



Universidade Federal
do Rio de Janeiro
Escola Politécnica

SUSCEPTIBILIDADE A FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM TUBOS DE AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32750 SOB TENSÃO MECÂNICA.

Bruno Raphael de Souza da Silva

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

Orientadores: Dilson Silva dos Santos
Leonardo Sales Araújo

Rio de Janeiro

AGOSTO/2011

SUSCEPTIBILIDADE A FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM TUBOS DE AÇO
INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32750 SOB TENSÃO MECÂNICA.

Bruno Raphael de Souza da Silva

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

Examinada por:

Prof. Dilson Silva dos Santos, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ - (Orientador)

Leonardo Sales Araújo, M. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ – (Co-Orientador)

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

AGOSTO de 2011

Silva, Bruno Raphael de Souza

Susceptibilidade a Fragilização pelo Hidrogênio em Tubos de Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32750 Sob Tensão Mecânica/ Bruno Raphael de Souza da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2011.

VII, 94 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Co-Orientador: Leonardo Sales Araújo

Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 90-94.

1. Aço Inoxidável Super Duplex 2. Fragilização 3. Hidrogênio
- I. Santos, Dilson Silva *et al.* Araújo, Leonardo Sales
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica III. Susceptibilidade a Fragilização pelo Hidrogênio em Tubos de Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32750 Sob Tensão Mecânica.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por ter me concedido a sabedoria e a persistência necessária para concluir o Curso de engenharia.

Aos meus pais Maria Inez e José Ronaldo ao meu irmão Rômulo por serem a família que pedi a Deus durante toda a minha vida, e por sempre terem me dado carinho, apoio e motivação nas horas mais difíceis de minha vida acadêmica. Sem eles eu realmente não conseguiria alcançar este objetivo.

Ao meu orientador de Projeto Final Prof. Dilson Silva dos Santos pelo apoio incondicional e pela oportunidade de aprendizado.

A Leonardo Sales Araújo e ao Prof. Luiz Henrique de Almeida pelo acompanhamento e pelo apoio nas interpretações e revisões.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro pela dedicação.

Aos colaboradores da PROPMEC Mariana, Monique, Cíntia, Sônia, Camila, Denise, Gabriela, Léo Roberto, Matheus, Alejandro e Luis pelo apoio e orientação na execução do projeto.

Aos técnicos Oswaldo, Nelson, João, Roberto, Robson, Laércio e Adriana pelo apoio nas diferentes etapas da análise.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela disponibilidade dos laboratórios de Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Propriedades Mecânicas, necessários para os ensaios realizados neste projeto.

A todos os meus familiares que contribuíram para minha formação como ser humano, em especial aos familiares já falecidos, Delza e Walter meus avós maternos, João meu avô paterno e meu tio Jorge, aos quais gostaria de prestar esta grande homenagem.

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

Susceptibilidade a Fragilização pelo Hidrogênio em Tubos de Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32750 Sob Tensão Mecânica

Bruno Raphael de Souza da Silva

Agosto/2011

Orientador: Dilson Silva dos Santos.

Os aços inoxidáveis super duplex são uma boa escolha de material quando se necessita de resistência a ambientes agressivos, devido principalmente, além da excelente resistência à corrosão e alta resistência mecânica. Apesar disto, quando expostos a meios agressivos, utilizam a proteção catódica como forma de garantir a sua integridade em serviço. Neste caso, as estruturas ficam susceptíveis ao fenômeno de trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio. Neste estudo foi investigado a fragilização pelo hidrogênio em tubos de aço inoxidável super duplex de denominação UNS S32750, carregados catodicamente sob tensão mecânica durante 160 horas em solução de 3,5% NaCl, utilizando diferentes correntes catódicas em cada amostra. Foram utilizados tubos nas condições como recebido e como soldado. 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, em ambas as condições, 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. A superfície de fratura obtida 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 de aço inox super duplex que foram hidrogenados através de maiores correntes de proteção catódica, principalmente para as amostras na condição soldada.

