética da reação.

A temperatura de estabilidade da estrutura duplex é fortemente influenciada pelo percentual de N, sendo mais dominante do que os elementos Cr e Mo [4]. Ao verificar a equação (3), constata-se que o N tem um poder austenizante 30x maior do que o Ni. Portanto, o N é um elemento fundamental no equilíbrio entre as fases. A figura 5 ilustra este efeito, destacando a expansão do campo bifásico no diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni.

Portanto, o desenvolvimento da estrutura duplex pode ocorrer devido ao correto ajuste de composição química e execução do tratamento de solubilização seguido de resfriamento rápido adequado.

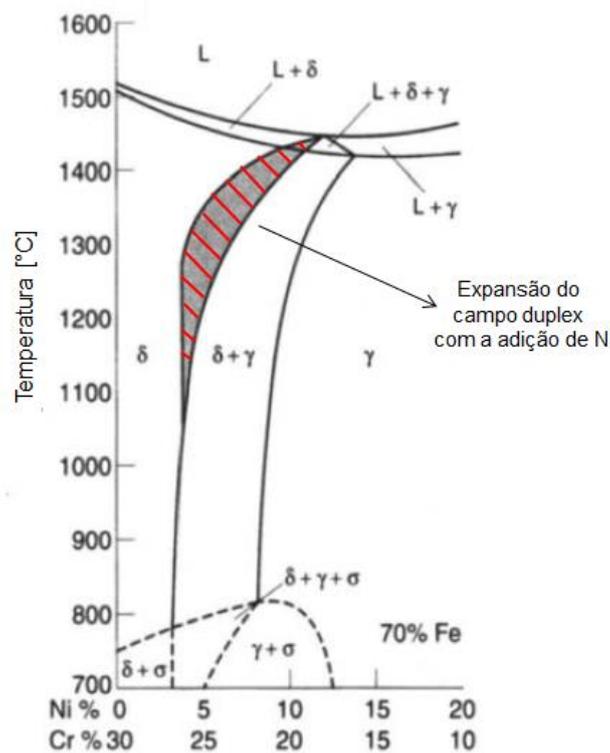


Figura 5 - Efeito esquemático da adição de N no diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni com 70% de Fe constante. Adaptado de [4].

2.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

2.3.1 Resistência à tração

Para aproximadamente a mesma porcentagem de intersticiais, os AIF possuem, geralmente, maior limite de escoamento do que os AIA. No entanto, a austenita quando combinada à fase ferrítica, para formar um AID, o limite de escoamento cresce de forma vertiginosa superando os AIF, principalmente em baixas temperaturas [6, 8, 11]. Sendo assim, uma suposta “lei de mistura linear” com base nas frações volumétricas de ferrita e austenita, e de suas respectivas resistências quando em ligas monofásicas, conforme a equação (5), não pode ser aplicada para o cálculo da resistência à tração dos AID [11].

$$\sigma_{aparente} = f_{\alpha}\sigma_{\alpha} + f_{\gamma}\sigma_{\gamma} \quad (\text{Eq. 5})$$

Conforme figura 6, o AID possui tensões de escoamento e resistência bem superior ao AIF e AIA. A ductilidade, geralmente, é maior do que 25% de deformação, mas não ultrapassando a capacidade de deformação dos AIA [4].

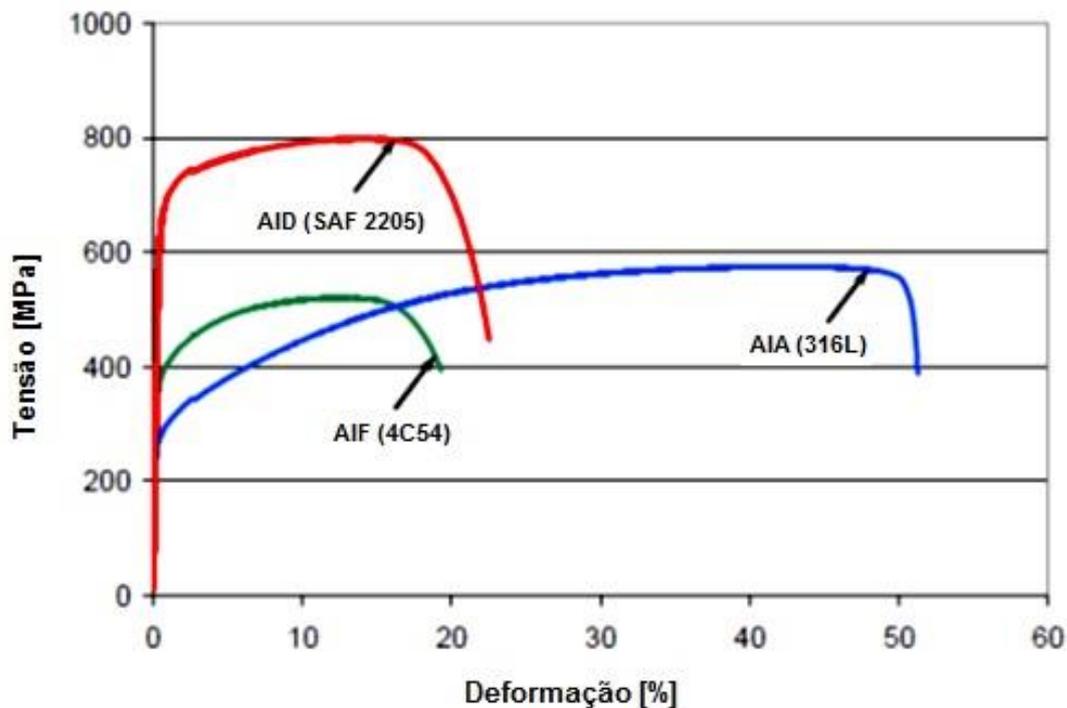


Figura 6 - Comparação do comportamento em tensão uniaxial dos aços inoxidáveis duplex, ferrítico e austenítico. Adaptado de [13].

Em relação ao limite de resistência à tração, de acordo com a figura 7, observa-se que ele apresenta uma tendência inversa ao do limite de escoamento com relação à porcentagem de ferrita. Ou seja, o limite de resistência à tração tem uma tendência de diminuir com o aumento da fração volumétrica de ferrita [8, 11, 14]. Este comportamento é devido a, pelo menos, três fatores [14], sendo eles:

- 1) A maior taxa de encruamento da austenita aumenta o limite de resistência à tração do AID rico em austenita em relação à liga com menos austenita;
- 2) A quantidade de transformação martensítica, influenciada pelo o encruamento da fase austenítica, reduz proporcionalmente com a diminuição da fração volumétrica de austenita;
- 3) A liga com maior percentual de ferrita exibe menor tenacidade devido à fratura por clivagem.

De fato, as propriedades mecânicas à tração dos AID são o resultado da interação de vários mecanismos simultâneos [4]. Dentre eles, os principais são:

- Endurecimento por solução sólida intersticial (C, N);
- Endurecimento por solução sólida substancial (Cr, Ni, Mo, etc.);
- Refino de grão devido a presença de duas fases (relação de Hall-Petch);
- Dispersão de partículas de segunda fase;
- Deformação induzida por contração diferencial das duas fases durante o resfriamento do tratamento de solubilização.

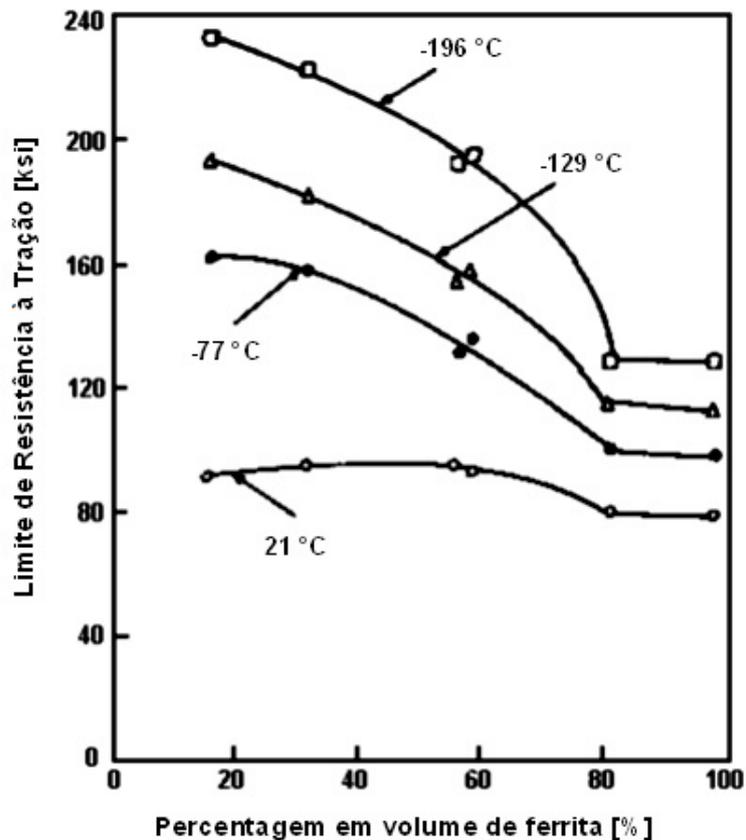


Figura 7 - Dependência do limite de resistência dos aços inoxidáveis duplex com relação à porcentagem em volume de ferrita para diferentes temperaturas. Adaptado de [14].

As propriedades mecânicas dos AIDs refletem os comportamentos individuais das fases ferrita e austenita. Devido às distintas propriedades mecânicas, por exemplo, módulo de elasticidade e taxa de encruamento, existirá uma divisão entre a carga aplicada (no material como um todo) por tipo de microestrutura. Portanto, é importante entender as reações mecânicas microestruturais, principalmente, para o desenvolvimento de ligas de AID [13].

Nos últimos anos, alguns métodos de difração de raios-X *in situ* foram desenvolvidos, com intuito de analisar a carga que cada fase experimenta, de forma individual, durante um carregamento em tração uniaxial. Conseqüentemente, é possível traçar as curvas de micro tensão-deformação da austenita e ferrita nos AID.

NILSON e CHAI [13] averiguaram o comportamento de macro deformação do AISD UNS S32750 (nome comercial SAF 2507) em relação à micro deformação sofrida por cada fase, durante um ensaio de tração, através de difração de raios-X *in situ*. Os autores traçaram curvas individuais de tensão-deformação para ambas microestruturas, e compararam com o desempenho da liga bifásica. A figura 8 exhibe

os gráficos de macro e micro tensão-deformação, nas condições de como recebido e de trabalhado a frio em 8%.

No gráfico do AISD como recebido (figura 8.a), sem carregamento, a ferrita possui uma tensão residual trativa pequena, enquanto que a austenita possui tensão residual compressiva de 50 MPa. Durante o carregamento, ambas as fases iniciam a deformação elástica como esperado. No entanto, o escoamento na austenita inicia em estágios prévios (~425 MPa), se comparado ao escoamento da ferrita (~565 MPa). Enquanto que a macro tensão de escoamento de 545 MPa foi observada. O escoamento prévio da austenita se deve à ativação preliminar dos planos de deslizamentos.

Para a condição pré-deformado (figura 8.b), a austenita começa a escoar em tensões mais elevadas do que a ferrita, mostrando a maior capacidade de encruamento. Isto também é evidenciado pela maior tensão residual que a austenita possui logo após a pré-deformação.

Outro aspecto interessante é a variação das tensões residuais em cada condição de ensaio. Na condição como recebido, as tensões residuais nas duas fases após o ciclo de deformação são totalmente diferentes se comparados às tensões originais. Elas podem mudar de tensões compressivas para trativas, e vice-versa. Em materiais deformados, as tensões residuais antes e após o carregamento apenas apresentaram alterações marginais.

Os resultados da figura 8 podem ser interpretados como parte do porque o trincamento seletivo, em fenômenos induzidos pelo ambiente, pode ocorrer neste tipo de material [13].

A tabela 3 exhibe os resultados de micro e macro tensão de escoamento do AISD nas condições ensaiadas na figura 8. Caso a equação (5) seja utilizada, para calcular a macro tensão de escoamento a partir dos escoamentos microestruturais, pode ser observado que a tensão calculada será menor do que o real medido. De fato, este é um perfeito exemplo da sinergia entre a ferrita e a austenita, que proporcionam aos AID propriedades notáveis.

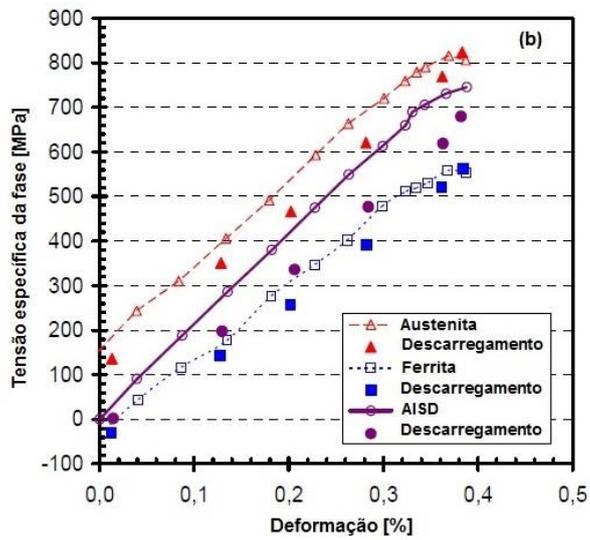
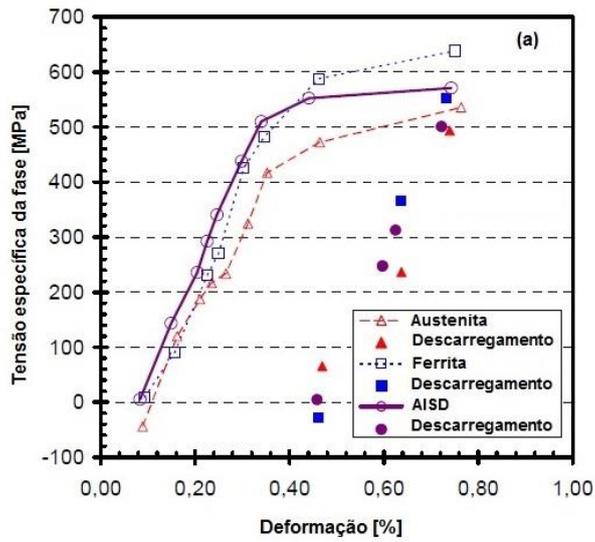


Figura 8 - Influência da deformação na tensão específica de fases do AISD SAF 2507; (a) material na condição de como recebido; (b) material pré-deformado em 8%. Adaptado de [13].

Tabela 3 - Resultados de micro e macro escoamento para o AISD SAF 2507. Adaptado de [13].

-	Fração [%]	Como Recebido [MPa]	8% Pré-deformado [MPa]
Austenita	57,1	425	805
Ferrita	42,9	565	555
AISD	-	545	705
$\sigma_{aparente}$	-	485	682
$\sigma_{real}/\sigma_{aparente}$	-	1,12	1,03

2.3.2 Resistência ao impacto

Os AID apresentam boa tenacidade em temperaturas suficientemente baixas, para a maioria das aplicações em engenharia, mas estas ligas não devem ser usadas em serviços criogênicos. Para este tipo de aplicação as ligas devem ser totalmente austeníticas. Um comparativo entre as curvas de transição dúctil-frágil dos tipos de aços inoxidáveis está disposto na figura 9.

Como em todos os materiais, a tenacidade será dependente da composição química e do histórico de tratamentos termomecânicos, no qual influenciará a microestrutura e a textura. Por exemplo, o trabalho a frio reduz a resistência ao impacto em temperatura ambiente e aumenta a temperatura de transição dúctil-frágil.

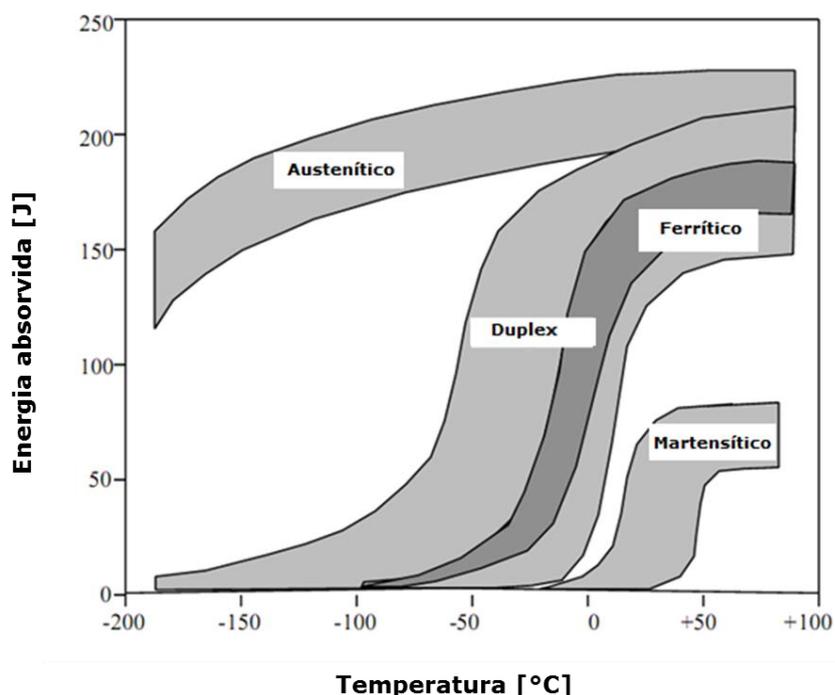


Figura 9 - Energia de impacto absorvida de acordo com a temperatura para os diferentes aços inoxidáveis. Adaptado de [15].

Conforme figura 10, a tenacidade e a temperatura de transição dúctil-frágil dos AIDs variam de acordo com a fração volumétrica de ferrita presente na microestrutura. Quanto maior a quantidade de ferrita menor será a tenacidade e, conseqüentemente, a temperatura de transição desloca-se para temperaturas maiores [3]. Quando a fração volumétrica de ferrita excede cerca de 60 a 70%, a energia absorvida no impacto decresce rapidamente. Este efeito acontece em função do mecanismo de deformação por clivagem ocorrer na fase ferrítica [6].

o

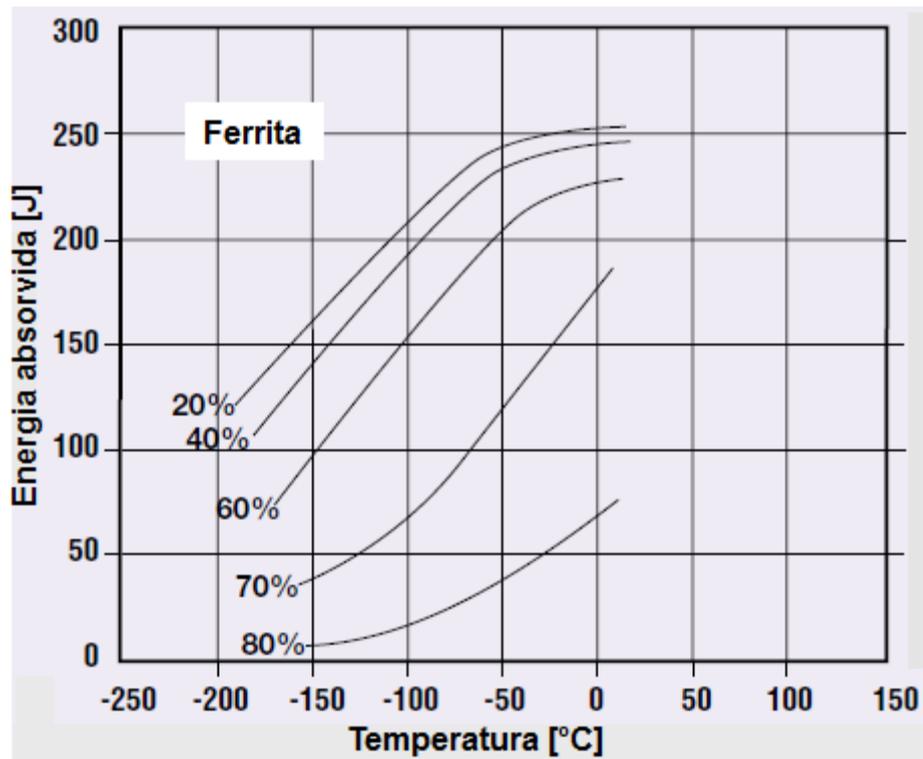


Figura 10 - Dependência da energia de impacto em relação à percentagem em volume de ferrita em AID. Adaptado de [3].

Deve-se considerar, entretanto, que nos AIDs trabalhados, a austenita e a ferrita são conformadas em forma de lamelas e a tenacidade dependerá da orientação tomada. A máxima tenacidade é obtida quando a propagação da trica ocorre transversalmente a direção de laminação [6]. A figura 11 ilustra a anisotropia, de uma chapa laminada do AID Zeron 100, após sofrer tratamento termomecânico.

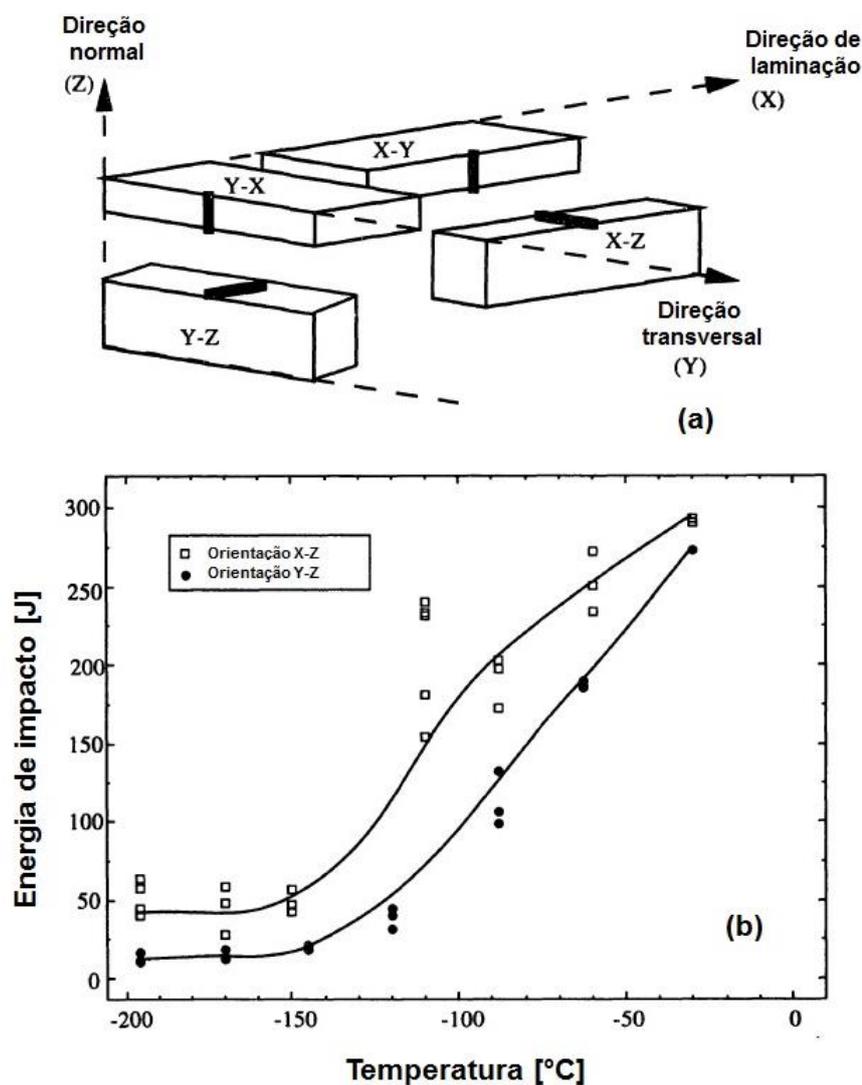


Figura 11 - Anisotropia verificada nas propriedades de tenacidade do AID Zeron 100; (a) diagrama de orientação dos corpos de prova testados; (b) curvas de energia Charpy para uma placa laminada. Adaptado de [16].

Portanto, as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex dependem da quantidade de ferrita e austenita, da morfologia dessas fases, da orientação delas com relação às tensões aplicadas ou com o plano de fratura e de suas exatas composições químicas. Ademais, as propriedades variam com a temperatura e a taxa de deformação, isso sem levar em consideração um outro fator que é a presença de fases adicionais [11]. A influência de fases deletérias no comportamento mecânico dos AID será discutido adiante.

2.4 RESISTÊNCIA À CORROSÃO

A resistência à corrosão dos AID, como de qualquer aço inoxidável, é definida através da sua capacidade de passivação, ou seja, a habilidade de formar e manter uma fina camada de óxido protetor em determinado ambiente. Os AID possuem boa resistência à corrosão generalizada e localizada, por pites e frestas, graças aos efeitos sinérgicos relacionados à interação entre o alto teor de Cr e outros elementos de liga presentes [17].

As ligas duplex possuem maior quantidade de elementos de ligas, se comparado com os AIA, o que resulta em menores taxas de corrosão generalizada. No entanto, as propriedades de corrosão das estruturas de AID não são definidas apenas pela composição química, mas também por fatores como tamanho de grão, inclusões, precipitação de fases intermetálicas e qualidade da superfície [4].

O Cr, Mo e N são os elementos mais importantes para as propriedades de corrosão localizada dos AID. Vale ressaltar que o Ni atua principalmente como estabilizador da austenita. Entretanto, estes elementos não estão distribuídos uniformemente entre as duas fases. O Cr e o Mo possuem mais afinidade com a ferrita, enquanto que o Ni e o N pela austenita. Portanto, é necessário considerar a resistência por pites da ferrita e austenita individualmente, devido a partição de elementos de liga entre as duas fases [4].

O coeficiente PREN (equações 1 e 2), não leva em consideração o efeito de tratamentos termomecânicos, inhomogeneidades microestruturais bem como o efeito de outros elementos de liga. Da mesma forma que podem aprimorar a resistência à corrosão dos aços, os elementos de liga também formam precipitados, induzindo ao empobrecimento local da matriz, resultando no colapso do filme passivo [4].

Desta forma, uma liga com elevado valor de PREN pode possuir um baixo CPT (*critical pitting temperature* – temperatura mínima para ocorrer o ataque de corrosão por pites durante um ensaio), caso uma das fases ou região esteja pobre em Cr, Mo, W e N se comparado à outra fase. Em outras palavras, esta liga possui um baixo valor de PREN localizado [4].

O ataque por corrosão localizada em AID ocorre, frequentemente, nos contornos de grão austenita/ferrita. Esta região, exibida na figura 12, está propensa à precipitação de fases intermetálicas, empobrecendo a região adjacente de elementos de liga [4].

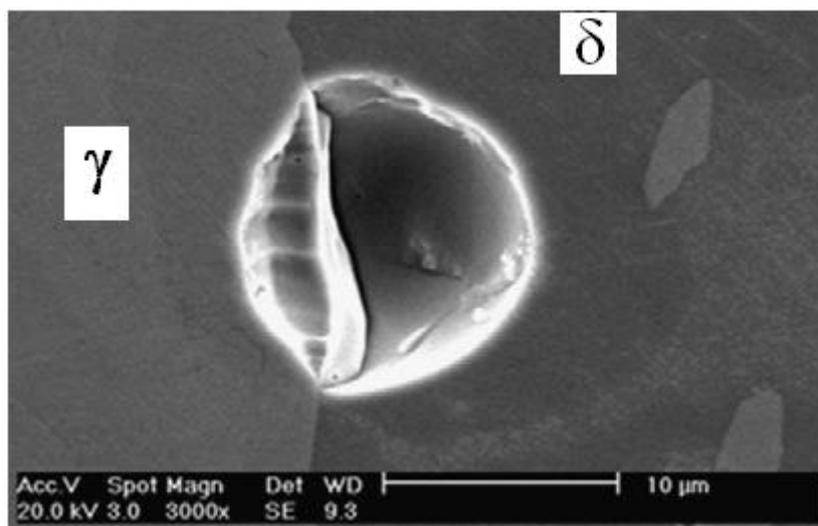


Figura 12 – Pite formado no contorno de grão δ/γ do AISI 25%Cr-7%Ni, após ensaio para determinação do CPT. Adaptado de [18].

Estes aços foram principalmente desenvolvidos para melhor resistir à corrosão sob tensão por cloretos, sendo bem superior aos AIA. Este comportamento é devido, principalmente, à presença da fase ferrítica, que interage mecanicamente e eletroquimicamente com a fase austenítica, diminuindo a susceptibilidade a este tipo de corrosão [3].

A figura 13 compara a resistência à corrosão sob tensão, em meio neutro com concentração aproximada de 8 ppm de O_2 em solução, de alguns aços inoxidáveis austeníticos, com os AIDs (UNS S31803 e UNS S32304) e um AISI (UNS S32750) em função da temperatura e concentração de cloreto. As tensões aplicadas durante o ensaio foram da ordem do limite de escoamento dos materiais. Abaixo da linha pontilhada o material não sofre trincamento associado ao fenômeno [3].

Por conseguinte, estes materiais são importantes para o uso na indústria *offshore*, alvo deste estudo, em aplicações que envolvem o bombeamento de água produzida. Ou seja, água do mar contendo elevada concentração de íons (Cl^-), gás carbônico (CO_2), gás sulfídrico (H_2S) e íons de HS^- e S^{2-} , entre outros, em temperaturas variando desde 40 °C até 80 °C [19].

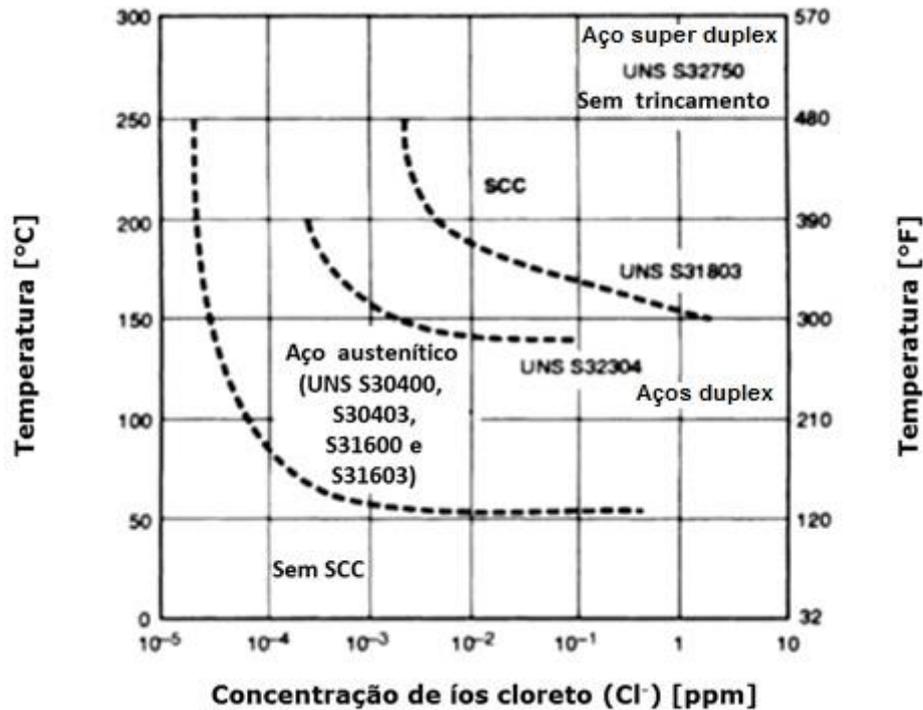


Figura 13 - Resistência à corrosão sob tensão em função da temperatura e concentração de íons de cloreto. Adaptado de [2].

2.5 PRECIPITAÇÃO DE FASES EM AID

Além da austenita e ferrita, uma variedade de fases secundárias indesejáveis podem se formar nos AID, em temperaturas que variam de 300 °C a 1000°C e que causam, frequentemente, a perda de tenacidade e o decréscimo na resistência à corrosão. A exposição do material nestas temperaturas pode ocorrer como resultado das condições de serviço, tratamentos térmicos e ciclos térmicos devido às operações de soldagem. Por esta razão, recomenda-se que a temperatura superior de aplicação dos AID seja de 280 °C para materiais não soldados e de 250 °C para materiais soldados [3].

A figura 14 mostra o diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) para os AID, explicitando duas faixas de temperaturas distintas para o surgimento de diversas fases secundárias. Na faixa entre 300 °C e 600 °C, o aparecimento da fase alfa linha (α'), ou fragilização à 475 °C, é a de maior relevância [3, 10]. Na segunda faixa, que se encontra entre 600°C e 1000°C, a fase sigma (σ) é a mais deletéria, devido a sua grande fração volumétrica e sua influência nas propriedades mecânicas e de corrosão [3, 6, 10, 11, 17, 20].

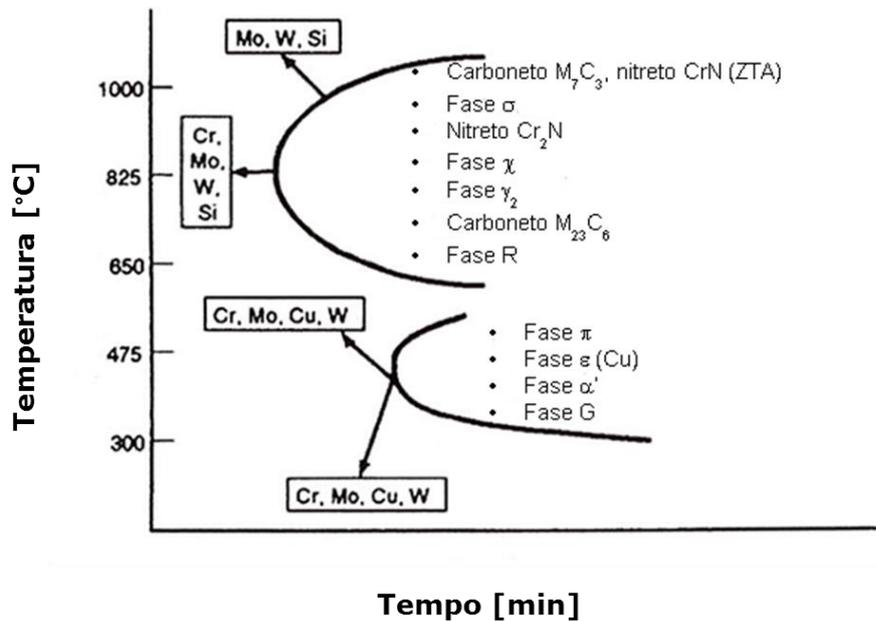


Figura 14 - Diagrama TTT esquemático para precipitação de fases secundárias em AID. Adaptado de [6].

A cinética precipitação de fases secundárias nos AID é extremamente favorecida pelo aumento nos teores de elementos de liga. A figura 15 mostra a cinética de precipitação de fases com relação à especificação UNS dos AID. As ligas UNS S32520 e UNS S32550 são considerados AISD em comparação às restantes, que são apenas duplex e, conseqüentemente, menos ligadas [3].

NILSON e CHAI [13] estudaram a precipitação de fases deletérias no AISD SAF 2507 (UNS S32750) e determinaram experimentalmente as curvas TTT de algumas fases intermetálicas, conforme figura 16. Adiante, serão discutidas as principais fases secundárias encontradas nos AID, bem como os seus respectivos efeitos nas propriedades mecânicas e de corrosão.

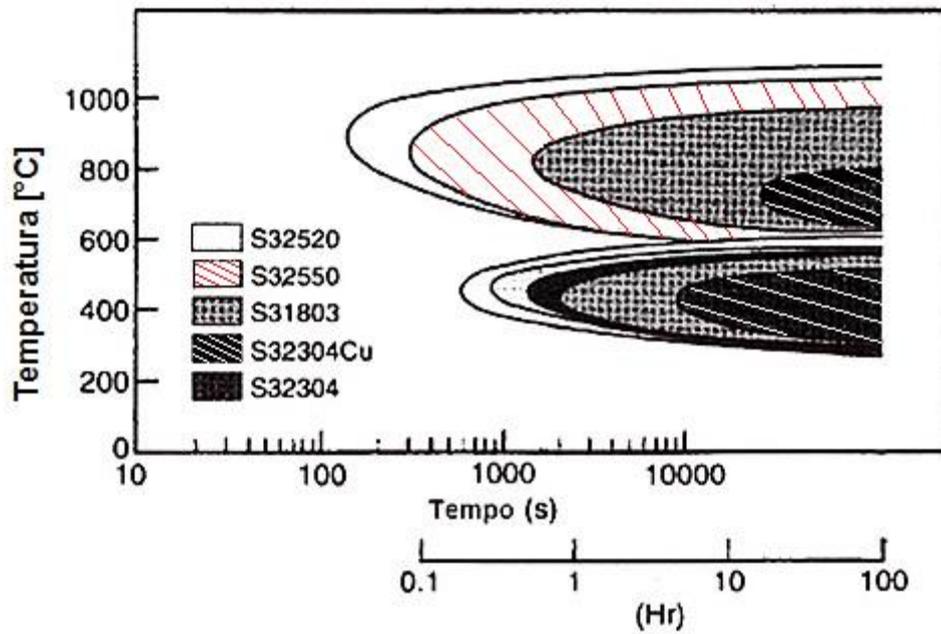


Figura 15 - Diagrama TTT esquemático para os AID e AISD com relação a algumas ligas e suas respectivas composições químicas. Adaptado de [3].

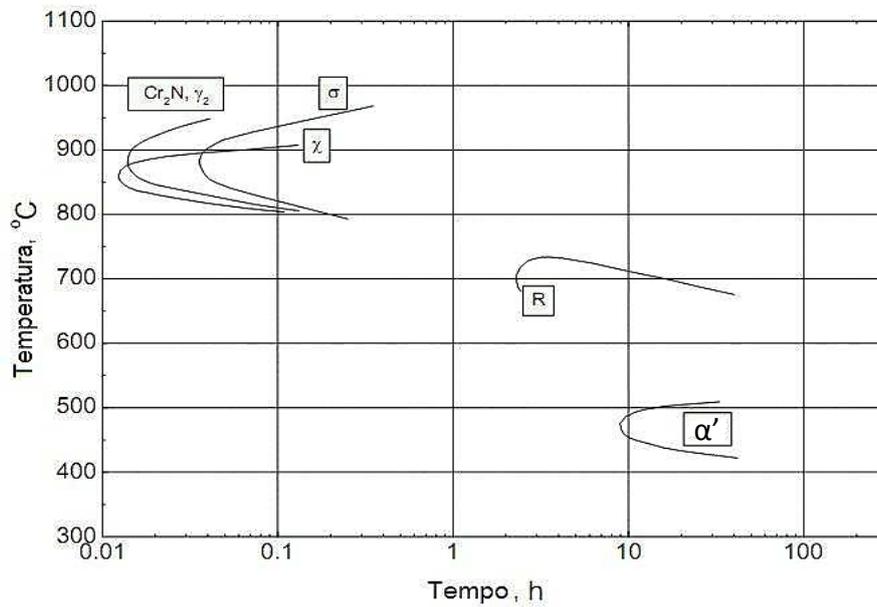


Figura 16 - Diagrama TTT experimentalmente determinado do SAF 2507 mostrando as curvas de precipitação do Cr_2N , fase χ , fase σ , fase R e α' . Adaptado de [13].

2.5.1 Fase Sigma (σ)

Das fases precipitadas, a fase sigma é a mais importante, devido a sua maior fração volumétrica observada na soldagem e sua influência nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. A fase sigma é não magnética e intermetálica, com estrutura cristalina tetragonal e, basicamente, composta por Fe, Cr e Mo [6, 10].

Normalmente a fase sigma precipita-se entre 600 e 1000 °C onde, nos AID, a ferrita é metaestável. A ferrita possui um teor mais elevado dos elementos formadores da fase sigma, por exemplo, o Cr e o Mo. Portanto, o mecanismo de precipitação da fase sigma se dá principalmente pela decomposição da ferrita. O mecanismo de precipitação é uma transformação eutetoíde $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$. A fase γ_2 é denominada como austenita secundária, sendo totalmente distinta da fase austenítica que nucleia-se em condições controladas de solidificação.

A reação de formação de fase σ ocorre por nucleação e crescimento. A curva de transformação em “C”, esquematizada na figura 17, mostra que a taxa de máxima precipitação pode ser encontrada entre 850 e 900 °C. De acordo com a temperatura de precipitação, a morfologia de precipitação da fase sigma muda.

Para baixas temperaturas de precipitação (em torno de 750 °C), uma estrutura de tipo “corais” pode ser encontrada. Nesta faixa de temperaturas, a quantidade de núcleos é maior, devido à baixa difusão dos elementos de liga formadores de σ . Este comportamento causa uma supersaturação local e leva à uma maior densidade de precipitados.

Um comportamento de precipitação diferente pode ser observado em temperaturas mais altas (>950 °C). A fase sigma é maior, mais compacta e a ligação entre os cristais é marginal, resultado de uma menor taxa de nucleação e de uma maior taxa de difusão (ou maior taxa de crescimento) em altas temperaturas. A transição na forma e tamanho de partículas é encontrada em temperaturas intermediárias, por exemplo, a 850 °C.

A precipitação do intermetálico sigma é acompanhado pela formação da γ_2 . A medida que a fase sigma precipita-se, enriquece de Cr e Mo. Simultaneamente o Ni difunde-se para a ferrita. O enriquecimento de elementos austenizantes na ferrita, acompanhado pela perda de elementos ferrizantes, conduz a uma ferrita instável, transformando-se em γ_2 . Esta austenita será pobre em Cr e Mo.

POHL et al. [10] citam que os cálculos executados por KOBAYASHI e WOLYNEC mostram que a quantidade de Cr na γ_2 cai para valores menores que 11% em peso, tornando essa fase susceptível à corrosão. As menores concentrações de Cr e Mo não são o único fator responsável pela queda na resistência à corrosão. As fases

mais nobres ao redor da γ_2 promoverão uma extensiva dissolução anódica da mesma por corrosão galvânica, principalmente em meios altamente corrosivos.

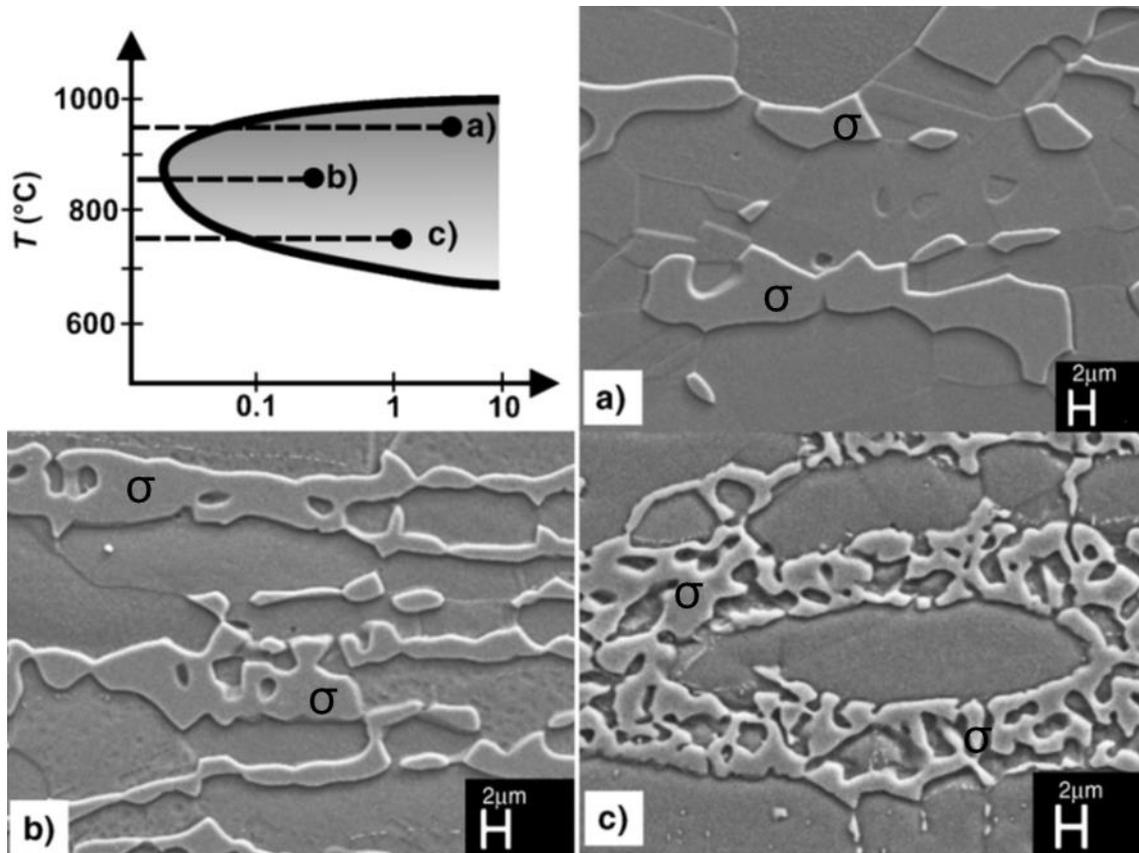


Figura 17 - Diagrama TTT do AID UNS S31803 (25Cr-5Ni-3Mo) e morfologia da fase σ em relação a temperatura de recozimento isotérmico; (a) 950 °C, (b) 850 °C, (c) 750 °C. Adaptado de [10].

As propriedades mecânicas dos AIDs também são seriamente prejudicadas com a precipitação da fase sigma. Os precipitados aumentam a dureza e diminuem a tenacidade do substrato. A dureza pode atingir níveis de 900 a 1000 HV. O limite de escoamento e o limite de resistência à tração aumentam ligeiramente, mas a ductilidade pode cair de 40% para 7% [3, 6]. A sensibilidade ao entalhe também é bastante afetada. Conforme figura 18, a precipitação de 1% de σ leva à enregia de impacto Charpy cair em um terço do valor em relação ao do material solubilizado e temperado [10]. Note que a morfologia de σ também influenciará na resistência ao impacto. A precipitação em menores temperaturas é mais prejudicial ao material.

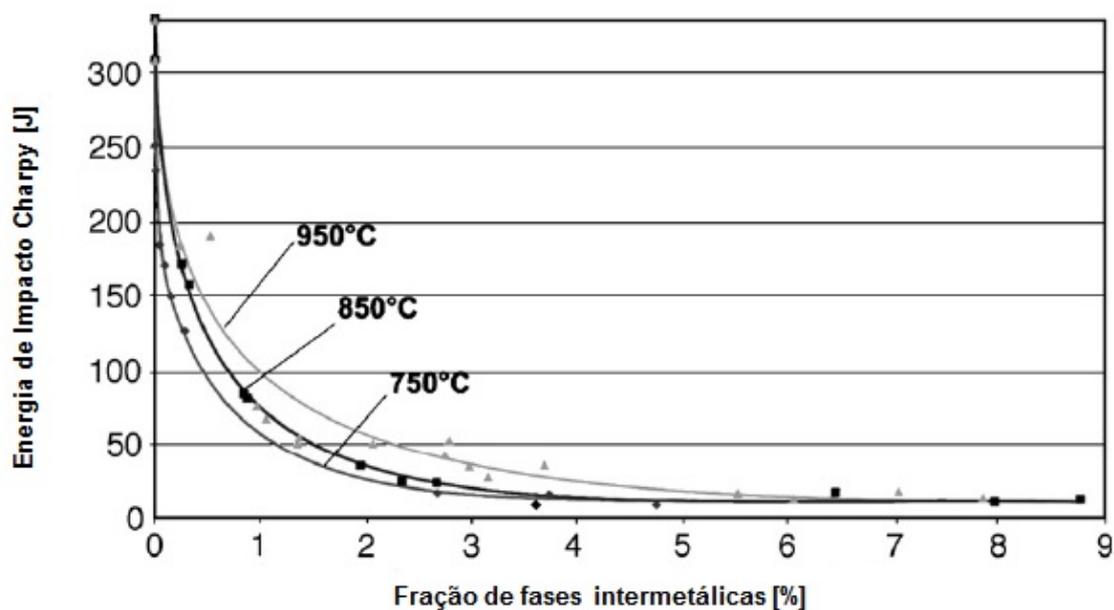


Figura 18 - Influência da precipitação e da morfologia na energia de impacto de corpos de prova entalhados. Adaptado de [10].

2.5.2 Fase Chi (χ)

Esta fase é geralmente encontrada em AISD, mas em menores quantidades do que a fase sigma. Entretanto, é tão deletéria às propriedades quanto a fase sigma. A fase chi não apenas possui um percentual de Cr similar, em relação a fase sigma, mas um teor de Mo maior (cerca de 20%). Sendo esta mais prejudicial à resistência à corrosão por pites do que fase sigma. Mas como a fase chi geralmente coexiste com a fase sigma, torna-se difícil de separar os efeitos nocivos de cada fase sobre as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

A fase chi precipita-se na faixa de 700 a 900 °C, atingindo o máximo da sua cinética de precipitação na faixa de 800 a 850 °C. Entretanto, ou contrário da fase sigma, a precipitação da fase chi nos AISD não é termodinamicamente estável. Após um longo tempo de envelhecimento a fase chi se transformará na fase sigma.

Segundo POHL et al. [10], no AISD UNS S32760 tratado termicamente visando a precipitação de fases intermetálicas, foi observado que na faixa de 750 a 850 °C, a precipitação de chi é preliminar a de sigma. Com o início da precipitação da fase sigma, a fase chi começa a desaparecer em favor do sigma. Como pode ser visto na figura 19, os resíduos de fase chi, localizados nos contornos de grão, foram parcialmente dissolvidos em fase sigma.

As fases χ e σ não são distinguíveis no microscópio óptico, mas a fase chi pode ser identificada usando difração de elétrons em um Microscópio Eletrônico de

Transmissão (MET). Contudo, identificações podem ser feitas também no microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizando elétrons retroespalhados. Segundo a figura 19, a fase chi causa um maior contraste na imagem do que a fase sigma [3].

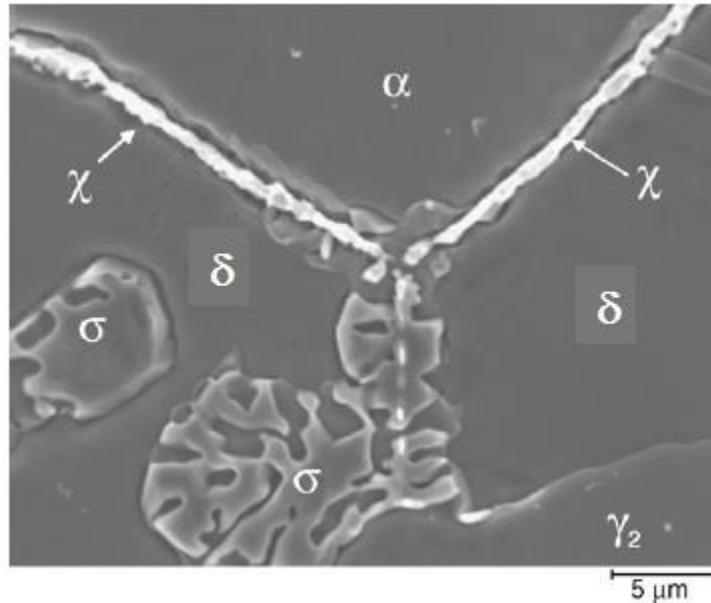


Figura 19 - Precipitação da fase χ e crescimento da fase σ em um AISD fundido. Adaptado de [10].

2.5.3 Nitretos de Cromo

A precipitação de nitretos de Cr tem se tornado um dos assuntos mais importantes para os AISD devido ao aumento do percentual de N em solução sólida. A formação de Cr_2N ocorre na faixa de temperatura de 700 a 900 °C durante resfriamento rápido ou tratamentos isotérmicos. A princípio, as partículas de Cr_2N precipitam-se, em sua maioria, intragranularmente e, em último caso, intergranularmente nos contornos de grão δ/δ ou δ/γ . A precipitação de Cr_2N também pode ocorrer simultaneamente com a transformação $\delta \rightarrow \gamma_2$. Esta sequência de reações retiram o Cr da matriz, comprometendo a resistência à corrosão por pites [21].

Em temperaturas elevadas, o N se encontra solubilizado na ferrita e a formação destes nitretos ocorre durante resfriamento rápido, devido à supersaturação de N na fase ferrítica em baixas temperaturas. A figura 20 mostra o percentual de N solúvel na fases ferrita e austenita de acordo com a temperatura. Note que em baixas temperaturas a solubilidade de N na ferrita reduz uma ordem de grandeza.

Se a quantidade de austenita formada durante o resfriamento for tal que se aproxime da condição de equilíbrio, praticamente todo o N estará na solução sólida na austenita. Como consequência, a quantidade de nitretos de Cr precipitados na ferrita será praticamente nula. Porém, se a fase austenita for suprimida, o N será encontrado em solução sólida super saturada na ferrita, precipitando nitreto de cromo em sua matriz.

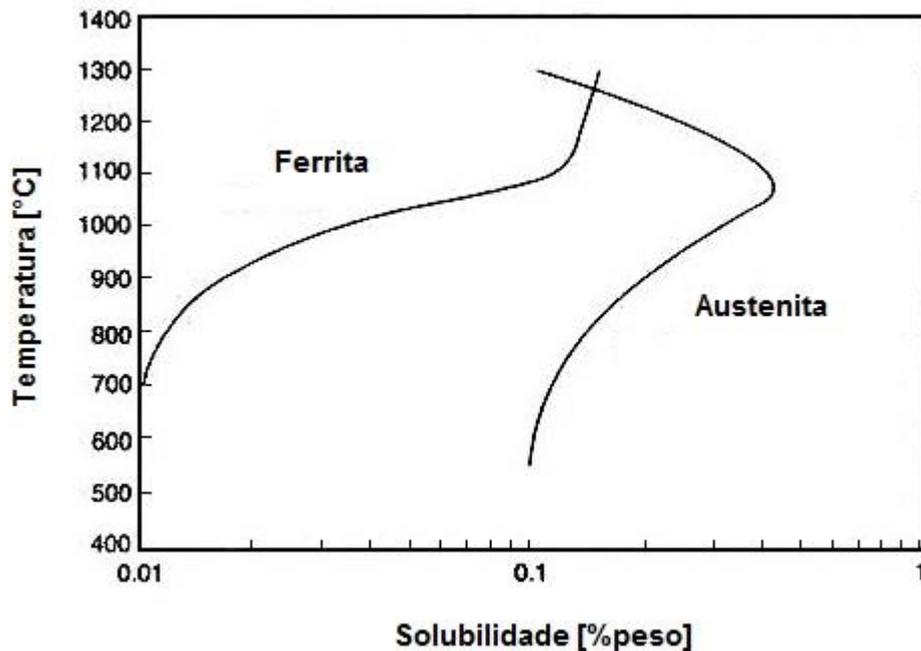


Figura 20 - Solubilidade do nitrogênio em função da temperatura nas fases austenita e ferrita. Adaptado de [22].