Palavras chave: Aço Inoxidável Super Duplex, Fragilização, Hidrogênio.

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

**Hydrogen Embrittlement Susceptibility in Super Duplex Stainless Steel Pipes
UNS S32750 Under Mechanical Stress.**

Bruno Raphael de Souza da Silva

Agosto/2011

Advisor: Dilson Silva dos Santos.

Super duplex stainless steels are a good choice of material when resistance to harsh environments is needed, mainly due to excellent corrosion resistance and high strength. Nevertheless, when exposed to corrosive environments, cathodic protection is used in order to guarantee its integrity in service. In this case, the structures are susceptible to the phenomenon of hydrogen induced stress cracking. In this work, it was investigated the hydrogen embrittlement of tubes of super duplex stainless steel UNS S32750, cathodically charged under tensile stress for 160 hours, submerged 3,5% NaCl solution, using different cathodic currents in each sample. The tubes were used in two conditions: as received and as welded. After hydrogenation, the specimens were submitted immediately to the uniaxial tensile test to evaluate how the hydrogen inserted into the microstructure of the material affects its mechanical properties. Microstructure was analyzed by optical microscopy and scanning electronic microscopy. The phases present in the material were analyzed by X ray diffraction in both conditions. Through the polarization test material's anodic and cathodic curves in a solution of 3,5% NaCl were carried out. The fracture morphology after the tensile tests were investigated macroscopically and microscopically. The experimental results indicated that the loss of mechanical properties is more pronounced in tubes of super duplex stainless steels that have been hydrogenated through higher cathodic currents, especially for samples in the welded condition.

Keywords: Super Duplex Stainless Steel, Embrittlement, Hydrogen.

Sumário

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. <i>Aços Inox Duplex e Super Duplex</i>	3
2.1.1. Metalurgia dos AID	6
2.1.2. Propriedades Mecânicas	10
2.1.3. Resistência a Corrosão	13
2.2. <i>Precipitação de fases em AID</i>	14
2.2.1. Fase Sigma (σ)	17
2.2.2. Fase Chi (χ)	19
2.2.3. Nitretos de Cromo	20
2.2.4. Carbonetos (M_7C_3 e $M_{23}C_6$)	22
2.2.5. Austenita Secundária (γ_2)	22
2.2.6. Alfa linha (α')	25
2.2.7. Fase G	25
2.2.8. Fase R	26
2.2.9. Fase Pi (π)	26
2.2.10. Precipitados ricos em Cobre (fase ϵ)	26
2.3. <i>Metalurgia física da soldagem dos AID</i>	27
2.3.1. Zona Afetada pelo Calor (ZAC)	29
2.3.2. Zona Fundida (ZF)	33
2.4. <i>Fragilização pelo Hidrogênio</i>	36
2.4.1. Teoria da fragilização pelo hidrogênio	36
2.4.2. Difusão e solubilidade do hidrogênio em AID	39
2.4.3. Mecanismo de difusão de hidrogênio em AID	41
2.4.4. Fragilização em proteção catódica	42
2.4.5. Lei de Faraday	45
2.5. <i>Principais Aplicações dos AID</i>	46
2.6. <i>Condições de trabalho na Indústria Offshore dos AID</i>	46

3. Materiais e Métodos.....	48
3.1. <i>Material como recebido</i>	48
3.2. <i>Soldagem</i>	48
3.3. <i>Caracterização Microestrutural</i>	49
3.4. <i>Difração de Raios-X</i>	50
3.5. <i>Ensaio de Polarização</i>	51
3.6. <i>Ensaio de Hidrogenação Sob Tensão</i>	51
3.7. <i>Quantidade Teórica de Hidrogênio</i>	53
3.8. <i>Ensaio de Tração</i>	53
3.9. <i>Fractografia</i>	54
3.10. <i>Esquema Geral</i>	54
4. Resultados e Discussão	55
4.1. <i>Caracterização Microestrutural</i>	55
4.2. <i>Difração de Raios-X</i>	65
4.3. <i>Ensaio de Polarização</i>	67
4.4. <i>Quantidade Teórica de Hidrogênio</i>	68
4.5. <i>Ensaio de Tração</i>	69
4.6. <i>Fractografia</i>	74
4.7. <i>Considerações Gerais</i>	86
5. Conclusões	89
6. Referências Bibliográficas	90

1. INTRODUÇÃO

A escassez do petróleo e seu preço elevado possibilitam a extração destes em ambientes mais agressivos, onde a produção marítima de petróleo e gás está em constante movimento para águas mais profundas. Pode-se citar por exemplo, as reservas de petróleo encontradas na camada de pré-sal do litoral brasileiro. São reservas de petróleo classificadas de média a alta qualidade, segundo a escala API, com profundidades que variam de 1000 a 2000 metros de lâmina d'água e entre 4000 e 6000 metros de profundidade no subsolo, chegando a, portanto, até 8000 metros da superfície do mar, incluindo uma camada de sal que varia de 200 a 2000 metros.

Por isto, o desenvolvimento de ligas de maior resistência mecânica e à corrosão tornou-se o objetivo de vários fabricantes, para atender às exigências atuais da indústria petrolífera. 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 tornaram-se potencialmente uma excelente alternativa em relação aos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos.

Entretanto, os aços inoxidáveis da família duplex, quando expostos a um meio agressivo, utilizam, em alguns casos, proteção catódica como forma de garantir a integridade da estrutura. Em conjunto com solicitações mecânicas e microestrutura desfavorável podem vir a apresentar o fenômeno de trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio (*HISC – Hydrogen Induced Stress Cracking*).

Aliado à nova tendência da indústria petrolífera, presume-se que o aumento da pressão hidrostática influenciará na geração de hidrogênio pela proteção catódica e a possibilidade de difusão do mesmo para estrutura. A pressão hidrostática da água aumenta 1 bar (0,1 MPa) para cada 10 m. Um aumento na profundidade da lâmina de água necessitará da aplicação de maiores densidades de corrente para realizar uma proteção efetiva. O resultado disto é um aumento na quantidade de hidrogênio gerado na superfície do componente. Acredita-se também que a qualidade do filme de óxido protetor na superfície do material é menos resistente em maiores profundidades [1].

A resistência, com respeito às estruturas de aços inoxidáveis usados em componentes subaquáticos, tem sido uma preocupação há muito anos, onde foram reportados casos de falhas em campo [2]. Como o aparecimento de trincas em estruturas fabricadas com esse tipo de material pode ser inevitável, torna-se evidente

a importância da avaliação da resistência dos materiais em relação à concentração crítica de hidrogênio, que causará falhas adiantadas nos meios que virão a ser utilizados. A estimativa de uma concentração crítica de hidrogênio presente na microestrutura do material poderá determinar o tempo de vida útil dos equipamentos, bem como as condições de segurança na operação destes.

O objetivo deste trabalho foi avaliar como o hidrogênio inserido na microestrutura do aço inoxidável super duplex de denominação UNS S32750 afeta as propriedades mecânica do material, durante solicitação mecânica em tração, abaixo do limite de escoamento, em solução aquosa 3,5% de NaCl com proteção catódica. Ao aplicar diferentes valores de densidade de corrente de proteção catódica, são investigadas as perdas de propriedades sofridas para cada amostra durante o ensaio de tração uniaxial.

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

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. *Aços Inox Duplex e Super Duplex*

Os aços inoxidáveis duplex (AID) foram desenvolvidos como alternativa aos aços inoxidáveis austeníticos, para aplicações que exigem elevadas propriedades de resistência mecânica e resistência a corrosão, sejam na indústria offshore, química, petroquímica, de papel, alimentícia, farmacéutica, entre outras [3].