Apesar do Cr_2N , com estrutura hexagonal, ser o tipo de nitreto predominante, o CrN , com estrutura cúbica, também foi observado na zona termicamente afetada de soldas do AID tipo 2205. Segundo LEITE [3], em AID e AISD, os nitretos de cromo precipitam-se na forma de bastonetes de Cr_2N ou de plaquetas de CrN .

O efeito do nitreto de Cr nas propriedades mecânicas e de corrosão é difícil de ser separado do efeito da fase σ , visto que σ e Cr_2N frequentemente coexistem, conforme indicado na figura 21 [11]. Note que na figura 21.b, devido ao contraste por elétron retro-espalhado, a fase sigma (rica em Mo) aparece com um contraste brilhoso enquanto que o Cr_2N com contraste escuro.

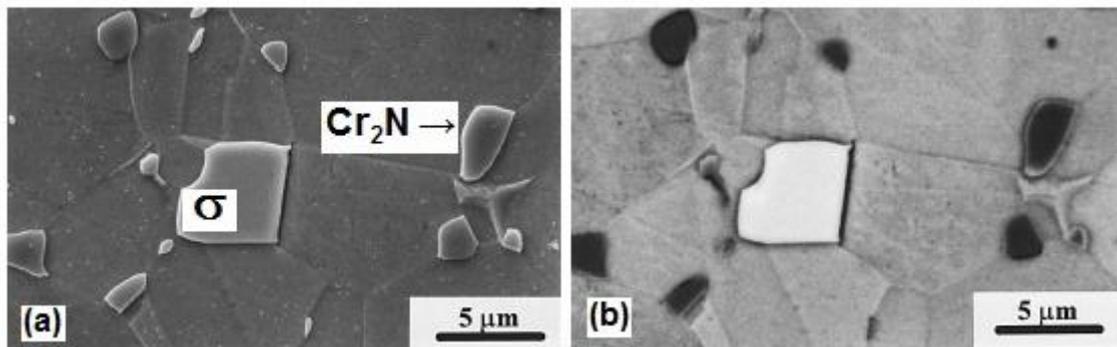


Figura 21 - Micrografias em MEV do AISD 29Cr-6Ni-2Mo-0,38N envelhecido a 975 °C por 72 horas com precipitação das fases σ e Cr_2N ; (a) Contraste por elétron secundário; (b) Contraste da mesma imagem de (a) por elétron retro-espalhado. Adaptado de [23].

2.5.4 Carbetos (M_7C_3 e M_{23}C_6)

Os carbetos M_7C_3 precipitam-se em temperaturas entre 950 e 1050 °C, já abaixo de 950 °C, o carbeto M_{23}C_6 é o que precipitará, com cinética bastante acelerada. Os carbetos precipitam-se predominantemente em contornos δ/γ , mas também podem estar presentes em contornos δ/δ e γ/γ e, em menor grau, dentro dos grãos de ferrita e austenita. Contudo, a precipitação de carbetos é de menor importância nos AISD, onde a porcentagem de carbono é muito baixa (<0,02 peso%). O AISD 25Cr-7Ni (SAF 2507), por exemplo, não revelou precipitados de carbetos de qualquer natureza. Portanto, a corrosão intergranular causada pela precipitação de carbetos parece ser improvável nos modernos AISD [21].

2.5.5 Austenita Secundária (γ_2)

Como já foi discutido, os AID solidificam-se completamente com estrutura ferrítica. Durante o resfriamento, parte desta fase transforma-se em austenita primária (γ). Caso este resfriamento seja acelerado, a formação de γ pode ser prejudicada, originando uma microestrutura metaestável de elevado teor de ferrita. Sendo assim, durante um processo de reaquecimento, seja por tratamento térmico ou devido a um processo de soldagem, a austenita secundária (γ_2) precipitará a partir da ferrita.

No metal de solda dos AID são distinguidos dois tipos de γ_2 . A primeira delas forma-se na interface δ/γ , na faixa de temperaturas de 800 a 900 °C, sendo resultantes

do crescimento de partículas pré-existentes de γ , porém com composição química distinta. O outro tipo forma-se no interior do grão δ , com a forma de finas partículas acirculares, conforme figura 22, na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C [6].

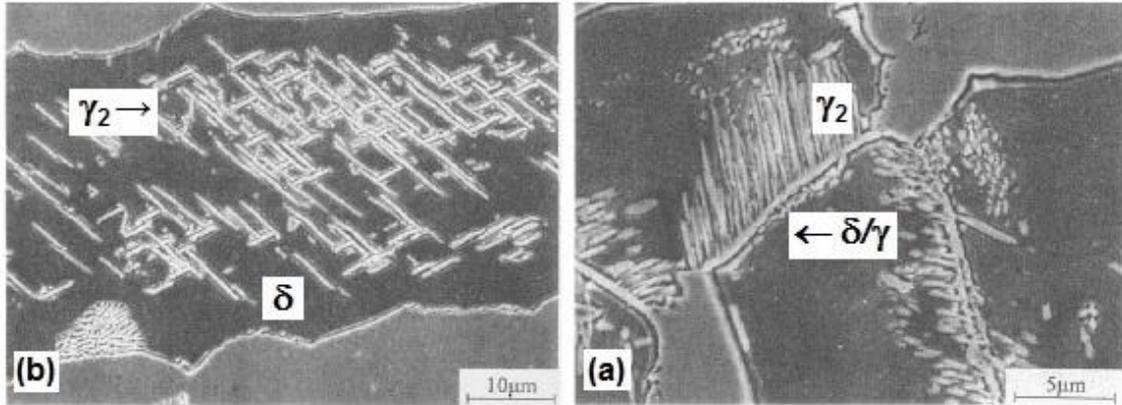


Figura 22 - Diferentes morfologias da austenita secundária precipitada em AID.
Adaptado de [5].

A γ_2 também pode se precipitar em conjunto com as fases intermetálicas ricas em Cr, tais como a fase sigma, o carbeto Cr_{23}C_6 e o nitreto Cr_2N [6, 11]. O empobrecimento de Cr na ferrita ao redor desses precipitados desestabiliza a mesma transformando-se em austenita secundária.

Segundo discutido por PINTO [11], o crescimento da γ_2 ao redor de carbetos e fase sigma, tem ocorrido de três diferentes modos, sendo eles:

- a. Um crescimento lamelar casado com o crescimento do carbeto a partir da interface γ/δ , dando origem à reação eutetoide $\delta \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \gamma_2$. A precipitação dos carbetos empobrece a ferrita em Cr e, desta forma, transforma-se em γ_2 . Esta transformação, que por sua vez, rejeita Cr para a ferrita adjacente, permitindo o crescimento dos carbetos. Estabelece-se, portanto, o crescimento cooperativo das duas fases [2, 8].
- b. Precipitação de carbetos no formato de “larva” na interface original γ/δ , seguida do crescimento de γ_2 dentro da ferrita. O motivo pelo qual a γ_2 cresce em direção à ferrita, dá-se pelo fato dos átomos de C e Cr estarem difundindo-se em direção aos carbetos, que também estão crescendo. Assim, a relação $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$ na ferrita fica reduzida a tal ponto que favorece a expansão da γ_2 [6, 17].
- c. Posteriormente, devido à redução do teor de C nos AIDs, a precipitação de carbetos é limitada, dando origem a segunda reação eutetoide do tipo $\delta \rightarrow \sigma +$

γ_2 . A austenita secundária cresce na saliência da fase sigma, que é principalmente induzida pelo empobrecimento do Cr ao redor da fase sigma. Esta reação eutetoíde também pode ser ocorrer com Cr_2N em contornos de grão δ/γ , sendo $\delta \rightarrow \sigma + \text{Cr}_2\text{N}$. A figura 23 mostra esquematicamente esses modos de crescimento da γ_2 .

A fase γ_2 é pobre em Cr, isto causa a perda do balanço químico entre ferrita e austenita e, conseqüentemente, a queda da resistência à corrosão localizada na liga, facilitando a ocorrência de corrosão por pites nessas áreas.

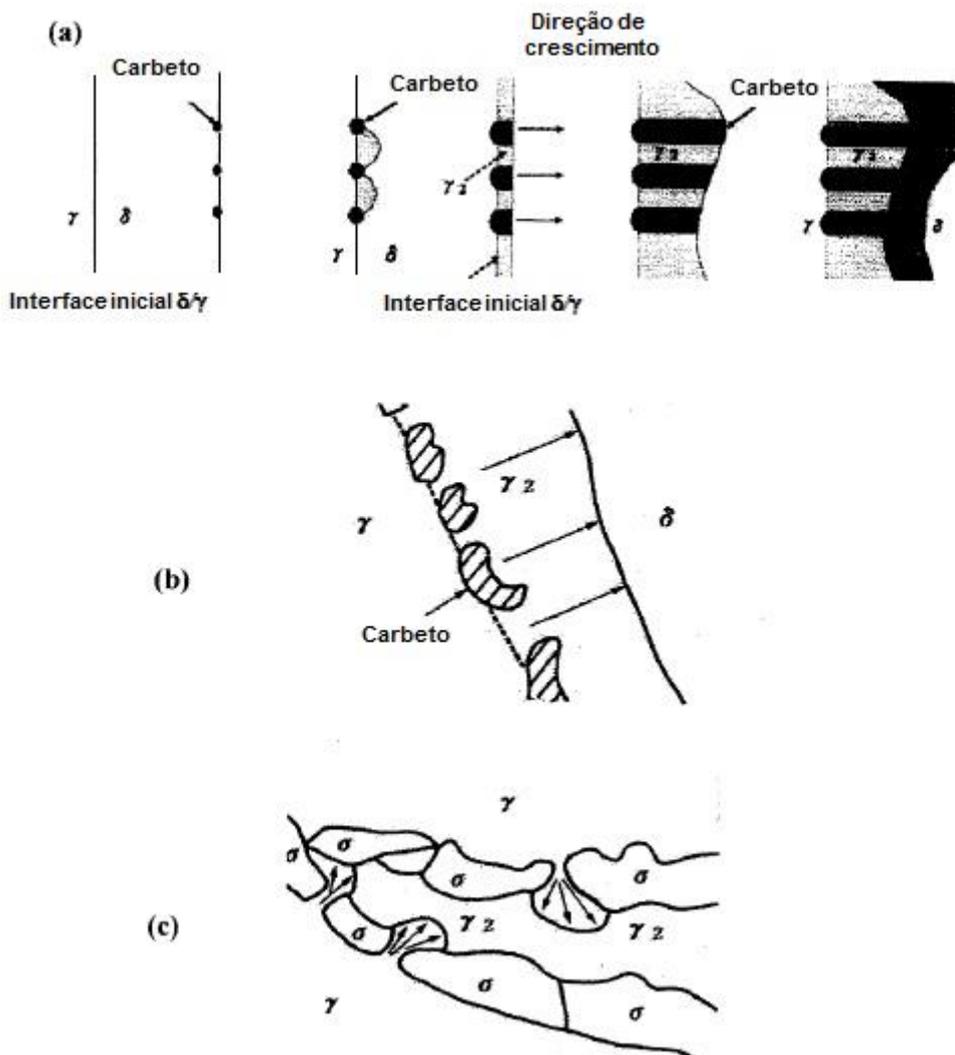


Figura 23 - Modos de crescimento da γ_2 associados à precipitação de carbetos (M_{23}C_6) ou fase σ , sendo: (a) crescimento lamelar casado com o crescimento do carbeto; (b) somente a γ_2 cresce "deixando para trás" carbeto do tipo "larva"; (c) a austenita cresce na σ . Adaptado de [11].

2.5.6 Alfa linha (α')

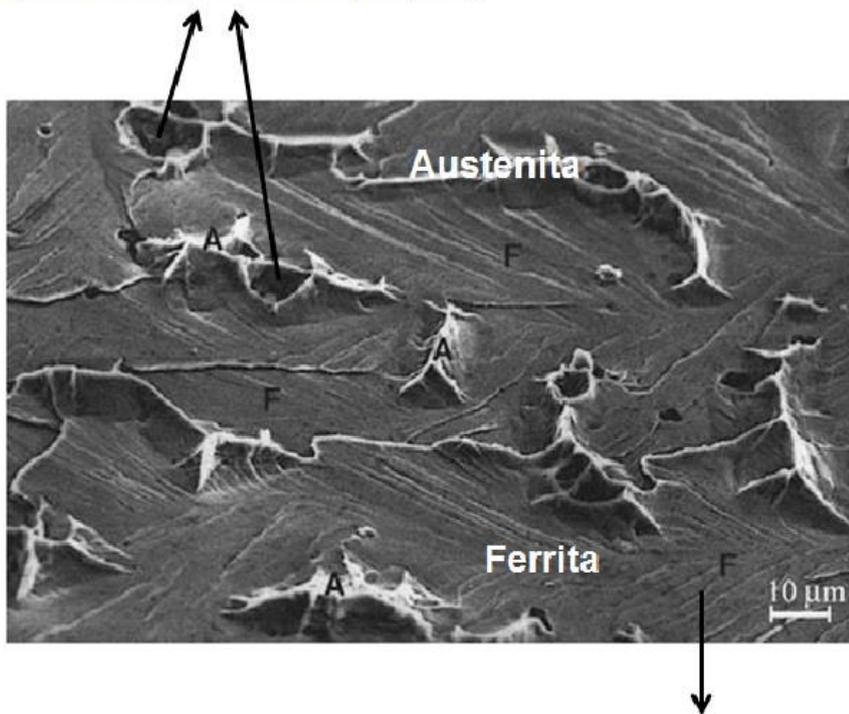
A fase α' está associada à formação de uma fase rica em Cr, com estrutura cristalina CCC, sendo a principal causa da “fragilização a 475 °C”. Este fenômeno de fragilização resulta da separação da ferrita, de ligas Fe-Cr, em uma fase δ rica em Fe e uma fase α' rica em Cr. Esse tipo de fragilização tem sido observado em aços ferríticos e duplex, em temperaturas inferiores a 500 °C [11, 21].

A formação de α' pode ocorrer por dois mecanismos: nucleação e crescimento, quando o teor de Cr na ferrita é baixo; e decomposição espinoidal quando o teor de Cr nesta mesma fase é alto [3, 6, 8].

Verifica-se que a α' resulta em um aumento da resistência à tração e dureza, diminuindo a ductilidade, a sensibilidade ao entalhe, a resistividade elétrica e a resistência à corrosão da ferrita [3]. A figura 24 exhibe a fratura por clivagem da ferrita causada pela α' em AID.

A cinética de formação da fase α' é consideravelmente mais lenta que do que as fases que se precipitam em altas temperaturas (σ e χ). Sendo assim, é improvável que a fragilização a 475 °C ocorra no resfriamento do processo de soldagem de estruturas em AID e AISD [3]. Tem sido verificado que o Cr, o Mo e o Cu promovem a fragilização a 475 °C [11, 21].

Aspecto de fratura dúctil (dimples)



Aspecto de fratura frágil (clivagem)

Figura 24 - Fratura frágil por clivagem na ferrita (fragilização a 475 °C) causado pela α' em AID. Fractografia feita com MEV utilizando feixe de elétrons secundários. Adaptado de [24].

2.5.7 Fase G

Outros tipos de fase podem aparecer nos AID entre 300 e 600 °C. Dentre estas destacam-se os precipitados com composição baseada em Ni, Si e Mo, denominados de fase G. O nome fase G foi dado devido à sua aparência protuberante nos contornos de grãos. Conforme figura 25, a fase G é composta de partículas de 1 a 10 nm, ocasionalmente alcançando 50 nm [3, 25].

As partículas de fase G precipitam-se preferencialmente em sítios de discordâncias e nas interfaces δ/γ em AID (figura 26). A fase G também pode se desenvolver nas interfaces δ/α' entre 300 e 400 °C após várias horas de exposição, devido ao enriquecimento de Ni e Si nestas localidades [3, 4, 25].

Sua composição depende dos elementos presentes no aço e das condições de envelhecimento. Os aços inoxidáveis com Mo exibem uma precipitação mais uniforme. A concentração total dos elementos que compõem a fase G aumentam de 40 a 60%,

quando mantidos numa faixa de temperatura ao redor de 350 °C, mais precisamente para tempos de envelhecimento de 1.000 a 30.000 horas [3].

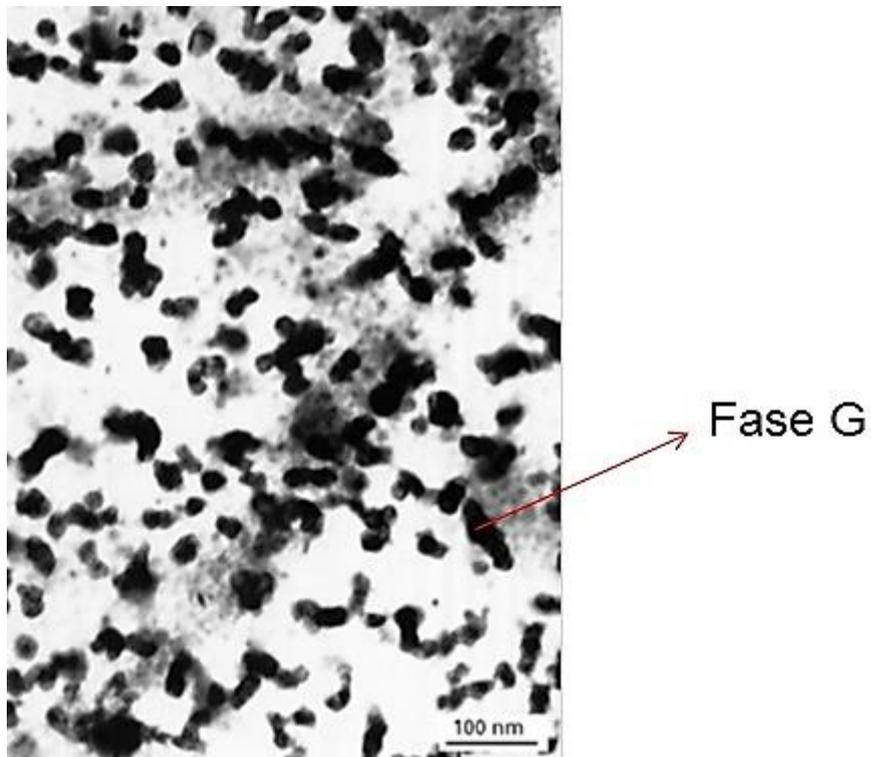


Figura 25 – Micrografia em MET exibindo a precipitação de fase G em AID envelhecido a 475 °C por 15.000 horas. Adaptado de [25].

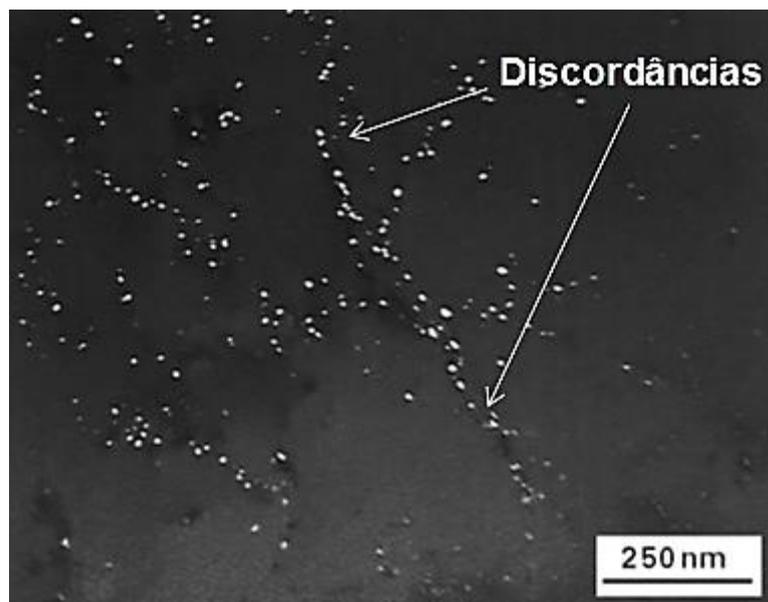


Figura 26 – Micrografia em MET exibindo a precipitação preferencial em discordâncias de AID envelhecido a 475 °C por 200 horas. Adaptado de [25].

2.5.8 Fase R

A fase R é um composto intermetálico enriquecido em molibdênio (Fe_2Mo), precipitando-se em pequenas quantidades no intervalo de temperatura entre 550 e 700 °C. NILSON e LUI [26] encontraram aproximadamente 30% Fe, 25% Cr, 6% Ni, 35% Mo e 4% Si na composição da fase R. Foi também estabelecido nesta investigação que a tenacidade e a resistência à corrosão por pite são reduzidas pela formação da fase R, sendo observado que esta pode precipitar-se tanto intergranularmente quanto intragranularmente.

Segundo NILSON e LUI [26], os precipitados intergranulares podem ser mais deletérios do ponto de vista da corrosão por pite, desde que estes tenham teores de cerca de 40% Mo, causando portanto a depleção deste elemento na matriz ao redor do precipitado. A fase R torna-se instável para tempos longos de envelhecimento [26].

2.5.9 Fase Pi (π)

O nitreto conhecido como fase π foi encontrado dentro de grãos, com estrutura cristalina cúbica. Semelhante à fase R, contribui para a fragilização e corrosão por pite em materiais envelhecidos a 600 °C. Verificou-se que a fase π contém aproximadamente 28% Fe, 35% Cr, 3% Ni e 34% Mo, mostrando assim que a fórmula química ideal proposta como $\text{Fe}_7\text{Mo}_{13}\text{N}_4$ é somente uma aproximação grosseira [11].

2.5.10 Precipitados ricos em Cobre (fase ϵ)

A adição de Cu aos aços inoxidáveis tem sido usada para melhorar as propriedades de resistência à corrosão e também induzir um endurecimento por precipitação.

Devido à existência da precipitação desta fase rica em cobre em temperaturas mais baixas, por volta dos 300 °C, há um endurecimento da liga atribuída a esses finos precipitados. Entretanto, observou-se que este endurecimento provoca também uma queda na sensibilidade ao entalhe nos AID que contém este elemento, durante tratamentos térmicos na faixa de 260 a 320 °C [3].

BANAS e MAZURKIEWICZ [27] comentam que o Cu em solução sólida nos AID facilita a passivação da austenita. No entanto, foi identificado que a precipitação da fase rica em Cu, na matriz ferrítica, diminuiu a resistência à corrosão por pites no meio com solução 1M H_2SO_4 + 1M NaCl. De fato, ocorre um decréscimo da estabilidade do filme passivo, devido a atuação do íon cloreto em regiões adjacentes à

precipitação. A conclusão é que a alta concentração de Cu na ferrita conduz à precipitação de uma fase rica neste elemento em aços ferríticos e austeno-ferríticos, acarretando no aumento da dureza do material e na deterioração da resistência à corrosão da ferrita.

2.6 METALURGIA FÍSICA DA SOLDAGEM DO AISD

O processo de soldagem de um AISD, no decorrer do aquecimento e resfriamento, induz transformações microestruturais no material. Estas devem ser monitoradas, de modo que as propriedades da junta soldada sejam as mais próximas ao do metal de base. Segundo apresentado anteriormente, este controle pode ser efetuado através da composição química e da história térmica (ciclos térmicos e repartição térmica). A composição química da zona fundida (ZF) pode ser ajustada através do metal de adição e/ou da composição do gás de proteção. A história térmica determinará basicamente a microestrutura na zona afetada pelo calor (ZAC) e, eventualmente, na ZF.

Na soldagem de AID, a microestrutura varia desde a poça de fusão onde ocorrem fenômenos de solidificação até o metal adjacente à solda na ZAC, onde ocorrem transformações no estado sólido. As figuras 27 e 28 expõem algumas das modificações microestruturais ocorridas na junta soldada de um AID. Ao analisar a figura 27, notam-se cinco regiões na junta soldada:

- Zona fundida (ZF);
- Zona parcialmente fundida (ZPF);
- Zona de crescimento de grão de ferrita ou Zona afetada pelo calor de temperatura elevada (ZACTE);
- Zona bifásica parcialmente transformada ou Zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB);
- Metal base.

Em cada região, a microestrutura será função da velocidade de resfriamento, sendo esta dependente da temperatura máxima atingida durante a soldagem.

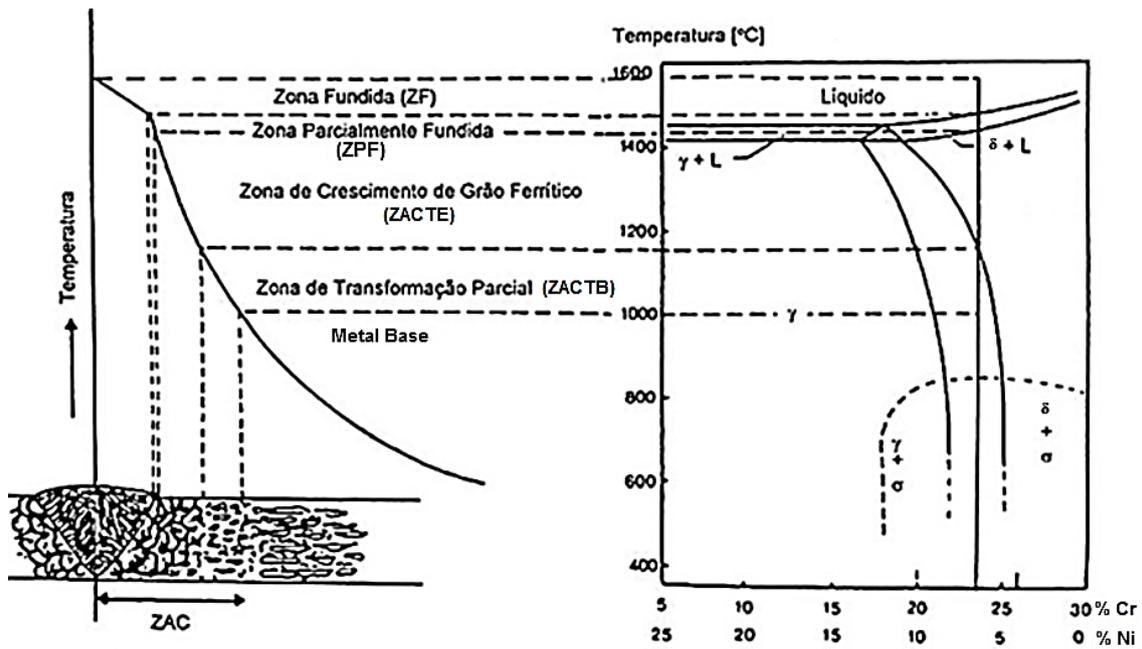


Figura 27 - Diagrama esquemático das alterações microestruturais ocorridas na junta soldada de um AID. Note que este diagrama não contém a precipitação de outras fases além da ferrita e austenita. Adaptado de [28].

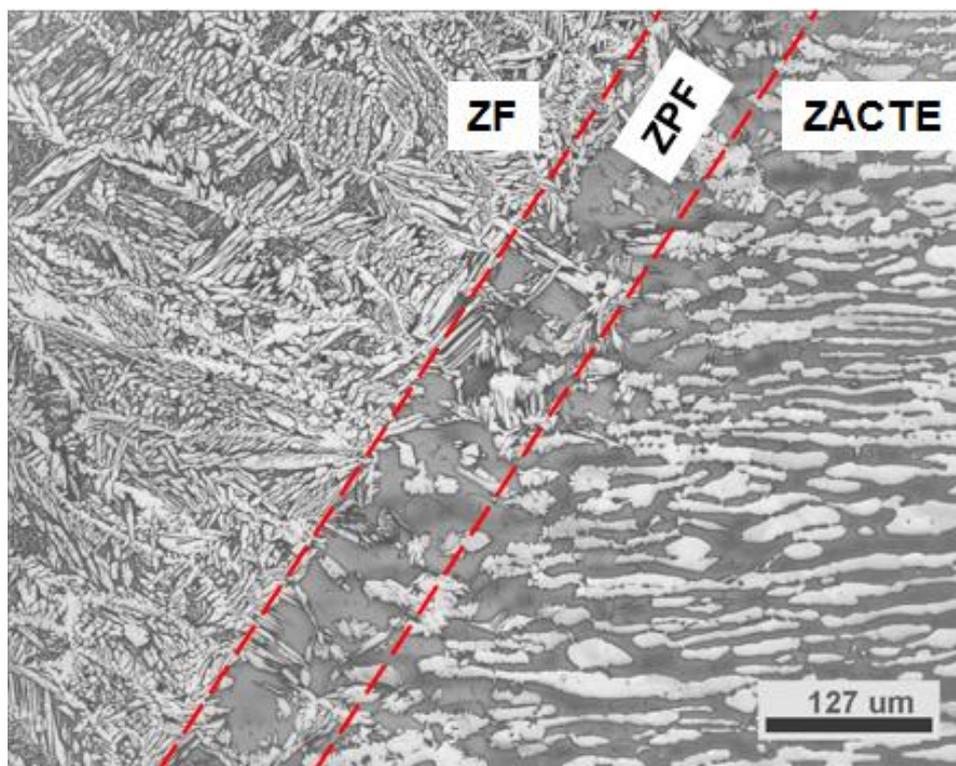


Figura 28 - Microestrutura típica de uma junta soldada de AID. Adaptado de [29].

Em materiais que sofrem transformação de fase durante o resfriamento, a velocidade de resfriamento é um importante parâmetro na determinação da microestrutura. Em uma dada temperatura, a velocidade de resfriamento é dada pela inclinação da curva de ciclo térmico nesta temperatura (figura 27) [30].

A velocidade de resfriamento (ϕ) ao longo do eixo longitudinal da solda (x), onde os eixos y e z são nulos, para uma fonte de calor pontual na superfície de uma chapa grossa (fluxo de calor tridimensional) é dada por [30]:

$$\phi = \frac{2\pi k(T-T_0)}{H_L} \quad (\text{Eq. 6})$$

onde k é condutividade térmica do material, T é a temperatura na qual se deseja calcular a velocidade de resfriamento, T_0 é a temperatura inicial da peça e H_L é aporte térmico líquido (ou seja, que considera o rendimento térmico do processo de soldagem em questão).

Para chapas finas com penetração total e fluxo de calor bidimensional, tem-se [30]:

$$\phi = 2\pi k\rho c \left(\frac{h}{H_L}\right)^2 (T - T_0)^3 \quad (\text{Eq. 7})$$

onde ρ é a massa específica do material, c é o calor específico e h é a espessura da chapa.

Contudo, os termos chapa grossa e chapa fina não possuem um significado absoluto, dependendo das condições de soldagem. Portanto, não é claro quando as equações 6 ou 7 são aplicáveis. Para contornar isto, utiliza-se a expressão “espessura relativa” (τ) da junta, sendo equivalente a [30]:

$$\tau = h \sqrt{\frac{\rho c(T-T_0)}{H_L}} \quad (\text{Eq. 8})$$

onde para valores de $\tau > 0,9$ aplica-se a equação (6) e para $\tau < 0,6$ utiliza-se a equação (7). Para valores intermediários, nenhuma das equações são aplicadas [30].

No resfriamento em equilíbrio, conforme figura 29, parte da ferrita primária inicia a transformação para austenita logo abaixo da temperatura solvus da ferrita. A austenita nucleia primeiramente nos contornos de grão ferrítico e cresce até cobrir completamente toda a extensão do contorno. Durante a transformação de fases, duas situações distintas podem ocorrer, dependendo da taxa de resfriamento [31]:

- Taxa de resfriamento elevada - a transformação da ferrita em austenita será limitada. A quantidade de austenita será pequena e a porção de ferrita na ZF e ZAC será alta. Por esta razão, taxas de resfriamento muito rápidas devem ser evitadas durante a soldagem dos AID.
- Taxa de resfriamento lenta - pode promover a precipitação de fases intermetálicas.

Consequentemente, as monitorações do aporte de calor e da temperatura de interpasse devem ser feitas continuamente, com o intuito de controlar a velocidade de resfriamento, de forma a obter uma microestrutura ótima na ZF e ZAC.

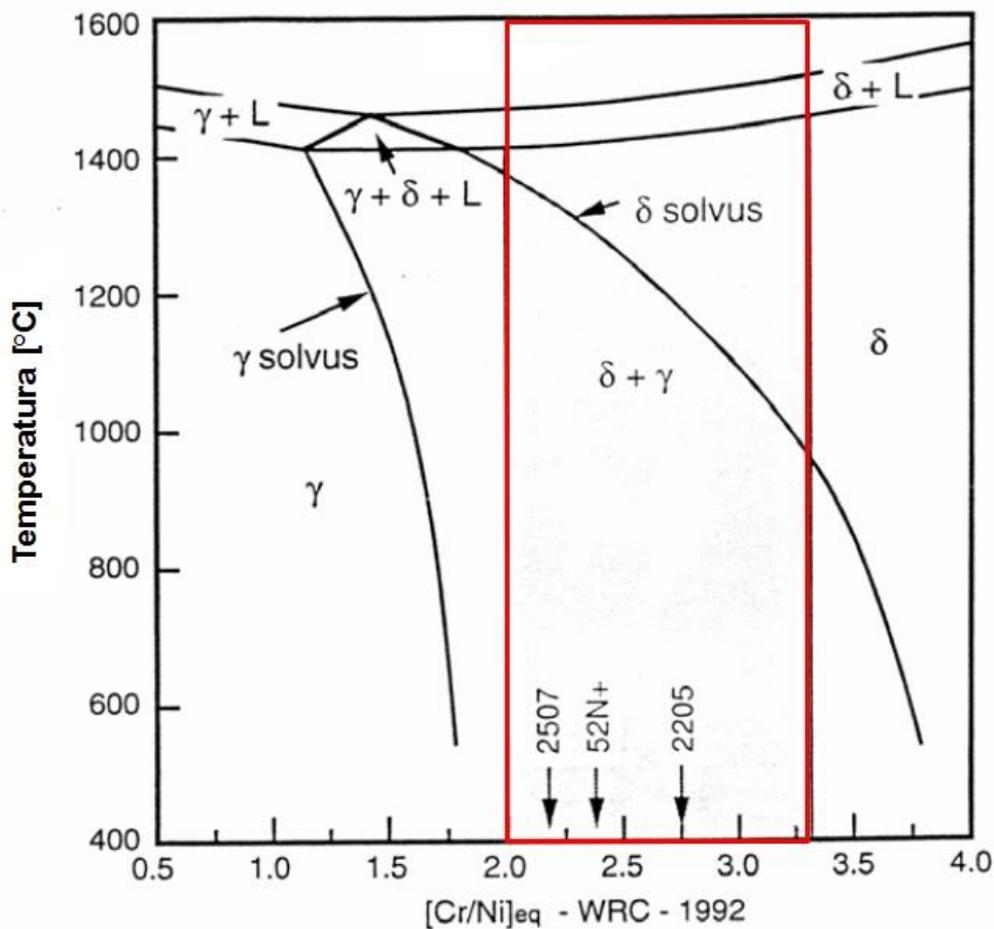


Figura 29 - Região de temperatura elevada do diagrama pseudo-binário para composições de AID. A região destacada representa a faixa para ligas comerciais. Adaptado de [22].

A condutividade térmica dos AID é aproximadamente a metade dos aços carbono, o que representa uma potencial probabilidade de precipitação de fases intermetálicas devido a retenção de calor [32].

2.6.1 Zona Afetada pelo Calor de Temperatura Elevada (ZACTE)

Na ZAC o balanço microestrutural δ/γ é determinado somente pelas condições de aquecimento e resfriamento, pela temperatura máxima atingida e pelo tempo de permanência nessa temperatura. Estas variáveis serão consequência de fatores como: espessura do material, aporte de calor transferido, temperatura de pré-aquecimento e temperatura de interpasses.

O ciclo térmico da ZAC em uma área adjacente à linha de fusão pode ser dividida em três regiões distintas em relação ao tempo, conforme figura 30.

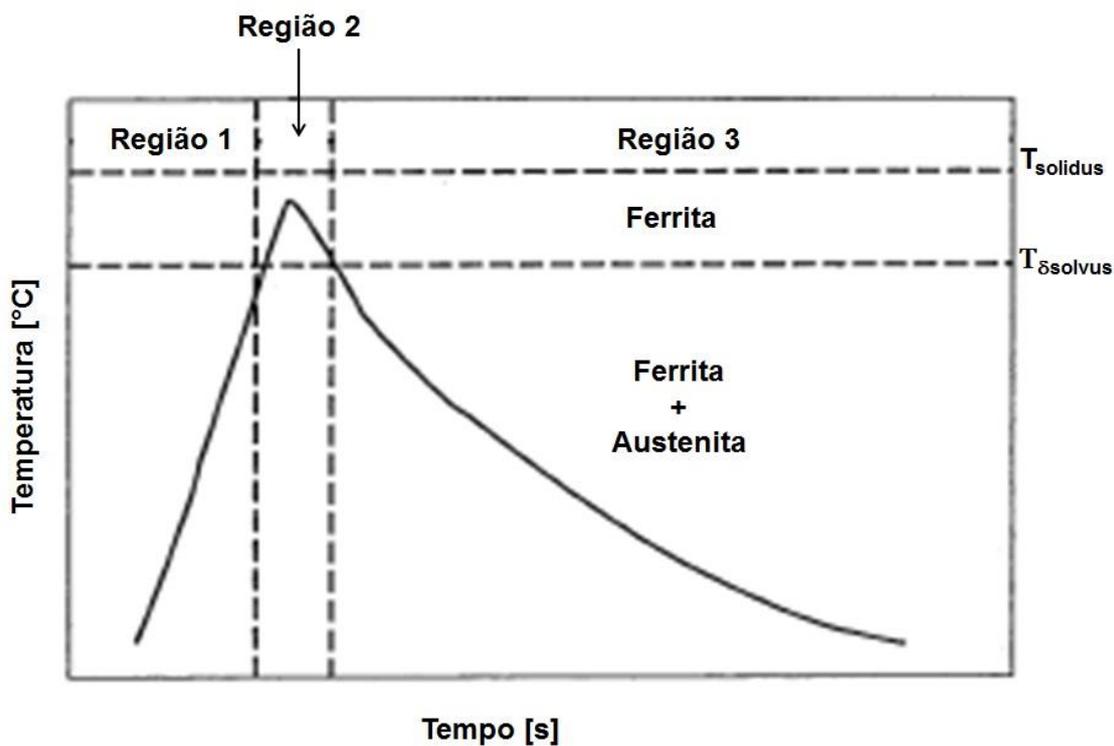


Figura 30 - Ciclo térmico da ZAC em região próxima à linha de fusão de um AID com elevada razão Cr_{eq}/Ni_{eq} . Adaptado de [22].

Na região 1, o metal de base é aquecido a temperaturas próximas a temperatura solvus da ferrita. Nesta faixa de temperatura, a austenita começa a transformar-se em ferrita e a maioria dos precipitados intermetálicos presentes na estrutura, devido ao processamento termomecânico anterior, também começarão a se

dissolver. Estes precipitados consistem primariamente de carbeto e, especialmente, nitretos.

Como as modificações microestruturais são processos controlados pela difusão dos elementos de liga, a cinética dessas transformações será influenciada pela taxa de aquecimento. Ou seja, um aquecimento rápido retarda a dissolução da austenita e dos precipitados, enquanto que o aquecimento lento permitirá completa dissolução da austenita em temperaturas próximas a temperatura solvus.

Na região 2, acima da temperatura solvus da ferrita, os precipitados e a austenita continuam se dissolvendo, porém com a cinética acelerada pela temperatura mais elevada. Caso a taxa de aquecimento não seja muito elevada, estas transformações se completariam, resultando somente na fase ferrítica. A partir deste momento ocorre o crescimento e o coalescimento dos grãos ferríticos, já que não existe mais a austenita ou intermetálicos para inibirem o crescimento. Quanto mais baixa a temperatura solvus da ferrita, mais pronunciado será o crescimento dos grãos. O tamanho de grão será proporcional ao tempo e a temperatura que o material permanecer acima da temperatura solvus da ferrita.

Como foi discutido anteriormente, o tamanho de grão ferrítico possui um forte efeito na tenacidade e ductilidade. Portanto, é geralmente conveniente minimizar o tempo na região completamente ferrítica. Isto pode ser feito pelo controle de composição química e/ou pelo aporte de calor. A medida que a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} diminui, a temperatura solvus da ferrita aumenta, como mostrado na figura 29, e o tempo acima desta temperatura diminuirá para um dado ciclo térmico na ZAC. Portanto, para uma razão Cr_{eq}/Ni_{eq} fixa, a diminuição do aporte de calor promove gradientes térmicos mais drásticos, minimizando o tempo na região completamente ferrítica.

Ambos os tamanhos de grão da ZF e da ZAC aumentam em função do maior aporte térmico imposto no material. LIPPOLD et al. [22] ilustraram este comportamento através do gráfico, na figura 31, para soldas autógenas nas ligas de AID 2205 e 2507 pelo processo TIG (*Gas Tungsten Arc Welding - GTAW*).

A medida que ocorre o resfriamento a partir da temperatura solvus da ferrita, na região 3, a austenita nucleará e crescerá, e os intermetálicos precipitarão. A transformação $\delta \rightarrow \gamma$ é controlada pela taxa de resfriamento. Altas taxas de resfriamento retardam a transformação, resultando em uma ZAC com elevado teor de ferrita. A taxa de resfriamento entre 1200 e 800 °C ($t_{12/8}$) é frequentemente usada para quantificar o efeito da taxa de resfriamento com o percentual de ferrita. Em taxas de resfriamento elevadas, que promovem a retenção da ferrita, a precipitação de carbeto e nitretos na fase ferrítica é muito mais pronunciada [32].

Segundo GIRALDO [1], para evitar a precipitação de outras fases na ZAC, recomenda-se a limitação do tempo de resfriamento $t_{12/8}$ para valores próximos de 20 segundos, principalmente quando se solda materiais de espessura fina. Entretanto, MUTHUPANDI et al. [33] recomendam um $t_{12/8}$ entre 4 e 15 segundos, gerando um resfriamento lento o suficiente para a formação adequada da austenita, mas rápido o suficiente para prevenção de precipitação de fases deletérias.

Os resultados de NOWACKI et al. [12] mostraram que a microestrutura típica da ZAC de uma junta soldada de um aço UNS S31803, soldada pelo processo de Arame Tubular (*Flux Cored Arc Welding - FCAW*) sem o tratamento térmico de pós soldagem, consiste de ferrita e austenita primária, onde a quantidade de ferrita diminui junto com o aumento de aporte térmico. Para uma aporte térmico de 1,6 kJ/mm o percentual de ferrita encontrado foi de 54%, e para o aporte de 2,2 kJ/mm o percentual diminui para 48% de ferrita.

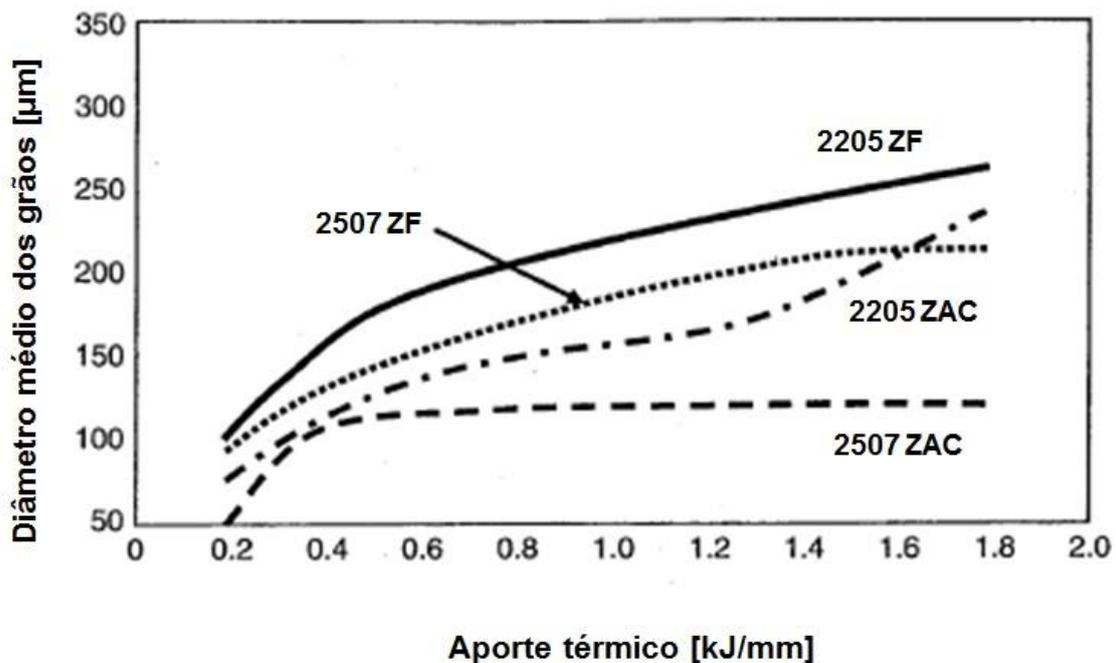


Figura 31 - Efeito do aporte de calor no crescimento do grão ferrítico na ZF e na ZAC. Adaptado de [22].

É válido ressaltar, conforme figura 31, que na liga super duplex 2507 o crescimento de grão na ZAC é retardado devido a elevada temperatura solvus da ferrita (ver figura 29), o que restringe a região totalmente ferrítica a uma banda bem estreita ao longo da linha de fusão.

2.6.2 Zona Afetada pelo Calor de Temperatura Baixa (ZACTB)

Quando a temperatura máxima atingida está abaixo da linha solvus da ferrita, fala-se de zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB). Para visualizar melhor as transformações que ocorrem nesta seção do material, acrescenta-se a temperatura onde as frações volumétricas de δ e γ são as de equilíbrio ($T_{\delta/\gamma}$), e faixa de temperaturas de precipitações de fases secundárias. Dependendo da temperatura máxima atingida durante o ciclo térmico, podem ser delimitadas em duas regiões principais, como esquematizado na figura 32.

A figura 32 representa um exemplo dos ciclos térmicos encontrados em duas zonas na ZACTB. Na primeira zona, a temperatura máxima foi acima de $T_{\delta/\gamma}$. O segundo ciclo térmico refere-se a uma zona onde a temperatura máxima está compreendida dentro do intervalo de precipitação das fases deletérias.

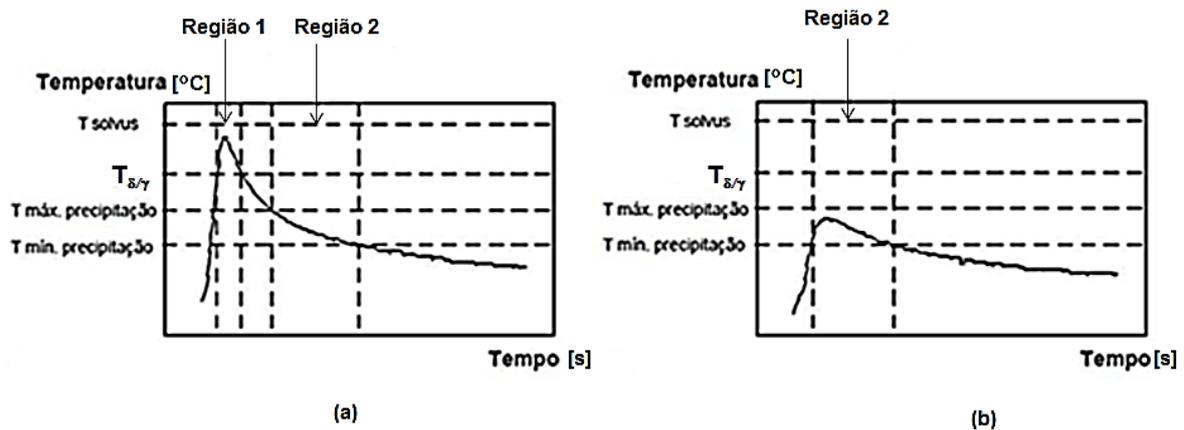


Figura 32 - Regiões mais importantes de um ciclo térmico de soldagem na ZACTB; (a) temperatura máxima acima de $T_{\delta/\gamma}$; (b) dentro do intervalo de precipitação de fase deletéria. Adaptado de [34].

Na região 1 ocorre a dissolução parcial da austenita e, dependendo da taxa de resfriamento, a sua posterior formação. Os grãos austeníticos não dissolvidos impedem o crescimento do grão ferrítico [6]. Durante o resfriamento, a austenita cresce continuamente a partir das regiões intergranulares de austenita não dissolvidas, condição esta favorável à nucleação de austenita secundária. A quantidade de austenita nesta zona é maior que na seção adjacente à linha de fusão. Sendo assim, a precipitação de nitretos é significativamente reduzida.

A região 2 encontra-se entre as temperaturas máxima e mínima de precipitação de fases deletérias. A precipitação destas fases dependerá da cinética de transformação e do tempo de permanência nesta faixa de temperatura.

2.6.3 Zona Fundida (ZF)

Durante a solidificação da poça de fusão, o crescimento dos grãos ferríticos, a partir da ZPF, produzem uma estrutura colunar grosseira de grãos de ferrita na ZF. Posteriormente, durante o resfriamento, parte da ferrita transforma-se em austenita na forma austenita alotriomórfica (forma que não reflete com a simetria cristalina interna), nucleada ao longo dos contornos de grãos ferríticos, e em placas de austenita Widmanstatten. A precipitação de fases secundárias, na forma de partículas intragranulares na ferrita também é possível [35, 36].

As regiões da ZF e ZAC são rapidamente resfriadas a partir de temperaturas próximas à temperatura solvus da ferrita, portanto, existe uma tendência à formação de um teor de fase ferrítica maior na ZF e ZAC em relação ao metal de base.

Conforme foi discutido anteriormente, a composição química da ZF pode ser ajustada através do metal de adição e do gás de proteção, junto com a diluição, permitindo o controle da fração de austenita e, assim, da precipitação de nitretos.

MUTHUPANDI *et al.* [33] mostraram em seus resultados que ao soldar o AISD UNS S31803, com os processos GTAW e Soldagem por Feixe de Elétrons (*Electron Beam Welding - EBW*), utilizando metal de adição enriquecido com Ni e sem tratamento térmico pós soldagem (figura 33), o metal de solda apresenta um percentual de ferrita menor do que quando foram soldados com os mesmos processos de forma autôgena.

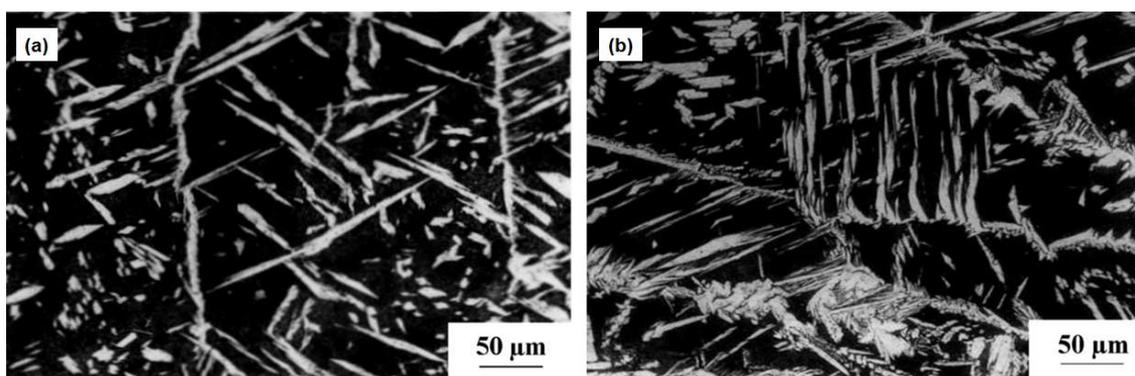


Figura 33 – Micrografia da soldagem pelo processo GTAW. (a) soldagem autôgena; (b) soldagem com metal de adição enriquecido em Ni. Note que a matriz ferrítica está escura e as partículas de austenita estão mais claras. Adaptado de [33].

Para repartição adequada entre as fases durante a soldagem, BELL [32] recomenda que o teor de ferrita no metal base seja aproximadamente 55% no máximo e selecionar consumíveis de até 9,5 % em Ni.

O balanço de fases na soldagem de AID é fortemente dependente da difusão e o N é o elemento chave para o alcance do equilíbrio entre as fases. Isso porque todos os elementos de liga em um AID, exceto pelo C e N, são átomos substitucionais grandes. Sendo assim, a taxa de difusão desses elementos é frequentemente baixa. Em contraste, o C e o N são átomos intersticiais pequenos com taxas de difusão muito maiores em temperaturas elevadas. Como o C é um elemento de liga indesejável, devido aos efeitos adversos na resistência à corrosão, a sua concentração é geralmente configurada para a mais baixa possível. Portanto, o N possui o papel principal para manipular o balanço entre as fases sob as condições de resfriamento da solda [22].

O N é um elemento de liga estabilizador da austenita, e com isso é muito mais solúvel na austenita do que na ferrita em temperaturas elevadas. Quando a liga encontra-se a uma temperatura abaixo da temperatura solvus da ferrita, o N difunde-se da ferrita em direção à austenita. Se a taxa de resfriamento for muito elevada para o N alcançar a austenita, parte do mesmo se encontrará aprisionado na ferrita e sequencialmente se precipitará como nitretos de Cr. As áreas próximas à austenita são livres de nitretos, porque o N originalmente, nessas regiões, teve tempo suficiente para difundir-se para a austenita [22].

O teor de N altera a posição da temperatura solvus da ferrita (figura 5). Aumentando-se o teor do N, aumenta-se a temperatura solvus. Quanto maior o teor de N, maior o $N_{i_{eq}}$. Sendo assim, menor será razão $Cr_{eq}/N_{i_{eq}}$, deslocando a temperatura solvus da ferrita, como mostrado na figura 29. Neste caso, a precipitação da austenita começa em temperaturas mais elevadas.

Para a previsão do modo de solidificação do metal de solda são utilizados diagramas constitucionais, como por exemplo, o Diagrama Schaeffler-Delong, apresentado na figura 34. Este diagrama considera somente o efeito da composição química (metal de base e metal de adição) sobre a quantidade de ferrita, sendo válido somente para uma determinada faixa de velocidades de resfriamento.