Os AID são ligas baseadas no sistema Fe-Cr-Ni. Compostas por cromo (20% a 30%) e níquel (5% a 10%), com a adição de molibdênio, nitrogênio, cobre e tungstênio e baixo teor de carbono (geralmente menor que 0,03%). Estas ligas possuem uma microestrutura bifásica de ferrita, com estrutura CCC, denotada por α , e austenita com estrutura CFC, denotada por γ [4]. Os AID são projetados para possuírem um balanço equivalente entre as frações volumétricas das fases, ou seja, 50% de ferrita com 50% de austenita. A quantidade de cada fase será função da sua composição química, do tratamento termomecânico e do tratamento térmico realizado [2].

Os elementos de liga adicionados são, ou formadores de austenita ou formadores de ferrita. Como o nome sugere, certos elementos favorecerão uma maior proporção de austenita e outros favorecerão a ferrita. Entre a maioria dos elementos de liga nos AIDs, Cr, Mo, Si, Nb, V, W, Ti, Ta e Al são formadores da ferrita, ao passo que Ni, C, N, Cu, Mn e Co são formadores da austenita [5]. O balanço entre elementos formadores de austenita e ferrita será uma das variáveis que ditará a microestrutura do material.

As propriedades dos AID derivam de ambas porções ferrítica e austenítica. Os aços inox austeníticos possuem excelente soldabilidade e baixa temperatura de transição dúctil-frágil, enquanto sua resistência ao trincamento sob tensão por cloretos e resistência mecânica são relativamente pobres. Aços inox ferríticos possuem alta resistência ao trincamento sob tensão por cloretos mas com baixa tenacidade, principalmente na condição como soldado.

Se o balanço de fases é significativamente alterado e as duas fases não se encontram 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 a proporção de ferrita aumenta, diminui a tenacidade a fratura do material [3]. Com a tabela 1 abaixo,

podemos comparar as principais propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos (AIA) e aços inoxidáveis ferríticos (AIF) com os aços super duplex.

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

Propriedades	Aço Inox Ferrítico	Aço Inox Austenítico	Aço Inox Duplex
Resistência a Corrosão	Baixa a resistência à corrosão generalizada e oxidação. Alta resistência à corrosão sob tensão	Boa resistência à corrosão. Baixa resistência à corrosão sob tensão	Boa resistência à corrosão localizada por pites e frestas. Alta resistência à corrosão sob tensão.
Soldabilidade	Baixa soldabilidade	Alta soldabilidade	Soldabilidade intermediária
Resistência Mecânica	Limite de escoamento intermediário, menor limite de resistência e menor ductilidade	Menor limite de escoamento, limite de resistência intermediário e maior ductilidade	Maior limite de escoamento, maior limite de resistência e ductibilidade intermediária
Estrutura Cristalina	CCC	CFC	CCC e CFC
Magnéticos	Sim	Não	Sim

As vantagens específicas oferecidas pelos AID em relação aos aços inoxidáveis austeníticos 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 pites. A soldabilidade é superior aos aços inoxidáveis ferríticos, mas geralmente não tão boa como a dos materiais austeníticos [4].

A composição química também possui grande influência na resistência a corrosão dos AID. Para determinar a extensão da resistência à corrosão por pites oferecida pelo material, o índice PRE (*Pit Resistance Number*) é normalmente usado, calculado pelas equações 1 e 2. A diferença entre as duas equações é que a segunda leva-se em consideração o efeito do tungstênio.

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

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

Os AID com maiores teores de Cr, Ni, Mo e N e com adições menores de Cu e W alcançam um valor PRE ≥ 40 , apresentando propriedades mais nobres, e são denominados de aços inoxidáveis super duplex (AID) [4, 6, 7]

Em seguida, apresenta-se a tabela 2 com a composição química dos principais aços inoxidáveis duplex e super duplex comerciais e a figura 1 com comparação entre os valores de PRE das diferentes classes de aços inoxidáveis.

Tabela 2 – Composição e valores do índice PRE para os principais aços inoxidáveis duplex e super duplex comerciais. Adaptado de [4].

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

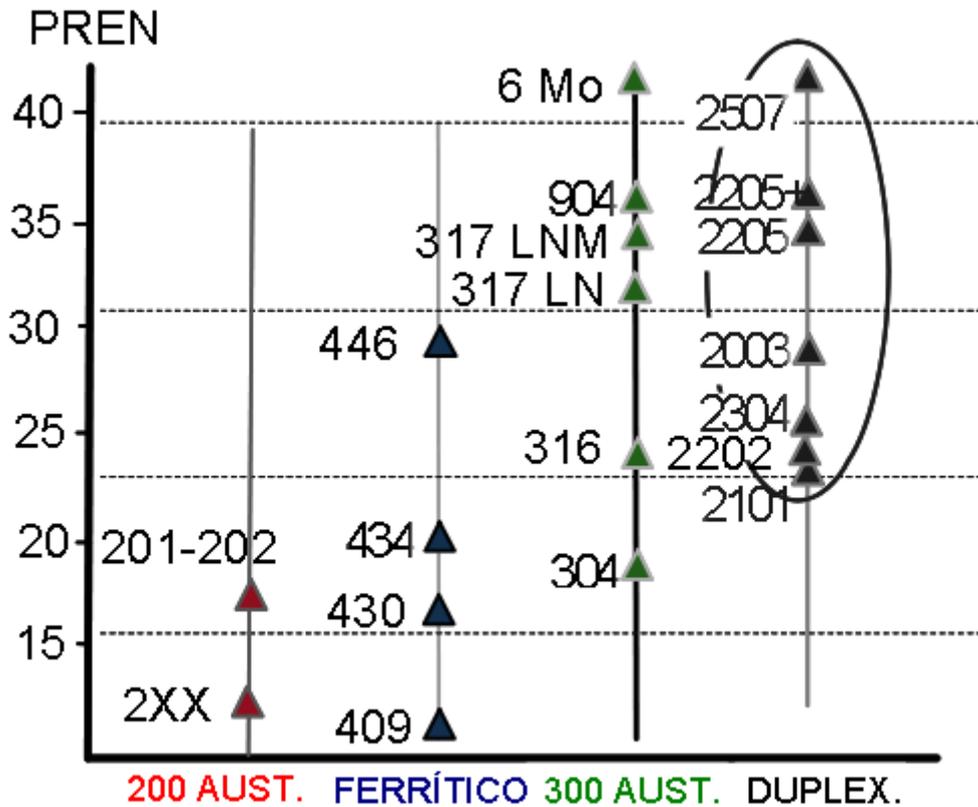


Figura 1 – Classificação PRE de acordo com as famílias de aços inoxidáveis. Adaptado de [8].

2.1.1. Metalurgia dos AID

O total de fases identificadas no sistema ternário Fe-Cr-Ni são quatro, sendo três delas de solução sólida e a quarta de natureza intermetálica. As fases de solução sólida são a austenita (γ); ferrita (α); e α' , estrutura CCC rica em cromo. A última fase é chamada de sigma (σ), fase intermetálica de estrutura tetragonal, sendo extremamente dura, frágil e não magnética [5, 6].

Na figura 2, observam-se os campos bifásicos à 1300 °C, onde a presença de ferrita e austenita é possível. Portanto, o desenvolvimento da estrutura duplex pode ocorrer pela escolha correta de composições e da execução de tratamento de solubilização seguido de um resfriamento rápido. Equivalente raciocínio pode ser desenvolvido para seções isotérmica a menores temperaturas, ilustrado na figura 3, onde o campo de estabilidade entre as duas fases aumenta com a redução da temperatura para 1000 °C [5,6].