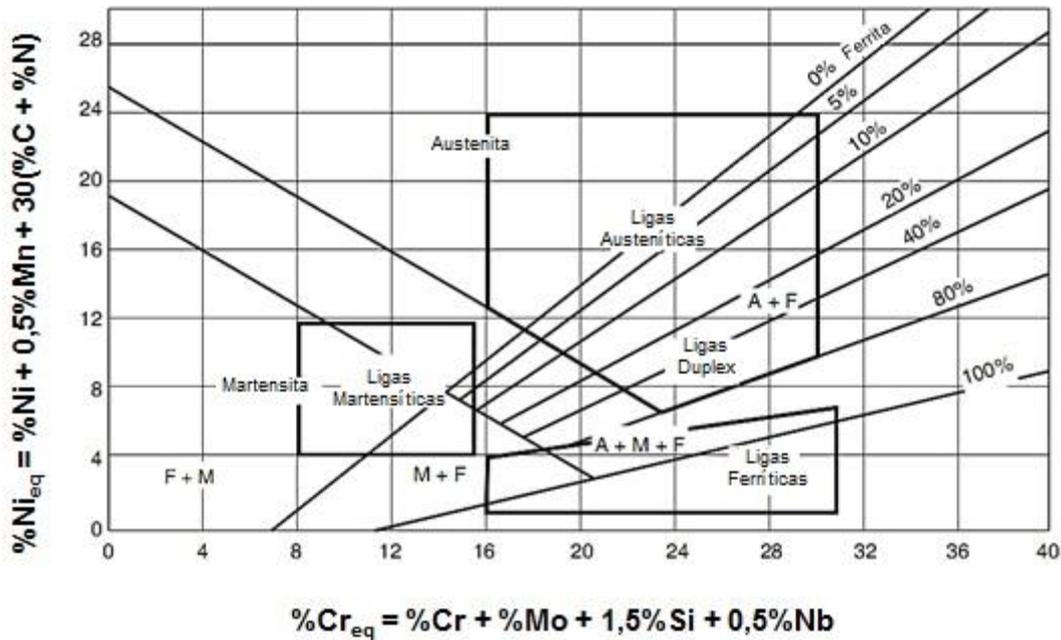


Figura 34- Diagrama Schaeffler-Delong. Adaptado de [37].

2.7 HIDROGÊNIO EM METAIS E LIGAS

Por possuir o menor raio atômico dentre os elementos químicos, o átomo de hidrogênio possui alta mobilidade através do retículo cristalino metálico. Tal aspecto confere ao hidrogênio elevada difusividade pela rede cristalina. Sua difusividade supera consideravelmente a de outros elementos, independentemente destes ocuparem posições intersticiais ou substitucionais [38].

2.7.1 Solubilidade do Hidrogênio

O equilíbrio entre o hidrogênio molecular e o átomo de hidrogênio na rede cristalina é $\frac{1}{2} H_2 \leftrightarrow H$. Sobre certas condições de pressão e temperatura, o equilíbrio será a igualdade entre o potencial químico do gás (μ_{H_2}) e o potencial do hidrogênio dissolvido no metal (μ_H). Ao assumir que o hidrogênio atômico comporta-se como uma solução diluída, e o hidrogênio gasoso possui um comportamento de gás real, o seguinte equilíbrio é estabelecido [38]:

$$\frac{1}{2} \mu_{H_2} = \mu_H \Rightarrow \frac{1}{2} (\mu_{H_2}^0 + RT \ln f) = \mu_H^0 + RT \ln c_L \quad (\text{Eq. 9})$$

onde R é a constante dos gases (8,314 J/molK), T a temperatura em Kelvin, f é a fugacidade do gás, c_L é a concentração de equilíbrio do hidrogênio dissolvido na rede cristalina e o sobrescrito 0 refere-se ao estado padrão (atividade unitária para pressão de 1 atm e temperatura de 25 °C). A diferença entre o potencial químico dos estados padrões é equivalente à diferença entre a entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) de formação dos átomos de H no metal [38]:

$$\left(\mu_H^0 - \frac{1}{2}\mu_{H_2}^0\right) = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Eq.10})$$

Combinando as equações (6) e (7), c_L pode ser expresso em função do coeficiente de equilíbrio termodinâmico (K):

$$c_L = Kf^{1/2} \quad (\text{Eq. 11})$$

De fato, a equação (9), referente à reação de dissolução do hidrogênio molecular em atômico, poderia ser escrita diretamente a partir da Lei de Sievert, de relação $C = sP^{1/2}$, onde a quantidade de gás dissolvido no metal é linearmente proporcional à raiz quadrada da pressão do gás. No limite do comportamento do gás ideal, a fugacidade tende a pressão ($f \rightarrow P$), e o parâmetro de Sievert (s) é equivalente a K [38].

O coeficiente de equilíbrio termodinâmico (K) pode ser definido como a solubilidade de um determinado produto em certo meio. Para a relação metal-hidrogênio, a solubilidade é a concentração de hidrogênio dissolvido na rede cristalina, onde a pressão do gás encontra-se normalizada. Conforme reportado na literatura, a solubilidade de materiais expostos ao gás hidrogênio e seus isótopos gasosos pode ser descrita como uma relação do tipo Arrhenius [38]:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 12})$$

A distinção entre solubilidade e concentração é importante ser feita. A solubilidade é uma propriedade física intrínseca do material, que varia em função da temperatura. Já a concentração de hidrogênio representa a soma entre a quantidade de átomos de hidrogênio dissolvidos na estrutura cristalina e a quantidade de hidrogênio aprisionado na microestrutura do material [38].

Uma vez dissolvido na estrutura cristalina, os átomos de hidrogênio podem interagir com campos de tensões elásticas. KIRCHHEIM [39] observou, através de

experimentos, que o hidrogênio intersticial provoca somente uma alteração macroscópica no volume parcial molar de hidrogênio (V_H), ou seja, o átomo não induz distorções cisalhantes na rede metálica. A parcela do campo tensões responsável pela deformação volumétrica é a tensão hidrostática ($\bar{\sigma}$). Portanto, os átomos de hidrogênio interagem somente com a parcela hidrostática do campo de tensões [38, 40].

No equilíbrio termodinâmico, o potencial químico de hidrogênio deve ser o mesmo em todas as regiões do material. Desta forma, uma distribuição espacial não homogênea da tensão hidrostática, por exemplo na região adjacente a ponta de uma trinca, leva a uma redistribuição da concentração de hidrogênio conforme relação abaixo:

$$c_S = c_L \exp\left(\frac{V_H \bar{\sigma}}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 13})$$

onde c_S é a concentração de hidrogênio na matriz sujeita a uma tensão hidrostática. Note que a concentração localizada de hidrogênio será maior para baixas temperaturas, pois a concentração é inversamente proporcional à temperatura.

A solução de hidrogênio na estrutura metálica é endotérmica, ou seja, absorve energia. Quando uma tensão mecânica é aplicada ao metal, a sua matriz acumulará energia interna. Logo, com a estrutura sobre-energizada, a capacidade do material em solubilizar os átomos de hidrogênio aumentará [41].

2.7.2 Difusão de Hidrogênio

A difusão do hidrogênio nos metais e suas ligas ocorre na forma atômica. Em virtude de ser o átomo de menor tamanho, a difusão intersticial na estrutura cristalina é o principal mecanismo de difusão (figura 35). Mesmo em baixas temperaturas, a difusão no estado sólido acontece com relativa facilidade.

O coeficiente de difusão D no retículo cristalino pode ser descrito pelas relações da forma de Arrhenius [38, 42, 43]:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-H_D}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 14})$$

onde H_D é a energia de ativação (J/mol) e D_0 é a constante pré-exponencial independente da temperatura (m^2/s).

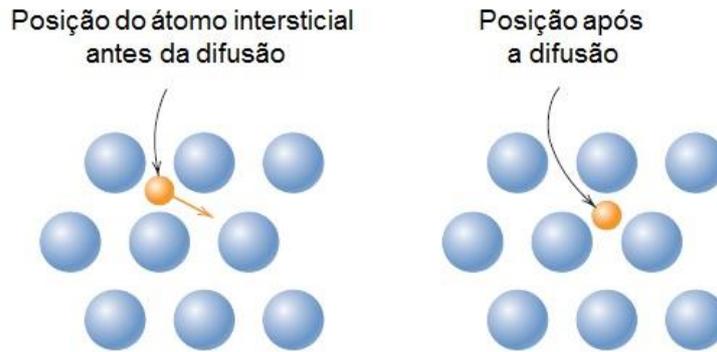


Figura 35 – Representação esquemática da difusão intersticial. Adaptado de [43].

A primeira lei de Fick descreve a difusão de hidrogênio, como fluxo dos átomos de hidrogênio (J_x), de uma região com alta concentração para uma de baixa concentração [42, 43]:

$$J_x = -D(\nabla C)_t = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)_t \quad (\text{Eq. 15})$$

onde $(\nabla C)_t$ é o gradiente de concentração em um tempo específico t . Tal relação é válida para o estado estacionário, onde a concentração não varia com o tempo.

Considerando um material ideal sem a presença de aprisionadores, o processo de difusão em condições transientes, dependente do tempo, é descrito pela segunda lei de Fick [42]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \quad (\text{Eq. 16})$$

A solução da segunda lei de Fick é a principal base para os cálculos de distribuição de hidrogênio (ou de outros elementos intersticiais) em metais. Soluções analíticas para a equação podem ser tratadas para a difusão uniaxial. A solução é também dependente da concentração inicial e final e de dados de entrada para os coeficientes de difusão. A solução unidimensional para a segunda lei de Fick é [42, 43]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 17})$$

Assumindo o caso para um sólido semi-infinito, ou seja, uma placa espessa onde a concentração na superfície do sólido é constante e no seu lado oposto, de espessura (E), a influência da concentração de hidrogênio será pouca ou nenhuma, a

solução da segunda lei de Fick, para uma concentração constante de hidrogênio na superfície (C_i) e uma distribuição inicial de hidrogênio no material (C_0), ao aplicar as condições de contorno aplicáveis será [42, 43]:

$$\frac{C(x,t)-C_0}{C_i-C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (\text{Eq. 18})$$

$$\text{Onde } \operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-u^2) du \text{ e } u = \frac{x}{\sqrt{4Dt}}$$

$C(x,t)$ representa a concentração em uma profundidade x decorrido um tempo t . A expressão $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right)$ é a função de erro de Gauss, cujos os valores são dados em tabelas matemáticas para diferentes valores de $\frac{x}{\sqrt{4Dt}}$.

2.7.3 Permeabilidade de Hidrogênio

A permeabilidade de hidrogênio é definida como o transporte difusional de átomos, no estado estacionário, através de um material que suporte uma variação de pressão. Ao considerar uma difusão em regime estacionário, em uma placa semi-infinita, a primeira Lei de Fick (Eq. 15) pode ser escrita como [38]:

$$J_\infty E = D(c_{x=0} - c_{x=E}) \quad (\text{Eq. 19})$$

onde J_∞ é o fluxo difusional no estado estacionário e E a espessura da placa. Utilizando a equação (11), a expressão acima pode ser reescrita [38]:

$$J_\infty E = DKf^{1/2} \quad (\text{Eq. 20})$$

esta relação é válida quando a pressão parcial de hidrogênio é desprezível no lado oposto da chapa, ou seja, $c_{x=E} = 0$. O produto DK é definido como a permeabilidade Φ .

Tal relação, comumente chamada de Lei de Richardson, não costuma ser válida para situações extremas (sob alto vácuo, e em alta temperatura ou pressão). Entretanto, para a maioria de condições de engenharia, esta relação é bem definida.

A permeabilidade, igualmente a solubilidade e a difusividade, é um processo termicamente ativado e, portanto, possui uma dependência na forma da equação de Arrhenius. Desta forma, a permeabilidade pode ser expressa de maneira genérica como a solubilidade (Eq. 12) e a difusividade (Eq. 16) [38]:

$$\Phi = \Phi_0 \exp\left(\frac{-H_\Phi}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 21})$$

Como $\Phi \approx DK$, a solubilidade pode ser determinada através da razão entre as medidas diretas de permeabilidade e difusividade como:

$$K = \frac{\Phi_0}{D_0} \exp\left[\frac{-(H_\Phi - H_D)}{RT}\right] \quad (\text{Eq. 22})$$

2.7.4 Aprisionadores de Hidrogênio

A distribuição do hidrogênio na microestrutura, durante a difusão, não é uniforme. Além do movimento aleatório entre os sítios intersticiais, o hidrogênio pode ser aprisionado e/ou retardado por descontinuidades microestruturais, como por exemplo, discordâncias, contornos de grão, contornos de fases, inclusões, precipitados e fases secundárias [44, 42].

Em termos de energia de ativação, ORIANI [45] desenvolveu um modelo no qual o aprisionador é um poço de energia potencial (ΔE) de maior profundidade se comparado aos encontrados em regiões regulares do retículo cristalino. Conforme figura 36, o sítio aprisionador representa um nível de energia menor que um interstício, por uma diferença de ΔE , e delimitado por uma barreira energética de altura $E' + E_a$, onde E_a é a energia de ativação para os saltos entre os sítios intersticiais separados pela distância λ .

A classificação dos sítios aprisionadores é determinada pela a energia de ativação necessária para liberar o hidrogênio atômico do aprisionador. Ou seja, está associada à intensidade no qual o aprisionador retém os átomos de hidrogênio difusível. De acordo com esta energia, os aprisionadores são normalmente divididos em duas categorias: reversíveis e irreversíveis [38, 42]. A tabela 4 indica o tipo de aprisionador de variadas imperfeições cristalinas.

Nos aprisionadores reversíveis, o hidrogênio pode ser liberado por tratamento térmico de revenimento. A energia de ligação neste tipo de aprisionador é tipicamente abaixo da faixa de 60-70 kJ/mol. Já nos aprisionadores irreversíveis, a barreira energética para recuperar a mobilidade do hidrogênio é mais alta, e não é possível de alcançar através de tratamentos de revenimento usuais [42].

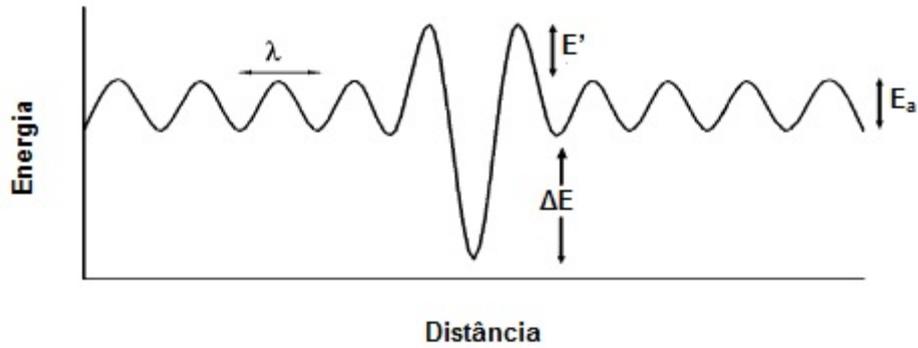


Figura 36 - Modelo de poço potencial para sítios aprisionadores de hidrogênio. Adaptado de [46].

Tabela 4 - Aprisionadores de hidrogênio e suas respectivas classificações. Adaptado de [47].

Tipo de Defeito	Descontinuidades	Natureza do aprisionador
<i>Pontual</i>	Lacunas	Reversível
	Átomo soluto	Variável de acordo com soluto. Em geral, reversível.
<i>Linear</i>	Discordância	Reversível
<i>Superfície</i>	Contornos de grão de baixo ângulo, maclas, superfície de precipitados coerentes.	Reversível
	Contornos de grão de alto ângulo, trincas, superfície externa, superfície de precipitados incoerentes.	Irreversível
<i>Volume</i>	Precipitados coerentes	Reversível
	Precipitados incoerentes	Irreversível

Em termos práticos, o aprisionamento reduz a quantidade de hidrogênio difusível e, portanto, diminui a difusão de hidrogênio. No entanto, a concentração de hidrogênio nos metais e ligas pode aumentar através do aprisionamento por descontinuidades microestruturais [38, 42]. Segundo HIRTH [48], a concentração total de átomos de hidrogênio (c_H) em um metal é definida como:

$$c_H = c_L + \sum_j (Z\rho n_T)_j \quad (\text{Eq. 23})$$

onde Z_j é o número de sítios aprisionadores, relacionado a microestruturais do tipo j , e ρ_j é a densidade de aprisionadores, com características microestruturais de tipo j , e n_T é a fração de sítios aprisionadores, do tipo j , preenchidos com hidrogênio.

A variável n_T pode ser determinada, para uma certa microestrutura, a partir da concentração de equilíbrio de hidrogênio aprisionado conforme [48]:

$$\frac{n_T}{1-n_T} = \frac{n_L}{1-n_L} \exp\left(\frac{H_B}{RT}\right) \quad (\text{Eq.24})$$

onde, n_L é a fração de sítios intersticiais preenchidos com hidrogênio e H_B é a energia de ligação do hidrogênio ao sítio aprisionador. Para um metal exposto a uma elevada pressão de hidrogênio gasoso, n_L pode ser determinado pela equação (11) e, por consequência, a quantidade total de sítios intersticiais. A equação (23) é importante, pois a densidade varia em ordens de magnitude dependendo da natureza do aprisionador.

2.8 INTERAÇÃO ENTRE O HIDROGÊNIO E OS AID

2.8.1 Solubilidade de Hidrogênio em AID

A solubilidade de hidrogênio nos AIAs é aproximadamente 100 vezes o valor dos AIFs. Outra diferença relevante é a difusividade do hidrogênio nos dois tipos de aços. O coeficiente de difusão de hidrogênio no aço ferrítico pode diferir mais de 5 ordens de grandeza da constante do austenítico [49]. Dados relacionados a este tópico, para ambos os aços, estão disponíveis na tabela 5.

Tabela 5 – Diferentes valores de difusividade e solubilidade do hidrogênio para as fases ferrita e austenita em temperatura ambiente (25 °C). Adaptado de [42, 50].

Material		Coefficiente de Difusão [m ² /s]	Solubilidade		Referência
AISI 301 (Aço γ)		$3,1 \times 10^{-16}$	70,1	ppm H em equilíbrio com gás H ₂ S a 1 atm	[49]
AL 29-4-2 (Aço δ)		$1,1 \times 10^{-11}$	0,74		
Uranus B-50 (Aço δ/γ)	Austenita	$3,3 \times 10^{-16}$	$7,0 \times 10^{-5}$	átomos H / átomos de Fe	[50]
	Ferrita	$6,0 \times 10^{-12}$	$2,8 \times 10^{-8}$		

Tais distinções de propriedades entre as fases presentes nos AID, pode ser explicada pelas diferentes estruturas cristalinas da ferrita e austenita. As fases δ e γ possuem dois tipos de sítios intersticiais: os tetraédricos e os octaédricos, de acordo com o esquema da figura 37. Ao se difundir na rede cristalina, os átomos de hidrogênio se locomovem através dos sítios intersticiais. Contudo, o átomo de hidrogênio possui uma preferência por um dos tipos de sítio intersticial. A maior afinidade será pelo sítio que oferecer a menor energia potencial para a ocupação do átomo. Ou seja, o hidrogênio geralmente se posicionará no sítio com maior espaço interatômico.

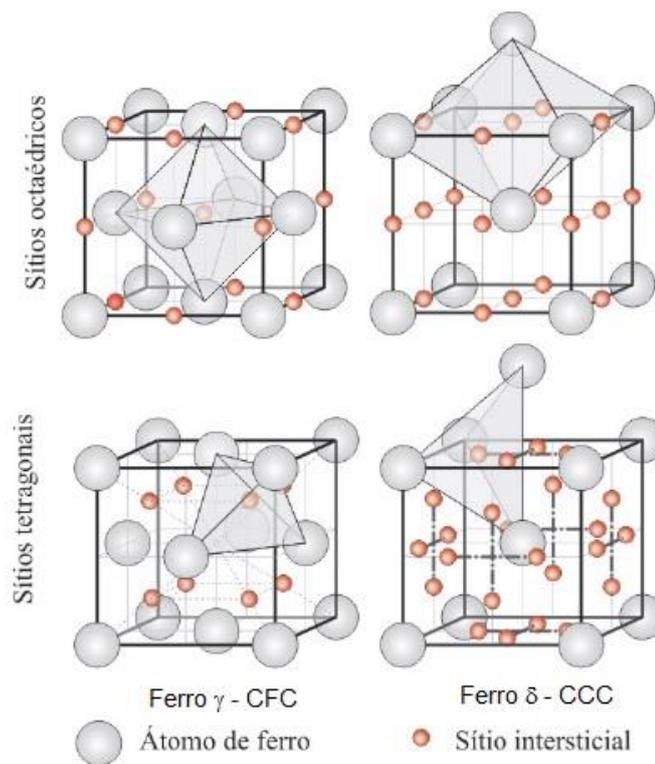


Figura 37 - Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos das células unitárias CFC e CCC preenchidos por átomos intersticiais. Adaptado de [51].

Ao analisar o raio dos sítios intersticiais, das diferentes estruturas cristalinas dos AID (tabela 6), verifica-se que na célula unitária CCC os sítios tetraédricos são os maiores, enquanto que na estrutura CFC são os octaédricos. Diante disto, observa-se que na δ o hidrogênio se difunde através dos sítios tetraédricos, enquanto na γ , o hidrogênio se movimentava pelos sítios octaédricos.

Tabela 6 - Raio dos sítios intersticiais, em função do raio atômico do ferro (r_{Fe}), das células unitárias CFC e CCC. Adaptado de [51].

-	CFC		CCC	
	Octaédrico	Tetraédrico	Octaédrico	Tetraédrico
Sítio intersticial				
Raio [r_{Fe}]	0,414	0,225	0,155	0,291
Sítios por átomo	1	2	3	6

Outra observação relevante é que o raio do maior interstício da estrutura CCC é aproximadamente equivalente ao menor interstício da estrutura CFC. Conseqüentemente, a solubilidade do hidrogênio na austenita é maior que na ferrita. Adicionalmente, a distância entre os sítios intersticiais na estrutura CCC é menor do que na estrutura CFC, gerando uma menor barreira energética para a difusão de hidrogênio na ferrita.

Portanto, o δ permite uma alta taxa de difusão e uma baixa solubilidade devido ao retículo cristalino compacto. Em contraste, o γ apresenta uma baixa taxa de difusão e elevada solubilidade de hidrogênio devido a seu reticulado cristalino ser mais aberto.

2.8.2 Difusão de hidrogênio em AID

O transporte de hidrogênio nos AIDs ocorre principalmente pela matriz ferrítica. No entanto, o coeficiente de difusão, na temperatura ambiente, reportado na literatura para os AIDs varia entre $1,8 \times 10^{-12} - 4,6 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$, sendo menor do que nos aços ferríticos [42, 52]. Esta desaceleração deve-se a:

1. O caminho para a difusão de hidrogênio na ferrita não é contínuo, pois o átomo deverá contornar os grãos austeníticos. Refere-se a um aumento na “sinuosidade” do caminho para o hidrogênio.
2. Os contornos de grão austeníticos e a própria fase funcionam como aprisionadores do hidrogênio, devido a sua elevada solubilidade.

Algumas observações experimentais agregam às considerações elucidadas acima. TURNBULL e HUTCHINGS [50], durante ensaio de permeação de hidrogênio em amostras de AID Uranus B-50, verificaram que o coeficiente efetivo de difusão varia conforme a orientação dos grãos austeníticos alongados. Quando o fluxo de hidrogênio é perpendicular à austenita laminada, o coeficiente efetivo de difusão é, cerca de uma ordem de grandeza, menor em relação ao resultado com a austenita orientada paralelamente ao fluxo.

OWCZAREK e ZAKROCZYMSKI [52] calcularam um coeficiente de difusão de $1,4 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ para liberação do hidrogênio aprisionado, ao traçar curvas de dessorção em amostras de AID H25N5M, previamente hidrogenadas. Este valor de difusão é próximo aos reportados para os AIAs. Com base neste resultado, admite-se que a liberação do hidrogênio aprisionado foi controlada pela difusão na austenita. Ou seja, o hidrogênio aprisionado encontra-se solubilizado, principalmente, na austenita.

Este efeito da austenita foi caracterizado como fator de tortuosidade [50]. Aspectos como forma, orientação, tamanho, espaçamento inter-austenítico e fração volumétrica da fase, influenciam tanto na sinuosidade como na tendência de aprisionar o hidrogênio. Ilhas austeníticas finamente dispersas promovem caminhos de difusão mais tortuosos e mais aprisionadores se comparado a uma estrutura composta de austenita grosseira. Portanto, a difusão de hidrogênio na austenita tende a reduzir o coeficiente efetivo de difusão nos AIDs, independentemente de sua elevada solubilidade [42, 52, 50].

2.9 FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO

A interação entre o hidrogênio e as ligas metálicas pode resultar em modificações nas propriedades mecânicas e químicas destes materiais. Um dos fenômenos de maior interesse, devido a inúmeros casos de falhas reportadas em estruturas e equipamentos metálicos, é a fragilização por hidrogênio. Este fenômeno se manifesta através do decréscimo da ductilidade. Neste processo, o material apresenta um aspecto de fratura frágil ou uma pronunciada redução na resistência mecânica.

A fragilização pelo hidrogênio em materiais metálicos é tão deletéria que pode se manifestar após absorção de pequenas porções do átomo. Uma concentração relativamente baixa de hidrogênio pode enfraquecer as ligações metálicas e nuclear uma trinca, a qual sob condições apropriadas, coalescerá e se propagará de forma instável, levando à fratura catatósfrica dos componentes metálicos contaminados. No entanto, a falha carece de um tempo de incubação, suficiente para que o carregamento seja efetivo. Isto evidencia uma dependência da cinética de adsorção, dissociação, absorção e difusão de hidrogênio (figura 38).

Mesmo após a dissociação do gás de hidrogênio, grande parte dos átomos tende a se recombinar sob a forma molecular, escapando da superfície na forma de gás. A fração absorvida no metal será influenciada pela presença certas impurezas,

como sulfetos, cianetos e arsênicos, que interferem na formação de hidrogênio molecular, promovendo a difusão de hidrogênio no metal.

Em temperaturas próximas a ambiente, a intensidade da fragilização é mais crítica. Mas o fenômeno pode se manifestar até a 200 °C. Acima disto, outras formas de interação metal-hidrogênio, por exemplo o ataque pelo hidrogênio, começam a atuar [53]. A contaminação pelo hidrogênio pode ocorrer durante a fabricação, processos de acabamento e/ou posteriormente em serviço.

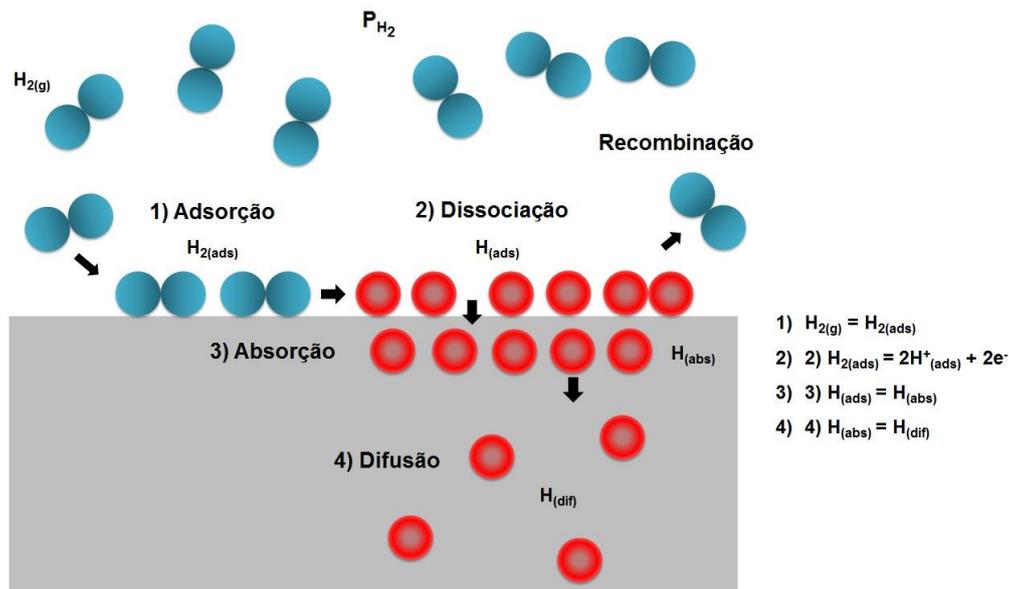


Figura 38 - Etapas de dissolução de hidrogênio nos metais a partir de uma fase gasosa. Adaptado de [44].

2.9.1 Trincamento sob Tensão Induzido pelo Hidrogênio (Hydrogen Induced Stress Cracking - HISC)

A norma NACE MR0175 [54], diferencia o mecanismo de trincas induzidas pelo hidrogênio (*Hydrogen Induced Cracking – HIC*) e do trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio (*Hydrogen Induced Stress Cracking – HISC*).

O *HIC* é provocado por trincas planares que ocorrem em aços carbono e baixa liga quando o hidrogênio atômico se difunde no aço e combina-se para formar hidrogênio molecular em sítios de aprisionamento. As trincas são resultados da pressurização destes sítios pelo hidrogênio (figura 39). Nenhuma tensão externa aplicada é necessária para a formação das trincas. Os sítios aprisionadores são comumente encontrados em aços com elevado nível de impurezas, que possuem alta densidade de inclusões planares e/ou regiões de microestrutura anômala produzida pela segregação de impurezas e elementos de liga no aço.

Na verdade, a trinca induzida pelo hidrogênio pode ser considerado um processo auto catalítico. Após a nucleação da trinca, forma-se um campo de tensões elásticas, adjacente a sua ponta, que promove um aumento na concentração de hidrogênio nesta região (Eq. 13). Isto gera um ciclo contínuo de acúmulo de hidrogênio, pressurização, deformação plástica localizada e incremento do tamanho de trinca, sem a necessidade de carregamento mecânico externo. Esta sequência se repetirá até a trinca atingir um tamanho crítico, onde se propagará instavelmente, levando à falha prematura da estrutura. A figura 40 apresenta, esquematicamente, trincas usuais do tipo *HIC* nos aços carbonos.

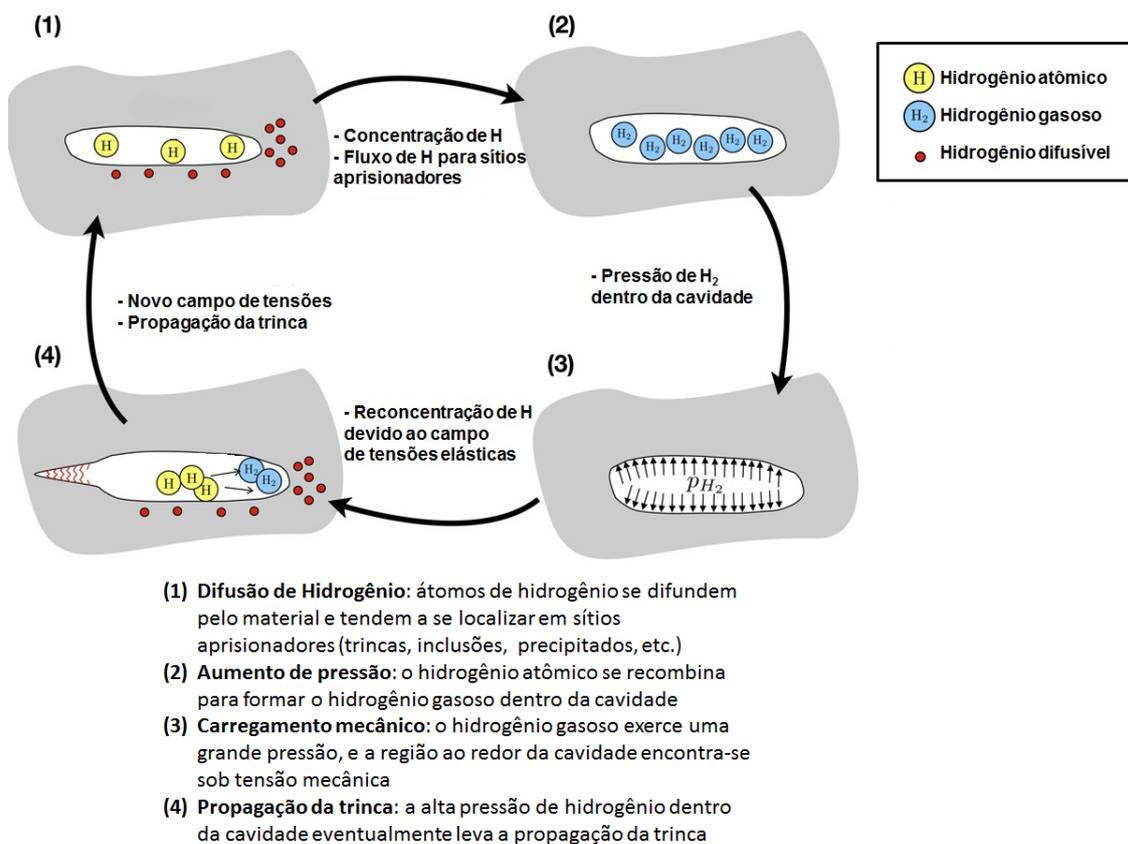


Figura 39 - Estágios da propagação de trinca por *HIC*. Adaptado de [55].

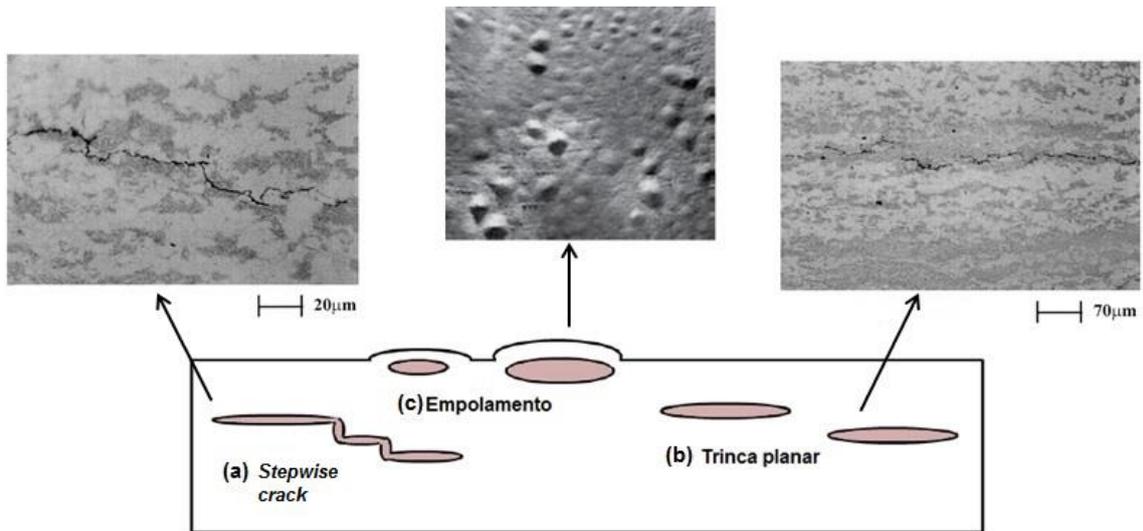


Figura 40 - Esquema de trincas induzidas pelo hidrogênio (*HIC*); (a) e (b) microtrincas do tipo *stepwise* e planar, respectivamente, em aço X-60 livre de tensões; (c) chapa de aço de um vaso de pressão com múltiplos empolamentos. Adaptado de [56, 57, 58].

Por outro lado, o *HISC* é dependente da aplicação de esforços mecânicos. Para a manifestação do fenômeno se concretizar, três fatores essenciais devem estar atuando simultaneamente, conforme figura 41. Estes são: hidrogênio, microestrutura susceptível e tensão (residual e/ou aplicada). A fratura inicia-se em regiões de concentradores de tensão, que representam sítios preferenciais para o hidrogênio.

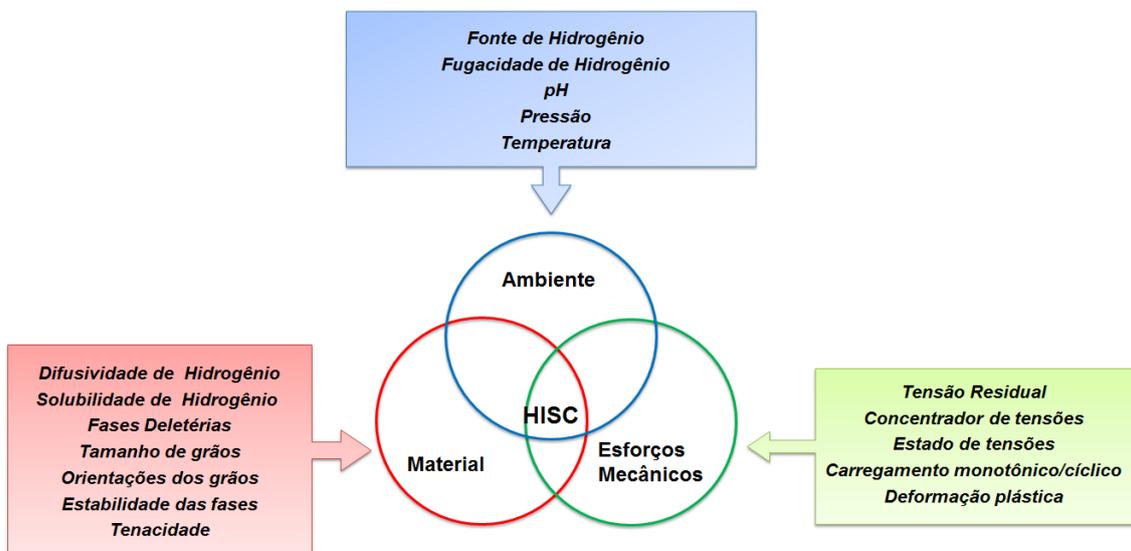


Figura 41 - Descrição global das variáveis que influenciam o fenômeno de *HISC*. Adaptado de [59].

De fato, a aplicação de um estado de tensões trativas em um metal contaminado por hidrogênio não afetará a sua difusão pelo mesmo, entretanto, como elucidado anteriormente, causará um efeito marcacante em sua concentração. Ao analisar a equação (21), verifica-se que o aumento da concentração de hidrogênio, devido à tensão, gerará um aumento proporcional do fluxo difusional, já que a espessura é constante [40, 41, 60]. Tal comportamento é ilustrado pela figura 42.

Neste instante, é válido ressaltar que a “regra” de que os aços de alta resistência são especialmente susceptíveis à fragilização por hidrogênio pode ser uma consequência da dependência exponencial da componente hidrostática do tensor de tensões (Eq. 16). Estes aços são projetados para aplicações com tensões elevadas e, portanto, podem desenvolver maiores concentrações de hidrogênio na ponta de trincas [39].

As medições de BERNSTEIN [61], apresentadas na figura 43, que ao todo foram 465 sendo em 34 tipos de aços, indicam que a resistência não é um fator decisivo em relação a susceptibilidade a fragilização por hidrogênio do material. O índice de fragilização é mensurado através do ensaio de tração uniaxial, sendo equivalente à redução da área de fratura, do corpo de prova carregado com hidrogênio, em relação ao material livre de hidrogênio.

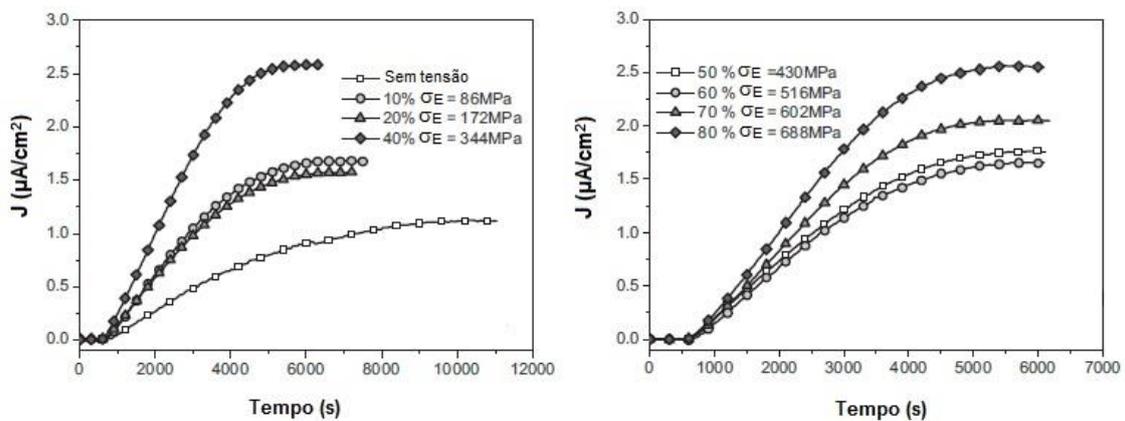


Figura 42 – Medidas de fluxo de hidrogênio em função do tempo em amostras de aço martensítico. Efeito da aplicação de diferentes valores de tensões elásticas durante a permeação de hidrogênio. Adaptado de [40].

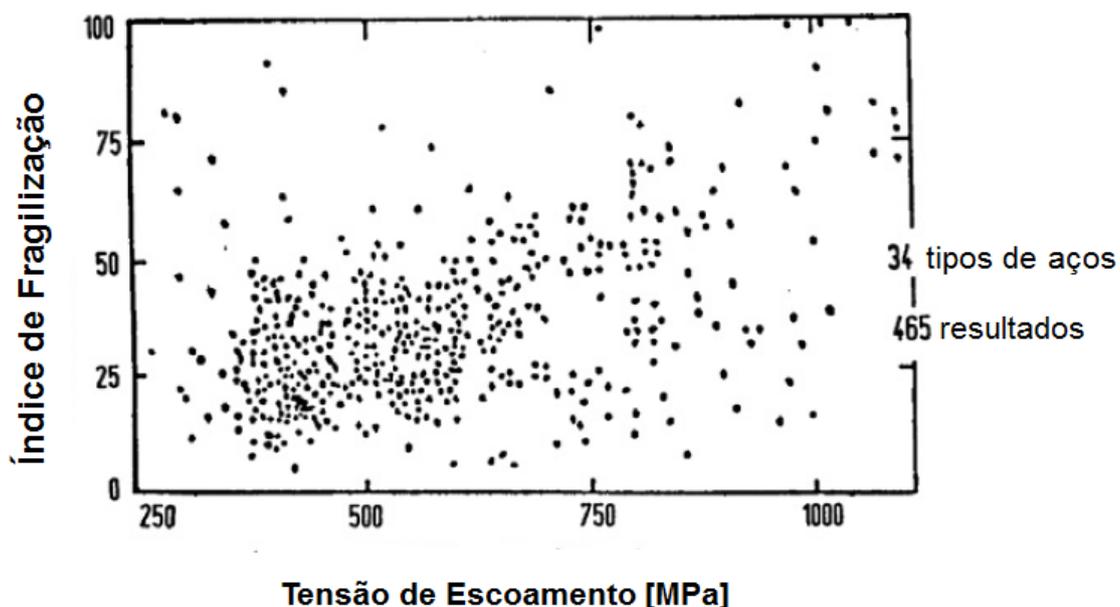


Figura 43 - Medições do índice de fragilização por hidrogênio através de ensaio de tração convencional, 465 testes executados em 34 tipos de aços. Adaptado de [61].

2.9.2 Teorias da fragilização pelo hidrogênio

Apesar de estudos extensos, o mecanismo que promove o *HISC* ainda é uma incógnita. Atualmente, não existe uma teoria universal que suporte as diversas observações noticiadas. Várias teorias têm sido propostas ao longo dos anos, onde cada uma delas são baseadas tanto em observações experimentais como em opiniões individuais. De fato, inúmeros mecanismos poderiam atuar simultaneamente, predominando um ou outro, dependendo das condições microestruturais e esforços aplicados.

Dentro das teorias de fragilização por hidrogênio, existem dois modelos mais estabelecidos: teoria da decoesão (*Hydrogen Enhanced Decohesion – HEDE*) e; aumento local da plasticidade pelo hidrogênio (*Hydrogen Enhanced Local Plasticity – HELP*). Ambos os modelos envolvem um acúmulo local de hidrogênio em uma área tensionada, no entanto, os mecanismos para nucleação e coalescimento da trinca propostos são diferentes [62].

O mecanismo de HEDE foi proposto inicialmente por TROIANO [63] e possui a hipótese que o hidrogênio intersticial diminui as forças interatômicas de coesão. A debilidade das ligações metálicas se deve ao preenchimento da banda *d* de elétrons do Fe, com os cedidos pelo átomo de H, diminuindo a resistência coesiva dos planos de clivagem (figura 44). Esta alteração na configuração eletrônica do metal reduz a

barreira energética necessária para a fratura, onde a decoesão, seja de contornos de grãos ou de planos de clivagem, ocorre preferencialmente ao deslizamento de planos cristalinos [44, 62].

Este modelo tem validade restrita, não conseguindo explicar a presença de plasticidade nas superfícies de fratura intergranular e transgranular produzidas por decoesão. De fato, a separação atômica, em região saturada de hidrogênio, é limitada pelos outros átomos ao redor. Portanto, o processo de quebra de ligações metálicas pode ser mais complexo, envolvendo o deslizamento de planos [62, 63].

Segundo proposto por BIRNBAUM e SOFRONIS [64], o fenômeno HELP consiste no aumento da mobilidade das discordâncias pela presença do hidrogênio atômico. Em condições normais, a movimentação das discordâncias compete com obstáculos como, por exemplo, campos de tensões provenientes de outras discordâncias e átomos de soluto. O hidrogênio em solução sólida gera uma tensão cisalhante negativa, minimizando o campo de tensões que impedem o deslocamento de discordâncias (figura 45). Este “*amolecimento local*” resulta em um trincamento por coalescência de microcavidades, ao longo de planos de deslizamento com tensão cisalhante reduzida [62, 65].

O aumento da plasticidade, em uma região saturada de hidrogênio, gera um conceito contra intuitivo em relação à um fenômeno de fragilização. Apesar do processo de fratura ser através de deformação plástica localizada, a ductilidade macroscópica é reduzida. O processo HELP permite a propagação da trinca em níveis de tensões menores que o escoamento geral do material. Contudo, apesar da sustentação experimental da teoria, a queda da barreira energética para a movimentação de discordâncias é um assunto controverso [39, 44].

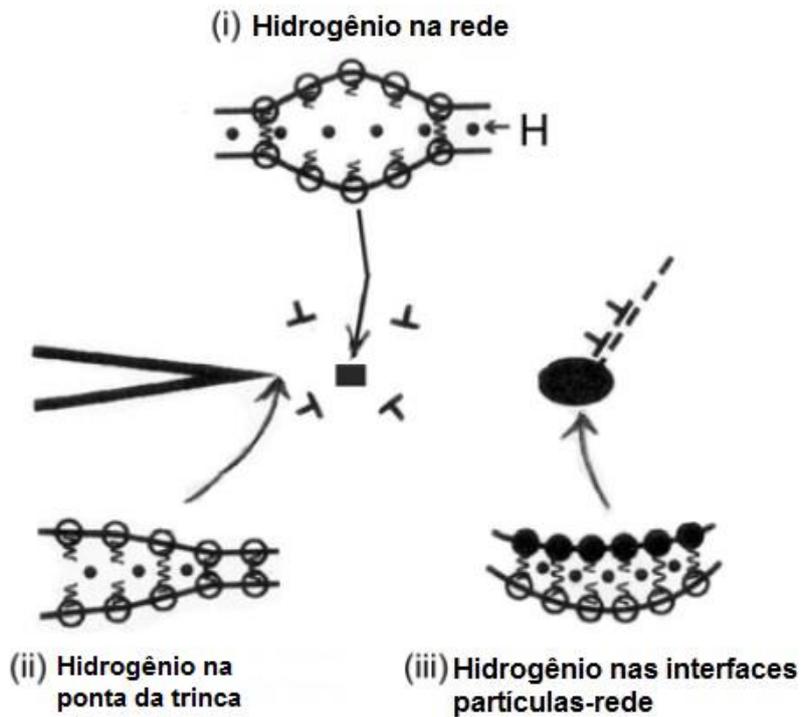


Figura 44 - Diagrama esquemático ilustrando o mecanismo de HEDE, envolvendo a separação de átomos devido ao enfraquecimento das ligações interatômicas pelo (i) hidrogênio na rede cristalina, (ii) hidrogênio na ponta de trinca, (iii) hidrogênio nas interfaces partículas-rede cristalina. Adaptado de [66].

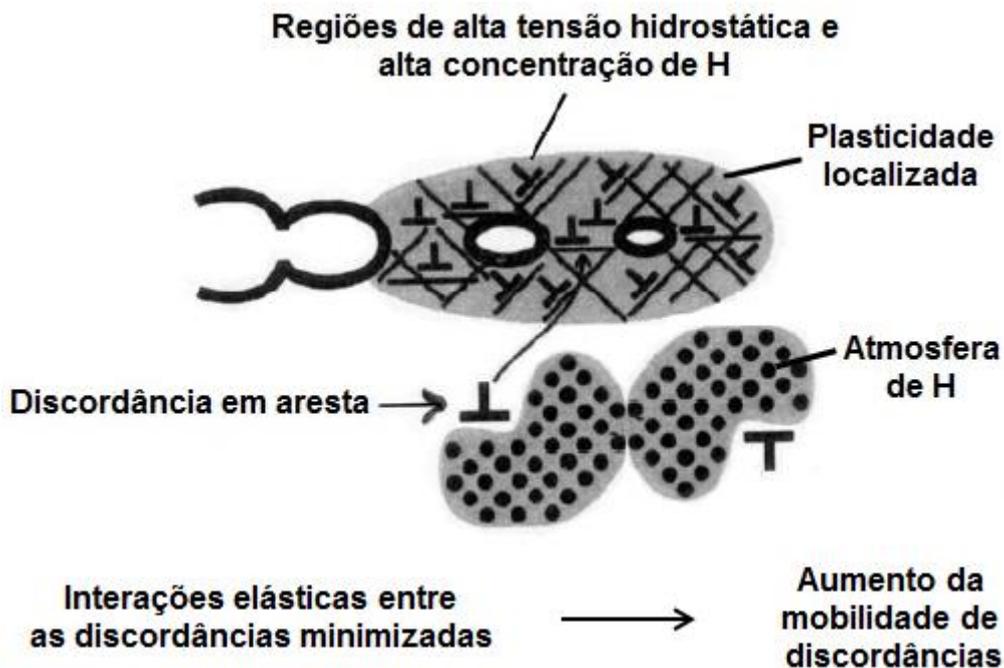


Figura 45 - Diagrama esquemático do mecanismo de HELP. Processo de coalescência de microcavidades em regiões de plasticidade localizada devido à alta concentração de hidrogênio. Adaptado de [66].

2.9.3 Fragilização por hidrogênio em proteção catódica

Os termos fragilização pelo hidrogênio e corrosão sob tensão algumas vezes são empregados de forma indistinta. A dissolução anódica, proveniente da corrosão sob tensão, conforme figura 46, libera elétrons na superfície do metal, reduzindo os íons de hidrogênio em solução aquosa. Isto possibilita a adsorção do hidrogênio atômico. Portanto, a fragilização por hidrogênio pode ser um efeito secundário da corrosão sob tensão. Com a utilização de proteção catódica elimina-se a corrosão sob tensão, mas não a fragilização pelo hidrogênio.

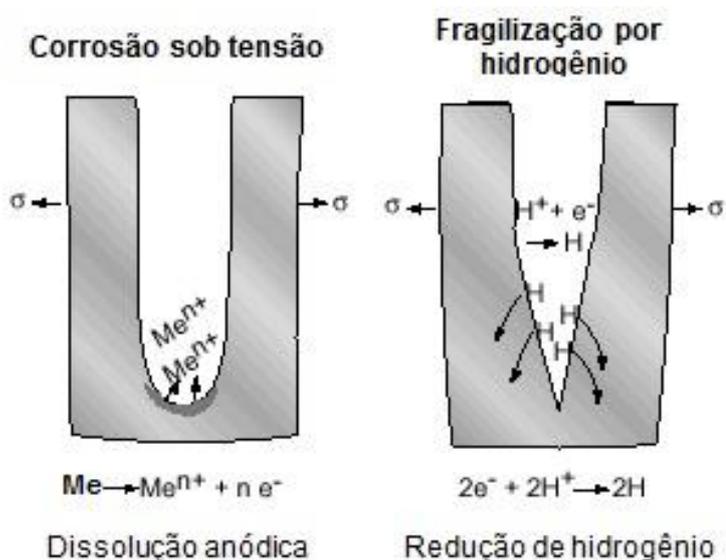
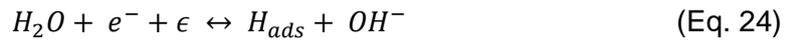


Figura 46 - Esquema ilustrativo que diferencia os fenômenos de corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio sob proteção catódica. O acrônimo "Me" representa um íon metálico. Adaptado de [67].

A proteção catódica impede a corrosão, polarizando todas as regiões anódicas da superfície metálica em catódicas, através da imposição de corrente elétrica gerada por uma fonte alternativa. Em aplicações submarinas, tanto o sistema de anodos de sacrifício como por corrente impressa são empregados como fontes alternativas.

Durante a proteção catódica, o hidrogênio pode ser reduzido, dependendo do ambiente, de acordo com as equações 21 (meio neutro) e 22 (meio ácido). Nestas reações, ϵ representa um sítio disponível e, H_{ads} é o hidrogênio atômico adsorvido, ambos na superfície metálica. Dependendo das condições do sistema, principalmente para potências extremamente negativos, o H_{ads} poderá ser absorvido, tornando-se H_{abs} , e se difundir pela rede cristalina conforme a equação (26). Caso o hidrogênio não seja absorvido, H_{ads} se desprende da superfície na forma de gás segundo as equações 24 e 25 [65].