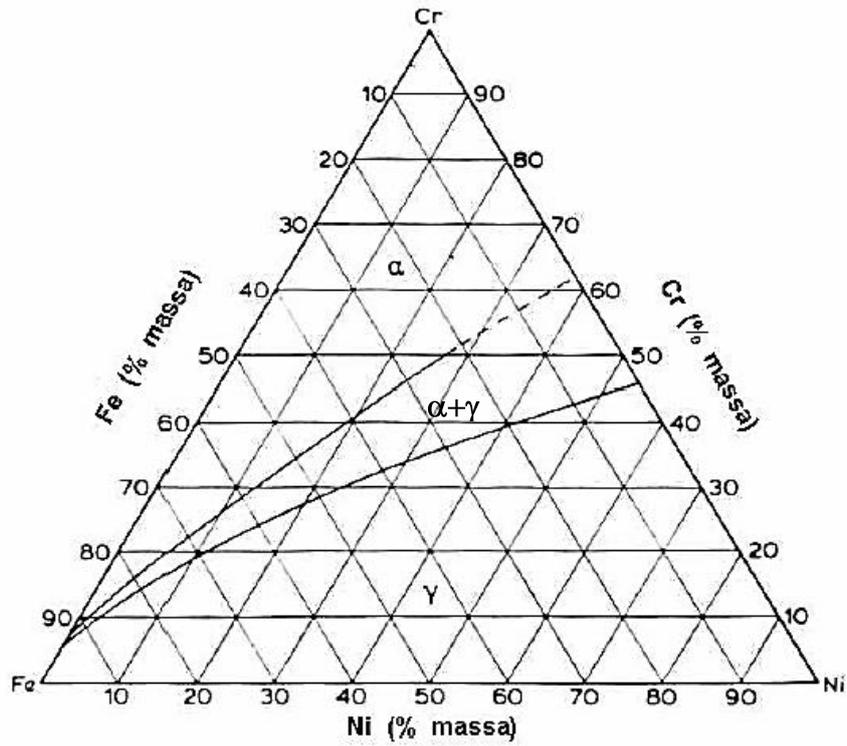


Figura 2 – Seção isotérmica a 1300 °C do ternário Fe-Cr-Ni. Adaptado de [6].

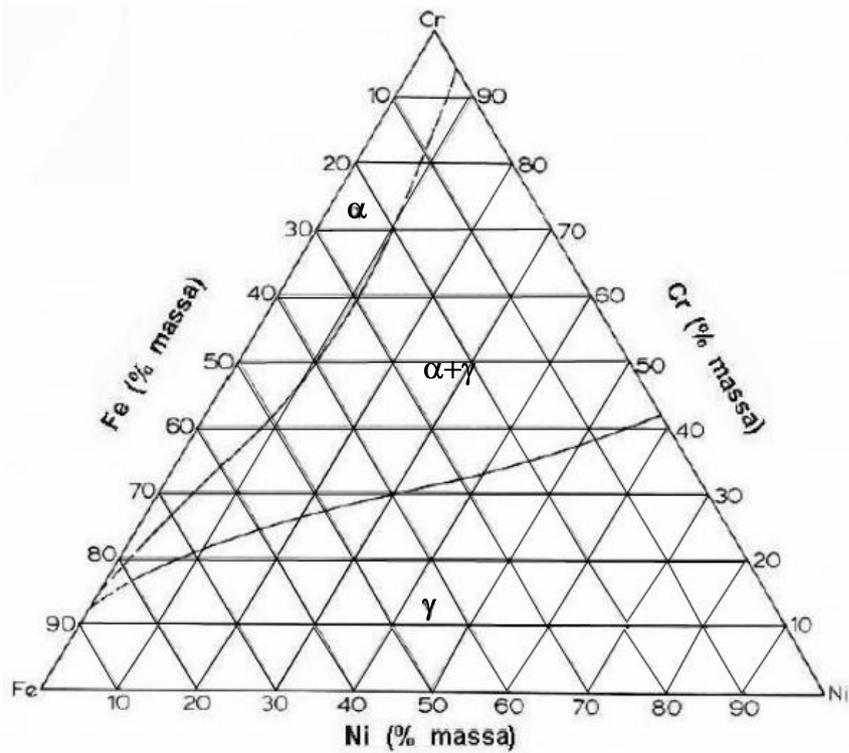


Figura 3 – Seção isotérmica a 1000 °C do ternário Fe-Cr-Ni. Adaptado de [6].