Portanto, para cenários onde as estruturas estão super protegidas catodicamente, os metais estão susceptíveis aos fenômenos de *HIC* e *HISC*. No entanto, a probabilidade de falha associada a este fenômeno depende da disponibilidade do hidrogênio no metal. Em estruturas e equipamentos sob proteção catódica em água do mar, vários fatores podem influenciar esta disponibilidade [3, 65]:

- Potencial de proteção catódica → quanto menor o sobrepotencial negativo imposto, maior é a densidade de corrente aplicada, aumentando a quantidade de hidrogênio formado na superfície. Em potenciais abaixo de $-800 \text{ mV}_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$, a reação de combinação dos átomos de hidrogênio na forma gasosa é lenta, e por isso, os átomos possuem tempo suficiente para absorção e posterior difusão no material;
- Temperatura superficial do equipamento → em teoria, com base na relação de Arrhenius (Eq. 14), quanto maior a temperatura, maior será o coeficiente de difusão do hidrogênio.
- Pressão hidrostática → para obter-se uma proteção efetiva em grandes profundidades é necessário uma maior densidade de corrente catódica. Em águas profundas, a polarização das estruturas são frequentemente de 1,5 a 2 vezes maior em relação àquelas recomendadas para águas rasas. Apesar da cinética da reação de redução não ser alterada pela pressão hidrostática, a subsequente combinação dos átomos de hidrogênio na forma gasosa é afetada. A elevada pressão dificulta a formação de bolhas de gás, aumentando a concentração superficial de hidrogênio atômico adsorvido;
- Carregamento mecânico → força motriz para o aumento da concentração de hidrogênio no material, além de promover a saturação local em discontinuidades;
- Deformação → materiais submetidos a um significativo encruamento durante as etapas de fabricação, instalação e operação desenvolvem sítios aprisionadores para o hidrogênio;

- Susceptibilidade do material → a fragilização será dependente da microestrutura do material, pois, impacta diretamente na solubilidade e difusão do hidrogênio na rede cristalina. A presença de descontinuidades e alterações microestruturais, impostos durante os processos de fabricação, tornam o material mais susceptível à fragilização;
- Resistência ao escoamento → quanto maior a resistência do material, maior a capacidade de desenvolverem elevadas concentrações de hidrogênio na ponta de trincas.
- Depósito calcário → a proteção catódica pode formar, na superfície metálica,
- depósitos calcários como CaCO_3 e Mg(OH)_2 , dependendo do potencial aplicado e da composição da água do mar. Estes depósitos podem reduzir a corrente requerida para o sistema de proteção, evitando uma sobreproteção catódica, e retardar a absorção de hidrogênio. É válido ressaltar que o aumento na pressão hidrostática tende a empobrecer a qualidade do depósito calcário, facilitando a entrada de hidrogênio.

2.10 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO EM AISD

Apesar do baixo coeficiente de difusão de hidrogênio nos AID, a literatura, reforçada por casos de falhas registrados, destaca a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio deste aço. Resultados de estudos anteriores [49, 68, 69, 70, 71], mostram uma redução significativa da ductilidade, mensurada após ensaio de tração uniaxial, de amostras de AID previamente hidrogenadas. Já o limite de escoamento e a tensão de ruptura não sofreram alterações. Em alguns casos houve um leve acréscimo dessas propriedades.

Dependendo das condições em que os AID forem carregados com o hidrogênio, a fragilização poderá ser mitigada ou acelerada. É de extrema importância monitorar o tipo de microestrutura, sollicitação mecânica e condições do material que estará exposto em atmosfera contendo hidrogênio.

De acordo com as condições de hidrogenação dos AID, a fragilização poderá ser mitigada ou acelerada. Durante o projeto detalhado de componentes/estruturas expostos ao hidrogênio, é de extrema importância considerar a microestrutura, tipo de sollicitação mecânica e as condições de operação. A seguir, estão relacionados itens relevantes para os AID em atmosferas contendo hidrogênio.

2.10.1 Microestrutura

Os requisitos microestruturais dos AID devem ser avaliados quanto ao risco de trincamento por *HISC*. A ferrita é geralmente susceptível à fragilização por hidrogênio sob tensão suficiente, devido ao átomo intersticial se difundir preferencialmente pela fase CCC. Por isto, deve se evitar percentuais de ferrita maiores que 70% [70, 72].

A austenita é menos vulnerável à fragilização, mas não imune, uma vez que sofre transformação martensítica induzida pelo hidrogênio [7, 31, 72, 73]. Segundo DABAH et al. [73], a transformação da fase induzida pelo hidrogênio, em ambos os AIA e AID, compreende na transformação da austenita γ para γ^* , um pseudo hidreto que consiste de austenita enriquecida de hidrogênio (conhecida também como γ_H), ou para martensita ϵ , de estrutura hexagonal compacta. O hidrogênio expande a estrutura cristalina e induz tensões internas, promovendo a transformação parcial da austenita e causando a fragilização da fase. A subsequente transformação $\epsilon \rightarrow \alpha'$ também pode ocorrer nos AIDs. A formação da martensita α' , de estrutura CCC, está associada a dessorção de hidrogênio provocada por tensões trativas superficiais.

De fato, a difusibilidade de hidrogênio é baixa na austenita, o que restringe a formação de martensita, a indução de tensões internas e a consequente nucleação de micro trincas somente nas áreas superficiais [3]. Contudo, na presença de trincas sob solitação mecânica e expostas ao carregamento de hidrogênio, a concentração de tensões na ponta da trinca conduz a uma supersaturação de hidrogênio na região, induzido transformação local da γ em ϵ . Desta forma, a trinca também se propagará através da γ , uma vez que ϵ não é capaz imobilizá-la [31, 72].

A nucleação da trinca de *HISC* se inicia com a formação de poros ou vazios entre os contornos de grãos de δ e δ/γ . Devido à desordem cristalina nos contornos de fase, os átomos de hidrogênio podem facilmente se acumular neste local, formando um poro ou vazio. Ao adicionar o efeito da concentração de tensões sob a descontinuidade, o acúmulo de hidrogênio intensifica-se. Conforme figura 47, quando a pressão hidrostática ou a concentração de tensões nos vazios atinge um valor crítico, este poderá desenvolver uma pequena trinca [13].

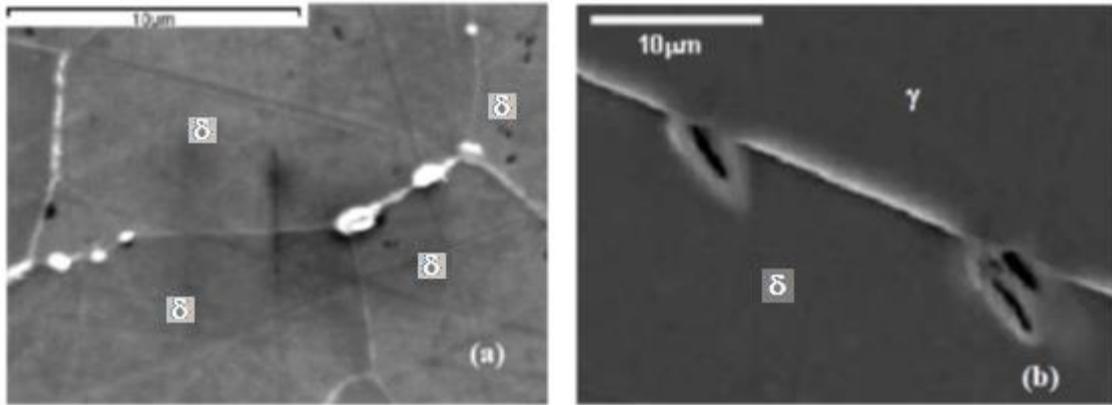


Figura 47 - (a) Nucleação de trinca no AISD SAF 2507 durante ensaio de *HISC*, com poros nos contornos de grãos ferríticos; (b) Nucleação de trinca no AISD SAF 2906 durante ensaio de *HISC*, poros e pequenas trincas nos contornos ferríticos-austeníticos. Adaptado de [13].

De forma geral, as trincas de *HISC* propagam-se pelo mecanismo frágil de clivagem, através da fase ferrítica. Estas trincas poderão ser imobilizadas pela austenita ou propagarem através da mesma, dependendo do tamanho da trinca, nível de tensões aplicadas e morfologia da fase CFC [3, 13, 31, 68, 74, 75, 76].

Consequentemente, um curto espaçamento austenítico é benéfico ao material, pois confere à austenita maior resistência à nucleação de trincas e predisposição a imobilizar a propagação da trinca [31, 42, 72, 77]. Os documentos DNV RP F-112 [78] e NORSOK M-WA01 [79] recomendam um espaçamento inter-austenítico menor ou igual a 30 μm. Com relação à distribuição da fase austenítica, grãos alongados apresentam melhor capacidade de prevenir o trincamento por *HISC* do que estruturas com grãos finos e equiaxiais [7, 42, 77].

2.10.2 Deformação Plástica

Em AID deformados a frio antes da hidrogenação, a perda de ductilidade, durante o ensaio de tração, é mais acentuada se comparado aos materiais não deformados previamente [49, 68, 70, 74]. As perdas de propriedades mecânicas se tornaram mais significativas à medida que a deformação imposta aumentava. Este comportamento do material é exposto na figura 48.

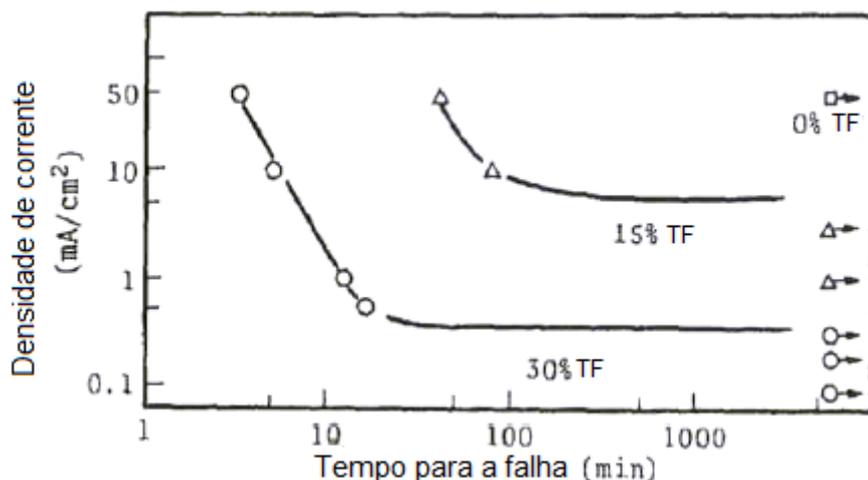


Figura 48 - Efeito do trabalho a frio (TF) na fragilização por hidrogênio em AID 25%Cr. Corpos de prova entalhados carregados catodicamente, em solução de 5% H₂SO₄ + 1,4 g/l (NH₂)₂CS a 35 °C, sobre carga constante, equivalente a tensão de escoamento do material. Adaptado de [31].

À medida que a deformação imposta é maior, a concentração de hidrogênio presente nos metais cresce. A quantidade de hidrogênio difusível na rede cristalina é constante, independente da quantidade de trabalho a frio. O aumento da concentração de hidrogênio nos metais é provocado pelo aprisionamento do hidrogênio, principalmente pelas discordâncias geradas durante a deformação plástica [80].

CHEN *et al.* [70] observaram, através de ensaios de permeação eletroquímica, uma pequena queda no coeficiente efetivo de difusão (D_{eff}) e um aumento do produto $J_{\infty}E$ (Eq. 19) em amostras do AID SAF 2205 deformados a frio. Os autores atribuem o decréscimo do coeficiente de difusão à maior quantidade de aprisionadores de hidrogênio, como discordâncias e microcavidades induzidas pela deformação a frio. Já o aumento do fluxo difusional estacionário foi explicado pela criação de curto-circuitos de difusão criados pelas redes de discordâncias.

A camada de óxido passivo, formado na superfície dos AID, atua como barreira a absorção de hidrogênio. O trabalho a frio destrói esta camada superficial, permitindo uma maior absorção de hidrogênio. Caso o aço esteja sob proteção catódica e o filme de óxido danificado, a repassivação do mesmo não ocorrerá. Assim, o hidrogênio reduzido na superfície metálica terá livre acesso à microestrutura [7].

2.10.3 Fluência a frio

A fluência é geralmente associada às aplicações em altas temperaturas. Contudo, amostras de AID ensaiadas sob carga mecânica constante em temperatura ambiente podem sofrer deformação plástica por fluência. Este fenômeno é denominado de fluência a frio (*low temperature creep* ou *cold creep*), onde o corpo de prova está sujeito à deformação ao longo do tempo, mesmo para cargas abaixo do limite de escoamento [65, 77, 81, 82].

Os valores de deformação *threshold*, para iniciação e propagação da trinca por *HISC*, nos ensaios a carga constante são menores do que nos testes em deslocamento constante. A diferença entre as técnicas experimentais se deve à fluência a frio, pois em deslocamento constante ocorre uma relaxação da carga. Portanto, sob fluência a frio e carregamento por hidrogênio, a nucleação da trinca de *HISC* é acelerada. A trinca se inicia através da deformação dinâmica dos grãos ferríticos superficiais, os quais estão saturados de hidrogênio [77, 82].

KIVISAKK [83] encontrou diferenças no comportamento de fluência entre produtos com microestrutura fina e grosseira. Ao contrário do esperado, a barra, de microestrutura grosseira, exibiu menor resistência à fluência. Os tubos extrudados, com microestrutura refinada, apresentaram menor deformação por fluência, além do estágio inicial de fluência se desenvolver a maiores cargas, se comparados os resultados da estrutura grosseira. KIVISAKK [83] concluiu que a fluência a frio é necessária para promover o *HISC*. Entretanto, mesmo com a fluência presente, o *HISC* pode não acontecer.

2.10.4 Tensão Hidrostática

Conforme discutido anteriormente, o efeito da tensão hidrostática pode afetar diretamente a concentração de hidrogênio nas ligas metálicas [38, 40, 39]. OLDEN *et al.* [42] ao estudar a difusão de hidrogênio em AIDs, modificaram a segunda lei de Fick (Eq. 16) acrescentando o efeito da tensão hidrostática. Ao implementar os parâmetros específicos do material, definir as condições de contorno e tensões aplicáveis, as curvas de concentração de hidrogênio foram traçadas para um corpo de prova entalhado, do tipo SENT (*Single Edge Notched Tension*), carregado sobre tensão tratativa. O gráfico, disposto na figura 49, ilustra as diferentes distribuições de hidrogênio, na região adjacente à trinca, ao longo do tempo. Note o acúmulo de hidrogênio resultante da concentração de tensões na ponta trinca.

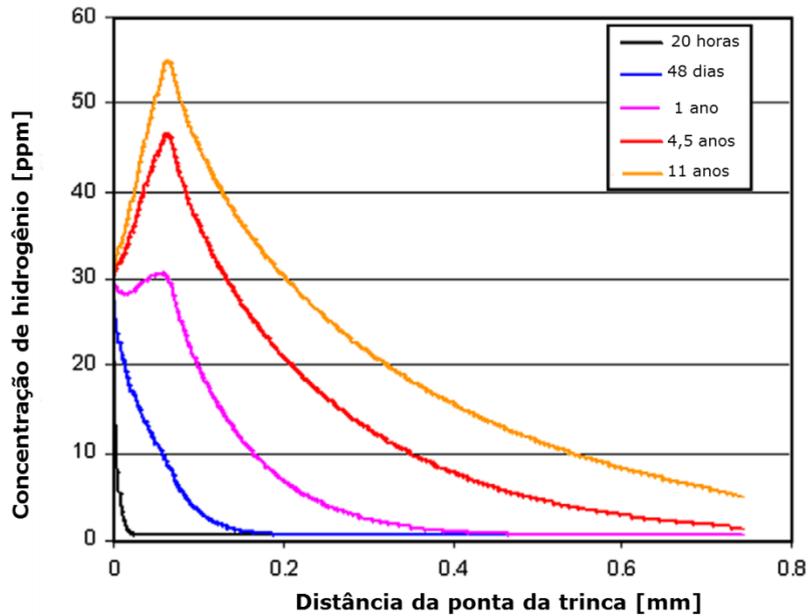


Figura 49 - Distribuição de hidrogênio adjacente à ponta da trinca de corpo de prova SENT calculada por ABAQUS. Condições dos cálculos: Tensão aplicada de 85% do escoamento, concentração de hidrogênio na superfície de 30 ppm, concentração inicial de hidrogênio no material de 0,5 ppm, coeficiente de difusão $2,9 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ e temperatura de 4 °C. Adaptado de [42].

2.11 AID NA INDÚSTRIA OFFSHORE

2.11.1 Aplicações

Os AID e AISD foram desenvolvidos para atender às necessidades das indústrias química, petroquímica, de papel e celulose, alimentícia, farmacéutica e, principalmente, *offshore*, que necessitam de materiais mais resistentes que os aços inoxidáveis comuns. Vários documentos, emitidos por companhias de óleo e gás, sublinham o comportamento satisfatório dos AID, que têm sido utilizados por mais de 25 anos em várias aplicações, tais como: *top sides*, tubulações submarinas, coletores, componentes de umbilicais e de equipamentos submarinos, sistemas de combate a incêndio, bombas de injeção, etc.

Os *tubings* de AISD (tubos de diâmetro pequeno e baixa espessura) utilizados como componetes de umbilicais é uma das aplicações de maior destaque deste material. Como os *tubings* de AISD são o alvo deste estudo, a próxima seção dispõem de maiores detalhes sobre os tubos umbilicais.

2.11.2 Tubos Umbilicais

Os tubos umbilicais, em geral, têm a função de controlar, monitorar e/ou fornecer energia elétrica ao sistema submarino. Estes dutos conduzem fluidos hidráulicos, produtos químicos, potência elétrica e sinais digitais da unidade marítima de produção aos diversos equipamentos, por exemplo, árvore de natal molhada, *manifolds* e bombas, localizados no leito submarino.

Os umbilicais são constituídos internamente por mangueiras termoplásticas ou pequenos tubos metálicos para transporte de fluidos hidráulicos e químicos, além de cabos elétricos e óticos. Alguns dutos possuem armaduras metálicas, nas camadas mais externas, para fornecer maior resistência estrutural ao umbilical, conforme exposto na figura 50. Quando o umbilical possui armadura metálica, um revestimento polimérico interno é requisitado sobre o aglomerado de componentes. O intuito é aumentar a estabilidade dos elementos, fornecer proteção mecânica aos componentes e diminuir a rigidez do conjunto. Por último, a camada polimérica externa proporciona resistência à abrasão, exposição aos raios ultravioletas e resistência mecânica, para proteger as linhas internas. A disposição dos vários componentes e seus respectivos revestimentos, na seção transversal faz parte da concepção inicial do projeto de um umbilical.

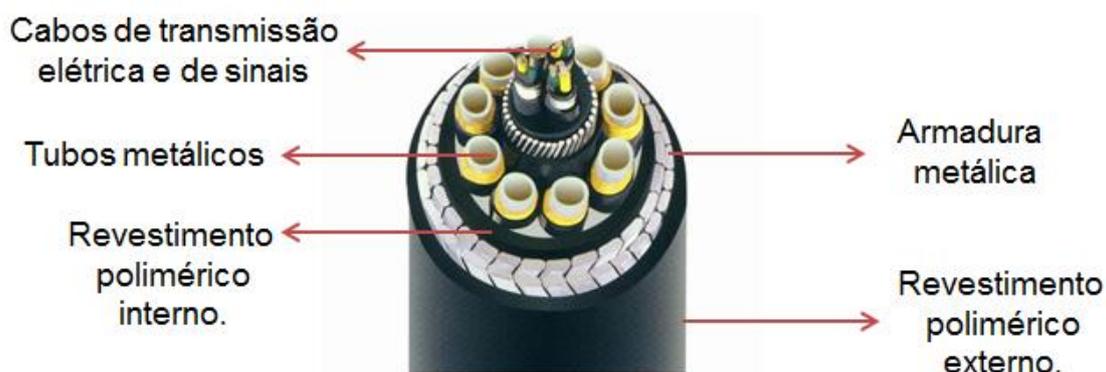


Figura 50 - Representação de uma seção transversal de um umbilical de tubos metálicos com armadura. Utilizado para o controle de fluidos hidráulicos, injeção de químicos e linhas de serviço para aplicações em águas profundas. Adaptado de [84].

De acordo com a ISO 13628-5 [85], os tubos metálicos devem ser capazes de operar continuamente quando imersos em ambiente marítimo. Para isto, os materiais dos tubos devem ser selecionados de acordo com o fluido a ser transportado, cargas, temperatura e possíveis modos de falha durante a instalação e operação. A seleção dos materiais deve assegurar a compatibilidade entre todos os componentes do

umbilical. As principais propriedades dos materiais metálicos a serem consideradas são:

- Resistência mecânica;
- Dureza;
- Ductilidade;
- Resistência à fadiga;
- Soldabilidade;
- Resistência à corrosão.

Dentre todas as propriedades consideradas, a mais significativa é a resistência à fadiga para a seleção do material, pois é o mais crítico do projeto um umbilical. Ademais, o material também deverá atender às propriedades listadas na condição de deformado plasticamente. Conforme explícito nas seções anteriores, os AISD atendem a todas as propriedades listadas, sendo um dos principais componentes de umbilicais.

Durante os estágios de fabricação e instalação dos umbilicais, os tubos de AISD sofrem constantes deformações plásticas. Estas não são recuperadas antes do início da operação do umbilical e, portanto, se acumulam ao longo do ciclo de vida da linha. A figura 51 ilustra um esquema do processo de fabricação e instalação de umbilicais de tubos de aço. Todas as etapas, descritas neste diagrama, podem induzir deformação plástica sob a linha.

Entretanto, a deformação plástica acumulada (soma dos incrementos de deformação, independentemente do sinal e direção) deve ser mantida dentro de certos limites, de forma a evitar uma falha catastrófica da linha [86]. Com o intuito de garantir a integridade dos componentes do umbilical, o critério de deformação plástica máxima deve ser seguido [87].

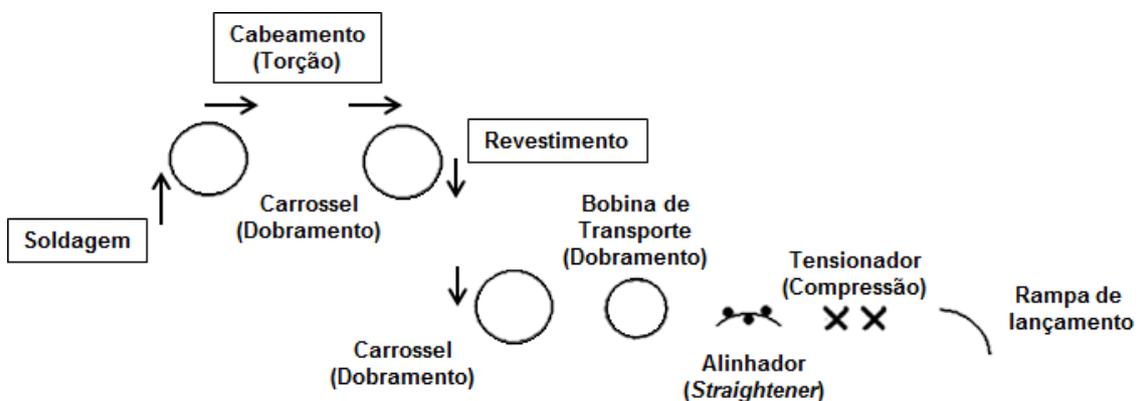


Figura 51 - Diagrama de deformação plástica durante a fabricação e instalação.
Adaptado de [87].

2.11.3 Condições de trabalho

Os AID podem trabalhar em águas ultraprofundas (lâmina de água maior que 1.500 m), em alta pressão (na ordem de 350 bar) e sob ação de elevados carregamentos estáticos/dinâmicos. Simultaneamente, também devem resistir ao ambiente de alta corrosividade, uma vez que operam frequentemente em contato com fluídos de produção que contém íons Cl^- , HS^- , S^{2-} , além de gases dissolvidos, tais como O_2 e CO_2 , em temperaturas acima de 80 °C [17].

Quando os AID operam em contato com fluídos de alta temperatura, a aplicação de proteção catódica pode ser empregada para evitar a corrosão por pites/frestas. O potencial de proteção típico é da ordem de -600 mV (Ag/AgCl) [3, 77, 79, 81]. Mas, de modo geral, a proteção não é uma prática comum. Contudo, na maioria das suas aplicações submarinas, os AID estão sujeitos à proteção catódica, uma vez que estão em contato elétrico com estruturas de aços carbono e baixa liga protegidos.

O potencial típico de proteção dos aços carbono é de -1050 mV (Ag/AgCl), o que permite a evolução do hidrogênio na superfície dos AID. Desta forma, em conjunto com solicitações mecânicas e microestrutura favorável, o aço duplex torna-se susceptível à fragilização por hidrogênio. Conforme proposto por padrões normativos, para reduzir significativamente a probabilidade de *HISC* os potenciais deveriam ser mais elevados do que -850 mV (Ag/AgCl) [78, 79].

2.11.4 Casos de falha por proteção catódica

Recentemente, a susceptibilidade das ligas de AID ao fenômeno de *HISC* foi observada, onde alguns casos de falhas em serviço foram relatados. A instrução NORSOK M-WA-01 [79] reporta oito casos de falhas em estruturas de AID e AISD por *HISC*, a maioria envolvendo componentes e *spools* de fechamento (*tie-ins*). Os casos estão resumidos abaixo:

- Em 3/8 dos casos, um elevado percentual de ferrita (>80%) em soldas de filete foram registrados;
- Em 5/8 dos casos, nenhum revestimento externo foi aplicado. Para o restante dos casos o revestimento estava danificado;
- Em 4/8 dos casos, a tensão resultante excedia o limite crítico de tensão/deformação para a nucleação e propagação de trincas de *HISC*.

Em relação aos AID sob proteção catódica, fica evidente que a falha por *H/SC* provém de uma série de fatores que são [9, 31]:

- Formação de hidrogênio atômico na superfície, geralmente por proteção catódica através de eletrodo de sacrifício, com ausência de uma barreira efetiva (revestimento ou inibidores) contra a difusão do hidrogênio;
- Elevas tensões aplicadas, tensões residuais e tensões localizadas (associado aos concentradores de tensão, por exemplo, irregularidades superficiais, entalhes, cantos vivos e mordeduras de soldas).
- Microestrutura inadequada no metal base (elevado espaçamento inter-austenítico, precipitações de fases intermetálicas) e alto teor de ferrita na ZAC ou soldas.

Conseqüentemente, as etapas de fabricação de componentes/estruturas de AID necessitam de inspeção adequada e controle de qualidade rigoroso, a fim de atestar a conformidade para o serviço.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1 Material como recebido

O material estudado foi o AISD de especificação UNS S32750, com nome comercial de SAF 2507, na forma de tubos sem costura, fabricados pela SANDVIK. Os tubos são manufacturados por processo de conformação chamado de passo peregrino. Basicamente, é uma laminação a frio longitudinal em sucessivos passes, que reduz o diâmetro e a espessura de parede dos tubos metálicos. Após alcançar as dimensões desejadas, o tubo sofre tratamento térmico de solubilização (*solution annealing*), onde a temperatura mínima de tratamento é na faixa de 1025 - 1125 °C, para equilibrar a distribuição entre as fases, aliviar as tensões e recuperar a microestrutura deformada. Em seguida, o tubo é resfriado rapidamente em ar ou água.

Os dez tubos como recebido possuíam cerca de 30 cm de comprimento, diâmetro interno de 12,70 mm, diâmetro externo de 14,70 mm e espessura de 1,00 mm. A análise química, fornecida pela SANDVIK [88], é apresentada a seguir na tabela 7.

Tabela 7 - Composição química (% em peso) da liga estudada. Adaptado de [88].

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%W	%Cu	%N
0,017	0,290	0,430	0,022	0,001	25,480	6,470	3,860	0,020	0,130	0,290

O índice PRE_W foi calculado a partir do resultado da análise química, fornecida pelo fabricante, conforme equação (2). De acordo com o resultado, o material foi enquadrado na categoria de Super Duplex.

$$PRE_W = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16\%N$$

$$PRE_W = 25,48 + [3,3 \times (3,86 + (0,5 \times 0,02))] + (16 \times 0,29)$$

$$PRE_W = 42,89$$

3.1.2 Material Deformado

Os tubos foram deformados longitudinalmente na máquina universal de ensaios, de marca EMIC modelo DL 10000, com capacidade máxima de 100 KN, utilizando uma taxa de deformação de 1 mm/min ($\dot{\epsilon} = 2,77 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

Após o material transpor o limite de escoamento, a deformação plástica foi acompanhada até alcançar o valor desejado. Foi utilizado como padrão um comprimento inicial (L_0) de 100mm, onde a deformação plástica foi executada até o L_0 alcançar comprimento final (L_f) de 102 mm ou 105 mm. Estes valores de L_f correspondem a 2% e 5% de deformação, respectivamente.

3.1.3 Material Soldado

A solda dos tubos foi baseada em uma Especificação de Procedimento de Soldagem (EPS) segundo a Norma ASME Seção IX [89], para atender os requisitos das seguintes normas de projeto: API 6A [90], API 17D [91] e NACE MR0175 [54]. A solda foi produzida, pela empresa FMC Technologies, conforme a Tabela 8.

Dentre os dez tubos, um total de quatro foram soldados. Destes quatros, um foi utilizado na caracterização da junta soldada e três foram destinados para os ensaios de hidrogenação/tração. O tubo soldado, utilizado neste estudo, está disposto na figura 52.



Figura 52 – Tubo AISD UNS S32750 soldado.

Tabela 8 - Variáveis da junta soldada nos tubos AISD UNS S32750.

Junta Soldada Tubings UNS S32750	
Soldagem	
<i>Processo</i>	GTAW
<i>Tipo</i>	Manual
<i>Posição</i>	2G
Junta	
<i>Chanfro</i>	Reto
<i>Abertura de Raiz [mm]</i>	0
<i>Técnica de soldagem</i>	Passe simples
Metal de Adição	
<i>Especificação</i>	ASME SFA 5.9
<i>Classificação</i>	AWS ER 2594
<i>Nome Comercial</i>	25.10.4.L
<i>Fabricante</i>	SANDVIK
<i>Ø [mm]</i>	1,2
Gás de Proteção	
<i>Composição Química</i>	Ar + He + N
<i>Mistura [%]</i>	78 + 20 + 2
<i>Faixa de fluxo</i>	10-15 l/min
Gás de Purga	
<i>Composição Química</i>	Ar
<i>Mistura [%]</i>	99,95
<i>Faixa de fluxo</i>	8-12 l/min
Característica Elétrica	
<i>Aporte de Calor máximo [kJ/mm]</i>	1,478

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização Microestrutural

A preparação e a análise microestrutural dos tubos, em ambas as condições, estão descritas a seguir. O corte inicial dos tubos foi realizado na máquina de corte a disco, marca Arotec modelo COR 40, utilizando óleo de corte na refrigeração. Os tubos como recebido e soldado foram cortados na direção longitudinal.

Após o corte, as amostras foram embutidas a quente em baquelite condutora. Em sequência, as amostras foram lixadas em lixas de SiC com granulometria 100 até 2500. Em seguida, foi realizado o polimento com pasta de diamante na sequência 6, 3 e 1 µm.

A caracterização seguiu o procedimento padrão, sendo as amostras posteriormente atacadas com reagentes químicos para observação da microestrutura do material. Os seguintes ataques eletrolíticos foram utilizados:

- Solução de Ácido Oxálico 10% ,com potencial de 3 V durante o tempo de 5 s;
- Solução de NaOH 40%, com potencial de 3 V durante o tempo de 6 s.

Na avaliação microestrutural dos tubos, foi utilizado o microscópio ótico, da marca Olypums modelo GX71, e o microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca JEOL modelo JSM 6460LV com EDS acoplado *Thermo/Noran System SIX – Model 200*. A caracterização no MEV foi conduzida tanto com o feixe de elétrons secundários quanto por elétrons retroespalhados (*backscattered*).

3.2.2 Fração Volumétrica de Ferrita

Para o cálculo da fração volumétrica ferrítica foi utilizado o procedimento de contagem manual, estabelecido pela norma ASTM E562-08 [92]. O método consiste em sobrepor uma grade à micrografia e contar todos os pontos inclusos dentro de um grão de ferrita como 1, e todos aqueles sobre os contornos ferrita/austenita com 0,5.

Foi utilizada uma grade com 100 pontos, com dimensões de 22 μm x 22 μm , conforme figura 53, em 10 micrografias com aumento de 500x. A contagem foi executada nos tubos como recebido (metal base) e soldado (nas regiões da ZAC e ZF).

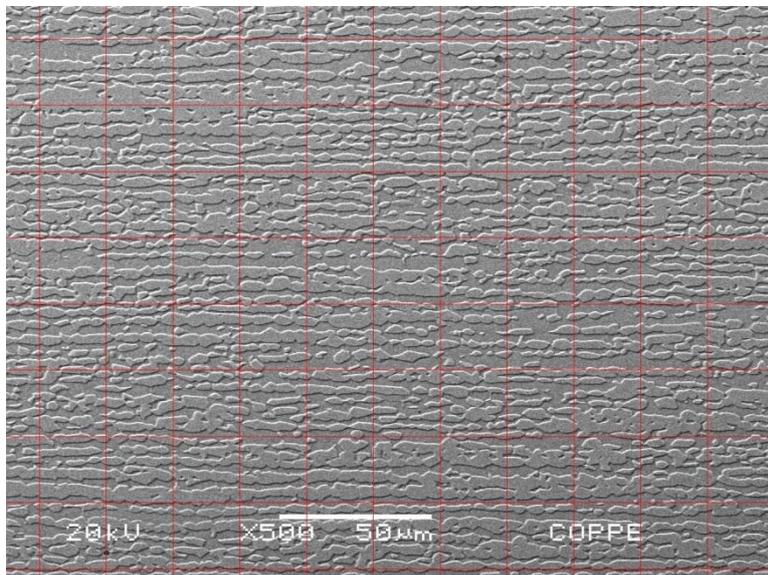


Figura 53 – Grade de dimensões 22 μm x 22 μm sobreposta em micrografia do tubo como recebido.

3.2.3 Difração de Raios-X

A difração de raios-X foi empregada para análise qualitativa das fases presentes nos tubos como recebido e soldado. Um difratômetro, modelo MINIFLEX da marca Higaku com radiação de CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), foi utilizado com as condições de 2θ no intervalo de 20 a 90°, passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 segundos.

A identificação das fases, presente nos padrões de raios-X, foi feita a partir das informações cristalográficas contidas no livro Pearson's Handbook [93]. Na análise do tubo soldado foi retirada uma amostra do cordão de solda, com intuito de verificar as fases existentes na ZF.

3.2.4 Ensaio de Polarização

O ensaio de polarização foi realizado segundo a norma ASTM G5-94 [94]. Uma amostra retangular, contendo 66,93 cm² de área, foi utilizada para traçar a curva do material como recebido. Uma seção do tubo foi cortada na direção longitudinal, lixada e polida conforme o item 3.2.1. Antes do ensaio, a amostra foi limpa com acetona.

O equipamento utilizado foi um potenciostato, da marca AUTOLAB modelo PGSTAT 100, com interface eletroquímica conectada a três eletrodos na célula eletrolítica. O eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi utilizado como referência para medir o potencial do eletrodo de trabalho. Como contra eletrodo foi utilizado um fio de platina. O ensaio foi realizado em solução aquosa de 3,5% NaCl, na temperatura ambiente. Após a montagem da célula eletrolítica, foi aguardado o sistema entrar em equilíbrio e alcançar o potencial de circuito aberto (E_0).

Durante o ensaio, foi traçado tanto a curva catódica quanto a anódica aplicando uma taxa de variação de potencial de 1 mV/s. Primeiramente, a amostra foi ensaiada a sobrepotenciais catódicos, no intervalo de E_0 a -2 V. Após a conclusão desta etapa, a amostra foi submetida à sobrepotenciais anódicos na faixa de E_0 a 2 V. Esta ordem é fundamental, pois, não altera os resultados do material em sobrepotenciais catódicos.

3.2.5. Ensaio de Hidrogenação

Um teste padronizado, com critério de aprovação ou reprovação claramente definido (ou seja, um teste de qualificação), para avaliar susceptibilidade à fragilização dos AID expostos à proteção catódica ainda não foi estabelecido. Um dos principais objetivos das pesquisas relacionadas a este assunto é investigar os vários tipos de ensaios propostos.

Diante disto, o ensaio de hidrogenação utilizado, neste estudo, busca reproduzir as condições de trabalho *offshore* imposta ao material sujeito à proteção catódica. Conforme ilustrado na figura 54, seis tubos de AISD (tabela 9) foram posicionados em uma célula eletrolítica, onde estavam imersos em solução aquosa de 3,5 % de NaCl, a temperatura ambiente, com proteção catódica por corrente impressa e sob tensão mecânica. Tanto a célula eletrolítica quanto o conjunto de garras, para a conexão dos corpos de prova a máquina universal de ensaios, foram desenvolvidos pelo Laboratório de Propriedades Mecânicas e Degradação de Materiais COPPE/UFRJ.



Figura 54 - Célula eletrolítica usada para hidrogenação dos tubos.

Sob proteção catódica, a superfície do tubo torna-se redutora, ou seja, impede a oxidação do material. A imposição de sobrepotenciais catódicos no material permite que os íons H^+ , formados durante a eletrólise da solução, se reduzam na superfície externa do tubo, formando gás H_2 e precipitando na forma de bolhas. Entretanto, nem todos os íons H^+ se transformarão em gás, permitindo que o hidrogênio na forma atômica consiga se difundir para a microestrutura do material.

A proteção catódica foi realizada através de uma fonte elétrica, de marca ICEL modelo PS-5100, onde foi aplicado uma corrente de 0,05 A. Na montagem da pilha galvânica, o tubo ficava conectado ao polo negativo, atuando como catodo do sistema, e o eletrodo de platina era ligado ao polo positivo. O tempo de duração de cada ensaio

foi de 160 horas, onde a cada 24 horas era realizada a troca da solução aquosa de 3,5% de NaCl, devido ao seu esgotamento.

Com o intuito de avaliar o efeito da carga mecânica na concentração de hidrogênio nos tubos de AISD, os ensaios de hidrogenação foram conduzidos sem ou sob tensão mecânica (tabela 9). A máquina universal de ensaios, de marca EMIC modelo DL 10000, com capacidade máxima de 100 KN, foi utilizado para tensionar os tubos. Uma carga constante de 2.400 kgf foi aplicada nos corpos de prova, gerando uma tensão de aproximadamente 545 MPa, que representa cerca de 75% da tensão limite de escoamento do material. É válido ressaltar que o conjunto de garras era isolado eletricamente da máquina universal de ensaios, garantindo a aplicação correta da densidade de corrente desejada.

Tabela 9 - Matriz dos ensaios de hidrogenação realizados no estudo presente.

Amostras	Hidrogenação	Quantidade de corpos de prova
Tubo como recebido	Sem tensão mecânica	1
	Sob tensão mecânica	1
Tubo 5% deformado	Sem tensão mecânica	1
Tubo 2% deformado	Sob tensão mecânica	1
Tubo soldado	Sem tensão mecânica	1
	Sob tensão mecânica	1

3.2.6. Ensaio de Tração

Após a hidrogenação, os tubos foram ensaiados em tração uniaxial até a ruptura, segundo a norma ASTM E8 / E8M-09 [95]. Tubos não hidrogenados, de cada tipo de amostra, também foram ensaiados em tração. Desta forma, é possível avaliar a influência do hidrogênio nas propriedades mecânicas do material. A tabela 10 dispõe a matriz de ensaios de tração, intercalando as diversas amostras com as respectivas condições avaliadas.

Tabela 10 - Matriz dos ensaios de hidrogenação realizados no estudo presente.

Amostras	Condição	Quantidade de corpos de prova
Tubo como recebido	Sem Hidrogênio	1
	Hidrogenado	1
	Hidrogenado sob tensão	1
Tubo 5% deformado	Sem Hidrogênio	1
	Hidrogenado	1
Tubo 2% deformado	Hidrogenado sob tensão	1
Tubo soldado	Sem Hidrogênio	1
	Hidrogenado	1
	Hidrogenado sob tensão	1

Os ensaios foram realizados na máquina universal de ensaios, de marca EMIC modelo DL 10000, com capacidade máxima de 100 KN, utilizando uma taxa de deformação de 1 mm/min ($\dot{\epsilon} = 2,77 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Foram utilizadas garras específicas para tubos. Para evitar a deformação dos tubos pelas garras, foi introduzido um batoque nas extremidades dos tubos, de forma a aumentar a seção resistente do mesmo.

A medida de deformação do ensaio de tração foi feita através de marcações ao longo da superfície externa dos tubos. Os tubos ensaiados possuíam comprimento total de 200 mm e marcações de comprimento útil (L_0) equivalente a 60 mm, de acordo com a figura 55. Após o ensaio, o espaçamento entre as marcações é medido, determinado o valor de comprimento final (L_f).

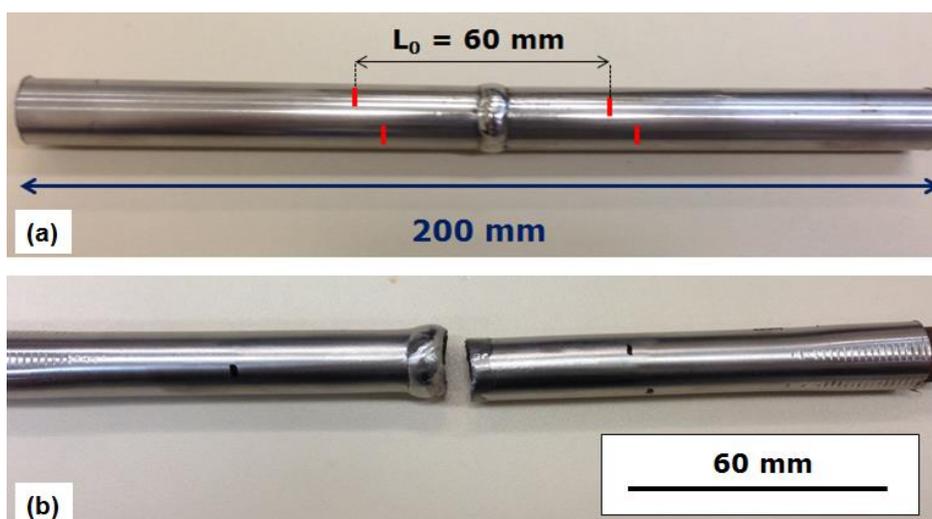


Figura 55 - Tubo utilizado como corpo de prova de ensaio de tração; (a) tubo íntegro com marcações de $L_0 = 60 \text{ mm}$; (b) Tubo ensaiado, onde as medidas de L_f são realizadas.

3.2.7. Fractografia

As fraturas dos corpos de prova tracionados foram primeiramente documentadas com o auxílio de uma máquina fotográfica digital, de marca Canon modelo SX510 HS, gerando um registro macrográfico da fratura. Posteriormente, as superfícies das fraturas foram levadas ao MEV, da marca JEOL modelo JSM 6460LV, para análise dos micromecanismos de fratura, conforme figura 56. Além disso, a extensão da camada fragilizada pelo hidrogênio foi medida eletronicamente, de acordo com a figura 57.

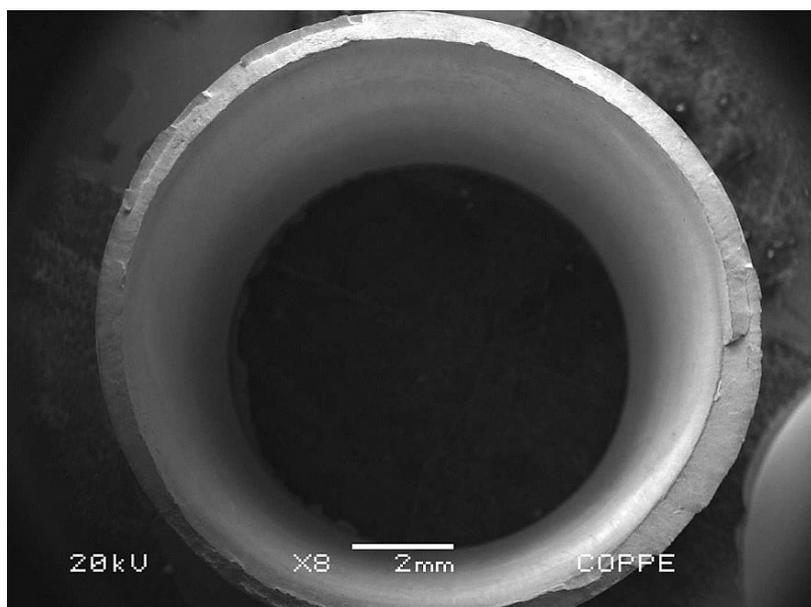


Figura 56 - Amostra de tubo para fractografia no MEV.

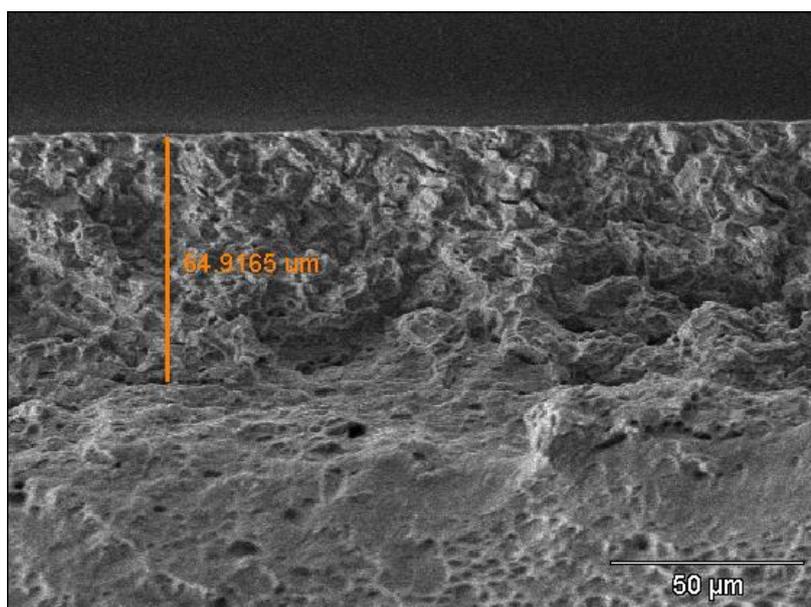


Figura 57 - Medição da camada fragilizada pelo hidrogênio.

3.3 RESULTADOS ANTERIORES

Para auxiliar na discussão do trabalho, resultados anteriores, apresentados em SILVA [71], serão utilizados. Desta forma, é possível traçar um paralelo entre os trabalhos e construir uma análise detalhada dos resultados presentes. Os resultados do estudo prévio, segundo a matriz de ensaios da Tabela 11, estão dispostos na seção de 4.6. Resultados Anteriores.

Tabela 11 - Matriz das condições de ensaios hidrogenação/tração realizadas no estudo anterior.

Amostras	Condições
Tubo como recebido	Sem Hidrogênio
	Hidrogenado sob tensão com corrente elétrica de 0,05 A
	Hidrogenado sob tensão com corrente elétrica de 0,1 A
	Hidrogenado sob tensão com corrente elétrica de 1 A
	Hidrogenado sob tensão com corrente elétrica de 2 A
Tubo soldado	Sem Hidrogênio
	Hidrogenado sob tensão com corrente elétrica de 0,05 A (1)
	Hidrogenado sob tensão com corrente elétrica de 0,05 A (2)
	Hidrogenado sob tensão com corrente elétrica de 2 A

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.1.1 Material como recebido

A figura 58 exibe a micrografia, do tubo como recebido, na direção longitudinal, observada em MEV. Note que é uma microestrutura típica de AISD laminado, com uma matriz ferrítica, de área escura, e grãos de austenita, em tons claros, como segunda fase. Devido ao grau de deformação do tubo durante a laminação, os grãos austeníticos são alongados e com lamelas refinadas. Conforme tabela 12, a fração volumétrica de ferrita ($41,15 \pm 4,06\%$) é menor que o teor de austenita no material como recebido.

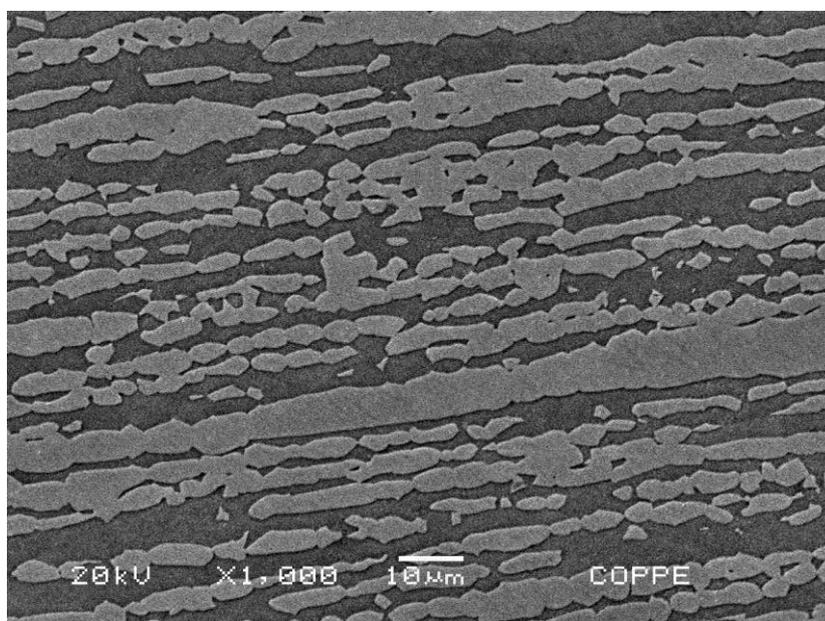


Figura 58 - Micrografia do metal base (tubo como recebido), realizado no MEV, utilizando feixe elétrons retroespalhados. Ataque eletrolítico com NaOH 40%.

4.1.2 Material soldado

A seção longitudinal do tubo soldado está disposto na figura 59. Através de análise macrográfica da junta soldada, verifica-se as dimensões de enchimento (e) e raiz (r) do cordão de solda:

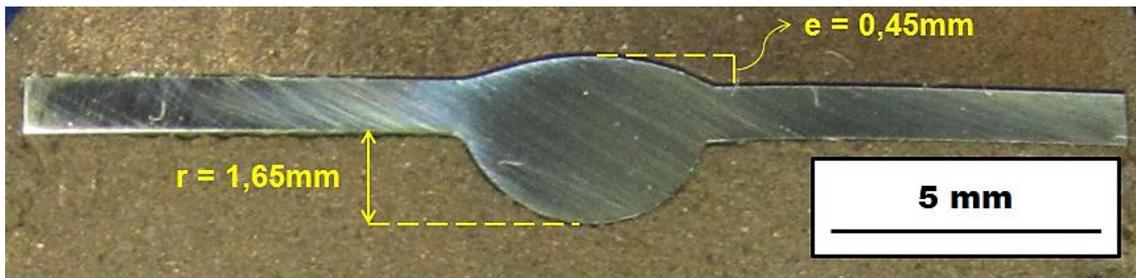


Figura 59 – Dimensões de enchimento e raiz da junta soldada.

As figuras 60, 61, 62 e 63 reproduzem as alterações microestruturais do material devido ao processo de soldagem. As figuras 60 e 61 mostram, respectivamente, os resultados da análise microestrutural em microscópio ótico da ZF e da ZAC. Já as figuras 62 e 63 apresentam as micrografias da ZF e da ZAC, respectivamente, realizadas no MEV.

Ao observar as micrografias da ZF (figuras 60 e 62), nota-se uma microestrutura bruta de fusão, onde a austenita laminada é desfeita. Devido ao resfriamento rápido, a microestrutura possui uma matriz ferrítica de grãos grosseiros com austenita alotriomórfica (forma que não reflete com a simetria cristalina interna) ao longo dos contornos de grãos ferríticos e placas de austenita Widmanstatten [35, 36].

Adicionalmente, pequenas partículas intragranulares formam-se na ferrita no final da solidificação. Possivelmente, estas partículas são fases secundárias de Cr_2N e/ou austenita secundária [35, 36]. Como não foi executado um ataque específico para identificação de tais fases, a real natureza destas partículas não foi confirmada.

Entretanto, na ZAC, figuras 61 e 63, observa-se que as mudanças microestruturais ocorrem somente no estado sólido. O crescimento do grão ferrítico e a dissolução da austenita se destacam, devido ao aquecimento acima da temperatura solvus da ferrita nessa região. O metal base, que se encontra a alguns milímetros da ZAC, não é afetado pelo calor durante a soldagem. Nesta região, a microestrutura não se difere da condição como recebido (figura 58).

De acordo com a tabela 12, a fração volumétrica de ferrita é maior que a de austenita nas regiões do metal de solda (ZF - $66,90 \pm 2,19\%$; ZAC - $54,90 \pm 3,86\%$). Isto é devido às altas velocidades de resfriamento a que estão sujeitas essas regiões, inibindo a transformação $\delta \rightarrow \gamma$.

Tabela 12 - Frações volumétricas de ferrita nos tubos de AISD como recebido e soldado.

Região	Fração volumétrica de ferrita [%]
Metal de base	41,15 ± 4,06
ZAC	54,90 ± 3,86
ZF	66,90 ± 2,19

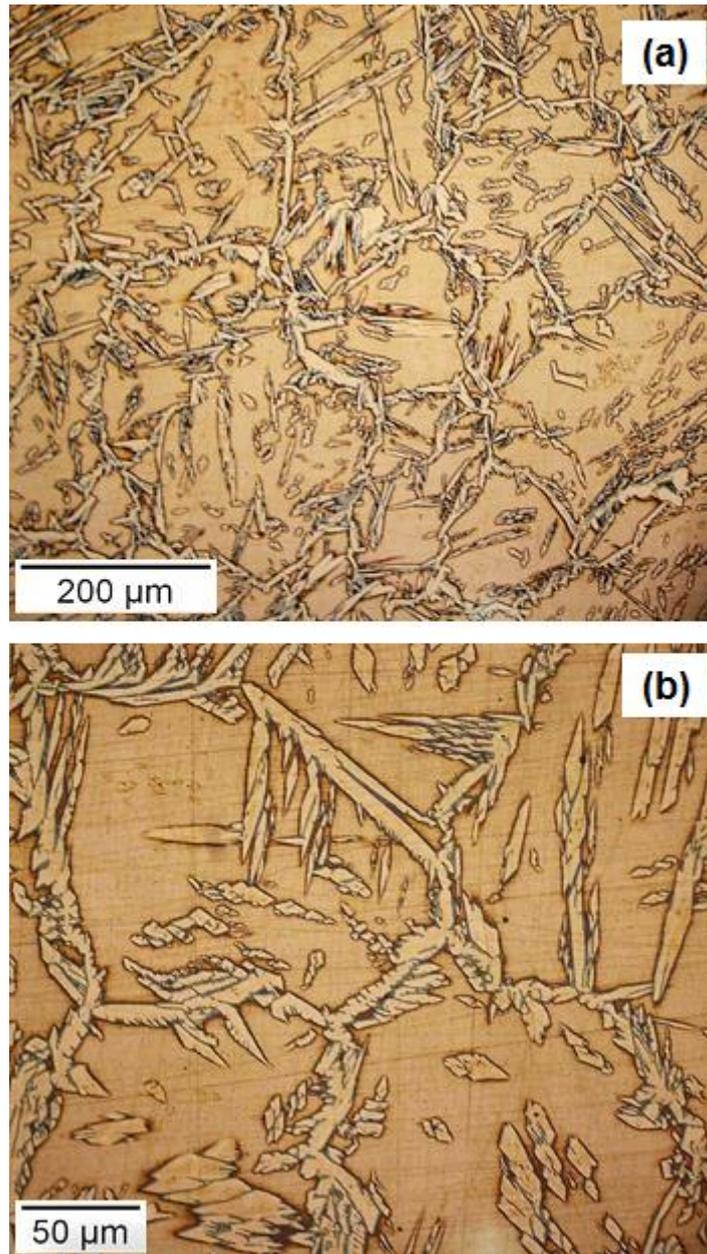


Figura 60 - Micrografias da ZF realizado no microscópio ótico; (a) Aumento de 200x; (b) Aumento de 500x. Ataque eletrolítico com NaOH 40%.