Contudo, o equilíbrio entre as duas fases pode ser melhor observado utilizando um diagrama pseudo-binário. 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 níquel e cromo. 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 [5, 9].

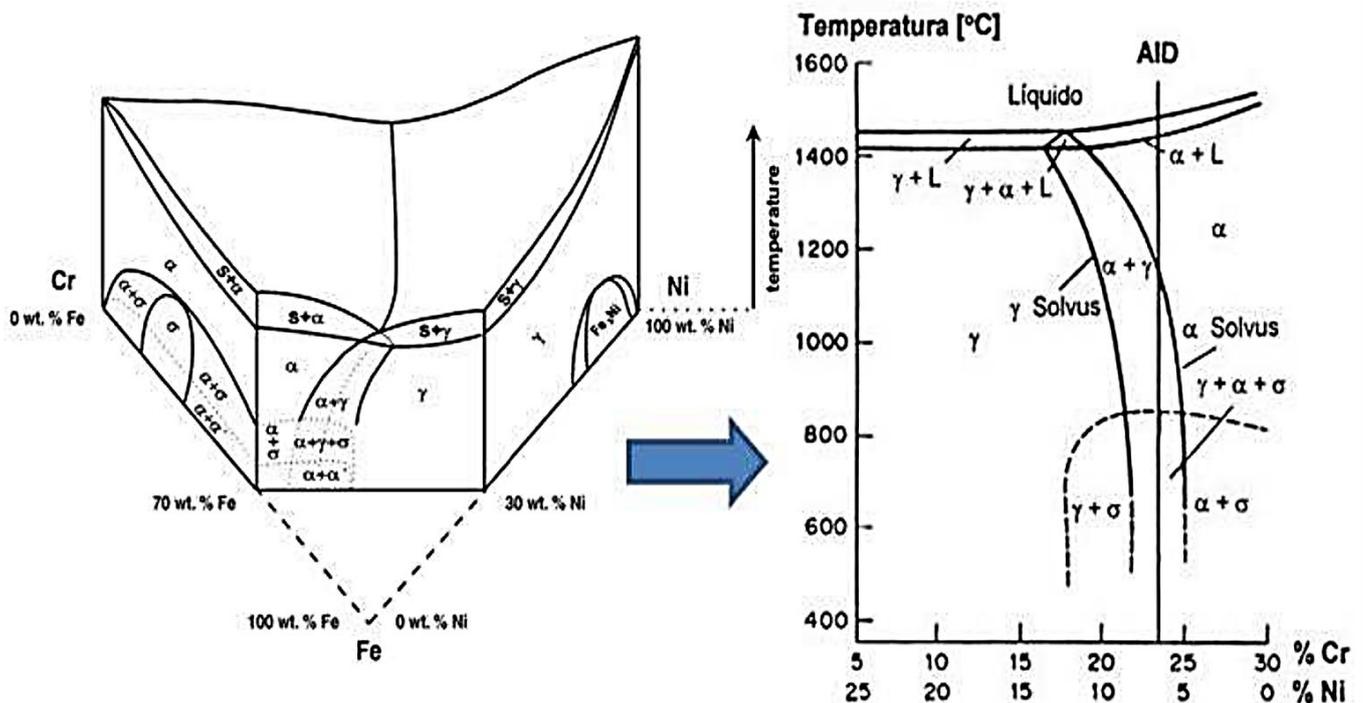


Figura 4 – Seção vertical com ferro constante (70%) do diagrama ternário Fe-Cr-Ni. Adaptado de [5].