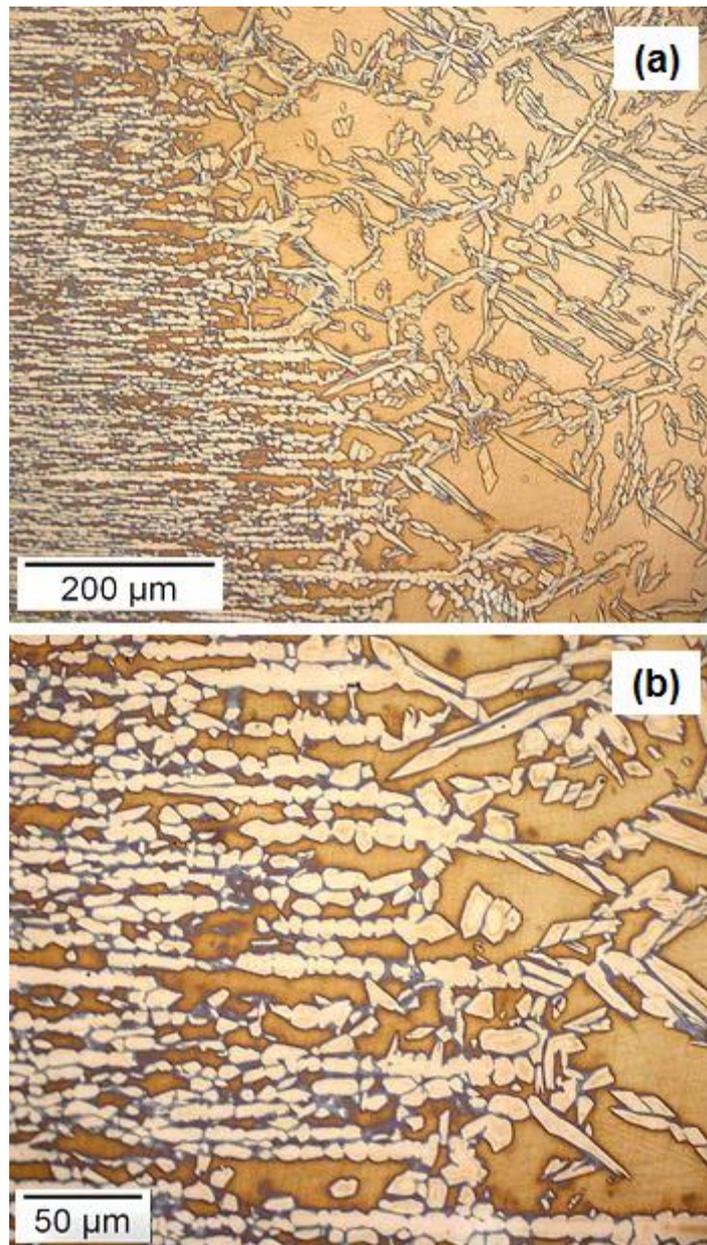


Figura 61 - Micrografias da ZAC realizado no microscópio ótico; (a) Aumento de 200x; (b) Aumento de 500x. Ataque eletrolítico com NaOH 40%.

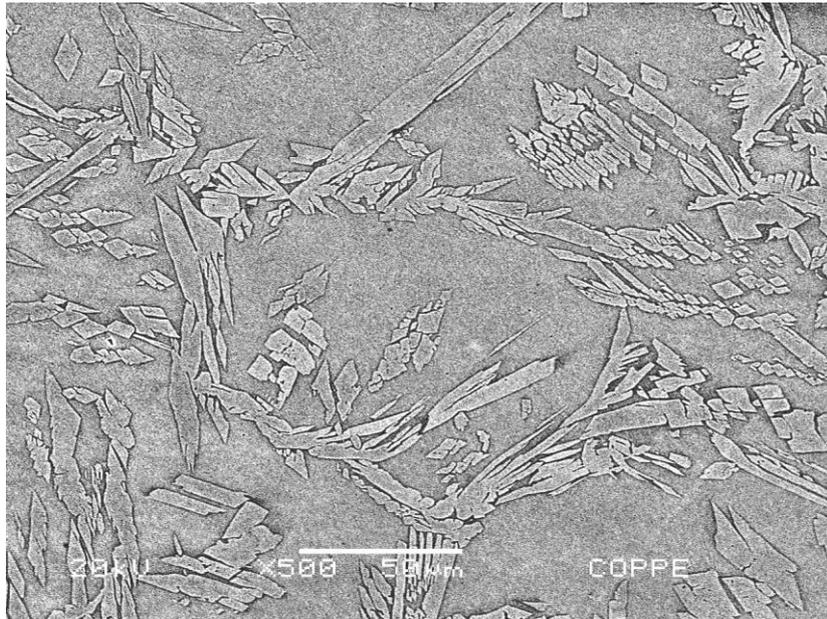


Figura 62 - Micrografia da ZF, realizado no MEV, utilizando feixe elétrons secundário. Ataque eletrolítico com NaOH 40%.

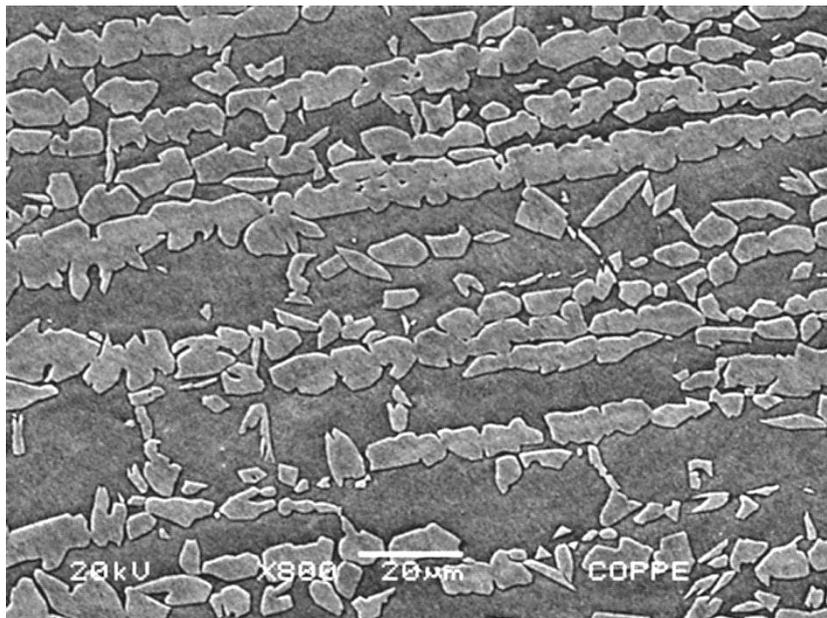


Figura 63 - Micrografia da ZAC, realizado no MEV, utilizando feixe elétrons retroespalhado. Ataque eletrolítico com NaOH 40%.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A figura 64 mostra os difratogramas das amostras. Os resultados somente exibem picos correspondentes à reflexão de planos atômicos ferríticos e austeníticos. Ou seja, não foram detectadas reflexões de planos cristalográficos referente às fases intermetálicas.

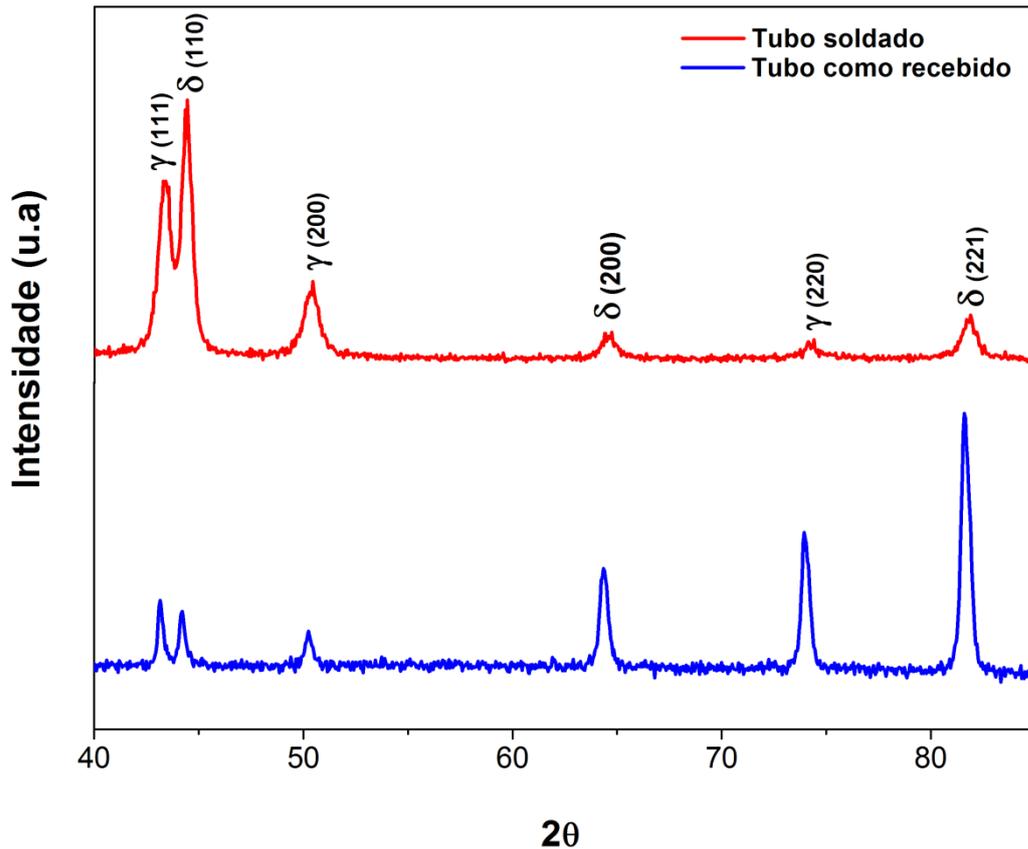


Figura 64 - Difratograma das amostras do tubo como recebido e da junta soldada.

Note que a principal diferença entre as amostras foram os planos cristalográficos com maior intensidade de difração. Enquanto os principais picos de energia no tubo como recebido foram os planos $\gamma(220)$ e $\delta(221)$, na forma soldada são os planos $\gamma(111)$ e $\delta(110)$. Este resultado indica que a fusão localizada, causada pela soldagem, altera a textura preferencial do material [96].

4.3 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO

A partir das medidas potenciodinâmicas, o gráfico potencial *versus* log da densidade de corrente foi produzido. A figura 65 exibe a curva de polarização catódica e anódica resultantes do tubo como recebido em solução 3,5% de NaCl. O potencial de circuito aberto (E_0), obtido após estabilização do sistema, foi -246 mV (Ag/AgCl).

Na porção anódica, observa-se descontinuidades na curva à medida que a densidade de corrente aumenta. É possível que estas mudanças repentinas estejam relacionadas à iniciação de pites na superfície da amostra, onde ocorre uma quebra localizada do filme protetor passivo [76]. No entanto, como a amostra ensaiada não foi analisada micro graficamente para determinar a presença de pites, não é possível afirmar a presença dos mesmos e em qual fase ocorreu à corrosão localizada. Diferentemente do comportamento descontínuo da parte anódica, a curva de polarização catódica apresentou comportamento linear, característico de uma passividade estável.

A partir da curva de polarização catódica pode-se averiguar qual é o sobrepotencial resultante da corrente de proteção catódica utilizada no ensaio de hidrogenação. Ao analisar a curva catódica em detalhe (figura 66), nota-se que a corrente catódica de 0,05 A gera um sobrepotencial na ordem de -1054 mV (Ag/AgCl) no material como recebido. Ou seja, o potencial aplicado na hidrogenação das amostras de tubo como recebido é menor que o potencial de proteção catódica recomendado para os AISD, ou seja, -850 mV (Ag/AgCl).

Portanto, durante o ensaio de hidrogenação o material estava superprotegido catodicamente, indicando que a quantidade de hidrogênio gerado durante o ensaio é maior do que em condições reais. Em contra partida, o tempo de duração do ensaio é curto. Assim, com estas condições são aceleradas, é possível investigar o efeito do hidrogênio nas propriedades das estruturas de AISD em proteção catódica ao longo dos anos.

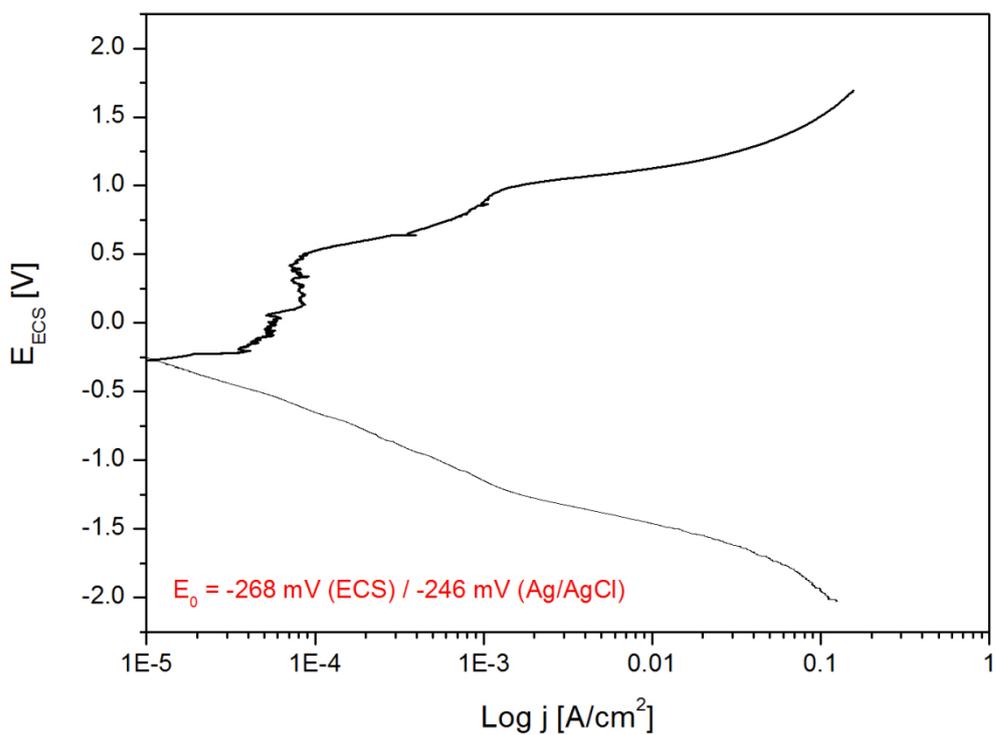


Figura 65 - Curvas de polarização catódica e anódica para o tubo como recebido em solução de 3,5% de NaCl.

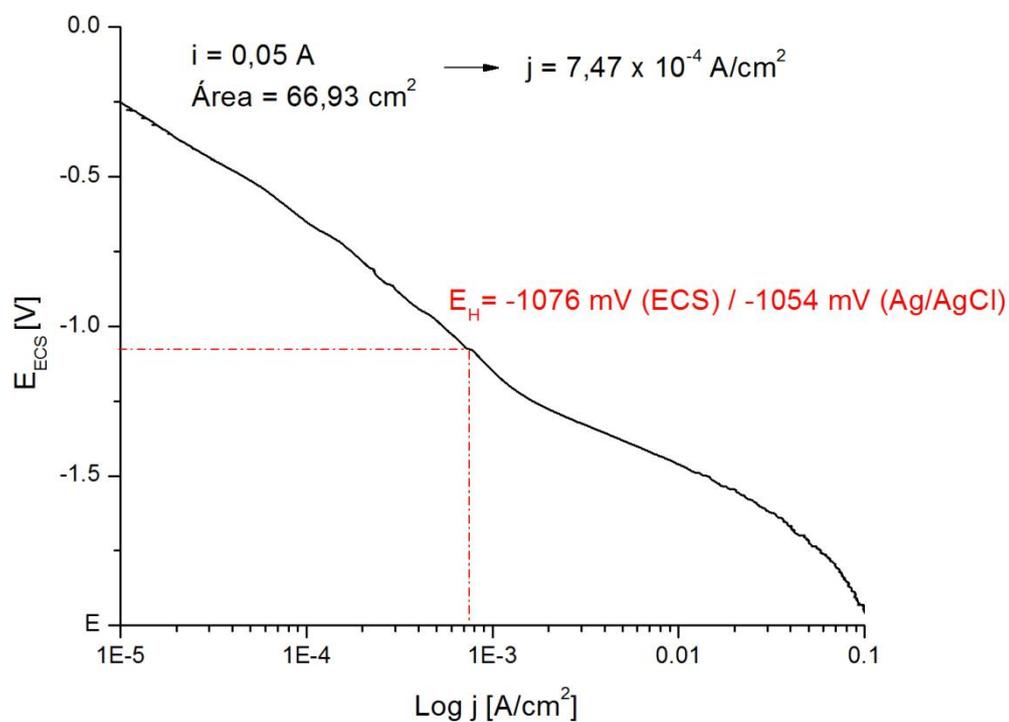


Figura 66 - Detalhe da curva catódica, indicando o potencial aplicado no ensaio de hidrogenação (E_H).

4.4 ENSAIO DE TRAÇÃO

A vista dos resultados do ensaio de tração é possível comparar como a combinação entre as diferentes amostras e condições de hidrogenação afetam as propriedades mecânicas do material em tração uniaxial. As figuras 67 e 68 exibem os gráficos de tensão *versus* deformação dos tubos como recebido, deformado e soldado, respectivamente, tanto na condição sem hidrogênio e hidrogenado.

Os valores das propriedades mecânicas do ensaio de tração uniaxial, das amostras como recebido, deformado e soldado, respectivamente, estão dispostos nas tabelas 13 e 14, para as diversas condições de hidrogenação. A coluna redução de ductilidade (RD), das tabelas citadas acima, foi calculada através da razão entre a deformação dos tubos ensaiados (ε_i) e a deformação do tubo livre de hidrogênio (ε_0), conforme equação (29):

$$RD = \left(1 - \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_0}\right) \times 100\% \quad (\text{Eq. 29})$$

Adicionalmente, os valores listados nas tabelas, foram compilados em forma gráfica, nas figuras 69, 70 e 71, para comparação dos resultados entre os três tipos de amostras.

Os tubos como recebido e hidrogenado apresentaram um decréscimo na ductilidade. O efeito deletério do hidrogênio foi mais acentuado no tubo hidrogenado sob tensão, onde sofreu uma RD de 23,82%. Ao comparar este resultado com o tubo hidrogenado, observa-se que o material experimentou o dobro de perda de ductilidade na condição de hidrogenação sob tensão.

Devido à deformação longitudinal prévia, o tubo 5% deformado, livre de hidrogênio, sofreu um acréscimo no limite de escoamento de 29,7% e uma RD de 30,96%, em comparação ao tubo como recebido.

A deformação plástica do tubo 5% deformado hidrogenado ($\varepsilon = 19,33\%$) e tubo 2% deformado hidrogenado sob tensão ($\varepsilon = 19,40\%$) foi levemente reduzida, em comparação ao tubo 5% deformado ($\varepsilon = 20,49\%$). Ou seja, o efeito do hidrogênio não foi tão nocivo quanto nos tubos como recebido (figura 71). Com respeito à hidrogenação sob tensão, verifica-se novamente o efeito marcante desta condição. Pois, apesar da menor deformação plástica prévia do tubo (2%), a ductilidade da amostra foi reduzida, praticamente, ao mesmo valor do tubo 5% deformado e hidrogenado sem tensão.

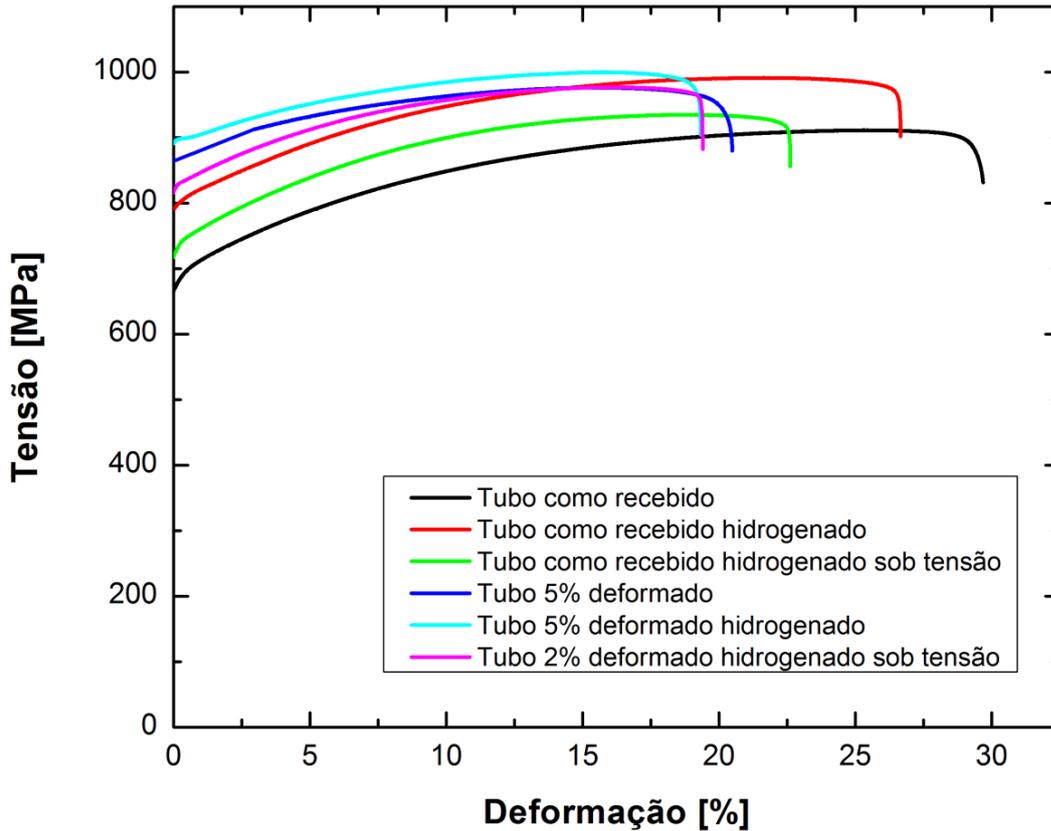


Figura 67 - Gráfico tensão *versus* deformação de tubos como recebido e deformado, sem hidrogênio e hidrogenados.

Tabela 13 - Propriedades mecânicas em tração uniaxial de tubos como recebido e deformado, sem hidrogênio e hidrogenados.

Amostra	Limite de Escoamento [MPa]	Limite de Resistência [MPa]	Deformação [%]	*Redução de ductilidade [%]
Tubo como recebido	665,37	911,16	29,68	-
Tubo como recebido hidrogenado	792,36	991,18	26,66	10,18
Tubo como recebido hidrogenado sob tensão	717,74	934,79	22,61	23,82
Tubo 5% deformado	863,19	976,20	20,49	30,96
Tubo 5% deformado hidrogenado	840,89	999,61	19,33	34,87
Tubo 2% deformado hidrogenado sob tensão	816,49	976,88	19,40	34,63

Nota: (*) Em relação ao tubo como recebido, ver equação (29).

Ao comparar o tubo soldado com o tubo como recebido, ambos sem hidrogênio, verifica-se que os limites de escoamento e resistência são pouco alterados. No entanto, devido às transformações microestruturais na ZAC e ZF, a ductilidade sofreu uma acentuada redução ($\varepsilon = 11,01\%$).

De forma semelhante aos tubos deformados, a fragilização por hidrogênio nos tubos soldados não foi tão marcante quanto nos tubos como recebido (figura 71). Em relação ao tubo soldado sem hidrogênio, a RD do tubo soldado hidrogenado foi de 6,81%, enquanto do tubo soldado hidrogenado sob tensão foi 13,53%.

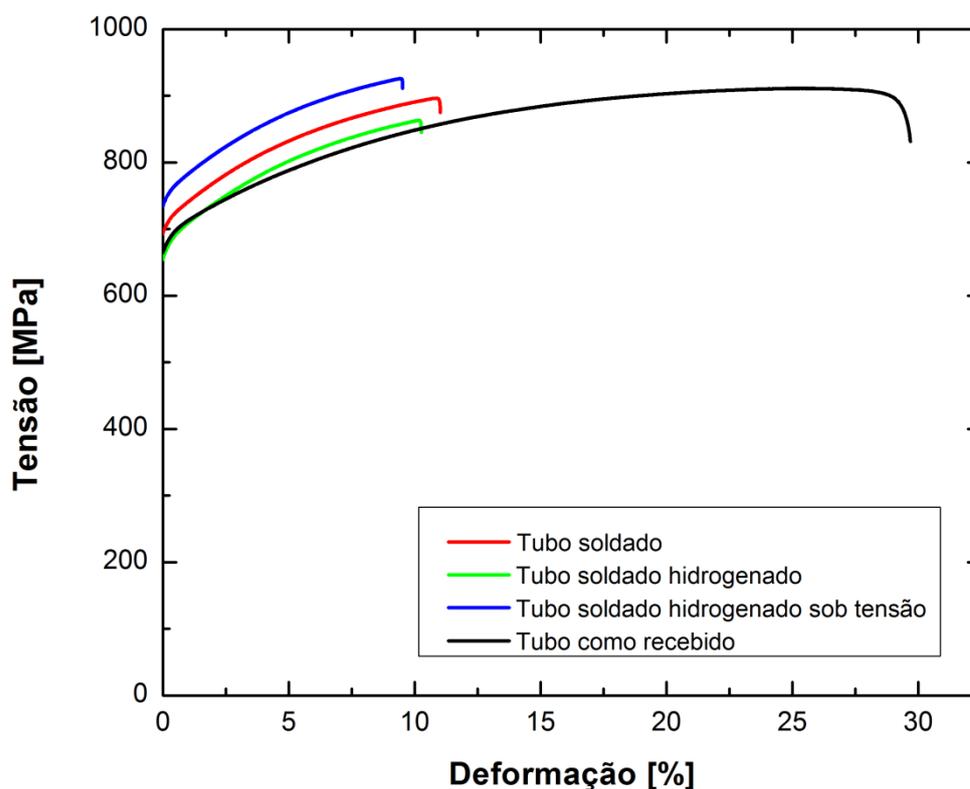


Figura 68 - Gráfico tensão versus deformação de tubos soldados, sem hidrogênio e hidrogenado.

Tabela 14 - Propriedades mecânicas em tração uniaxial de tubos soldados, sem hidrogênio e hidrogenado.

Amostra	Limite de Escoamento [MPa]	Limite de Resistência [MPa]	Deformação [%]	*Redução de ductilidade [%]
Tubo soldado	696,74	896,46	11,01	-
Tubo soldado hidrogenado	658,58	862,94	10,26	6,81
Tubo soldado hidrogenado sob tensão	734,83	925,70	9,52	13,53

Nota: (*) Em relação ao tubo soldado, ver equação (29).

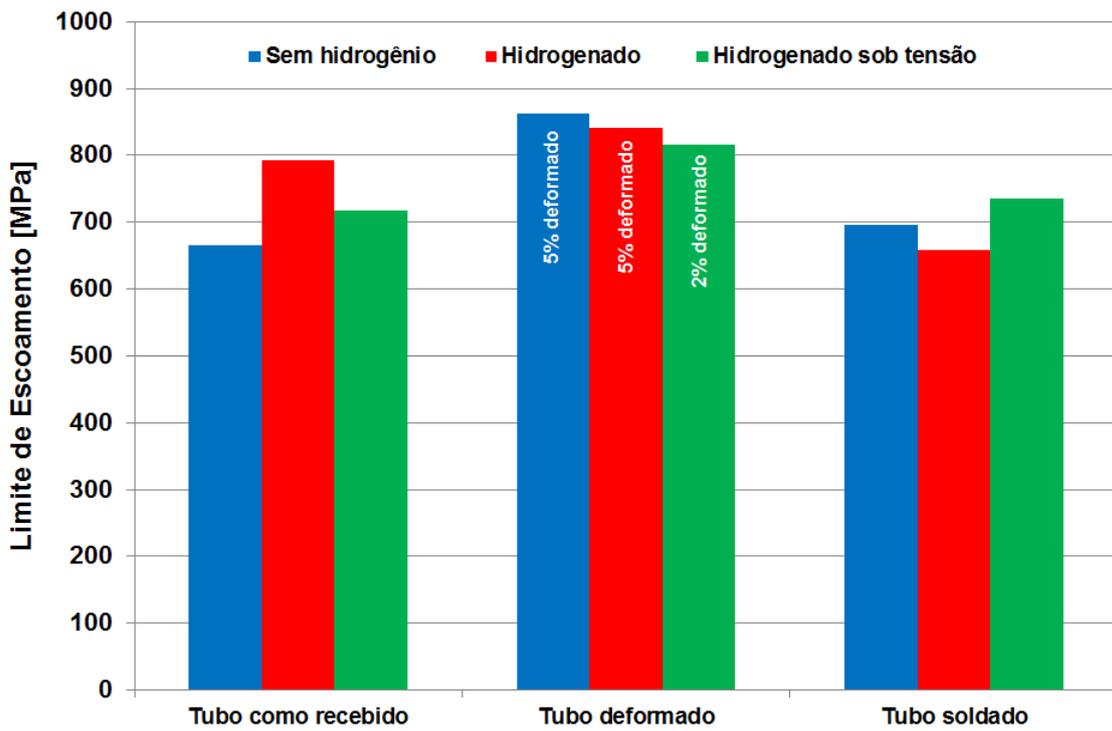


Figura 69 - Variação da tensão de escoamento, no ensaio de tração, para todas as amostras.

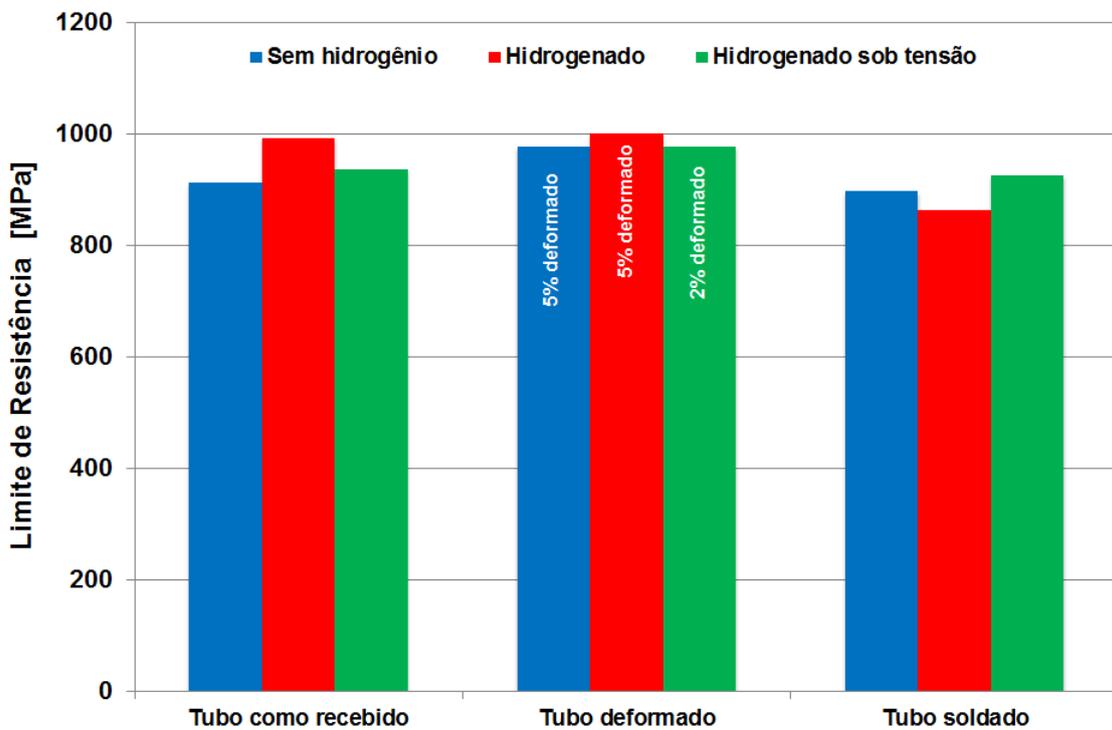


Figura 70 - Variação da tensão de escoamento, no ensaio de tração, para todas as amostras.

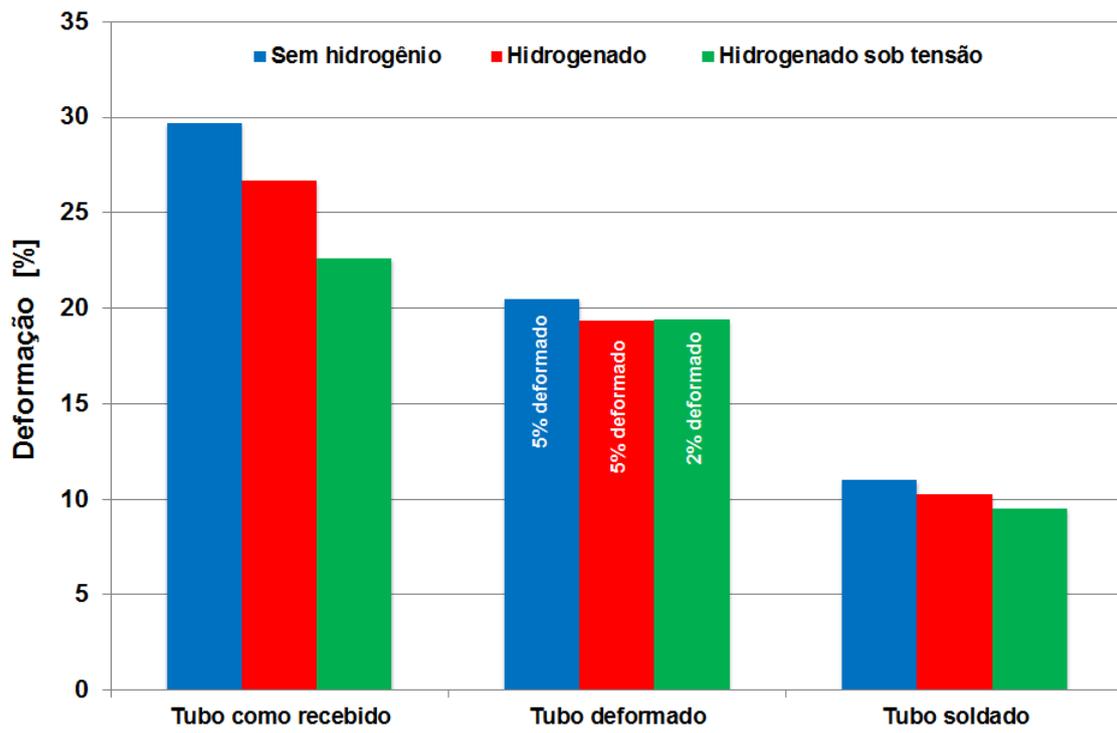


Figura 71 - Variação da deformação, no ensaio de tração, para todas as amostras.

4.5 FRACTOGRAFIA

O tubo como recebido, sem hidrogênio, exibe um comportamento típico de fratura dúctil. No processo de deformação plástica, após a formação do empescoçamento, induzido por um estado triaxial de tensões, ocorre à nucleação de microcavidades, que em seguida crescem e coalescem, por cisalhamento, até formar a trinca principal que romperá o corpo de prova instantaneamente [97]. Na figura 72, é visível que o tubo sofreu considerável deformação plástica, com formação de empescoçamento e fratura do tipo taça-cone. Na superfície de fratura do tubo como recebido, figura 73, fica evidente a formação de microcavidades (*dimples*), característico de fratura dúctil.

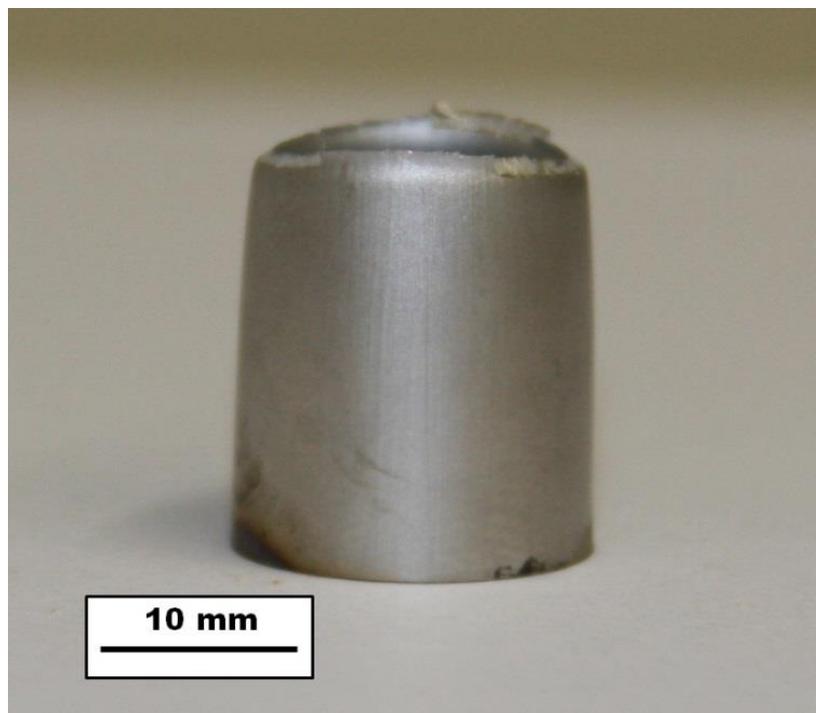


Figura 72 – Vista lateral da fratura do tubo como recebido sem hidrogênio.

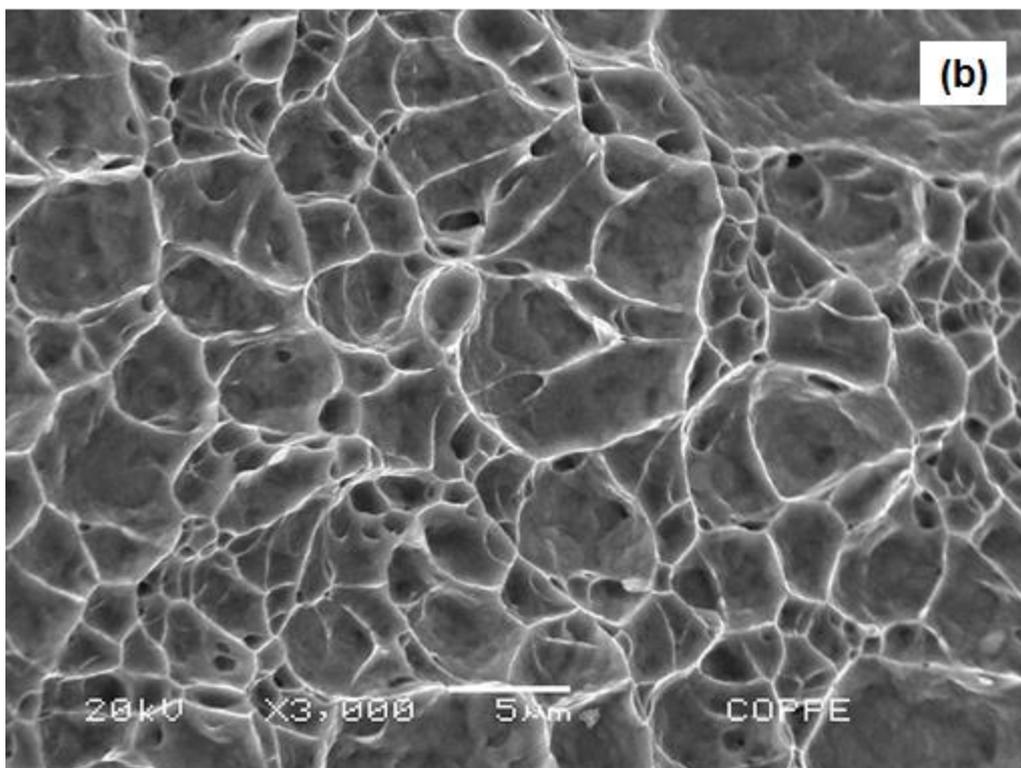
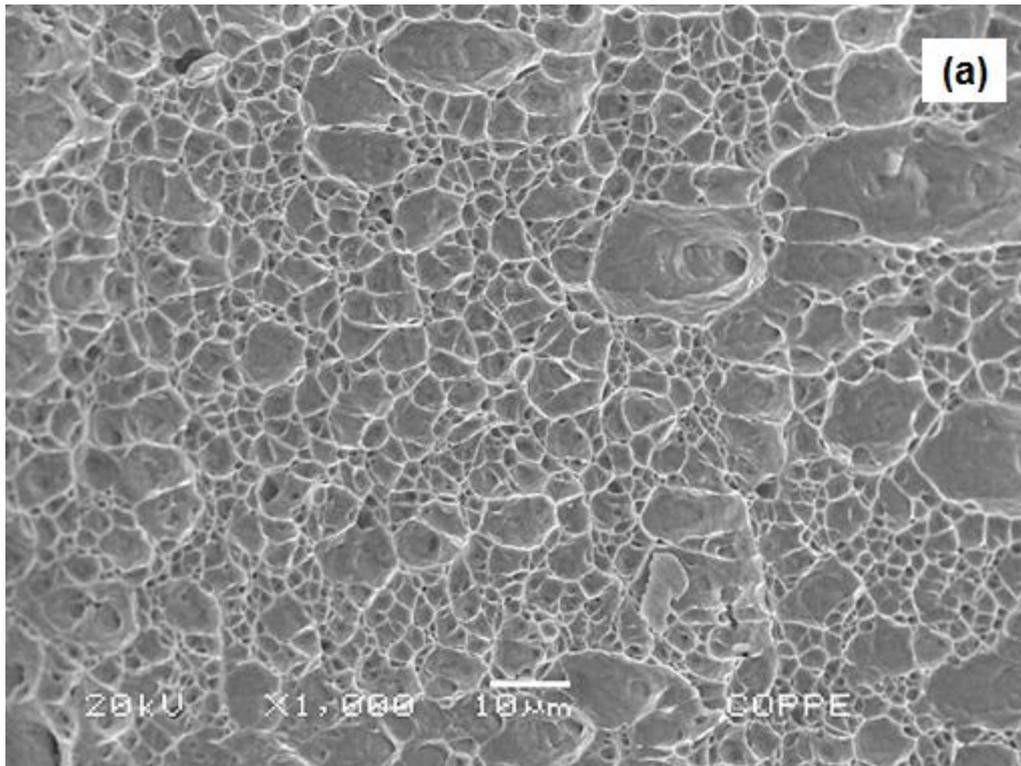


Figura 73 - Superfície de fratura típica do tubo como recebido; (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 3000x.

A fratura do tubo soldado, sem hidrogênio, ocorreu na ZAC (figura 74), onde sofreu uma deformação localizada. Apesar da baixa ductilidade, a superfície de fratura do tubo soldado (figura 75) é composta por microcavidades coalescidas. Mas, se comparado ao material sem solda, nota-se que os *dimples* são mais rasos, ou seja, sofreram menor cisalhamento até sua ruptura.

Na borda externa do tubo soldado, a superfície de fratura sofreu um rasgamento plástico. Este aspecto é produzido por uma combinação de tensões, onde o plano orientado a 45° em relação ao eixo de tração é a última seção a fraturar. Note que os *dimples* distorcidos são comuns nesta forma de fratura.

Como o tubo rompeu na região da ZAC, provavelmente, a microestrutura da junta soldada possui menor resistência mecânica, em comparação ao metal base (ver tabela 13). Contudo, é válido acrescentar o efeito de concentrador de tensões, resultantes do reforço da solda, na interface ZF/metal de base.



Figura 74 – Vista lateral da fratura do tubo soldado sem hidrogênio.

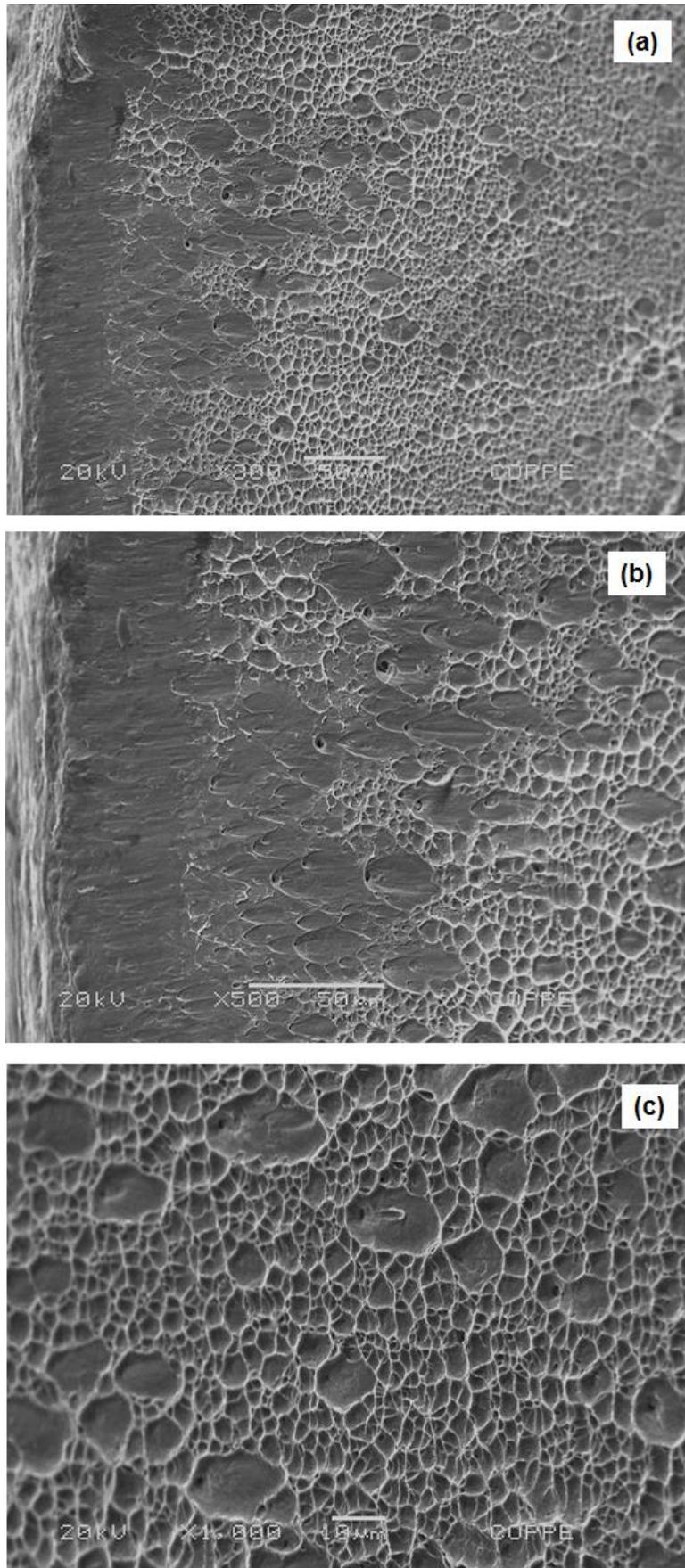


Figura 75 Superfície de fratura do tubo soldado; (a) aumento de 300x; (b) região de rasgamento plástico com aumento de 500x; (c) região de fratura dúctil com aumento de 1000x.

A superfície de fratura típica dos tubos hidrogenados, independente da condição de carregamento (sem ou sob tensão), é conforme as figuras 76 e 77. Na região do diâmetro externo, por onde o hidrogênio foi absorvido, é visível que uma pequena espessura da parede do tubo, na ordem de μm , possui um aspecto de fratura frágil. À medida que se desloca para o centro, a configuração da fratura se modifica para dúctil, com aparência similar à condição como recebido.

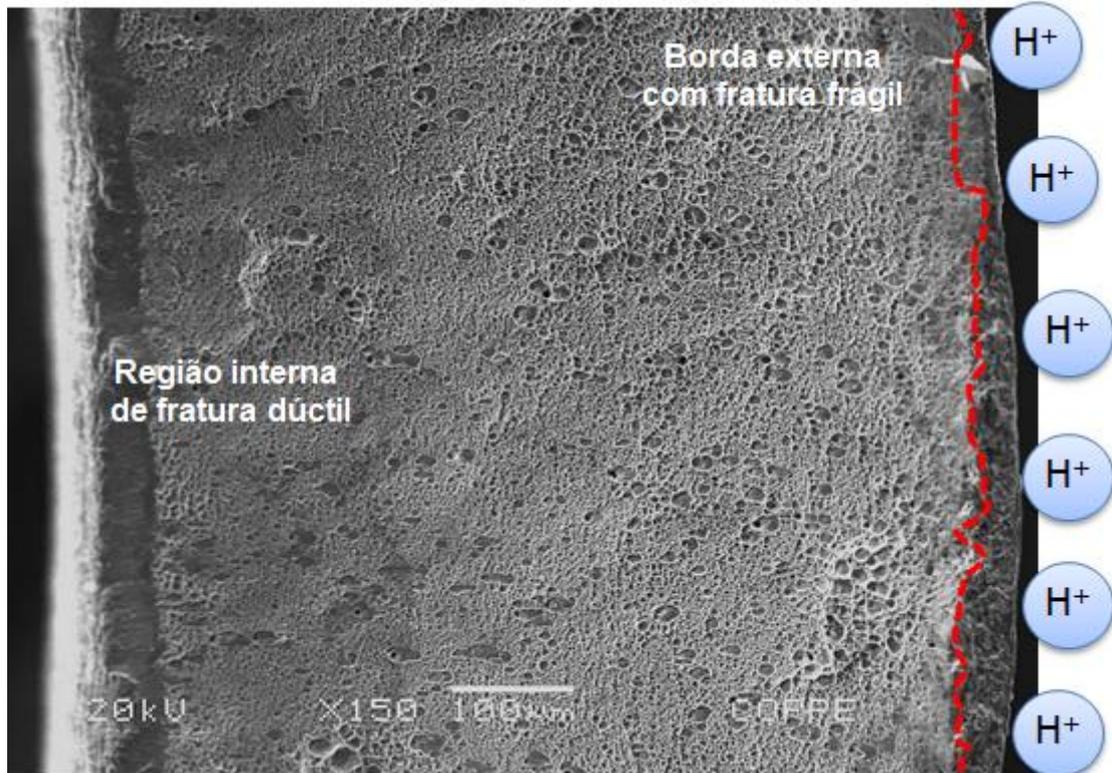


Figura 76 – Superfície de fratura típica de tubo hidrogenado, destacando a borda externa com fratura frágil e a região interna com fratura dúctil. Tubo como recebido, hidrogenado sem tensão, com aumento de 150x.

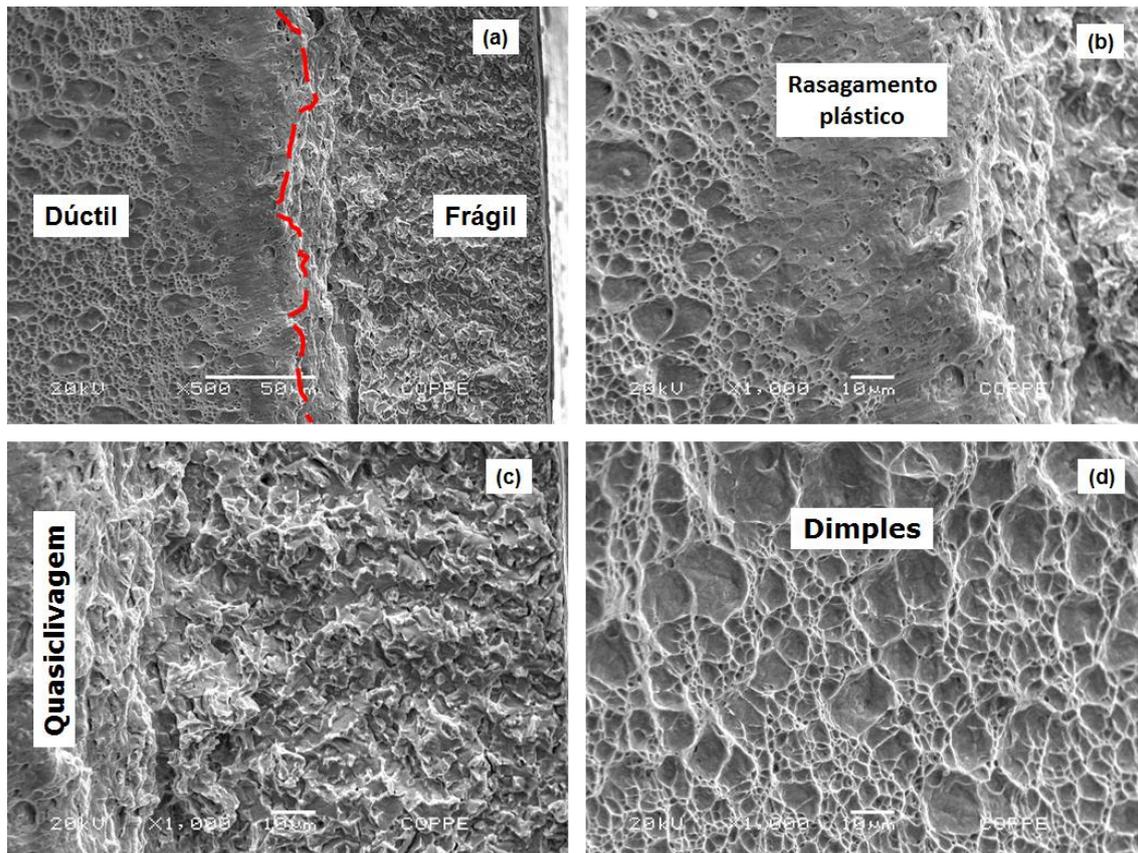


Figura 77 – (a) Superfície de fratura típica de tubo hidrogenado, destacando as regiões: (b) Transição; (c) Quasiclivagem; (d) Dimples. Tubo deformado 2% hidrogenado sob tensão.

A porção fragilizada possui um aspecto de quasiclivagem, onde os verdadeiros planos de clivagem são substituídos por facetas de clivagem pequenas e mal definidas. Apesar de possuírem um aspecto de clivagem como as “marcas de rio” (*river patterns*), irradiando do local de origem da fratura do grão, os planos de fratura não são os planos cristalográficos de clivagem. No caso da ferrita, a família dos planos de clivagem é $\{100\}$. Já os cristais CFC não fraturam por clivagem [97].

Ao analisar a figura 77.c em maior aumento (figura 78), é possível identificar características da fratura por quasiclivagem. As pequenas facetas de clivagem contêm marcas de rio (setas vermelha) e são separadas por picos de deslizamento (setas azuis).

Em direção ao interior do tubo, os mecanismos de fratura por cisalhamento começam a atuar. A região de transição, entre o modo de fratura frágil para dúctil (80.b), é caracterizada por um rasgamento plástico, onde forma-se um plano oblíquo na configuração de degrau ou rampa. Provavelmente, esta região é a última porção resistente do tubo hidrogenado antes de fraturar.

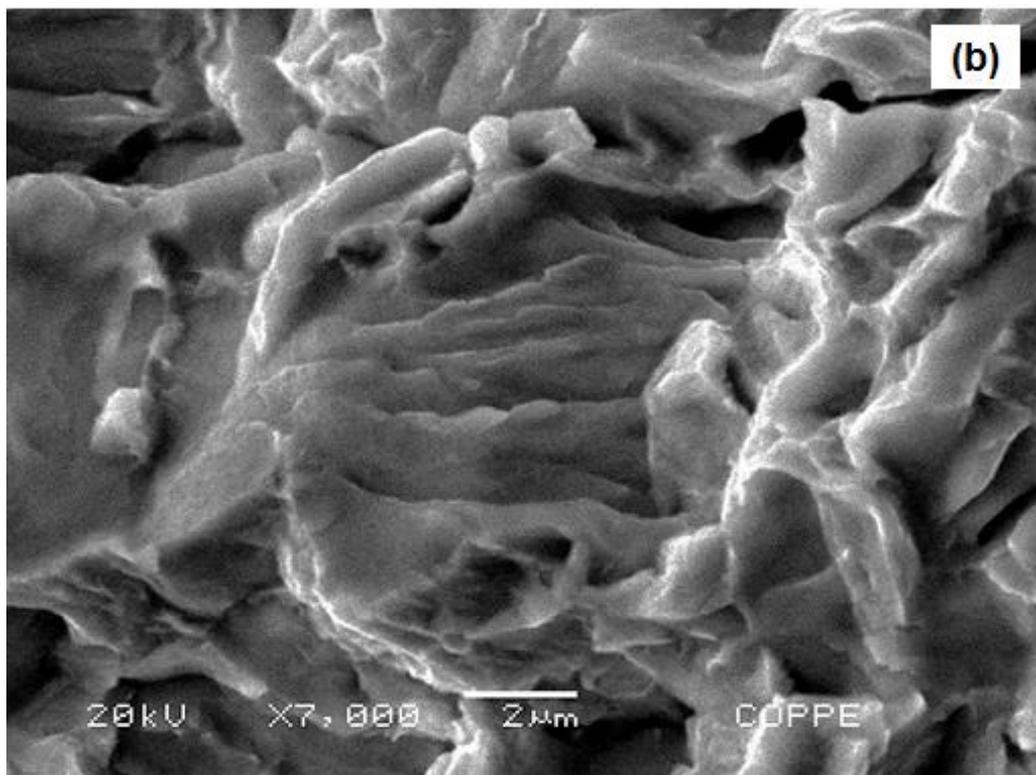
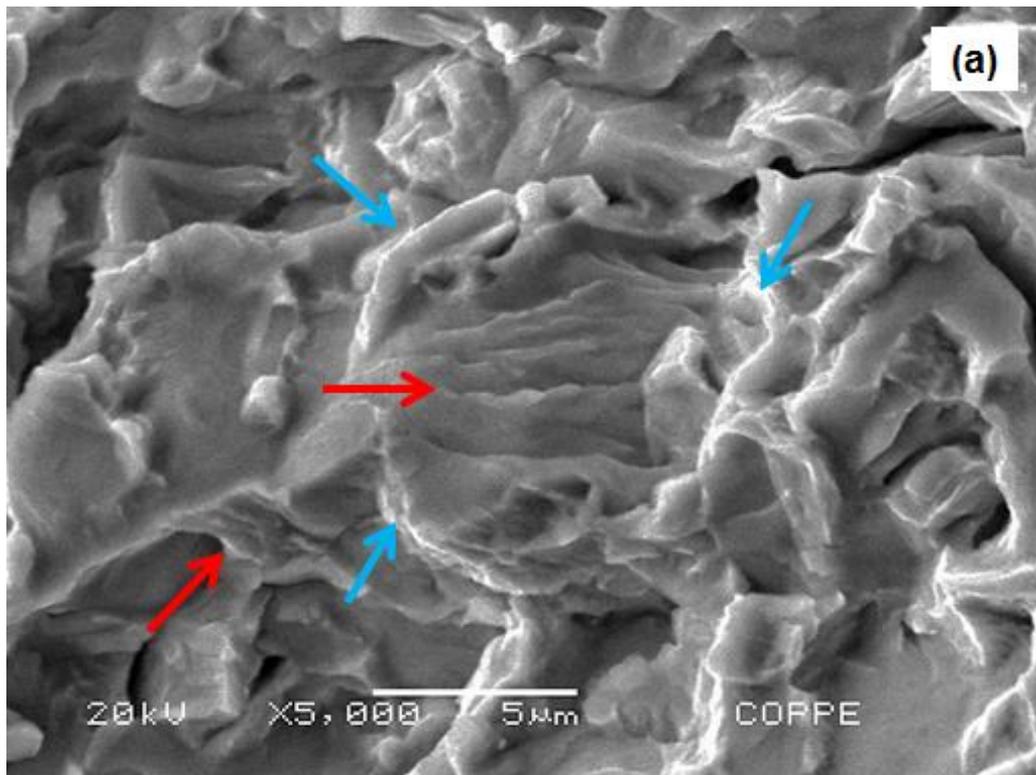


Figura 78 - Destaque da figura 77.c identificando as pequenas facetas de clivagem com linhas de rio, contornadas por picos de deslizamento; (a) Aumento de 5000x; (b) Aumento de 7000x.

As fraturas, e suas respectivas superfícies, para cada condição de hidrogenação realizada estão dispostas abaixo. Nas figuras 79, 82, 84, 86, 89 e 91 estão dispostas as fraturas dos tubos hidrogenados. As fraturas dos tubos na condição como recebido e deformado (figuras 79, 82, 84 e 86) são tipicamente frágeis, onde é evidente a ausência de empescoçamento, superfície de fratura irregular e presença de trincas secundárias superficiais perpendiculares à direção de carregamento. As fraturas dos tubos soldados (figuras 89 e 91) foram similares ao tubo soldado, livre de hidrogênio. Diferentemente dos tubos como recebido e deformado, não é possível apontar a presença de trincas secundárias ao longo dos tubos soldados e hidrogenados.

Dentre o conjunto de tubos como recebido/deformado hidrogenados, as amostras que exibiram uma superfície de fratura típica de fragilização por hidrogênio foram: tubo como recebido hidrogenado (figuras 80 e 81), tubo como recebido hidrogenado sob tensão (figura 83) e tubo deformado 2% hidrogenado sob tensão (figuras 87 e 88). Apesar da amostra de tubo deformado 5% hidrogenado sofrer uma queda de ductilidade no ensaio de tração, durante a análise fractográfica, somente em uma pequena porção da borda externa foi encontrado um aspecto de quasiclivagem (figura 85.a), característico de tubos hidrogenados. Na maior parte da superfície de fratura foi encontrada uma borda externa com rasgamento plástico (figura 85.b).

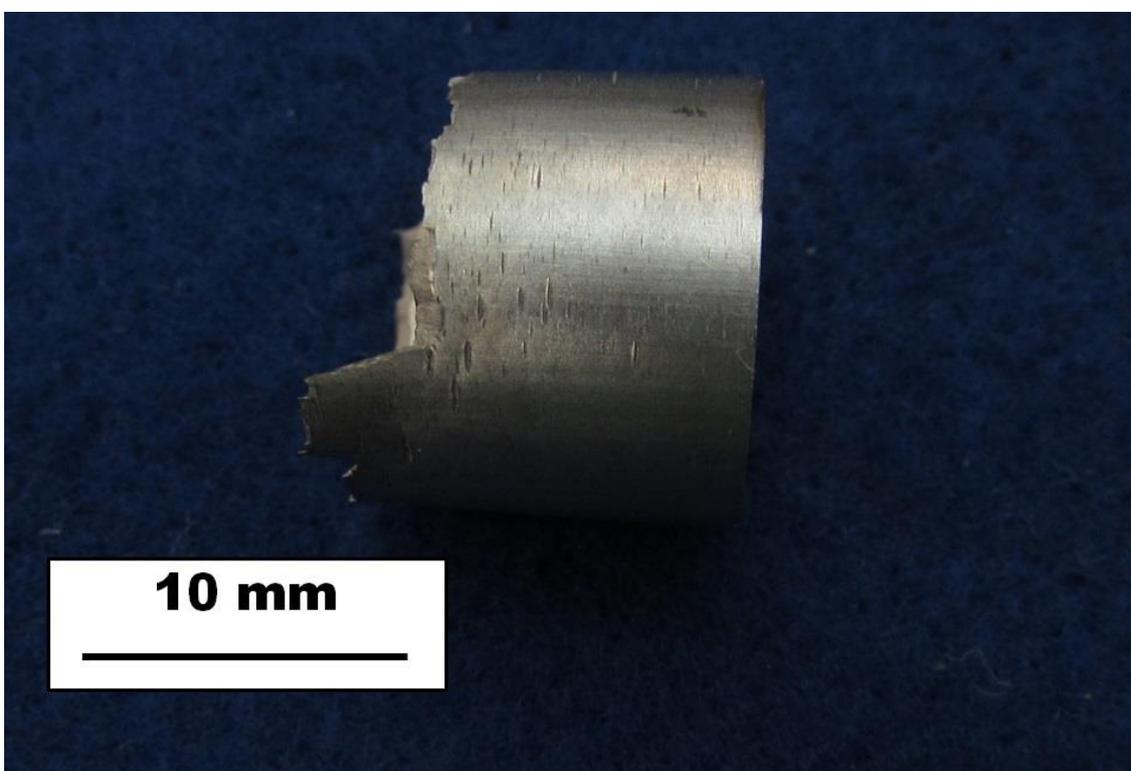


Figura 79 – Vista lateral da fratura do tubo como recebido hidrogenado.

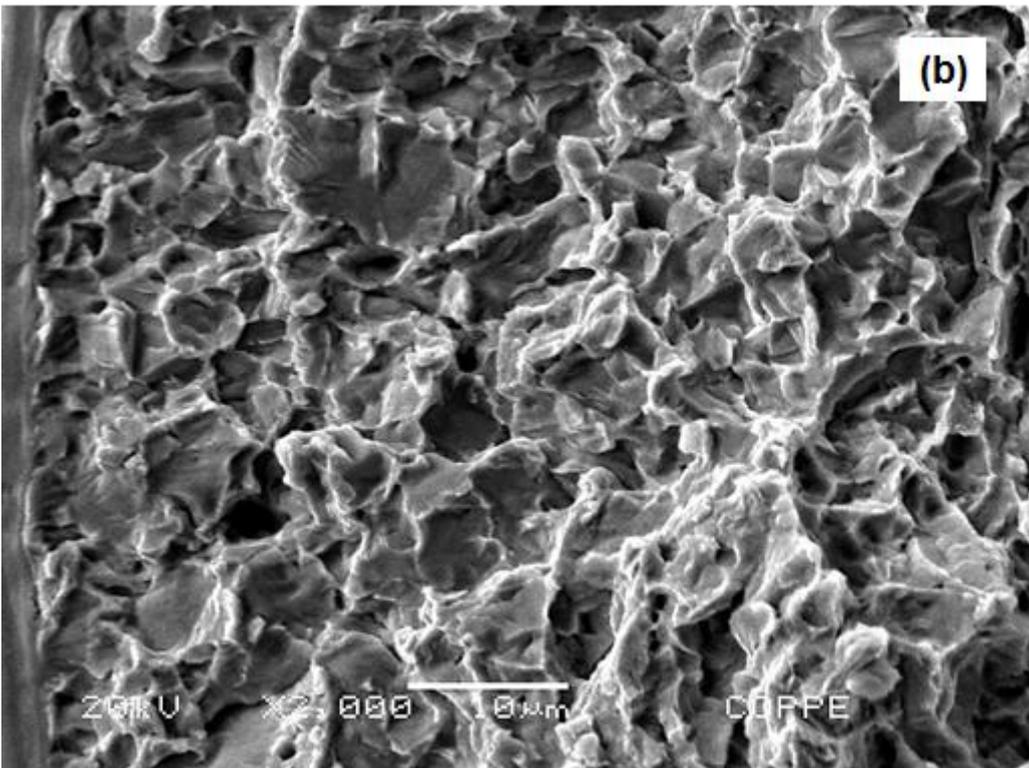
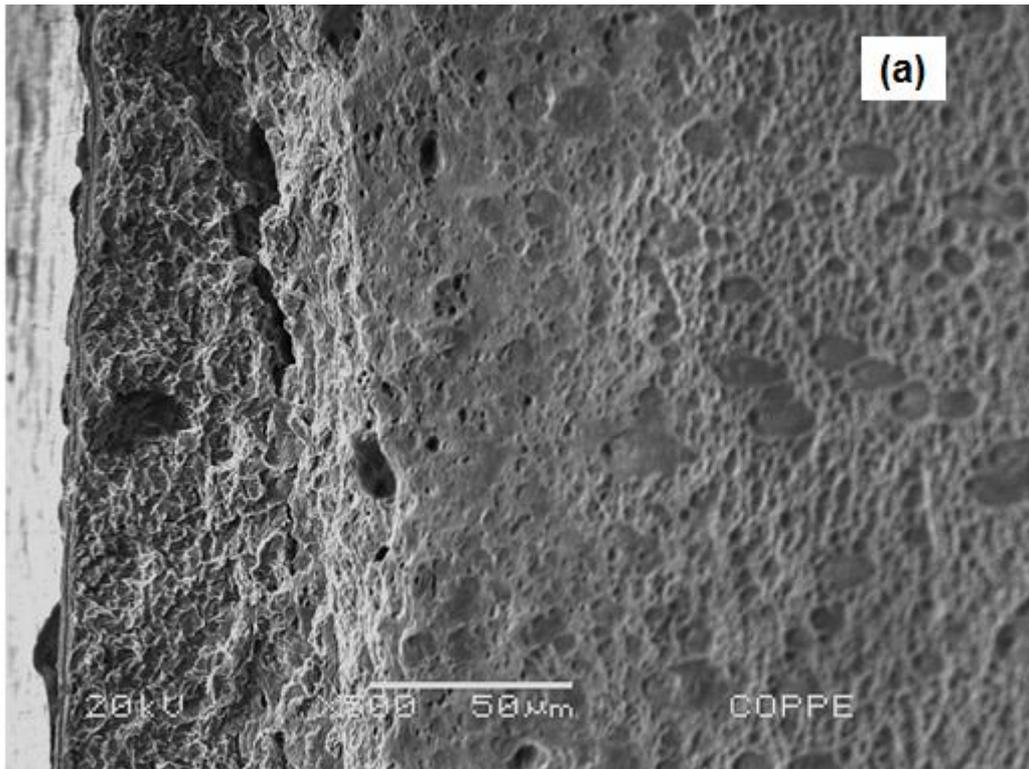


Figura 80 - Superfície de fratura do tubo como recebido hydrogenado; (a) transição fratura frágil-dútil; (b) região externa de fratura frágil.

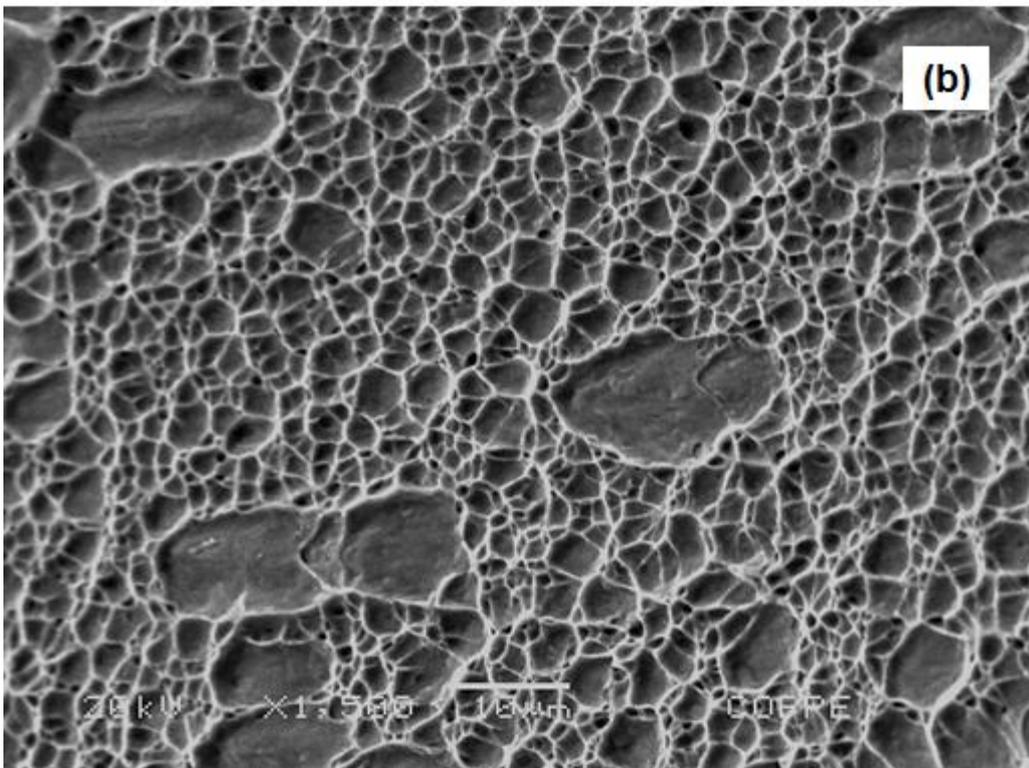
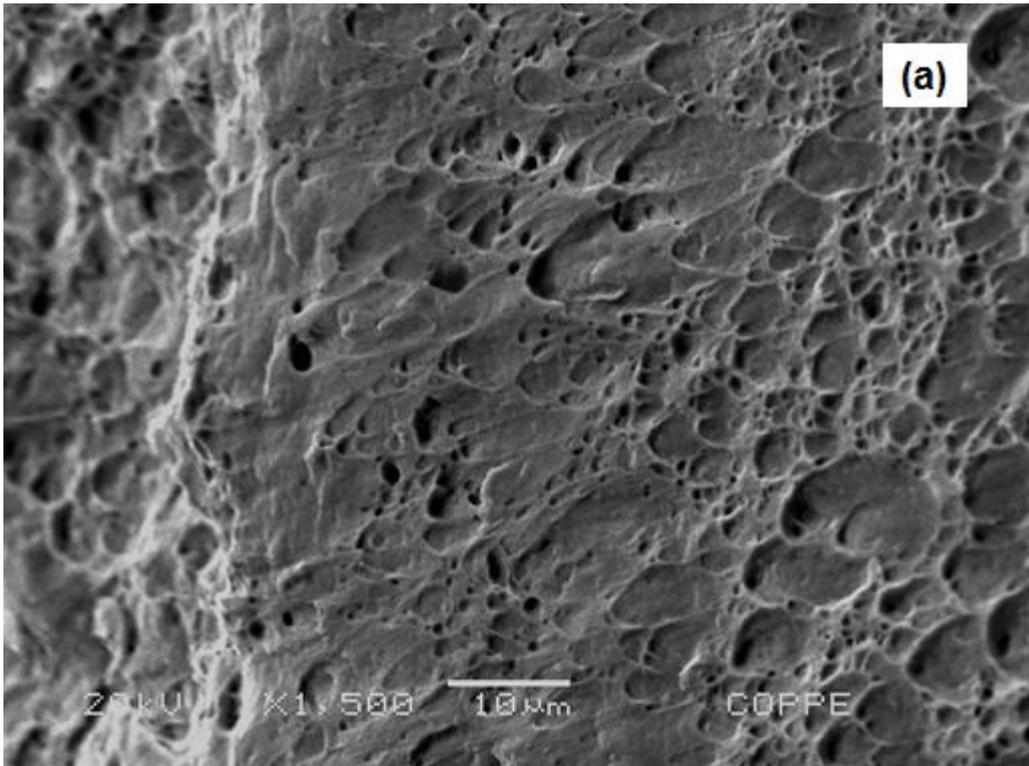


Figura 81 - Superfície de fratura do tubo como recebido hidrogenado; (a) região de transição; (b) região interna de fatura dúctil.

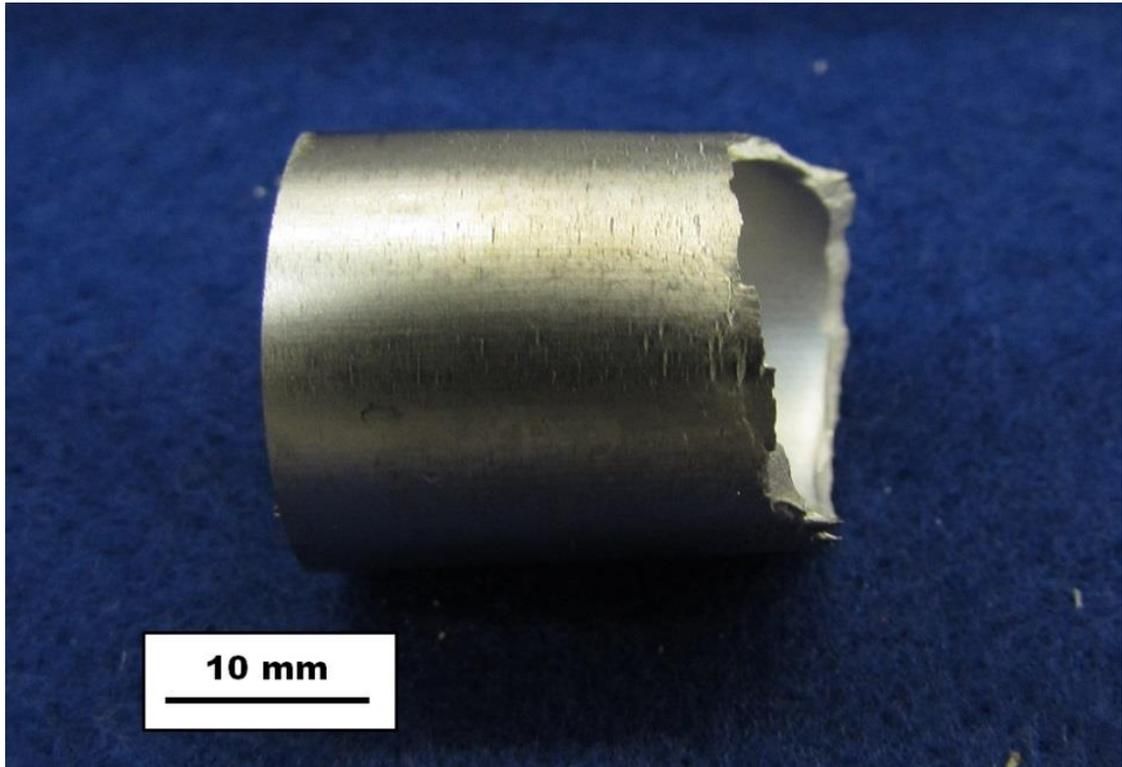


Figura 82 – Vista lateral da fratura do tubo como recebido hidrogenado sob tensão mecânica.

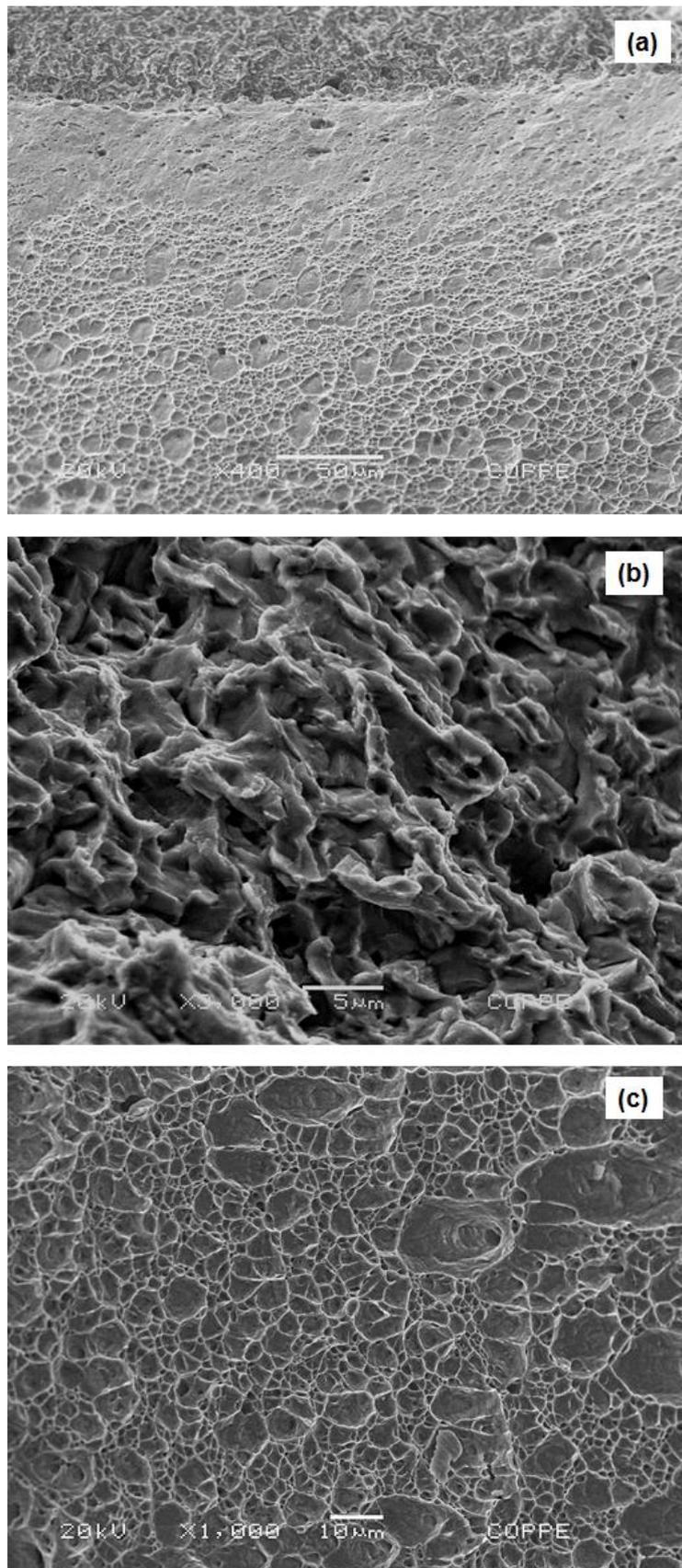


Figura 83 – Superfície de fratura do tubo como recebido hidrogenado sob tensão mecânica; (a) transição fratura frágil-dúctil; (b) região externa de fratura frágil; (c) região dúctil.

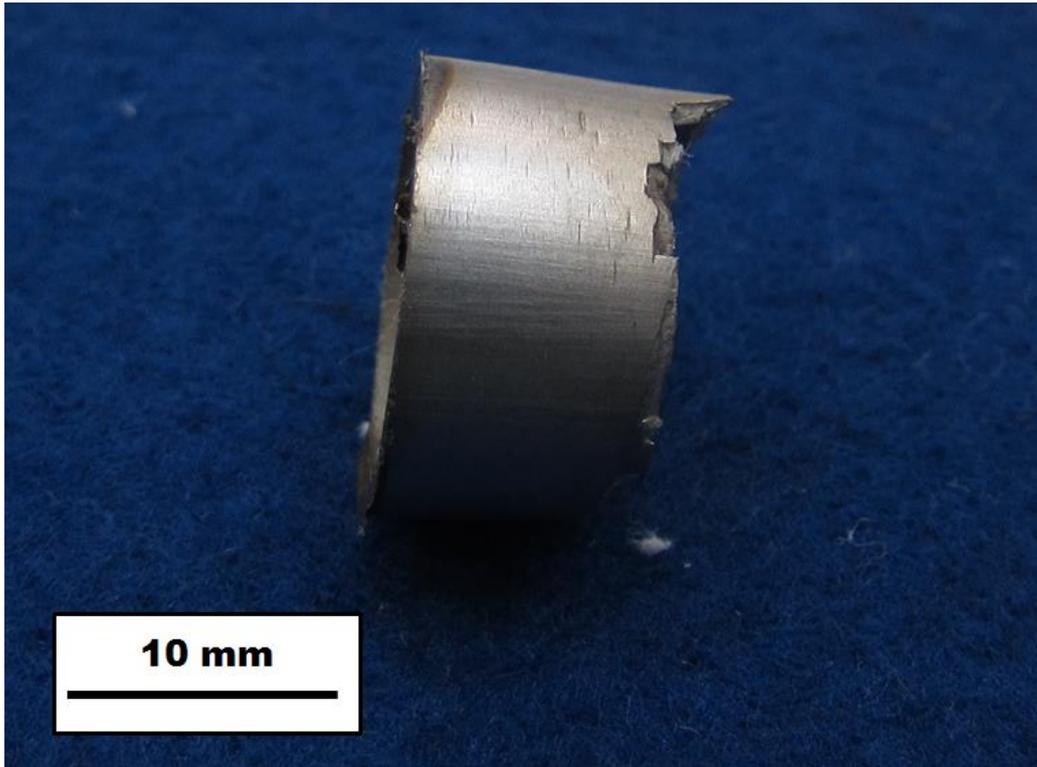


Figura 84 – Vista lateral da fratura do tubo deformado 5% hidrogenado.

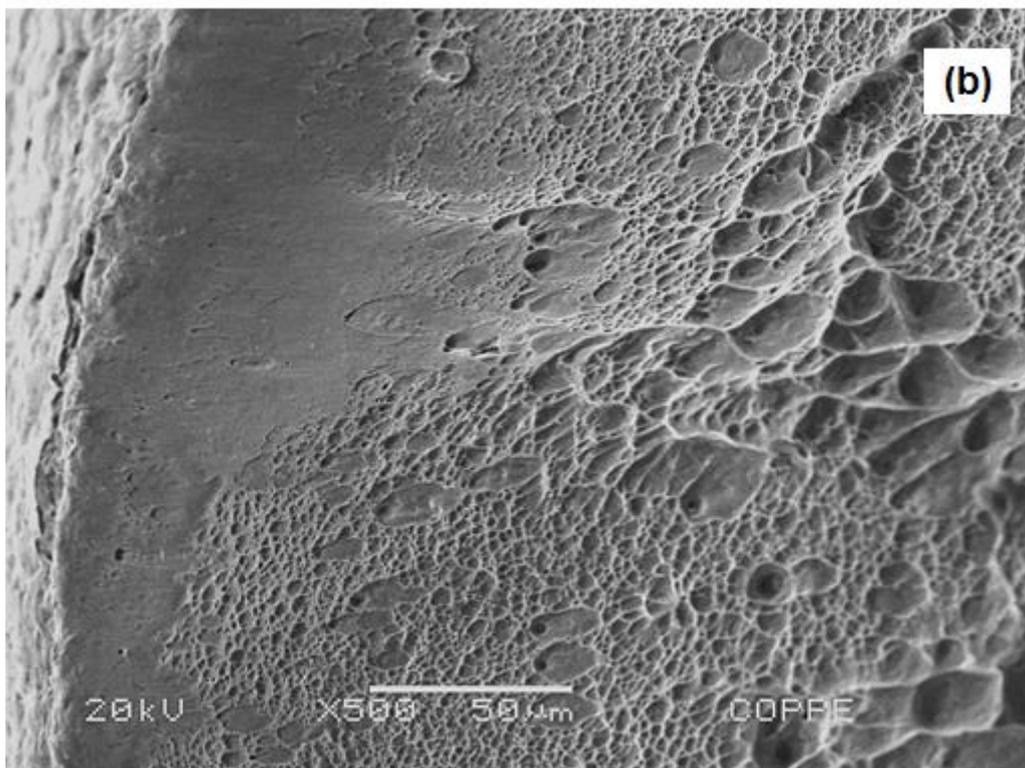
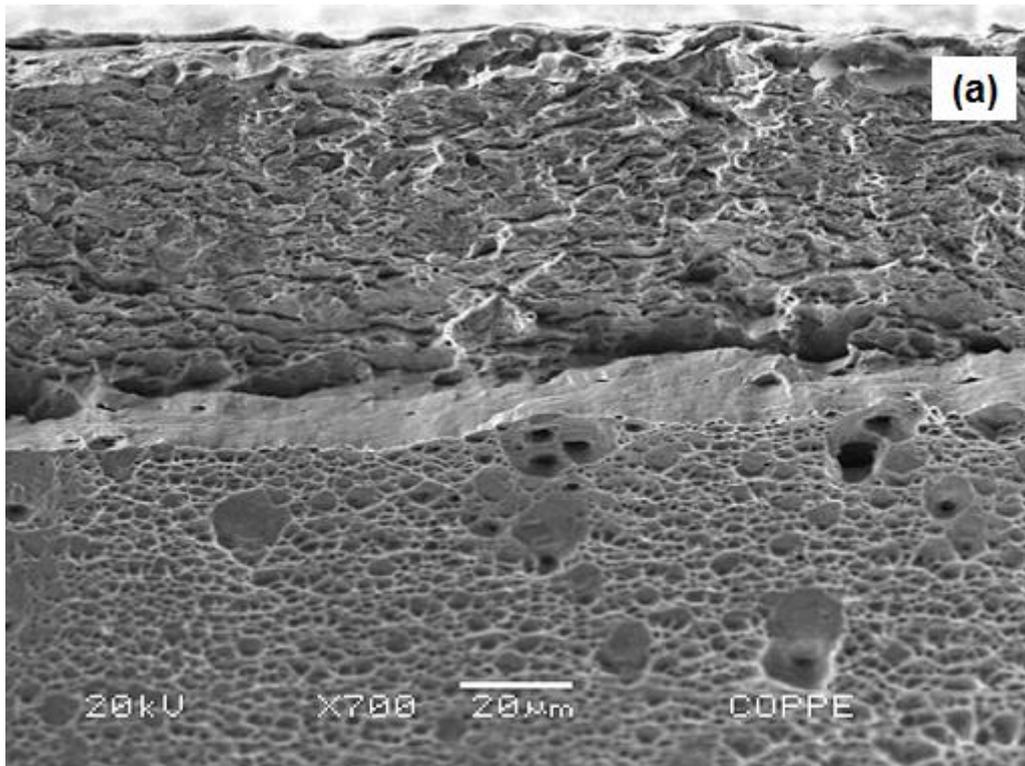


Figura 85 – Superfície de fratura do tubo deformado 5% hidrogenado. Borda externa com rasgamento plástico; (a) 500x; (b) 1000x.

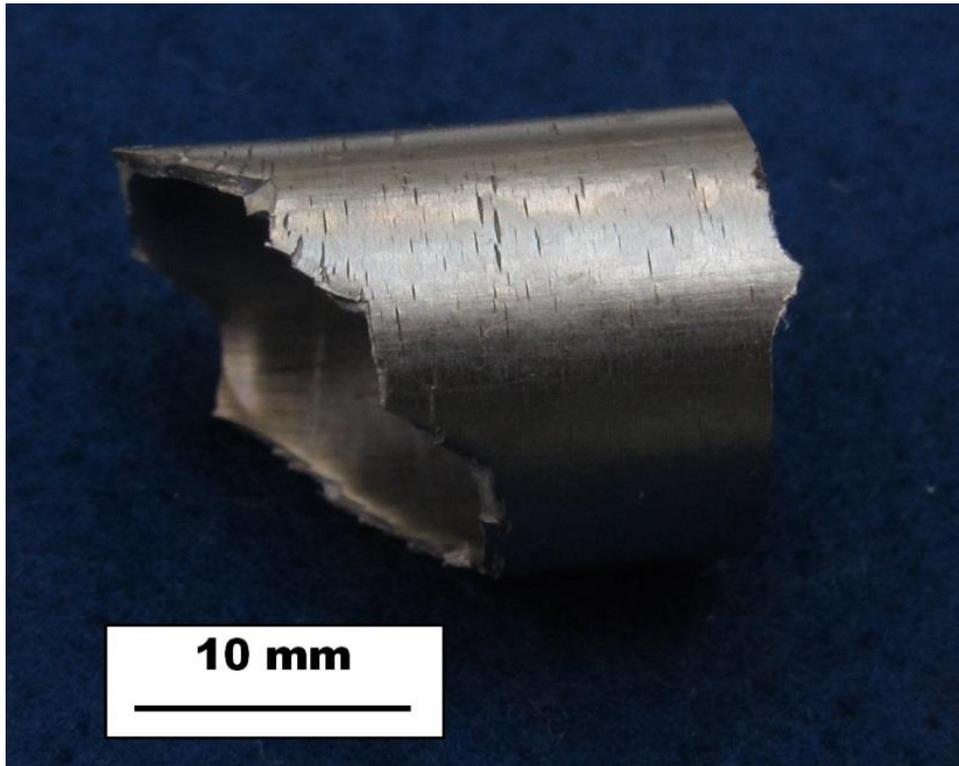


Figura 86 – Vista lateral da fratura do tubo deformado 2% hidrogenado sob tensão mecânica.

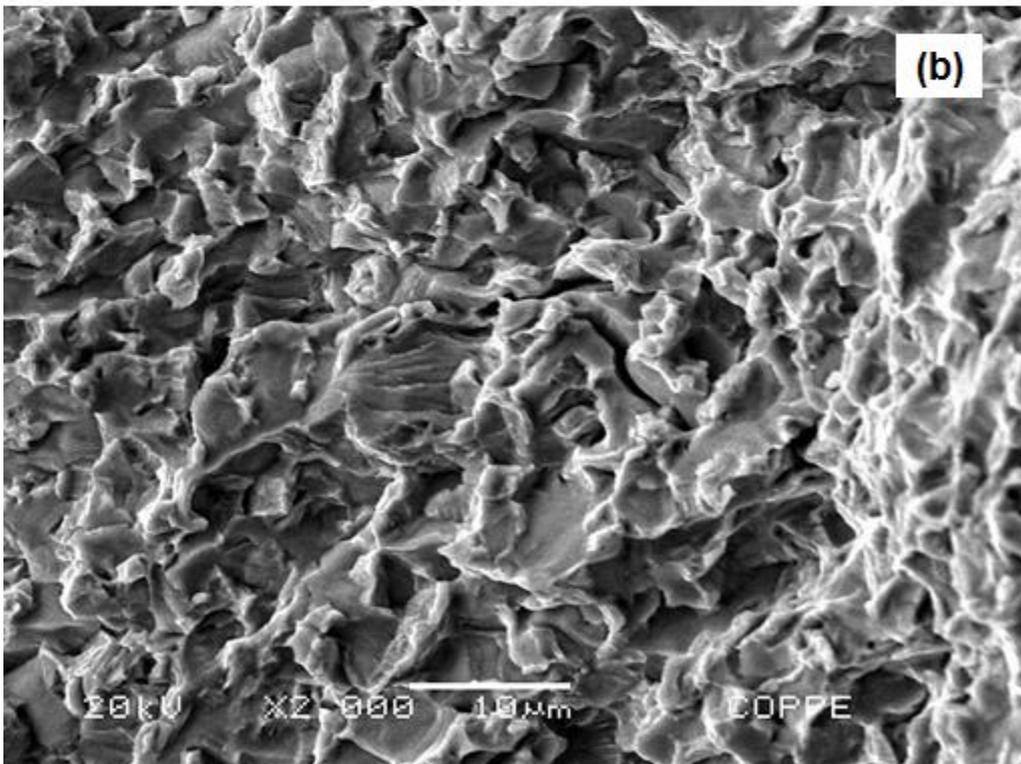
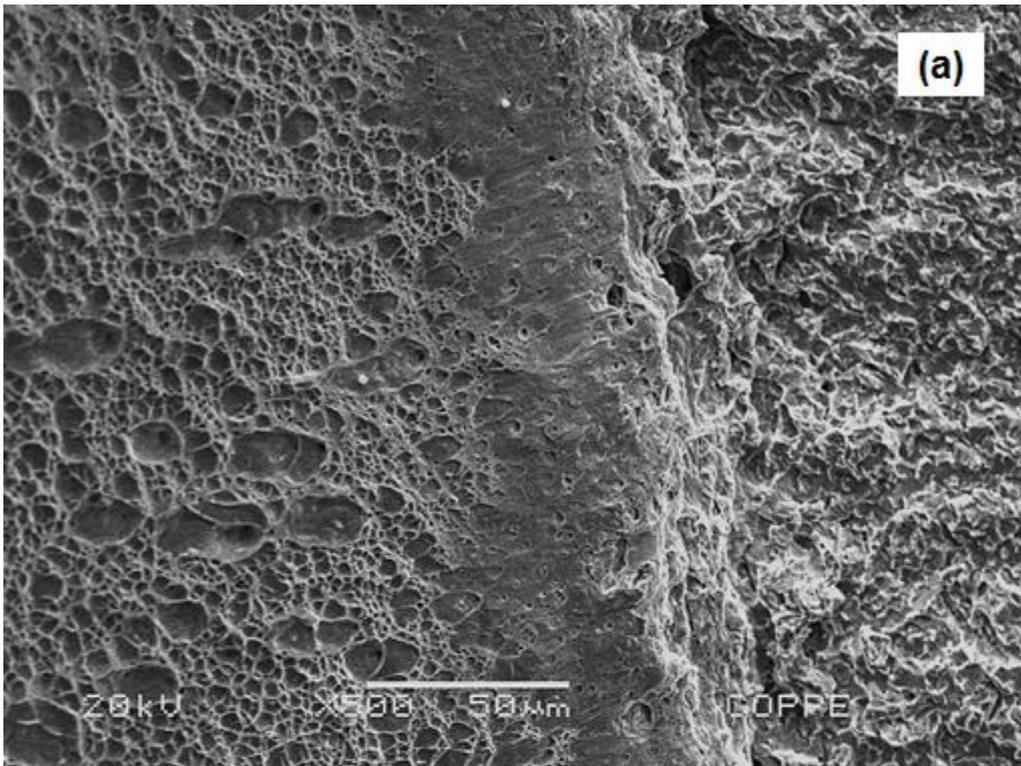


Figura 87 – Superfície de fratura do tubo deformado 2% hidrogenado sob tensão mecânica; (a) transição fratura frágil-dúctil; (b) região externa de fratura frágil.

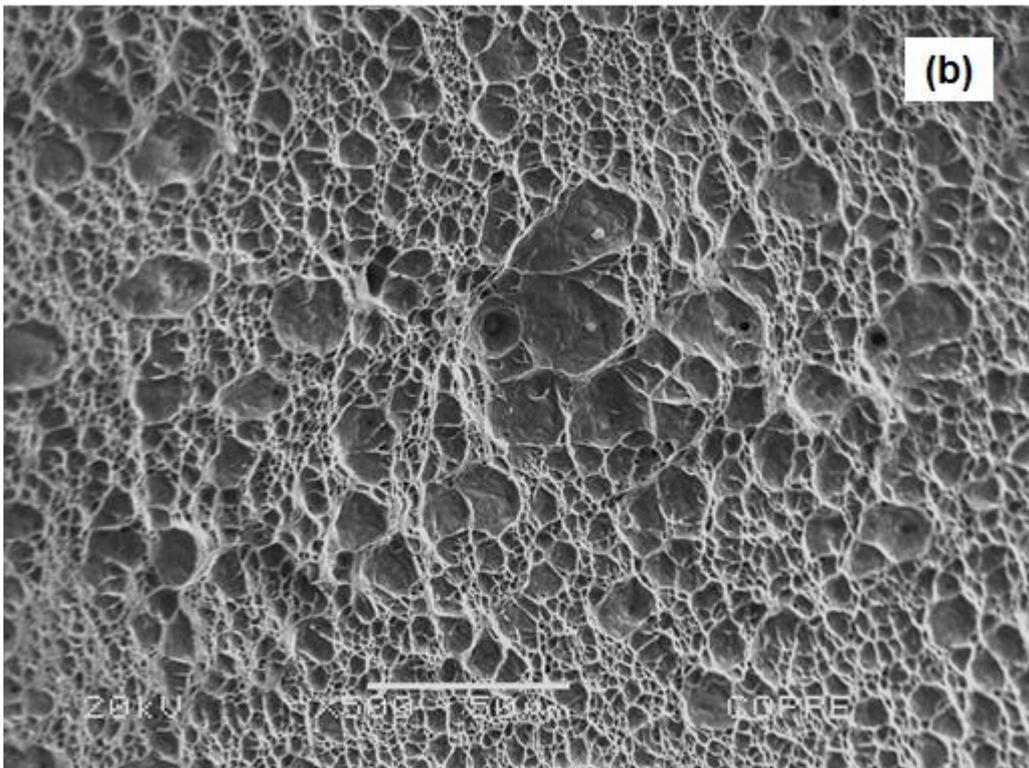
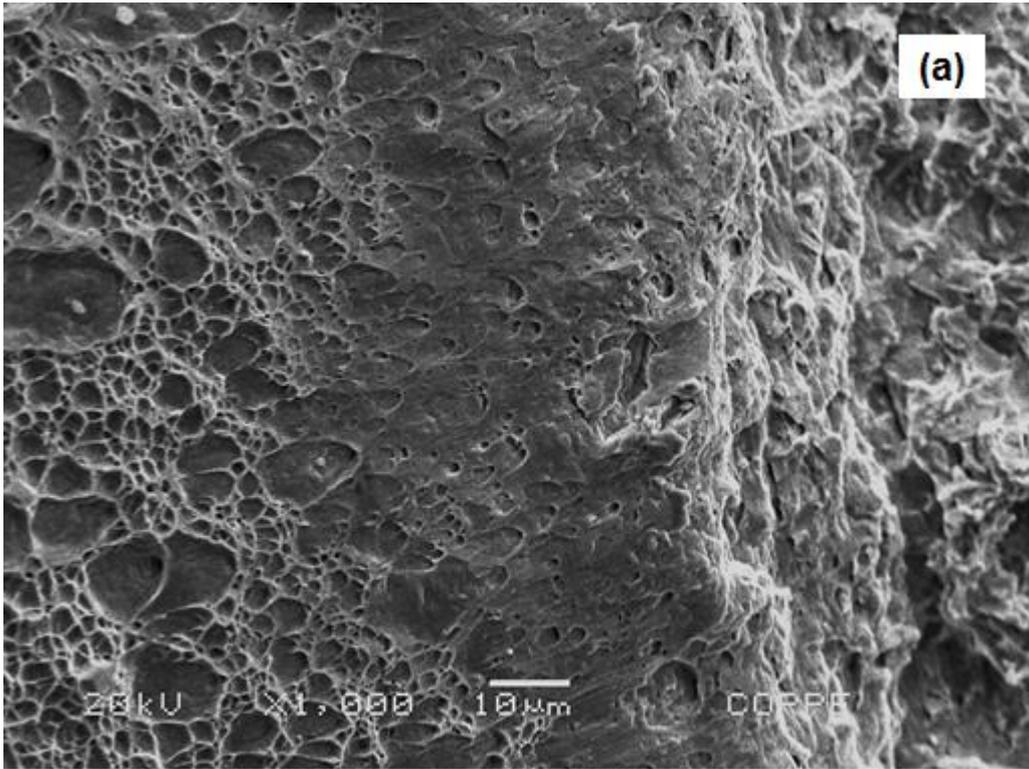


Figura 88 – Superfície de fratura do tubo deformado 2% hidrogenado sob tensão mecânica; (a) região de transição; (b) região interna de fratura dúctil.

De forma bem similar ao tubo deformado 5% hidrogenado, a amostra soldada hidrogenada também não apresentou evidências típicas de borda externa fragilizada pelo hidrogênio em sua superfície de fratura. De acordo com a figura 90, somente evidências de rasgamento plástico foram encontradas no a borda externa da fratura.



Figura 89 – Vista lateral da fratura do tubo soldado hidrogenado.

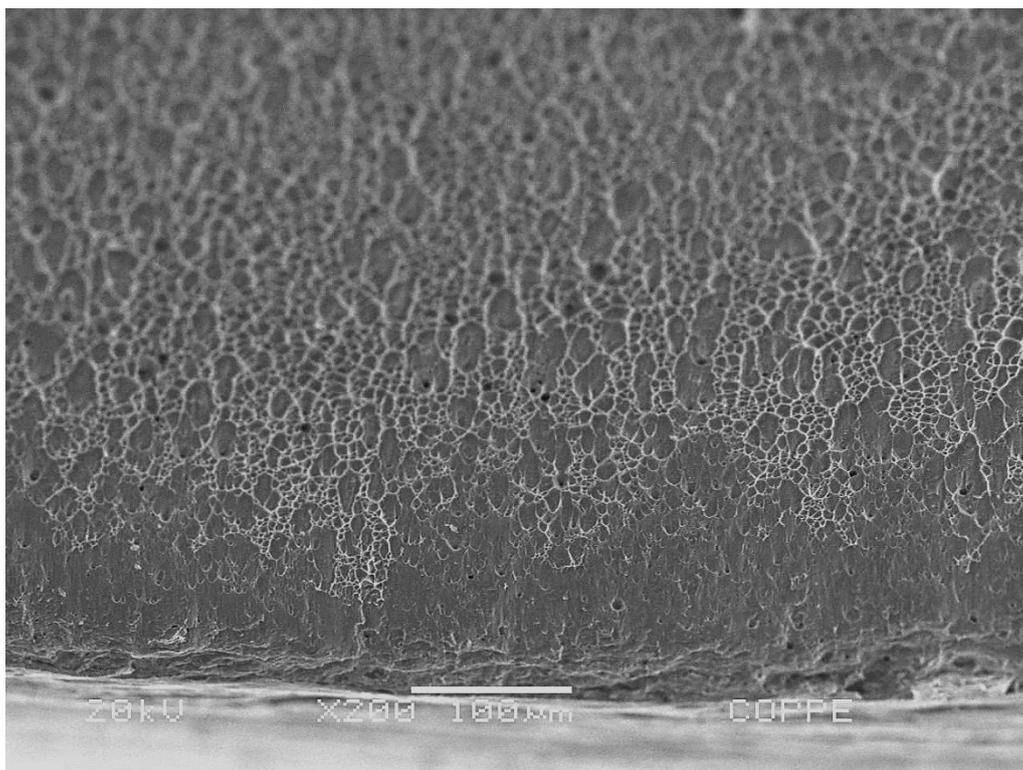


Figura 90 - Superfície de fratura do tubo soldado hidrogenado. Superfície fora do padrão de amostra hidrogenada.

Embora a formação de trincas secundárias a olho nu não tenham sido evidenciada na fratura do tubo soldado hidrogenado sob tensão (figura 91), no decorrer da fractografia foram encontradas trincas superficiais microscópicas, conforme figura 92. Com respeito à superfície de fratura, dentre todas as amostras hidrogenadas, o tubo soldado hidrogenado sob tensão apresentou um aspecto de fratura frágil distinto. Além da quasiclivagem usual na borda externa (figura 93), foram identificadas áreas com aspecto de fratura diferente.

Conforme as figuras 94, 95, 96 e 97 estas regiões exibiram micromecanismos de fratura por clivagem em quase sua totalidade. As facetas de clivagem aumentaram de tamanho, consideravelmente, e as marcas de rios tornaram-se bem definidas (setas vermelhas). Contudo, ainda é possível visualizar vestígios de picos de deslizamento (setas azuis).

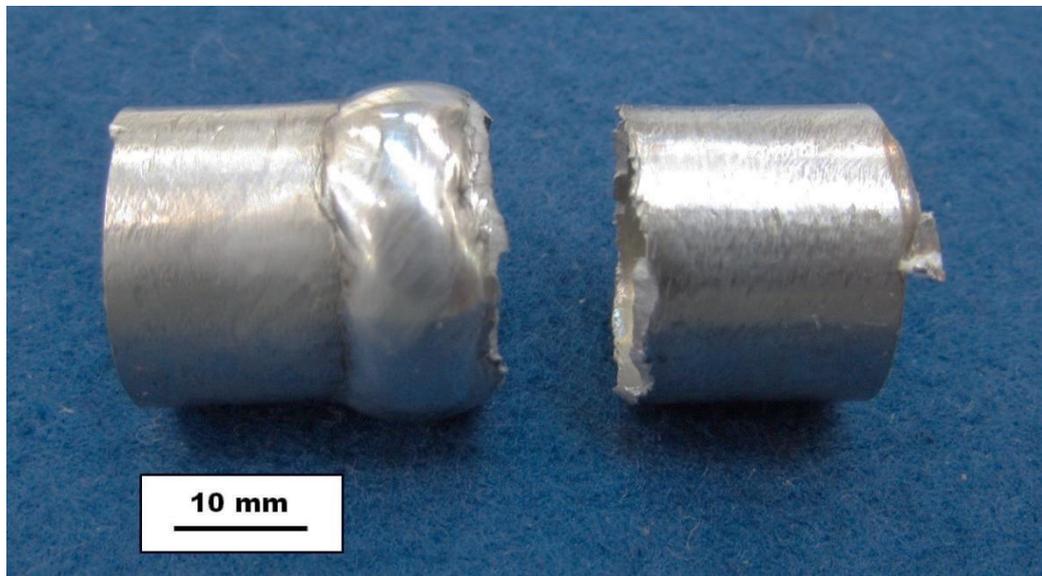


Figura 91 – Vista lateral da fratura do tubo soldado hidrogenado sob tensão mecânica.

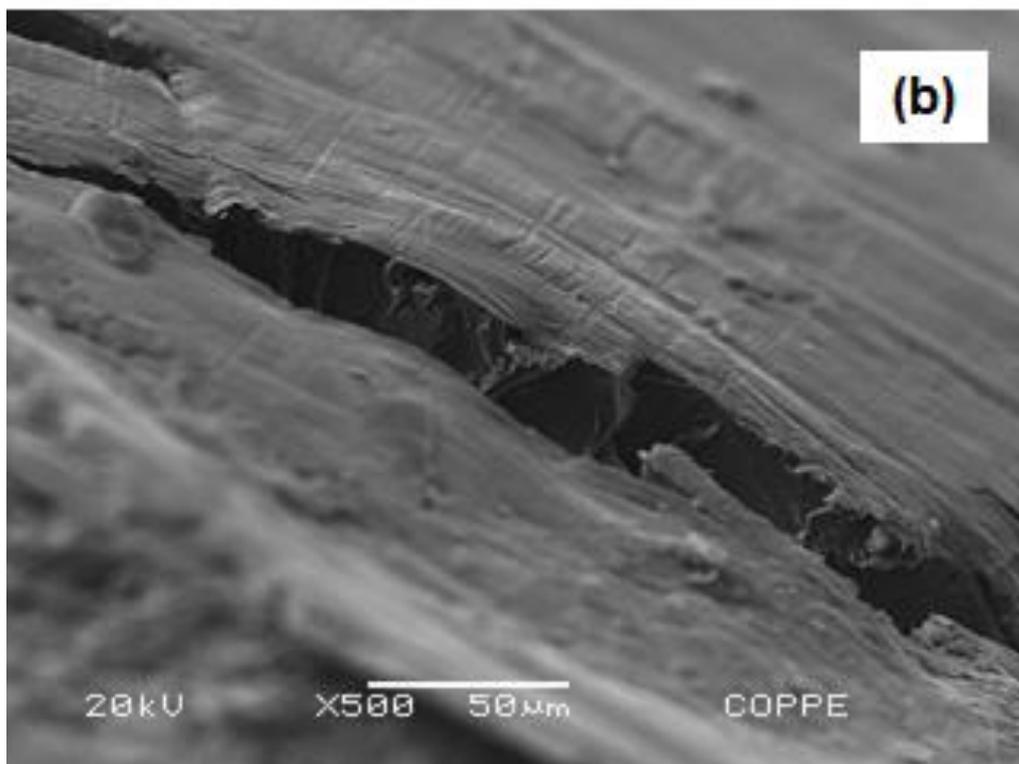
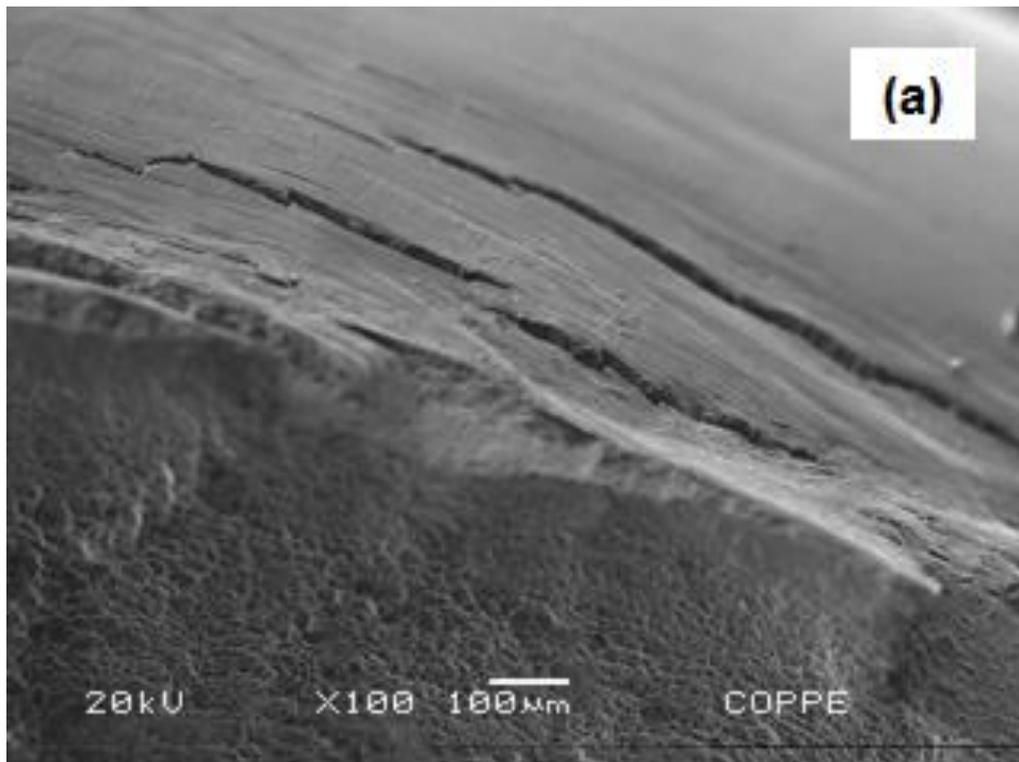


Figura 92 - Trincas secundárias microscópicas, ao longo do tubo soldado hidrogenado sob tensão mecânica.

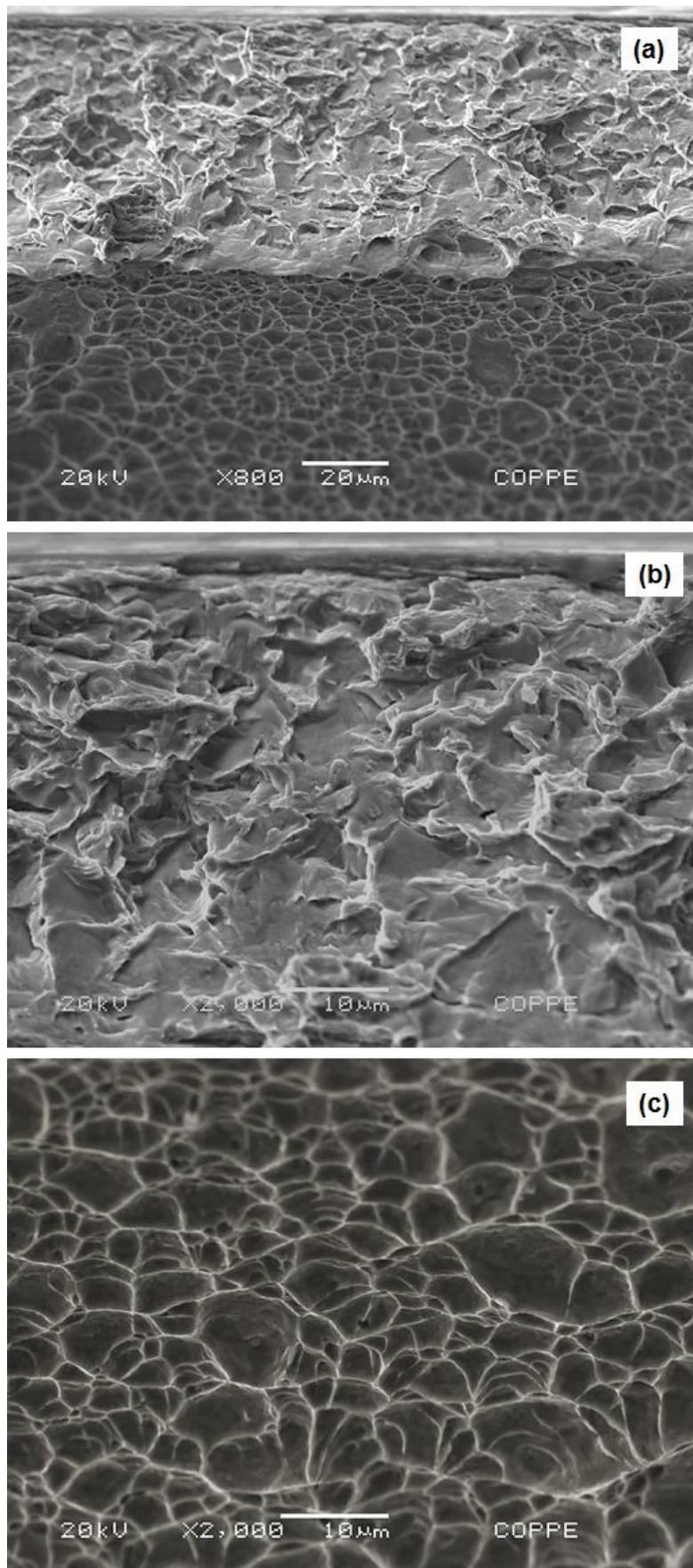


Figura 93 – Superfície de fratura do tubo soldado hidrogenado sob tensão mecânica. Superfície típica de amostra hidrogenada; (a) transição fratura frágil-dúctil; (b) região externa de fratura frágil; (c) região interna de fratura dúctil.

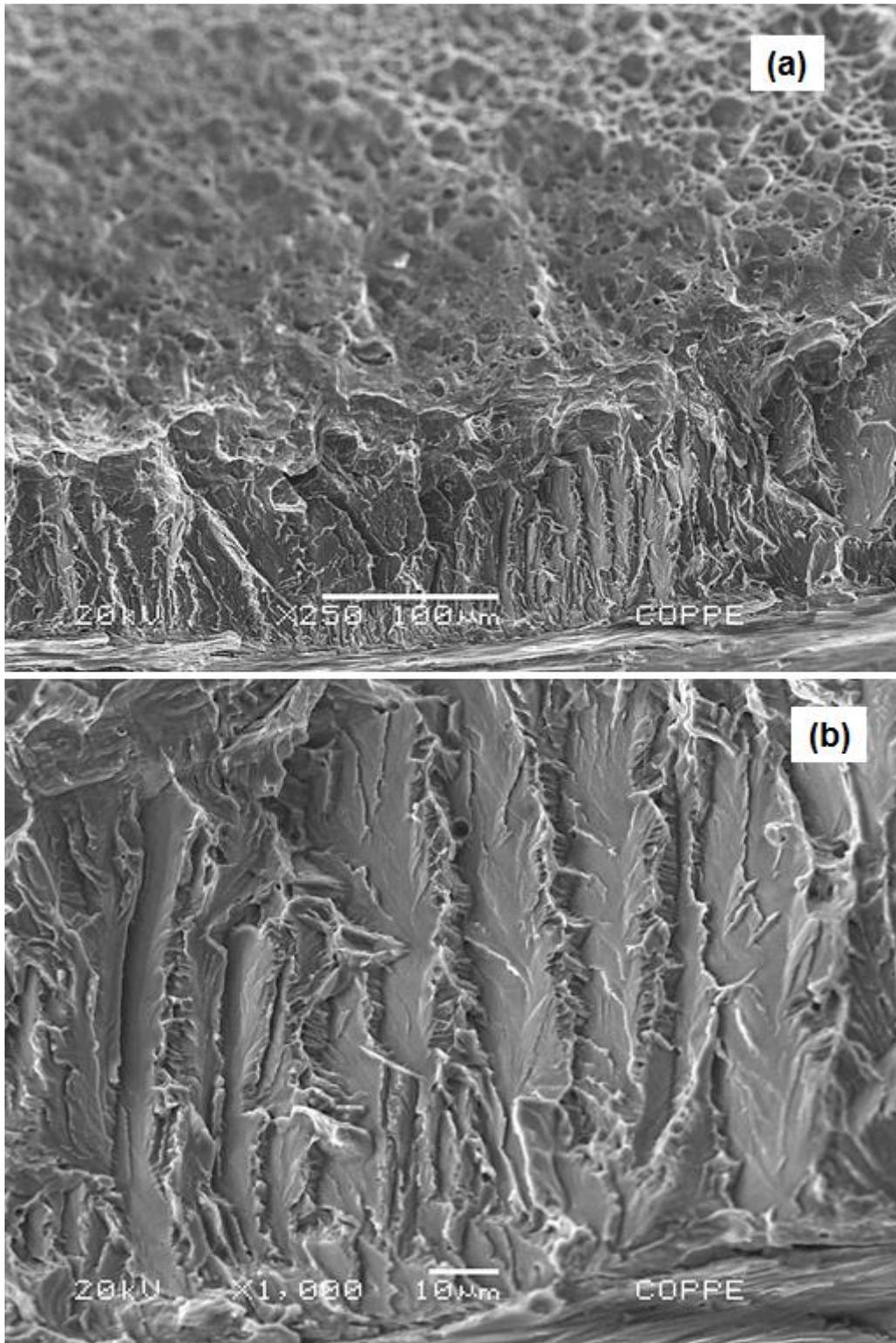


Figura 94 - Superfície de fratura do tubo soldado hidrogenado sob tensão mecânica. Borda externa com fratura por clivagem; (a) transição fratura frágil-dúctil; (b) região frágil.

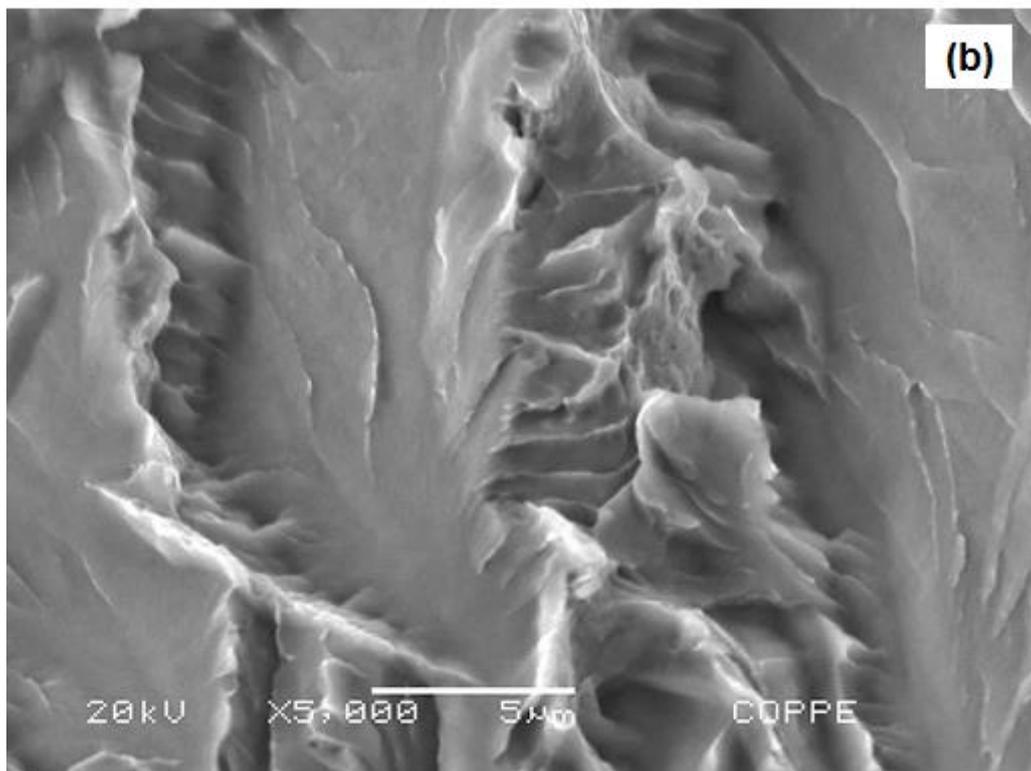
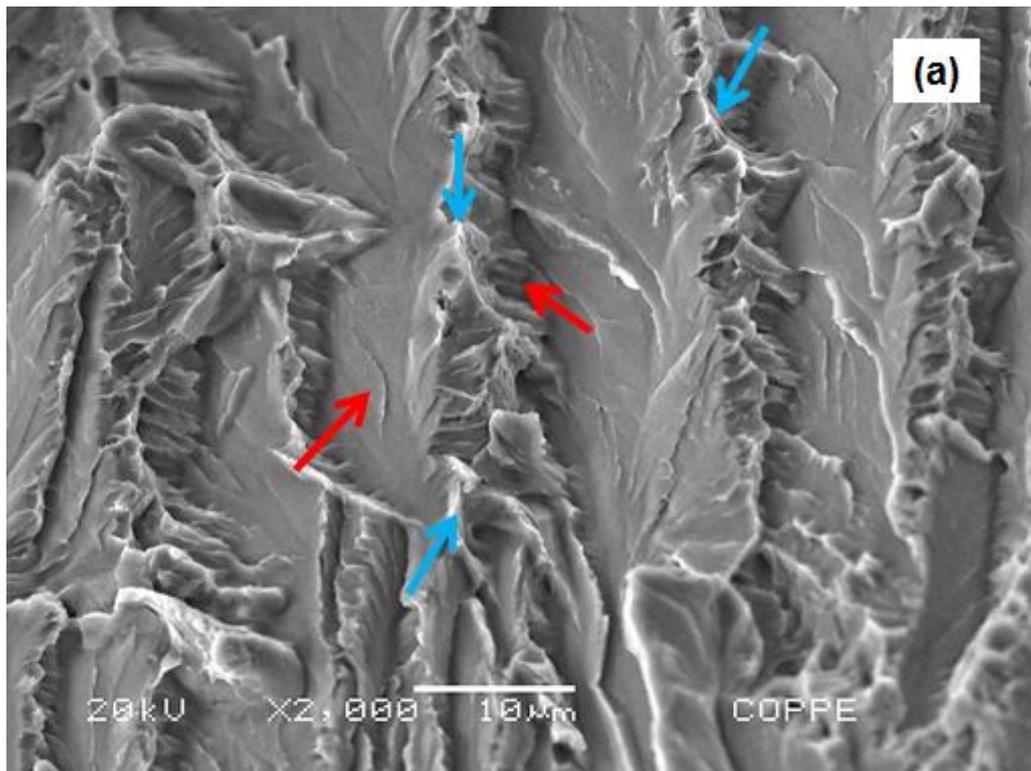


Figura 95 - Superfície de fratura do tubo soldado hidrogenado sob tensão mecânica. Borda externa com fratura por clivagem; (a) região frágil 2000x; (b) Região frágil 5000x.

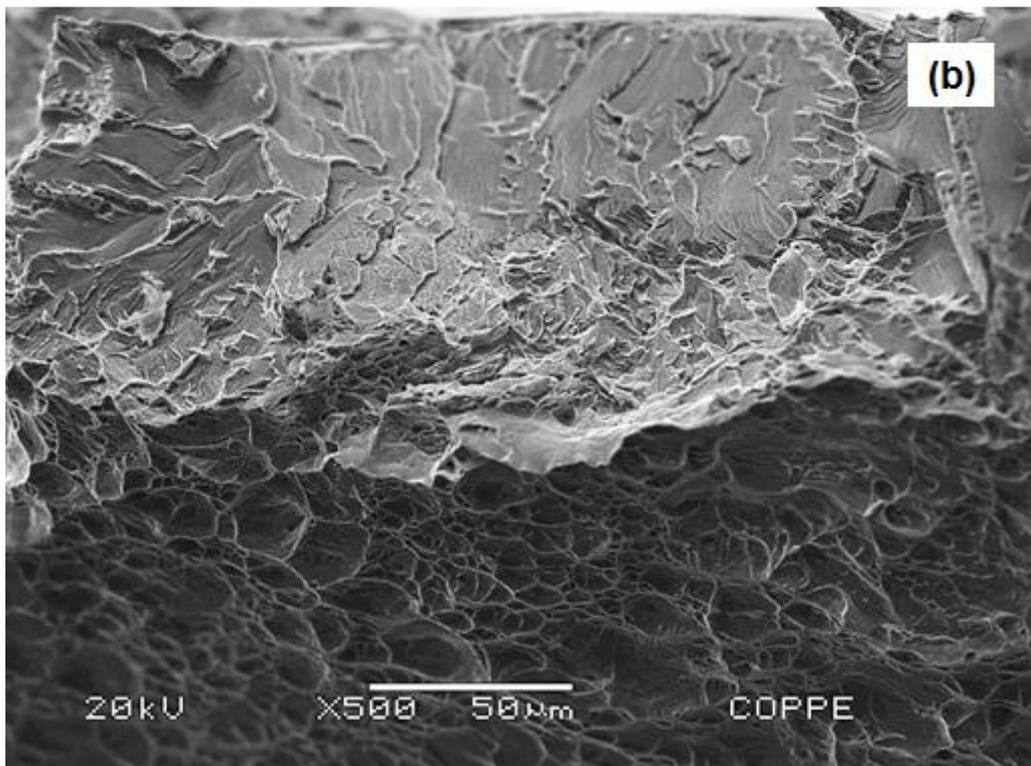
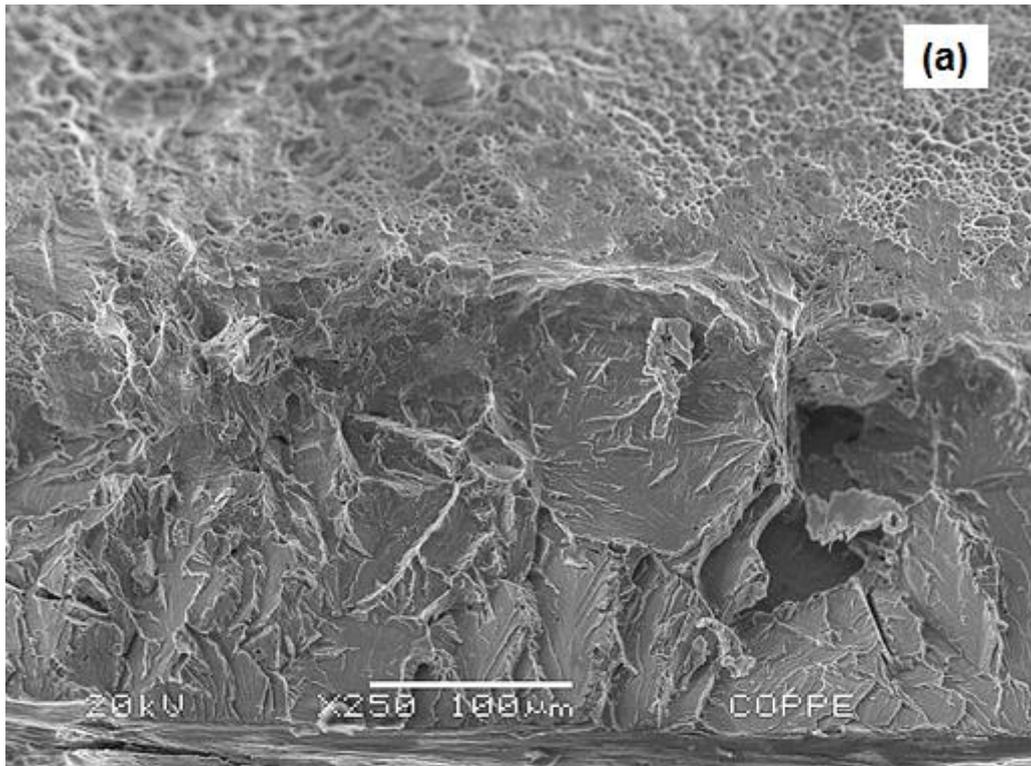


Figura 96 - Superfície de fratura do tubo soldado hidrogenado sob tensão mecânica. Borda externa com facetas de clivagem bem definidas; (a) região de transição frágil-dúctil 250x; (b) região de transição frágil-dúctil 500x.

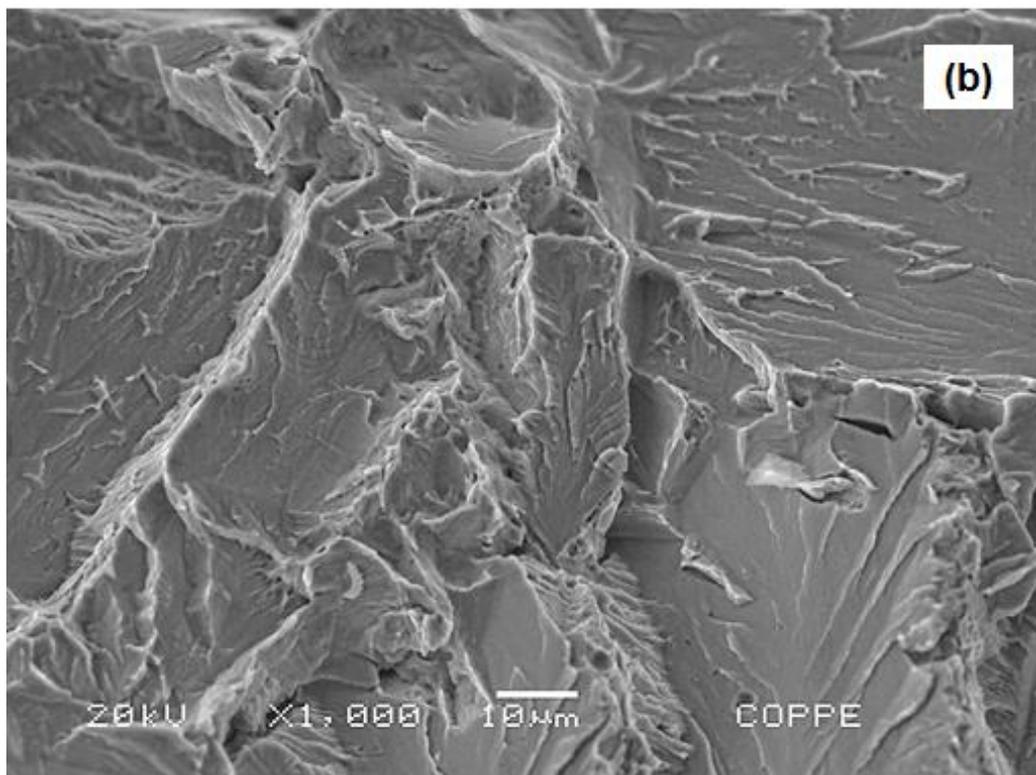
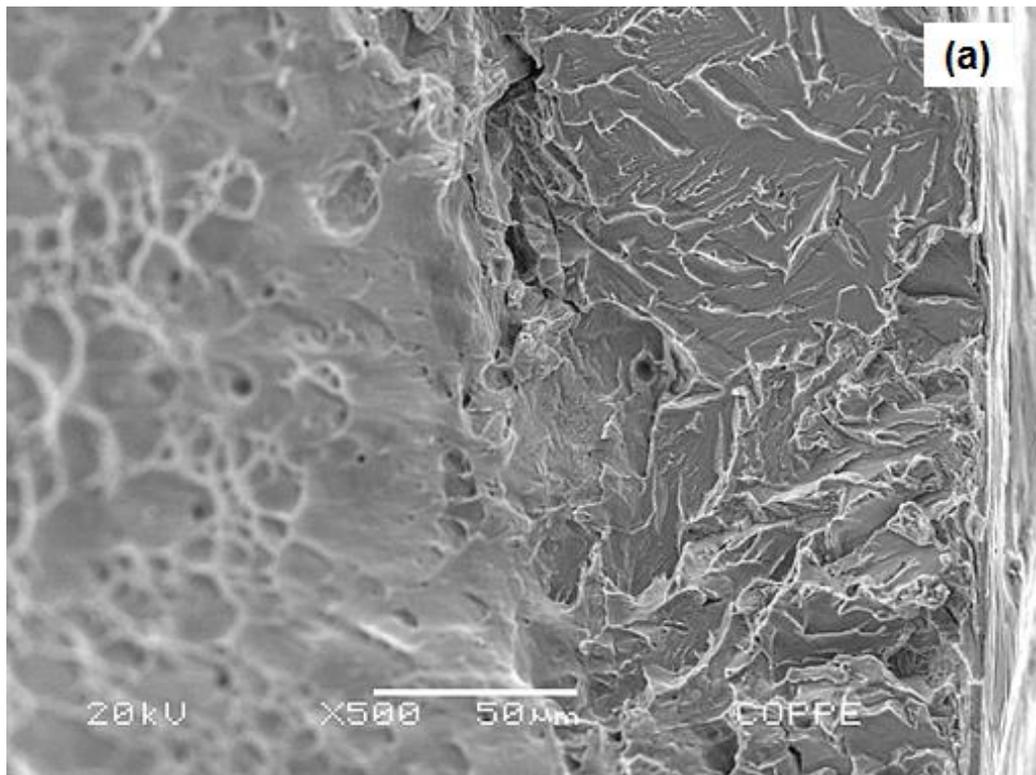


Figura 97 - Superfície de fratura do tubo soldado hidrogenado sob tensão mecânica. Borda externa com facetas de clivagem bem definidas; (a) região de transição frágil-dúctil; (b) região frágil.

Na região externa dos tubos hidrogenados, fica evidente que a concentração *threshold* de hidrogênio para fragilizar o material foi atingida. A restrição da região fragilizada, a uma pequena faixa da espessura da parede do tubo, se deve ao baixo coeficiente de difusão ($\sim 10^{-15}$ m²/s) de hidrogênio nos AISD. Contudo, é possível que os átomos de hidrogênio tenham penetrado até porções mais internas do tubo, no entanto, a concentração foi abaixo da *threshold* de fragilização [98].

Com o intuito de verificar como a difusão de hidrogênio varia entre as amostras e sua respectiva condição de ensaio, o comprimento da camada hidrogenada foi medida usando como base a extensão da região fragilizada. As aferições estão dispostas na Tabela 15. Devido às poucas evidências de superfícies fragilizadas por hidrogênio, não foram efetuadas medições para as amostras de tubo deformado 5% hidrogenado e tubo soldado hidrogenado.

Tabela 15 - Comprimento da camada fragilizada para as amostras hidrogenadas.

Amostra	Condição	Camada hidrogenada [μm]
Tubo como recebido	Hidrogenado	43,67 \pm 8,51
	Hidrogenado sob tensão	86,74 \pm 9,62
Tubo deformado 5%	Hidrogenado	-
Tubo deformado 2%	Hidrogenado sob tensão	80,70 \pm 15,17
Tubo soldado	Hidrogenado	-
	Hidrogenado sob tensão	112,14 \pm 18,21

4.6 RESULTADOS ANTERIORES

Em estudo anterior, SILVA [71] verificou o efeito da corrente de proteção catódica sobre os mesmos tubos de AISD. Neste trabalho foi realizado uma série de ensaios de hidrogenação sob tensão, em tubos como recebido e soldados, onde cada amostra foi submetida uma corrente elétrica distinta, conforme listado na seção 3.3.

Os resultados evidenciaram que à medida que a corrente de proteção catódica aumentava, maior era a fragilização pelo hidrogênio nos tubos como recebido. Ou seja, quanto maior a corrente elétrica, aplicada durante o ensaio de hidrogenação sob tensão, menor a deformação do tubo ensaiado em tração uniaxial.

Nos tubos como recebido, a relação entre a deformação *versus* corrente catódica se aproximou de uma função exponencial decrescente, conforme figura 98. Já nos tubos soldados, a variação da corrente pouco influenciou na fragilização. Devido às alterações microestruturais, as propriedades mecânicas dos tubos soldados estão aquém dos tubos como recebido, não importando se houve hidrogenação ou não. Segundo a figura 99, a deformação dos tubos soldados varia linearmente com a corrente. De fato, não foi possível calcular uma função exponencial que convergisse com os valores de deformação dos tubos soldados.

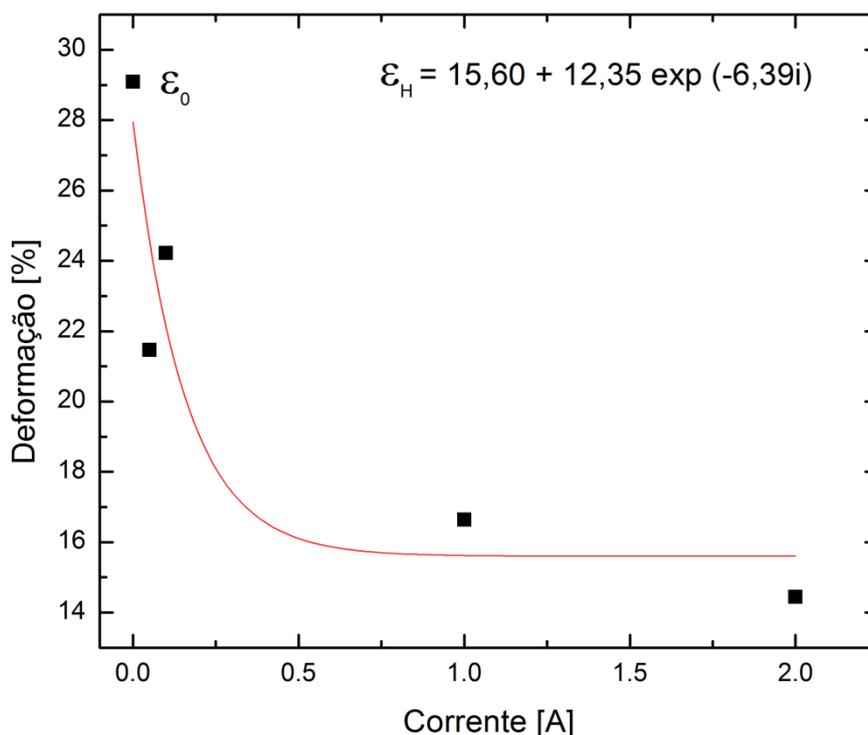


Figura 98 - Variação da deformação, no ensaio de tração, para os tubos como recebido hidrogenados (ϵ_H) com diferentes correntes catódicas (i). Note que a corrente igual à zero representa tubo como recebido sem hidrogênio (ϵ_0).

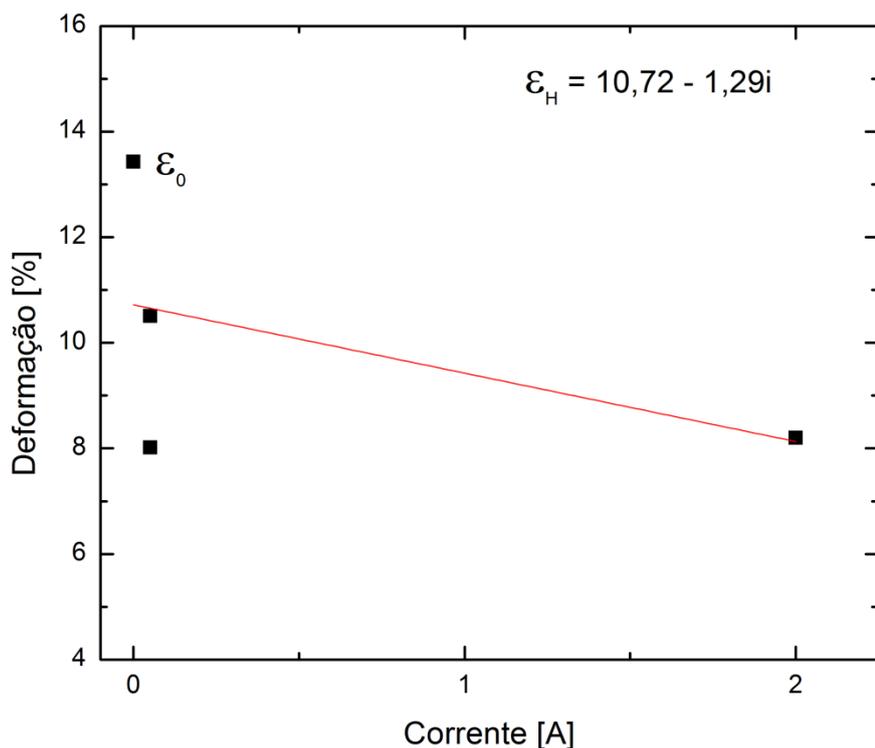


Figura 99 - Variação da deformação, no ensaio de tração, para os tubos soldados hidrogenados (ϵ_H) com diferentes correntes catódicas (i). Note que a corrente igual à zero representa tubo soldado sem hidrogênio (ϵ_0).

No trabalho anterior, além da análise da superfície de fratura, segundo seção 3.2.7, também foram executadas micrografias da seção longitudinal da região de fratura. Desta forma, é possível verificar a morfologia e a forma de propagação das trincas secundárias em cada tipo de microestrutura. As micrografias foram preparadas, conforme a seção 3.2.1 e atacadas com solução de ácido oxálico 10%.

As fractografias dos tubos como recebido hidrogenados sob tensão apresentaram o mesmo aspecto de fratura frágil, na borda externa, evidenciando no estudo presente. Conforme a figura 100, apenas uma pequena parcela da espessura do tubo sofreu fratura por quasiclivagem. Ao deslocar-se para o interior do tubo, a aparência da fratura se modifica para dúctil.

As trincas secundárias nos tubos como recebido se concentram em regiões próximas a fratura, tendo tamanho tanto macroscópico quanto microscópico (figura 101). As trincas macroscópicas (figura 102) exibem deformação plástica em sua ponta, com propagação por ambas as fases e, subsequente, imobilização na austenita ou na interface ferrita/austenita. Conforme a figura 103, que representa uma trinca secundária microscópica, fica evidente que a austenita não ofereceu resistência à propagação da trinca nos estágios iniciais.

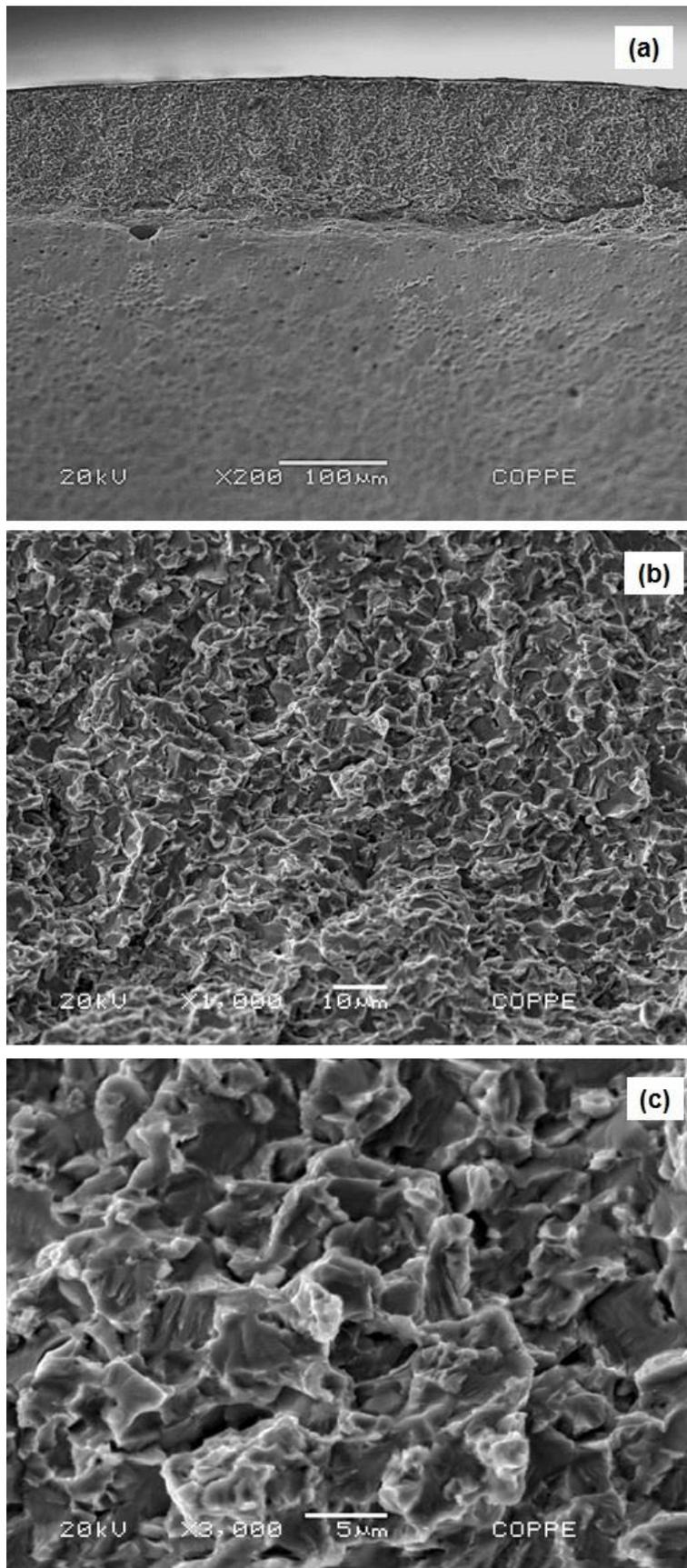


Figura 100 - Fractografia do tubo como recebido hidrogenado sob tensão, em corrente elétrica de 1A. (a) transição de fratura frágil-dúctil; (b) região frágil 1000x; (c) região frágil 3000x.

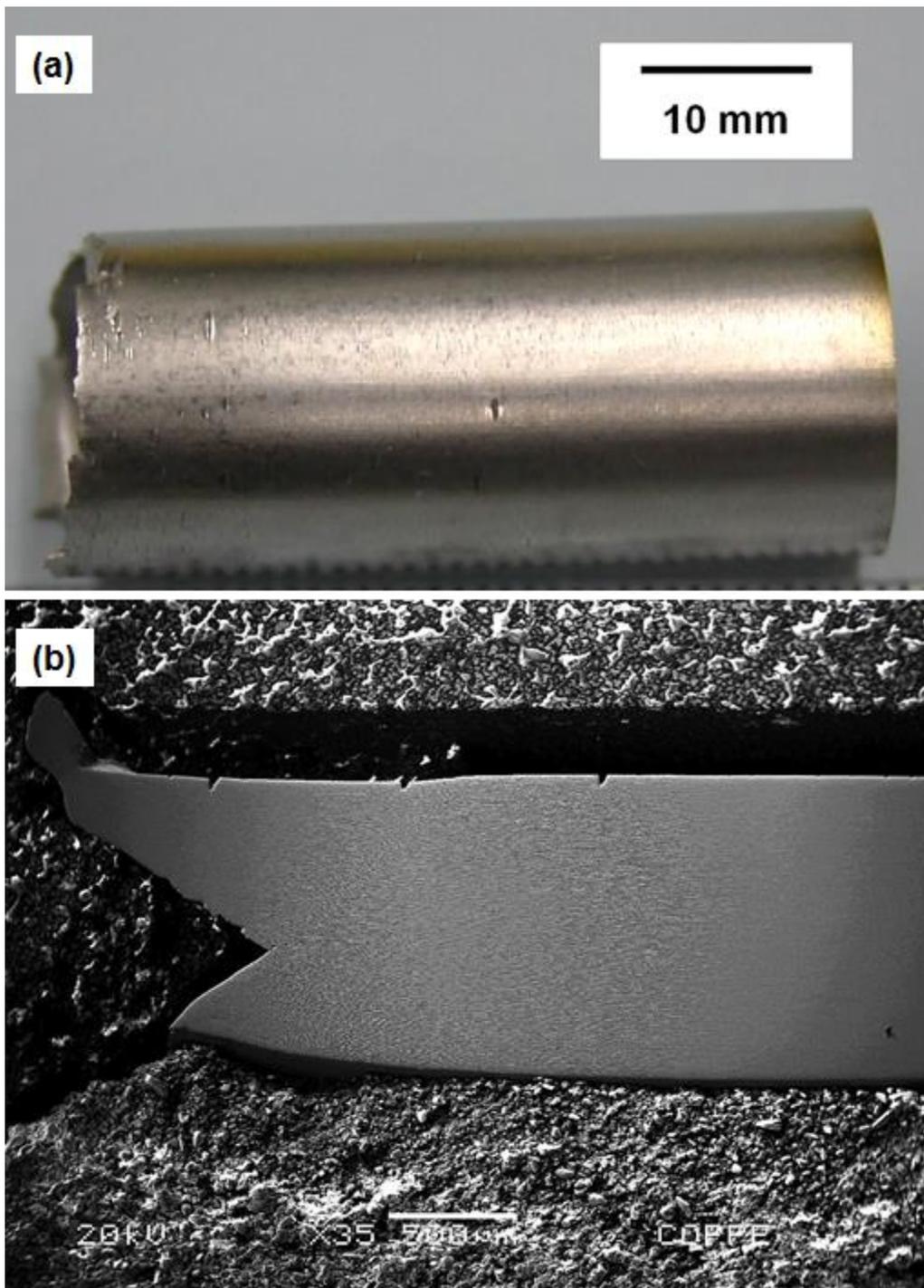


Figura 101 - Trincas secundárias no tubo como recebido hidrogenado sob tensão, com corrente elétrica de 1A; (a) vista lateral da fratura da amostra; (b) perfil longitudinal da fratura.

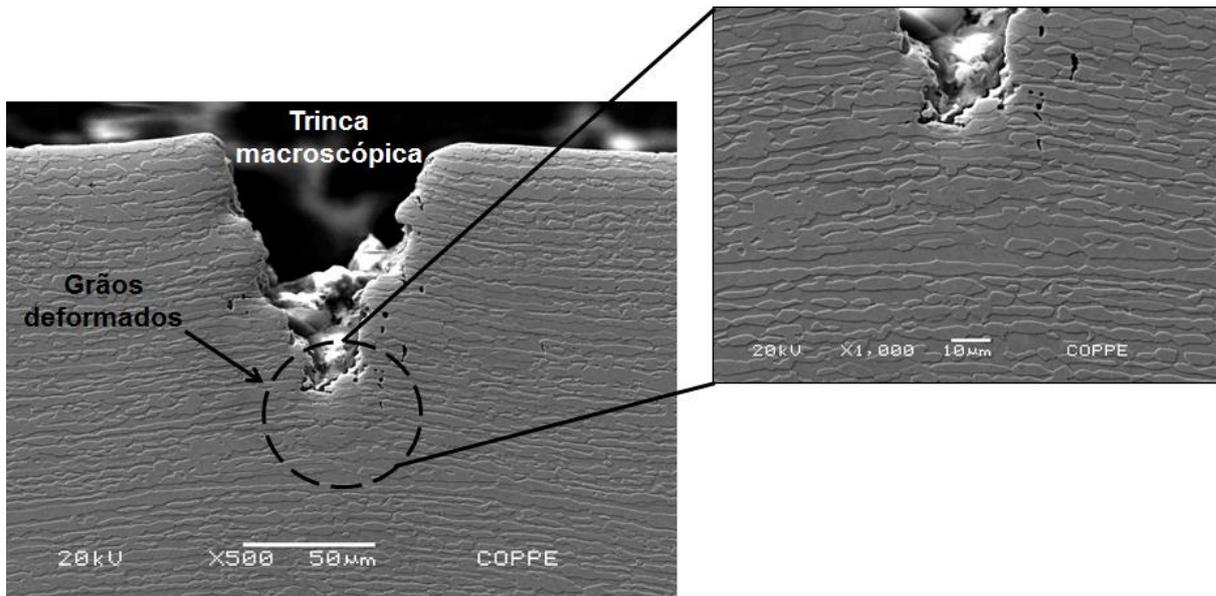


Figura 102 - Trinca secundária macroscópica da fratura do tubo como recebido hidrogenado sob tensão, com corrente elétrica de 1A. Esquema exibindo a ponta da trinca plastificada.

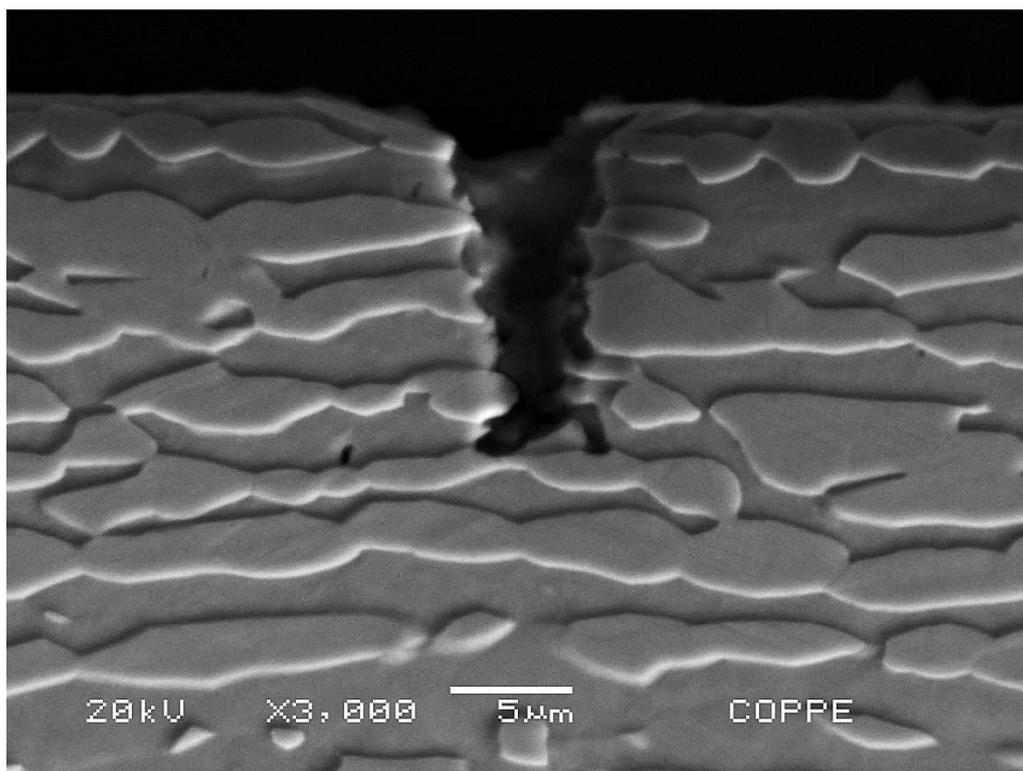


Figura 103 - Trinca secundária microscópica da fratura do tubo como recebido hidrogenado sob tensão, com corrente de elétrica 1A.

As superfícies de fratura dos tubos soldados hidrogenado sob tensão, do estudo prévio, demonstrou uma borda externa de fratura frágil, predominantemente, constituída por clivagem. Tal resultado, que é similar ao presente trabalho, está disposto na figura 104.

No tubo soldado, as trincas secundárias se acumularam preferencialmente na ZF (figura 105). Isto se deve ao elevado teor de ferrita e a morfologia desfavorável da austenita, que favorece a difusão do hidrogênio nesta região da junta soldada. Ao contrário do tubo como recebido, a trinca propagou-se preferencialmente pela ferrita. Quando a trinca não transpôs totalmente a austenita acicular, formada no resfriamento da ZF, a mesma propagou-se através da ferrita contornando os grãos de austenita (figura 106).

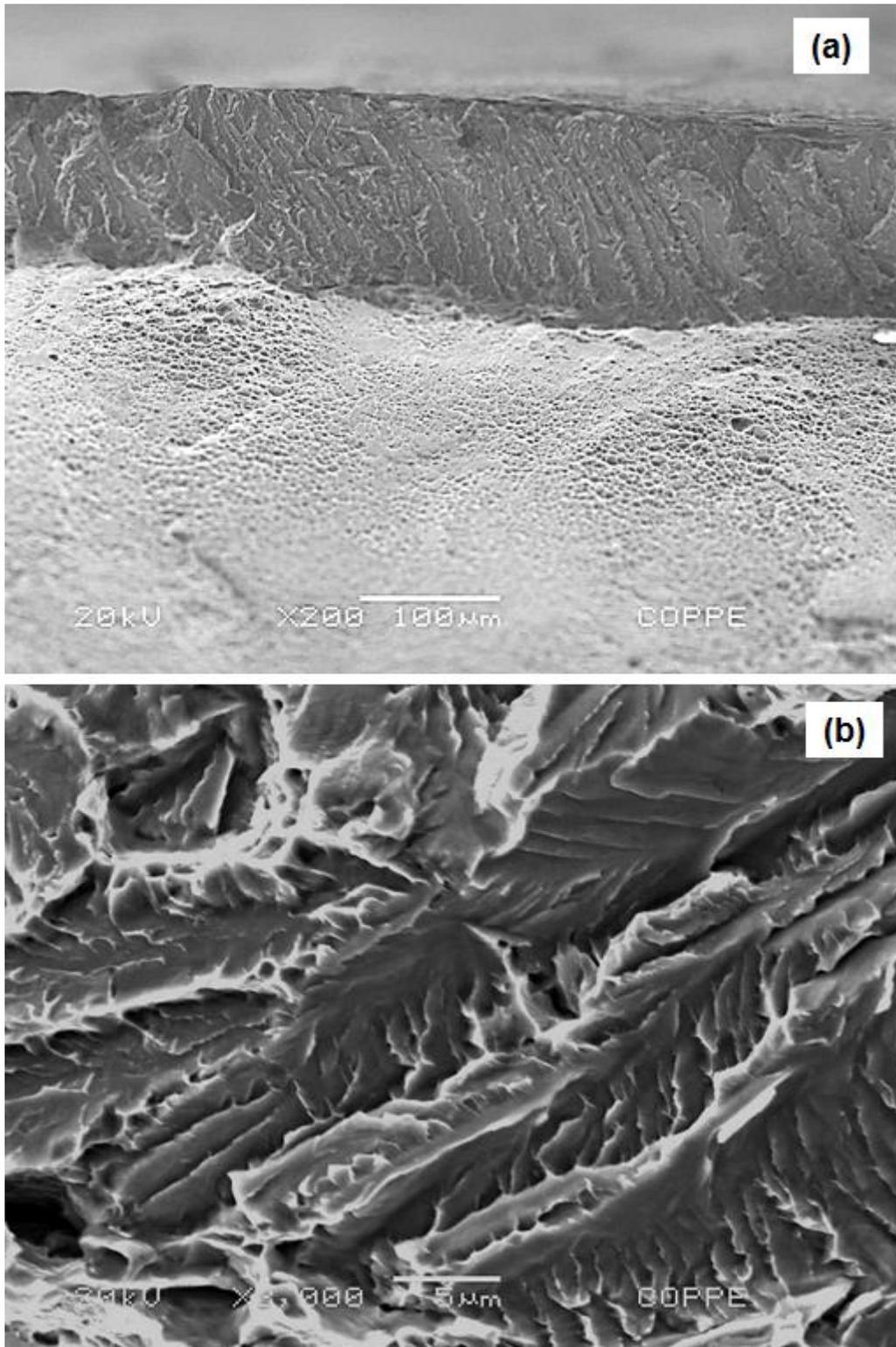


Figura 104 - Fractografia do tubo soldado hidrogenado sob tensão, com corrente elétrica de 0,05A. (a) transição de fratura frágil-dúctil; (b) região frágil.

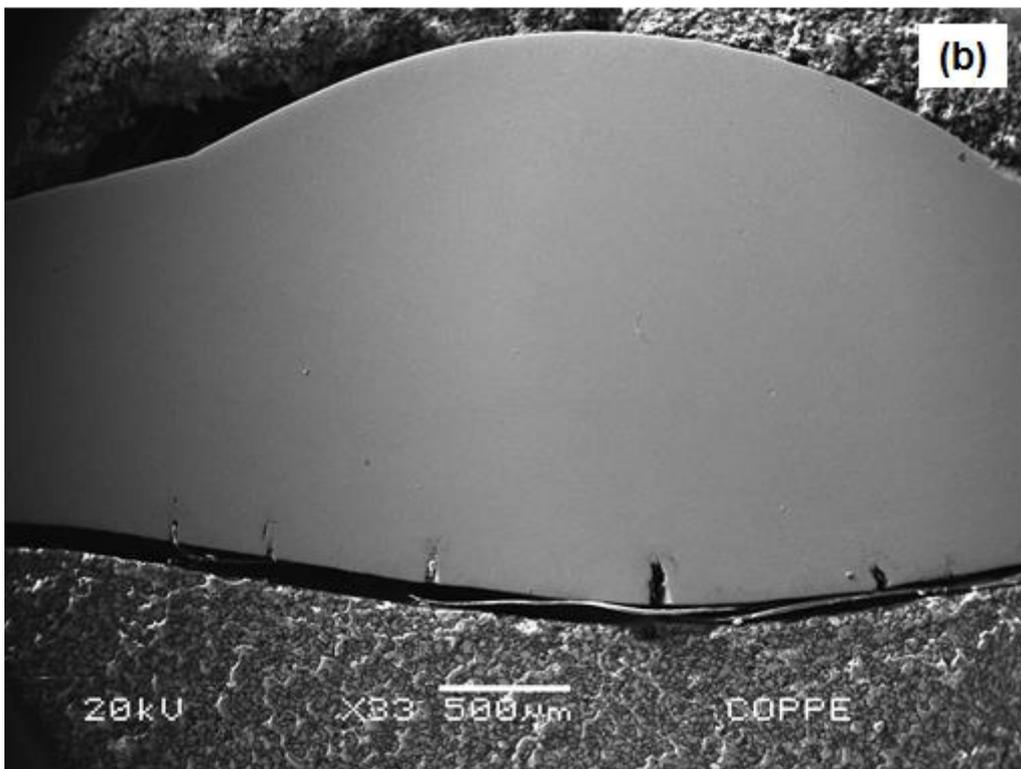
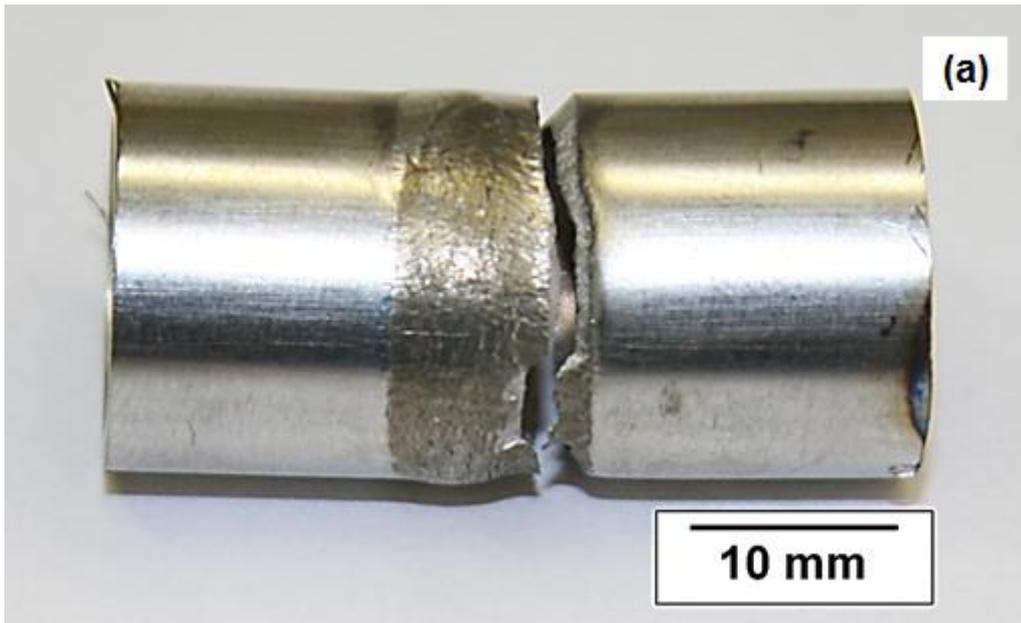


Figura 105 - Trincas secundárias no tubo soldado hidrogenado sob tensão, com corrente elétrica de 0,05A; (a) Vista lateral da fratura do tubo na ZF; (b) Perfil longitudinal da fratura.

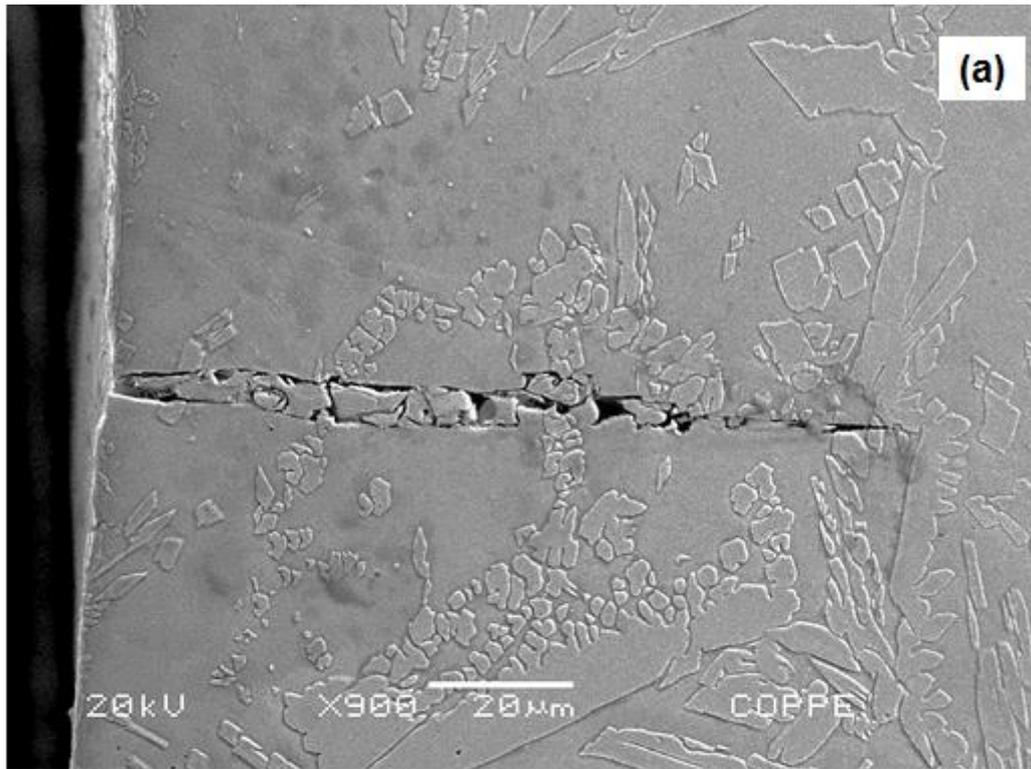


Figura 106 - Trinca secundárias microscópicas da fratura do tubo soldado hidrogenado sob tensão, com corrente elétrica de 0,05A; (a) aumento de 900x; (b) aumento 2000x.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 TUBO COMO RECEBIDO

Ao analisar os resultados do ensaio de tração, verifica-se que a presença de carga mecânica na hidrogenação do tubo como recebido intensificou a fragilização por hidrogênio. Enquanto a amostra hidrogenada sem tensão sofreu uma RD de 10,18%, o corpo de prova hidrogenado com tensão obteve uma RD de 23,82%, em relação ao tubo como recebido e sem hidrogênio.

A aplicação da tensão elástica, durante a hidrogenação, induz um aumento na concentração de hidrogênio no material (Eq. 13). Como a solução de hidrogênio na estrutura cristalina é endotérmica, ao aplicar uma tensão à rede cristalina, a mesma acumulará mais energia interna, aumentando a capacidade de solubilização de hidrogênio atômico [41]. O aumento na concentração de hidrogênio tende a gerar uma maior fragilização da amostra [38, 42].

Na hidrogenação sob carga mecânica, a difusão e a fugacidade não variam. Por outro lado, a permeabilidade de hidrogênio aumentará. A evidência desta observação é que a camada fragilizada do tubo como recebido e hidrogenado com tensão ($86,74 \pm 8,51 \mu\text{m}$) foi praticamente o dobro do tubo como recebido e hidrogenado sem tensão ($43,67 \pm 8,51 \mu\text{m}$). Como a permeabilidade é o produto $\Phi = DK$, e a difusão invariante, significa que a aplicação de tensão elástica na hidrogenação aumenta a solubilidade aparente de hidrogênio no AISD.

A maior perda de ductilidade da amostra hidrogenada com tensão pode estar relacionado à fluência à frio. Devido as diferentes propriedades mecânicas de cada fase (figura 8), a carga mecânica constante, imposta no ensaio de hidrogenação, pode induzir a deformação plástica ao tubo em tensão abaixo do limite do escoamento. Este fenômeno reduz a deformação necessária para a propagação de trincas de *HISC*. Alguns autores [77, 83, 99] comentam que para o AISD sofrer *HISC* é necessário estar sob fluência à frio.

Durante a fluência à frio, a presença de plasticidade na austenita, induzido por deformação ou por zona plástica na ponta de trinca, pode aumentar a concentração de hidrogênio na fase e, conseqüentemente, promover o efeito de HELP, causando o trincamento ao longo de planos {111}. Segundo CASSAGNE e BUSSCHAERT [31], é provável que a fragilização por hidrogênio da austenita somente ocorra com a deformação dinâmica, induzida por fluência à frio.

Na superfície de fratura dos tubos hidrogenados, a borda externa, região que alcançou a concentração *threshold* de fragilização, modifica o seu micromecanismo de fratura de coalescência de microcavidades para quasiclivagem. De forma complementar, a propagação da trinca, conforme figura 103, se deu por ambas as fases. Portanto, a porção de hidrogênio presente na região externa do tubo interage com ambas as fases, resultando na sua fragilização. Note que a associação entre os resultados é aplicável, uma vez que os micromecanismos de fratura, de ambos os estudos, foram equivalentes.

Como exposto na seção de resultados, as pequenas facetas de clivagem estão associadas à falha da ferrita saturada de hidrogênio. As facetas exibem marcas de rio (indicado por setas vermelha na figura 78), que são evidências de deformação plástica prévia. Ou seja, a fase ferrítica com hidrogênio pode se deformar plasticamente antes de sofrer clivagem.

Já na austenita, o hidrogênio promove um efeito de plasticidade localizada (HELP), conforme [100, 101, 102]. Apesar da fragilização macroscópica, a fratura induzida por hidrogênio na austenita é governado por deformação plástica. A presença do hidrogênio diminui a barreira energética para a movimentação de discordâncias, promovendo o deslizamento de planos cristalinos a menores tensões. Nos AIAs, a deformação localizada é ao longo dos planos de elevada tensão de cisalhamento, que são inclinados em relação ao plano de fratura macroscópica.

Apesar das fases serem afetadas pelo hidrogênio de maneira distinta, quando solicitadas mecanicamente existe uma interação entre os micromecanismos de fratura. Segundo SAN MARCHI *et al.* [68], frequentemente, a clivagem na ferrita pode ser promovida pelos concentradores de tensões induzidos pela plasticidade localizada na austenita. A deformação plástica, induzida pelo hidrogênio, na austenita gera um acúmulo de tensão nos contornos de grão ferrita/austenita, catalisando a clivagem na ferrita.

Assim como outros mecanismos de fragilização, este processo será auto catalítico. Pois, o hidrogênio atômico irá se redistribuir em torno dos concentradores de tensões, gerando uma saturação local de hidrogênio que, por consequência, contribuirá para a plasticidade localizada da austenita e a fratura por clivagem da ferrita. Dessa maneira, o hidrogênio na ferrita pode não ser, exclusivamente, a causa da clivagem. Porém, de qualquer forma, o átomo de hidrogênio dissolvido na microestrutura é o responsável por este tipo de fratura.

Ao analisar a superfície de fratura dos tubos como recebido, observa-se que os planos de fratura que conectam as pequenas facetas de clivagem são oblíquos, em relação ao plano de fratura nominal, conforme as áreas inclinadas indicadas por setas

azuis na figura 78. Estes planos oblíquos refletem uma predominância de deformação plástica localizada, por isso, estes são associados à falha da austenita, seja através do grão ou ao longo de contornos de grãos.

Outra provável evidência da plasticidade localizada, induzida pelo hidrogênio na fase austenítica, é a formação de zona plástica na ponta das trincas secundárias macroscópicas, como exposto na figura 102.

A fratura do tipo quasiclivagem é típica de aços martensíticos revenidos [97]. Diante disto, outra possibilidade que explicaria a formação da fratura por quasiclivagem é a transformação martensítica da austenita ($\gamma \rightarrow \varepsilon$ ou $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$) induzida pelo hidrogênio. A distorção do retículo cristalino, induzido pelo hidrogênio, altera a estrutura cristalina da austenita para hexagonal compacta ou CCC, que sofre fratura por clivagem.

É válido ressaltar que a taxa de deformação aplicada durante o ensaio de tração ($2,77 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) é certamente lenta o suficiente para permitir a interação entre a microestrutura do AISD e o hidrogênio, nas regiões com concentração de *threshold* [7, 68].

Conforme exposto, a interação entre o hidrogênio e a microestrutura dos AISD é o principal fator que definirá a susceptibilidade da liga a fragilização por hidrogênio. Segundo AN e DOBSON [72], tubings de AISD UNS S32750 (que foram exatamente o alvo deste estudo) ao respeitar todos os requisitos microestruturais (por exemplo, percentual ferrítico, espaço inter-austenítico e percentual de fases intermetálicas) podem ser submetidos até 130% da tensão de escoamento a potenciais de proteção catódica da ordem de -1050 mV (Ag/AgCl) sem falhas.

Dentre as falhas reportadas para os AID sobre proteção catódica em aplicação submarina [74], elas podem ser divididas em 2 grupos [99]:

- Forjados com carga excessiva, algumas vezes com espaçamento inter-austenítico grosseiro
- Soldas de filete subprojetadas e/ou com alto teor de ferrita.

Nestes casos, não foi somente a sobre carga mecânica responsável por catalisar a falha por *HISC*. O efeito combinado com a microestrutura fora dos requisitos normativos contribuiu de maneira significativa. Estas falhas somente podem ser mitigadas quando os requisitos normativos, em relação à microestrutura, tensão/deformação e fabricação, forem atendidos.

5.2 TUBO DEFORMADO

Apesar da pouca deformação plástica induzida aos tubos (5%), a amostra deformada sem hidrogênio sofreu uma RD considerável (30,96%), em relação ao tubo com recebido. Ao acrescentar o efeito do hidrogênio aos tubos deformados, verifica-se uma queda na ductilidade das amostras, apesar da redução do coeficiente de difusão.

Os aprisionadores formados na deformação plástica, de fato, reduzem o coeficiente efetivo de difusão (D_{eff}), pois antes de permear pela rede cristalina, o hidrogênio preencherá os sítios aprisionadores criados. No entanto, a aplicação de trabalho a frio cria aprisionadores de maior energia para adsorção, dissociação e absorção de hidrogênio atômico na superfície metálica. Além disso, destrói a camada de óxido passivo que previne absorção de hidrogênio. Assim, a presença de deformação plástica aumenta a taxa de absorção de hidrogênio, ou seja, a permeabilidade no material [70, 74].

Em paralelo, conforme exposto na equação (23), a presença dos aprisionadores aumenta a solubilidade aparente do material. Ou seja, além da concentração de hidrogênio solubilizado nos interstícios da rede cristalina, haverá uma concentração adicional solubilizada nos aprisionadores. Portanto, existirá uma maior quantidade de hidrogênio disponível para a fragilização do material.

A camada fragilizada do tubo deformado 2% e hidrogenado sob tensão apresentou um comprimento de $80,70 \pm 15,17 \mu\text{m}$, condizente com o esperado aumento da permeabilidade, seja pela deformação prévia ou tensão aplicada na hidrogenação. Este resultado pode ser um indício da redução do coeficiente de difusão. Entretanto, a quantidade de hidrogênio no material deve ser maior do que o tubo como recebido.

Adicionalmente, o aumento da resistência mecânica por deformação longitudinal implica em uma maior solubilização de hidrogênio. Materiais mais resistentes sustentam maiores tensões aplicadas, que aumenta a dissolução de hidrogênio em regiões de concentradores de tensões, como ponta de trincas. Desta forma, a probabilidade de fragilização do material se eleva [39, 61, 68].

O aspecto da superfície de fratura do tubo 2% deformado hidrogenado sob tensão foi similar aos tubo como recebido hidrogenados. Por isso, a análise feita sobre os micromecanismos de fratura do tubo como recebido também são válidas ao tubo como deformado.

Para complementar o exame das trincas secundárias, a seção longitudinal da fratura do tubo deformado 2%, hidrogenado sob tensão, foi analisada no presente estudo (figura 107). Similar ao observado no tubo como recebido, as trincas

secundárias se propagaram através de ambas as fases, até se imobilizarem em um grão austenítico ou contorno de grão ferrita/austenita (figura 108). Ou seja, a austenita também não atuou como uma barreira efetiva contra a propagação das trincas.

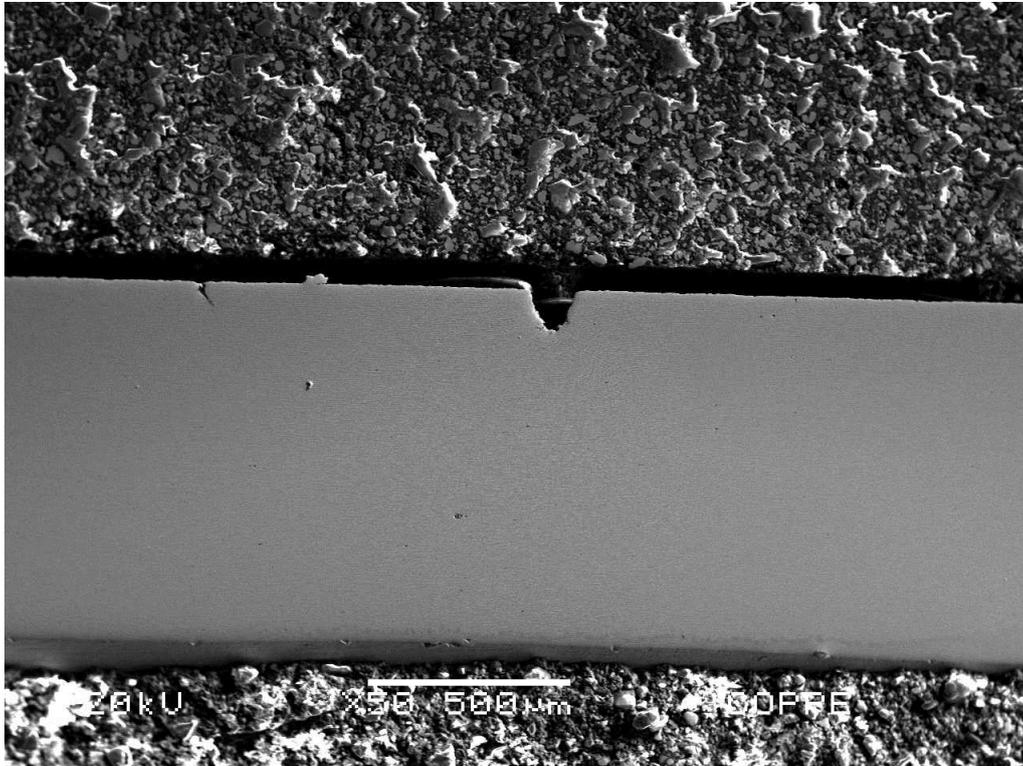


Figura 107 - Trincas secundárias no tubo deformado 2%, hidrogenado com tensão. Perfil longitudinal respectivo a fratura da figura 87.

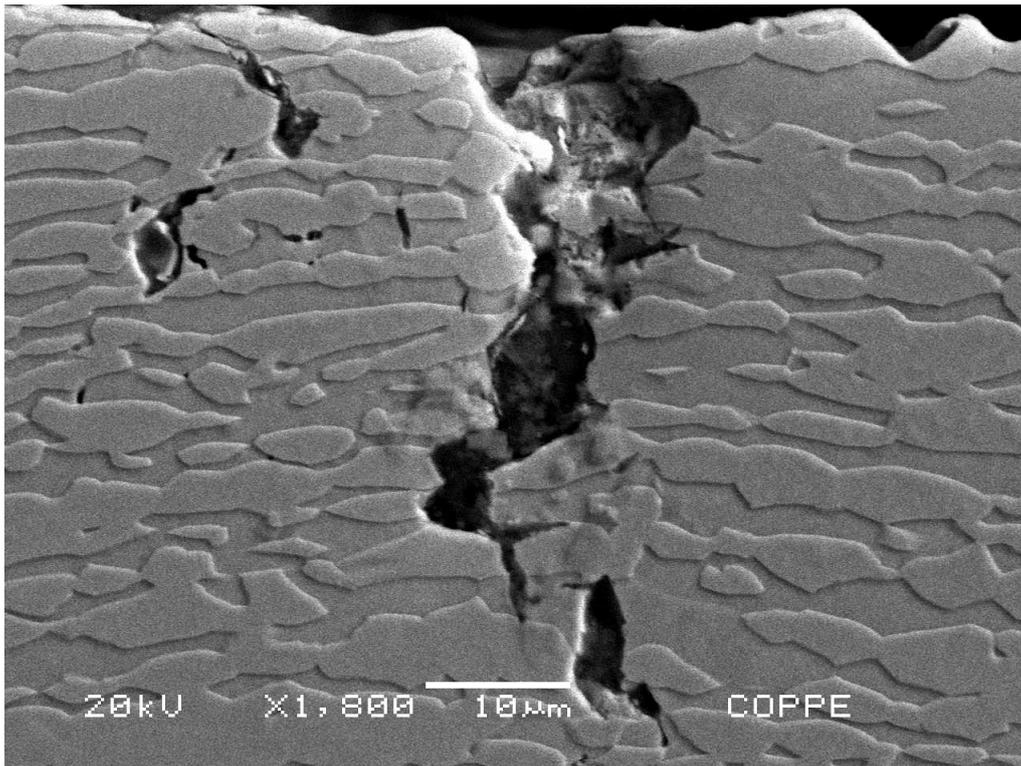


Figura 108 - Trinca secundária microscópica da fratura do tubo deformado 2%, hidrogenado com tensão.

Além disso, é visível que a plasticidade na ponta da trinca macroscópica foi intensificada (figura 109), em comparação ao tubo como recebido. Provavelmente, a maior zona plástica na ponta da trinca está ligada ao aumento da concentração de hidrogênio, que induz uma plasticidade localizada na fase austenítica.

Segundo KIVISAKK e HOLMQUIST [103], o AISD UNS S32750 sem deformação plástica é imune ao *HISC*, desde que sejam atendidos os requisitos microestruturais. Como os *tubings* de AISD, componentes de umbilicais, operam com deformação residual, é extremamente importante avaliar a susceptibilidade ao *HISC* dos mesmos.

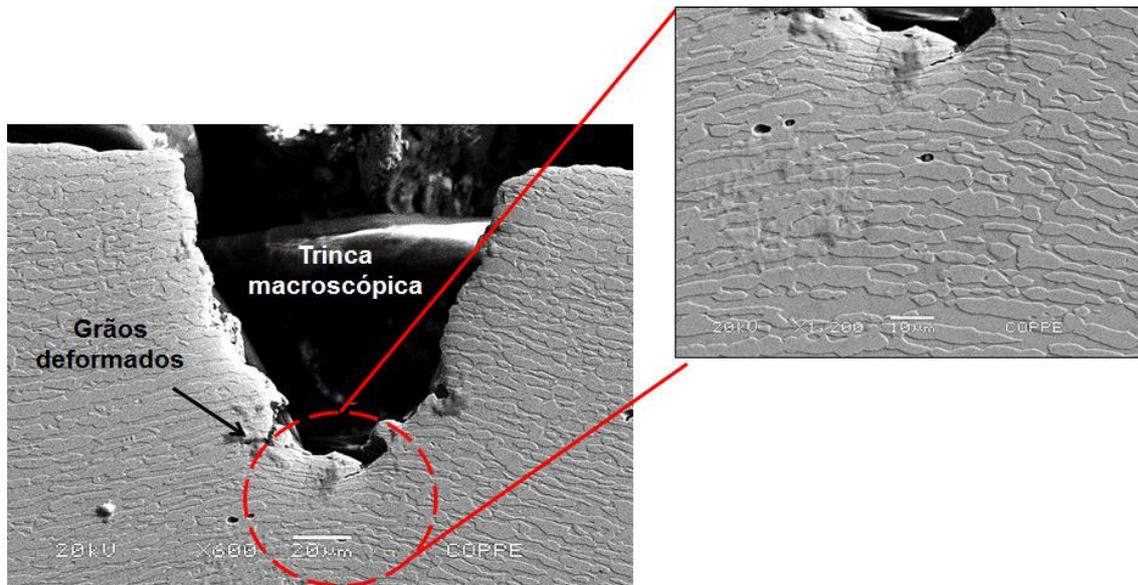


Figura 109 - Trinca secundária macroscópica da fratura do tubo deformado 2%, hidrogenado sob tensão. Esquema exibindo a ponta da trinca plastificada.

5.3 TUBO SOLDADO

Como evidenciado nos resultados de ensaio de tração, a queda brusca na tenacidade do tubo soldado, em relação ao tubo como recebido, está diretamente vinculada às transformações microestruturais, provocadas pela soldagem. Ao adicionar, o provável, efeito de tensões residuais sobre a junta soldada, demonstra-se que a união de tubos de AISD por processos de soldagem é uma etapa crítica, pois a presença de um cordão de solda prejudica significativamente a resistência mecânica da estrutura.

Em relação ao mecanismo de *HISC*, o metal de solda também terá uma influência determinante. Visto que o tubo soldado hidrogenado sob tensão apresentou o maior comprimento de camada fragilizada ($112,14 \pm 18,21\mu\text{m}$), é intuitivo que a difusão de hidrogênio através da solda é acentuada. De acordo com as micrografias do tubo soldado, é nítido que as seguintes alterações microestruturais foram cruciais para acelerar a difusão do hidrogênio:

- 1) Fração volumétrica de ferrita: o equilíbrio entre os volumes de fases é desfeito, e a ferrita, tanto na ZF quanto na ZAC, torna-se a fase predominante. O maior percentual de ferrita (fase com maior coeficiente de difusão de hidrogênio), conseqüentemente, acelera a difusão de hidrogênio pelo AISD. Com o menor percentual de austenita, a quantidade de aprisionadores de hidrogênio é reduzida, aumentando a quantidade de hidrogênio difusível no material.

- 2) Morfologia da austenita: especificamente na ZF, a rede contínua de ilhas austeníticas, extremamente alongada, é desfeita. A microestrutura bruta de fusão forma uma austenita acicular e dispersa, decrescendo o fator de tortuosidade para a difusão de hidrogênio no AISD. De fato, a austenita alongada cria um “cuto-circuito” de difusão na ferrita.
- 3) Crescimento do grão ferrítico: induzido na ZAC, promove um aumento do espaçamento inter-austenítico. Desta forma, o fator de tortuosidade diminui, e a difusão de hidrogênio no AISD será menos sinuosa.

Devido à diferença de difusividade entre a ZF e o metal de base, um acúmulo de hidrogênio poderá ocorrer na interseção dessas regiões. Ou seja, a ZAC torna-se a região preferencial a propagação de trincas por *HISC* [71, 77].

Os comentários acima consideram somente o efeito das transformações microestruturais sobre a difusão de hidrogênio. No entanto, é válido ressaltar, que todas as alterações citadas também afetam o comportamento mecânico do material. Como a austenita confere resistência à propagação de trincas no AISD, quaisquer alterações na sua morfologia, espaçamento intergranular e percentual poderá diminuir a capacidade de imobilização das trincas [3, 13, 31, 68, 74, 75, 76].

O efeito dos concentradores de tensões e/ou tensões residuais no cordão de solda também influenciam no fenômeno de *HISC*, pois a presença de campos localizados de tensão hidrostática aumentam a concentração de hidrogênio nesta região. Como a fratura do tubo soldado sem hidrogênio também ocorreu na ZAC, existe uma evidência de que o acúmulo de tensões contribua diretamente na tenacidade desta região. Por isso, é importante avaliar o quanto estes fatores catalisam a fragilização por *HISC* do material soldado.

Como as trincas secundárias no tubo soldado se propagaram, preferencialmente, pela ferrita, contornando os grãos austeníticos, é provável que a porção fragilizada, da borda externa, realmente sofreu uma fratura totalmente por clivagem. O maior percentual de ferrita na microestrutura e, conseqüentemente, a maior concentração de hidrogênio na microestrutura poderá contribuir diretamente na modificação da forma de fratura de quasiclivagem para clivagem. Este paralelo com o presente trabalho é válido, uma vez que os micromecanismos de fratura, de ambos os estudos, foram similares.

6 CONCLUSÕES

De acordo com as observações, realizadas tanto no estudo prévio como no presente, as principais conclusões do trabalho geral são:

- O tubo de AISD UNS S32750, como recebido, possui elevada tenacidade, onde o limite de escoamento e deformação plástica são da ordem de 700 MPa e 30%, respectivamente. Entretanto, após sofrerem hidrogenação em solução de 3,5% NaCl, os tubos apresentaram uma redução de ductilidade significativa, sendo 10,18% para amostra hidrogenada e 23,82% para a amostra hidrogenada sob tensão.
- A concentração de hidrogênio nos tubos deformados tende a ser mais elevada, devido a maior densidade de aprisionadores. No entanto, a interação com o hidrogênio não foi tão deletéria quanto na condição com recebido. Enquanto o tubo deformado apresentou redução de ductilidade de 30,96%, em relação o tubo como recebido, as amostras hidrogenadas sofreram uma queda de 34,87% e 34,63%, respectivamente, para o tubo deformado 5% hidrogenado e tubo deformado 2% hidrogenado sob tensão.
- As transformações microestruturais nas regiões da ZAC e da ZF, induzidas pelo processo de soldagem, são extremamente prejudiciais às propriedades mecânicas do material. Dentre todos os tipos de amostras, os tubos soldados possuem a menor capacidade de deformação plástica, mesmo na condição livre de hidrogênio ($\varepsilon = 11,01\%$). Com a tenacidade já deteriorada, o efeito do hidrogênio não é tão marcante quanto nos tubos como recebido. A redução de ductilidade das amostras hidrogenadas, em relação ao tubo soldado, foi de 6,81% e 13,53% respectivamente, para o tubo hidrogenado e tubo hidrogenado sob tensão.
- A aplicação de carga mecânica durante a hidrogenação dos tubos de AISD UNS S32750, independente da amostra, eleva a concentração de hidrogênio absorvida pelo material. A maior espessura de camada fragilizada, nas amostras hidrogenadas sob tensão, é um indicativo do aumento da permeabilidade e, conseguinte, da concentração de hidrogênio. A maior quantidade de hidrogênio disponível no material, conseqüentemente, diminui a resistência ao trincamento por *HISC*.
- A superfície de fratura das amostras como recebido e deformada, na condição hidrogenada, somente indicam fratura do tipo frágil nas porções mais externas do tubo. Nesta região foram encontradas evidências de fratura por quasiclivagem. No interior do tubo, o tipo de fratura se modifica para dúctil,

indicando que a concentração *threshold* para a fragilização por hidrogênio somente é atingida na camada subsuperficial do tubo.

- A superfície de fratura da amostra soldada hidrogenada sob tensão indica fratura do tipo frágil nas porções mais externas do tubo. Nesta região foram encontradas evidências de fratura por quasiclivagem e clivagem. No interior do tubo, o tipo de fratura se modifica para dúctil. A modificação do mecanismo de fratura frágil ocorre devido ao elevado percentual de ferrita na região do cordão de solda.
- As trincas secundárias nas amostras como recebida e deformada 2%, na condição hidrogenada sob tensão, se concentram na região próxima à fratura dos tubos ensaiados em tração. Nos dois casos, a propagação da trinca foi através de ambas as fases, com imobilização subsequente na fase austenítica ou na interface ferrita/austenita. Nos estágios iniciais, a austenita não ofereceu resistência à propagação das trincas.
- A propagação de trincas secundárias na amostra soldada, diferentemente das condições como recebido e deformado, ocorreu preferencialmente pela ferrita. A predilação de propagação na ferrita corrobora com a modificação do micromecanismo de fratura de quasiclivagem para clivagem, conforme observado na superfície de fratura dos tubo soldado hidrogenado sob tensão.
- A susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio é dependente da microestrutura, do nível de tensão/deformação e das condições de carregamento por hidrogênio. À medida que os requisitos normativos não são respeitados, a probabilidade de fragilização do material aumenta.
- As aplicações de ligas AISD sob carga mecânica, deformadas plasticamente e/ou com juntas soldadas devem ser criteriosamente analisadas quando sujeitas a proteção catódica. Pois, caso estejam fora dos padrões normativos, como teor de ferrita, espaçamento inter-austenítico, nível de tensão/deformação e potencial de proteção catódica, a operação em solução aquosa com 3,5% NaCl sujeita a proteção catódica, em torno de -1050mV (Ag/AgCl) não é indicada.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito da fluência à frio em corpos de prova de AISD sob tensão constante. Quantificar influência deste fenômeno no mecanismo de fragilização por *HISC*;
- Mensurar as cargas resultantes de tensões residuais e concentradores de tensões nos cordões de solda de AISD. Avaliar o efeito destas variáveis na resistência ao *HISC*;
- Realizar ensaios de dessorção térmica (*Temperature Programmed Desorption - TPD*) para estimar a concentração de hidrogênio presente em cada condição de carregamento por hidrogênio (tipo de microestrutura em AISD vs. tipo de hidrogenação);
- Ensaaios de permeação eletroquímica e/ou gasosa para determinar o coeficiente de difusão para cada tipo de microestrutura (como recebido, deformado e soldado) de AISD;
- Medir o espaço inter-austenítico em juntas soldadas (MB, ZAC e ZF) de AISD;
- Investigar a transformação martensítica da austenita induzida pelo hidrogênio em AISD.

8 REFERÊNCIAS

- [1] GIRALDO, C. P. S., **Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasses de aços inoxidáveis duplex**. Dissertação de M.Sc., Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica/USP, São Paulo, SP, 2001.
- [2] ASM HANDBOOK, **Metals Handbook Volume 6: Welding, Brazing and Soldering**. USA, ASM International, 1993.
- [3] LEITE, R. A., **Avaliação da tenacidade a fratura de uma junta soldada de um aço inoxidável superduplex com a utilização de proteção catódica**. Dissertação de M.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, RS, 2009.
- [4] GUNN, R. N., **Duplex Stainless Steels - Microstructure, properties and applications**. 2 ed., Cambridge, Abington Publishing, 2003.
- [5] WEN, S., LUNDIN, C. D., BATTEN, G., **Metallurgical evaluation of cast duplex stainless steels and their weldments – Final Report Volume I**. In: Behavior of Duplex Stainless Steel Castings, DE-FC36-00 ID13975, U.S. Department of Energy, 2005.
- [6] PINTO, P. S. G., **Avaliação da resistência ao impacto de juntas de aço inoxidável superduplex soldadas por GMAW pulsado com diferentes misturas gasosas**. Dissertação de M.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, RS, 2009.
- [7] EL-YAZIG, A. A., HARDIE, D., “The embrittlement of a super duplex stainless steel by hydrogen in a variety of environments”, **Corrosion Science**, v. 38, n. 5, pp. 735-734, 1996.
- [8] LIMA, D. B. P. L., **Avaliação da soldabilidade do aço inoxidável superduplex UNS S32750**. Dissertação de M.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, UFPR, Curitiba, PR, 2006.
- [9] Charles, J., “Past, present and future of duplex stainless steels”. **International Duplex Stainless Steel Conference**, Grado, Italy, 18-20 Jun. 2007.
- [10] 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.
- [11] PINTO, T. B., **Comportamento mecânico de um aço inoxidável duplex do tipo 2205 sob a influência da temperatura e precipitação de fases frágeis**. Tese de D.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, SP, 2001.
- [12] NOWACKI, J., LUKOJC, A., “Microstructural transformations of heat affected zones in duplex steel welded joints”, **Materials Characterization**, v. 56, n. 4-5, pp. 436-441, 2006.
- [13] NILSON, J. O., CHAI, G., **The physical metallurgy of duplex stainless steel**. Sandvik Materials Technology, R&D Centre, S-81181 Sandviken, Sweden.
- [14] SOLOMON, H., DEVINE JR., T., “Duplex stainless steel - A tale of two phases”. In: **Proceedings of Duplex Stainless Steels Conference**, Ohio, pp. 693-756, 1982.
- [15] UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DE PADOVA, Disponível em: http://static.gest.unipd.it/esercizi/IIP_pmmi/acciai_inox.pdf, Acesso em: 16 jan 2013.
- [16] HUMPHREYS, A. O., LI, X., STRANGWOOD, M., BOWEN, P., “The low

temperature fracture behaviour of a super duplex stainless steel (Zeron 100)". **The 6th International Offshore and Polar Engineering Conference**, Los Angeles, California, USA, 26-31 May 1996.

- [17] MARTINS, M., **Caracterização microestrutural-mecânica e resistência a corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 / A890M Grau A**. Tese de D.Sc., Área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, São Carlos, SP, 2006.
- [18] DENG, B., JIANG, Y. M., GAO, J., LI, J., "Effect of annealing treatment on microstructure evolution and the associated corrosion behavior of a super duplex stainless steel", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1-2, pp. 461-464, 2010.
- [19] MARTINS, M., CASTELETTI, L. C., "Microstructural characteristics and corrosion behavior of a super duplex stainless steel casting", **Materials Characterization**, v. 60, n. 2, pp. 150-155, 2009.
- [20] WANG, X-F., CHEN, W-Q., ZHENG, H-G., "Influence of isothermal aging on σ precipitation in super duplex stainless steel" **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v.17, n. 4, pp 435-440, 2010.
- [21] SMUNK, O., **Microstructure and Properties of Modern P/M Super Duplex Stainless Steel**. D.Sc. Thesis, Department of Materials Science and Engineering, Division of Ceramics, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2004.
- [22] LIPPOLD, J. C., KOTECKI, D. J., **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. 1 ed., Hoboken, WILEY-INTERSCIENCE, 2005.
- [23] NILSSON, J. O., KANGAS, P., KARLSSON, T., WILSON, A., "Mechanical properties, microstructural stability and kinetics of sigma phase formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N super duplex stainless steel", **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31, n.1, pp. 35-45, 2000.
- [24] REICK, W., POHL, M., PADILHA, A. F., "Three types of embrittlement in ferritic-austenitic duplex stainless steels", **Metalurgia e Materiais**, v. 3, n. 8, pp. 46-50, 1990.
- [25] MATEO, A., LLANES, L., ANGLADA, M., REDJAIMA, A., METAUER, G., "Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel", **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 17, pp. 4533-4540, 1997.
- [26] NILSSON, J. O., LUI, P., "Aging at 400-600 °C of submerged arc welds of 22Cr-3Mo-8Ni duplex stainless steel and its effect on toughness and microstructure", **Journal of Materials Science and Technology**, vol. 7, n. 9, pp. 853-862, 1991.
- [27] BANAS, J., MAZURKIEWICZ, A., "The effect of copper on passivity and corrosion behaviour of ferritic and ferritic-austenitic stainless steels", **Materials Science and Engineering: A**, vol. 277, n. 1-2, pp. 183-191, 2000.
- [28] ATAMERT, S., KING, J., "Super duplex stainless steels – part1: heat affected zone microstructures", **Materials Science and Technology**, vol. 8, n. 10, pp. 896-912, 1992.
- [29] CIOFU, F., NIOTA, A., DOBROTA, D., **Welds in the duplex stainless steel**. In: Annals of the Oradea University, Fascicle of Management and Technological Engineering, v. IX, n. XIX, Oradea, 2010.
- [30] MODENESI, P. J., MARQUES, P. V., SANTOS, D. B., **Introdução à Metalurgia da Soldagem**. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFMG, Belo Horizonte, MG, 2006.
- [31] CASSAGNE, T. BUSSCHAERT, F., "A review on hydrogen embrittlement of duplex stainless steels", **Corrosion 2005**, 05098, Houston, USA, 2005.
- [32] BELL, B., "Advances in pipeline materials for demanding subsea service",

- Offshore Technology Conference**, OTC-7869-MS, Houston, USA, 1 May 1995.
- [33] MUTHUPANDI, V., BALA SRINIVASAN, P., SESHADRI, S., SUNDARESAN, S., "Effect of weld chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds", **Materials Science & Engineering: A**, v. 358, n. 1-2, pp. 9-16, 2003.
- [34] LONDONÕ, A. J. R., **Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex**. Dissertação de M.Sc., Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica/USP, São Paulo, SP, 1997.
- [35] RAMIREZ, A., LIPPOLD, J., BRANDI, S., "The Relationship between Chromium Nitride and Secondary Austenite Precipitation in Duplex Stainless Steels", **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol. 34, n. 8, pp. 1575-1597, 2003.
- [36] EGHLEMI, A., SHAMANIAN, M., RAEISSI, K., "Effect of current type on microstructure and corrosion resistance of super duplex stainless steel claddings produced by the gas tungsten arc welding process", **Surface & Coatings Technology**, vol. 244, pp. 45-51, 2014.
- [37] PADILHA, A., PLAUT, R., RIOS, P., "Stainless Steel Heat Treatment", In: TOTTEN, G. E. (ed), **Steel Heat Treatment Metallurgy and Technologies**, 1 ed., chapter 12, Boca Raton, USA, CRC Press, 2007.
- [38] SAN MARCHI, C., SOMERDAY, B., ROBINSON, S., "Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures.", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 1, pp. 110-116, 2007.
- [39] KIRCHHEIM, R., "Revisiting hydrogen embrittlement models and hydrogen-induced homogeneous nucleation of dislocations", **Scripta Materialia**, v. 62, n. 2, pp. 67-70, 2010.
- [40] FRAPPART, S., FEAGAS, X., CREUS, J., THEBAULT, F., DELATTRE, L., MARCHEBOIS, H., "Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe-C-Cr martensitic steel under various mechanical stress states", **Material Science and Engineering: A**, v. 534, pp. 384-393, 2012.
- [41] BECK, W., BOCKRIS, J. O., MCBREEN, J., NANIS, L., "Hydrogen permeation in metals as a function of stress, temperature and dissolved hydrogen concentration," **Proceedings of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences**, v. 290, n. 1421, pp. 220-235, 1966.
- [42] OLDEN, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R., "Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels", **Materials & Design**, v. 29, n. 10, pp. 1934-1948, 2008.
- [43] CALLISTER JR., W. D., **Materials Science and Engineering - An Introduction**, 7 ed., York, USA, Quebecor Versailles, 2007.
- [44] TORRES, L. F. L., **Influência da Microestrutura na interação do hidrogênio com o aço 2,25Cr-1Mo envelhecido**. Tese de D.Sc., Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2011.
- [45] ORIANI, R. A., "The diffusion and trapping of hydrogen in steel", **Acta Metallurgica**, v. 18, n.1, pp. 147-157, 1970.
- [46] RAMUNNIA, V. P., COELHO, T. P., DE MIRANDA, P. E. V., "Interaction of hydrogen with the microstructure of low-carbon steel", **Materials Science and Engineering: A**, v. 435-436, p. 504-514, 2006.
- [47] NOZARI, L. H. S., **Influência da Temperatura e da Presença de H₂S no Comportamento Mecânico e Eletroquímico do Aço API 5CT grau P110 em Água do Mar Sintética**. Dissertação de M.Sc., Programa de Pós-graduação em

- Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2002.
- [48] HIRTH, J. P., "Effects of hydrogen on the properties of iron and steel", **Metallurgical Transaction A**, v. 11, n. 6, pp. 861-890, 1980.
- [49] OLSSON, P., BAUER, A. D., ERIKSSON, H., "Hydrogen embrittlement of duplex grades UNS S32750 and UNS S31803 in connection with cathodic protection in chloride solutions", In: **Proceedings of 5th World Conference Duplex Stainless Steel**, pp. 617-618, Maastricht, Netherlands, 1997.
- [50] TURNBULL, A., HUTCHINGS, R. B., "Analysis of hydrogen atom transport in a two-phase alloy," **Materials Science and Engineering: A**, v. 177, n.1-2, pp. 161-171, 1994.
- [51] FUKAI, Y., **The Metal Hydrogen System**. 2 ed., Berlin, Springer, 2005.
- [52] OWCZAREK, E., ZAKROCZYMSKI, T., "Hydrogen transport in a duplex stainless steel", **Acta Materialia**, v. 48, n. 12, pp. 3059-3070, 2000.
- [53] SIQUARA, P. C., **Influência da microestrutura nas propriedades físicas e mecânicas dos aços 2,25 Cr-1Mo usados em ambientes ricos em hidrogênio**. Dissertação de M.Sc., Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2006.
- [54] NACE MR0175, **Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production**. 2 ed., Houston, NACE International, 2009.
- [55] TRAIIDIA, A., ALFANO, M., LUBINEAU, G., DUVAL, S. SHERIK, A., "An effective finite element model for the prediction of hydrogen induced cracking in steel pipelines", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, pp. 16214-16230, 2012.
- [56] ALVISI, P. P., "Nota sobre a seleção do aço para o serviço com H₂S," **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 6, n. 4, pp. 192-200, 2010..
- [57] FERREIRA, C. C., **Inspeção de Equipamentos: Estudos de Caso**. Disponível em: <http://inspecaoequipto.blogspot.com.br/2013/05/fissuracao-induzida-por-hidrogenio-tih.html>, Acesso em: 06 jun. 2014.
- [58] HARDIE, D., CHARLES, E. A., LOPEZ, A. H., "Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels", **Corrosion Science**, v. 48, n. 12, pp. 4378-4385, 2006.
- [59] BARNOUSH, A., VEHOFF, H., "Recent developments in the study of hydrogen embrittlement: Hydrogen effect on dislocation nucleation", **Acta Materialia**, v. 58, n. 16, p. 5274–5285, 2010.
- [60] HWANG, L. C., PERNG, T. P., "Hydrogen transport in ferritic stainless steel under elastic stress", **Materials Chemistry and Physics**, v. 36, n.3-4, pp. 231-235, 1994.
- [61] BERNSTEIN, I. M., "The role of hydrogen: is the story any clear?", In: THOMPSON, A. W., MOODY, N. R. (eds), **Hydrogen Effect in Materials**, , Waredele, TMS AIME, pp. 3-11, 1996.
- [62] OLDEN, V., THAULOW, C., JOHNSEN, R., ØSTBY, E., "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.
- [63] TROIANO, A. R., "The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals", **Trans ASM**, v. 52, pp. 54-80, 1960.
- [64] BIRNBAUM, H. K., SOFRONIS, P., "Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen-related fracture", **Material Science Engineering: A**, v. 176, n. 1-2, pp. 191-202, 1994.

- [65] ANDERSEN, K., **HISC in Super Duplex Stainless Steels - A study of the relation between microstructure and susceptibility to hydrogen induced stress cracking**. M.Sc. Dissertation, Chemical Engineering and Biotechnology, Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2013.
- [66] LYNCH, S. P., "Progress towards understanding mechanisms of hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking", **Corrosion 2007 Conference & Expo**, 07493, Nashville, USA, 2007.
- [67] . FONTANA, M. G., **Corrosion Engineering**. 3 ed., McGraw Hill, 1987.
- [68] SAN MARCHINI, C., SOMERDAY, B., ZELINSKI, J., TANG, X. SCHIROKY, G., "Mechanical properties of super duplex stainless steel 2507 after gas phase thermal precharging with hydrogen", **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38, n. 11, pp. 2763-2775, 2007.
- [69] ROYCHOWDHURY, S., KAIN, V., "Embrittlement of a Duplex Stainless Steel in Acid Environment Under Applied Cathodic Potentials", **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 11, n. 5, pp. 702-707, 2008.
- [70] CHEN, S. S., WU, T. I., WU, J. K., " Effects of deformation on hydrogen degradation in a duplex stainless steel", **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 1, pp. 67-71, 2004.
- [71] DA SILVA, B. R. S., SALVIO, F., DOS SANTOS, D. S., "Hydrogen embrittlement in super duplex stainless steel tubes UNS S32750 under mechanical stress". In: **Proceedings of 2012 INTERNATIONAL HYDROGEN CONFERENCE**, pp. 245-254, Grad Teton National Park, 2012.
- [72] AN, X., DOBSON, A., "An influence of cathodic protection potential on the mechanical properties of Super Duplex stainless steel tube", **NACE Corrosion 2009 Conference & Expo**, 09297, Atlanta, USA, 2009.
- [73] Dabah, D., LISITSYN, V., ELIEZER, D., "Performace of hydrogen trapping and phase transformation in hydrogenated duplex stainless steel", **Material Science and Engineering: A**, v. 527, n. 18-19, pp. 4851-4857, 2010.
- [74] ELHOUD, A. M., RENTON, N. C., DEANS, W. F., "Hydrogen embrittlement of super duplex stainless steel in acid solution" **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 12, pp. 6455-6464, 2010.
- [75] MIKKELSEN, A., BIRKELANDSVEI, R., WÄSTBERG, S., JOHNSEN, R., NYHUS, B., ROGNE, T., "Influence of ambient pressure on Hydrogen Induced Stress Cracking (HISC) of duplex stainless steels under cathodic protection", **Corrosion NACEpo 2006**, 06499, San Diego, USA, 2006.
- [76] ALSARRAF, J., **Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Super Duplex Stainless Steels**. Ph.D. Thesis, School of Applied Sciences, Cranfield University, Cranfield, Bedford, UK, 2010.
- [77] WOOLLIN P., GREGORI, A., "Avoiding hydrogen embrittlement stress cracking of ferritic austenitic stainless steels under cathodic protection". In: **Proceedings of OMAE 2004: 23rd International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering**, pp. 777-784, Vancouver, 2004.
- [78] DNV-RP-F112, **Design of duplex stainless steel subsea equipment exposed to cathodic protection**. Norway, Det Norske Veritas, 2008.
- [79] NORSOK-M-WA-01, **Design guideline to avoid hydrogen induced stress cracking in subsea duplex stainless steels**. 1 ed., Norway , NORSOK, 2005.
- [80] HADAM, U., ZAKROCZYMSKI, T., "Absorption of hydrogen in tensile strained iron and high-carbon steel studied by electrochemical permeation and desorption techniques", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 5, pp. 2449-2459, 2009.

- [81] BOURGEON, A., ALI, M., WOOLLIN, P., "Effect of hydrogen and strain rate on superduplex stainless steel weld metal fracture toughness and fracture morphology". **Duplex Stainless Steel International Conference**, Beaune, França, 13-15 Oct. 2010.
- [82] WOOLLIN, P., MURPHY, W., "Hydrogen embrittlement stress corrosion cracking of superduplex stainless steel", **Corrosion 2001**, 01018, Houston, USA, 2001.
- [83] KIVISÄKK, U., "Relation of room temperature creep and microhardness to microstructure and HISC", **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 29-30, pp. 7684 – 7688, 2010.
- [84] HERDEIRO, M. A., **Apostila do Curso de Extensão Exploração e Produção de Petróleo no Mar - Módulo III: Instalações submarinas**. Laboratório de Educação Continuada Offshore, Departamento de Engenharia Naval e Oceânica, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2012.
- [85] ISO 13628-5, **Petroleum and natural gas industries - Design and operation of subsea production systems - Part 5: Subsea umbilicals**, UK, British Standards, 2009.
- [86] DNV-OS-F101, **Submarine Pipelines Systems**, Norway, Det Norske Veritas, 2013.
- [87] BAI, Y., BAI, Q., **Subsea Pipeline and Risers**. 1 ed., Oxford, Elsevier, 2005.
- [88] SANDIVIK, **Inspection certificate according to EN 10204/3.1**. Chomutov, 2011.
- [89] ASME SEC IX, **ASME Boiler & Pressure Vessel Code**. New York, The American Society of Mechanical Engineers, 2007.
- [90] API 6A, **Specification for Wellhead and Christmas Tree Equipment**. Washington DC, American Petroleum Institute, 2004.
- [91] API 17D, **Design and Operation of Subsea Production Systems - Subsea Wellhead and Tree Equipment**. Washington DC, American Petroleum Institute, 1992.
- [92] ASTM E562-11, **Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count**. West Conshohocken, ASTM International, 2011.
- [93] VILLARS, P., **Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases - Volume 2**. Desk ed., Materials Park, ASM International, 1997.
- [94] ASTM G5-94, **Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements**. West Conshohocken, ASTM International, 2004.
- [95] ASTM E8 / E8M -09, **Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**, **ASTM International**. West Conshohocken, 2009.
- [96] EGHIMI, A., SHAMANIAN, M., ESKANDARIAN, M., ZABOLIAN, A., NEZAKAT, M., SZPUNAR, J. A., "Evaluation of microstructure and texture across the welded interface of super duplex stainless steel and high strength low alloy steel," **Surface & Coatings Technology**, In press, 2014.
- [97] DAVIS, J. R., **Metals Handbook Desk Edition**. 2 ed., Materials Park, ASM International, 2008.
- [98] F. SALVIO, B. R. S. DA SILVA e D. S. DOS SANTOS, "Hydrogen induced stress cracking susceptibility of hyper duplex uns s33207 stainless steel tube," In: **Proceedings of 2012 INTERNATIONAL HYDROGEN CONFERENCE**, pp. 255-264, Grad Teton National Park, 2012
- [99] VARGAS, P. M., WASTBERG, S., WOOLLIN, P., "Stress based design guidelines for hydrogen induced stress cracking (HISC) avoidance in duplex materials". **28th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering**

(OMAE 2009), Honolulu, 31 May – 5 June 2009.