A previsão da microestrutura de um AID é complicada, 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 de ferrita e austenita formada. Por conseguinte, diversos pesquisadores desenvolveram formulações empíricas que relacionam a relativa eficiência dos elementos em estabilizar a ferrita, em comparação com a eficiência do cromo, expressa em termos do Cromo equivalente (Cr_{eq}).

Elementos que estabilizam a austenita são expressos em termos de Níquel equivalente (Ni_{eq}) [5, 9].

Os valores de cromo equivalente e níquel equivalente podem ser calculados a partir das equações 3 e 4 [5, 6, 9]:

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

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

Considerando a composição química média do aço super duplex SAF 2507: 25,0% Cr – 7% Ni – 4,0% Mo – 1,2% Mn – 0,8% Si – 0,28% N – 0,03% C [6], obtém-se $Ni_{eq} = 16,9\%$ e $Cr_{eq} = 30,2\%$. Ao considerar esses valores iguais a %Ni e a % Cr, verifica-se ,através de linhas auxiliares, que na seção isotérmica a 1100 °C (representada na figura 5) as composições de Ni e Cr formam uma estrutura duplex.

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 $\alpha \rightarrow \gamma$, 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.

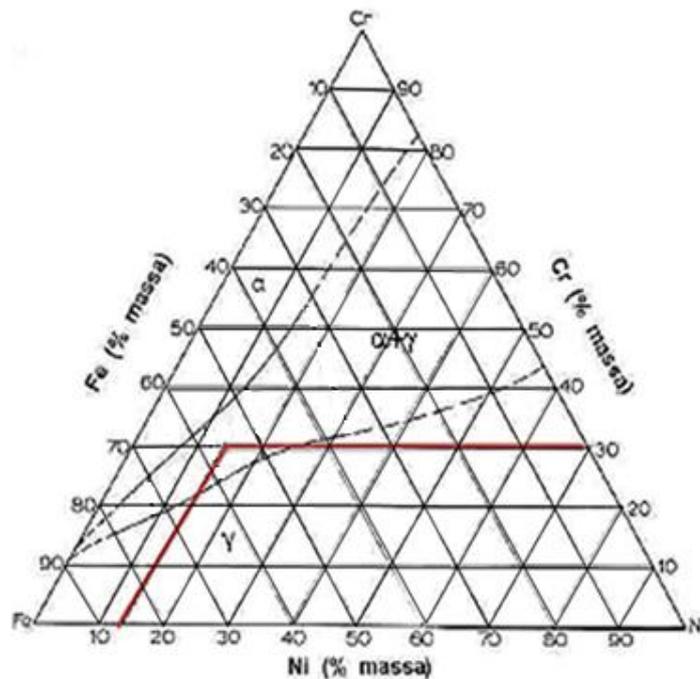


Figura 5 – Seção isotérmica a 1100 °C do ternário Fe-Cr-Ni, mostrando as “tie-lines” no campo $\alpha+\gamma$. A interseção entre as linhas auxiliares representa a composição (em %Cr e %Ni) do aço SAF 2507. Adaptado de [6].

2.1.2. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de um AID refletem as propriedades mecânicas individuais das fases ferrita e austenita. Para aproximadamente a mesma porcentagem de intersticiais, analisando os AIF e AIA, geralmente os ferríticos possuem maior limite de escoamento do que os AIA. A ferrita, portanto, tem o efeito de crescimento do limite de escoamento quando combinado a fase austenítica para formar um AID, principalmente a baixas temperaturas [5, 6, 9].

Como observa-se na figura 6, o valor do limite de escoamento apresentado pela estrutura duplex é maior do que os austeníticos e ferríticos, 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 não pode ser aplicada para o cálculo da resistência a tração dos AID [9]. Esse fato deve-se, em parte, ao efeito de dispersão de partículas de segunda fase (austenita) na matriz ferrítica, e à contribuição do menor tamanho de grão da estrutura duplex (como pode ser visualizado pela conhecida relação de Hall-Petch, mostrada na equação 5) [6, 9].

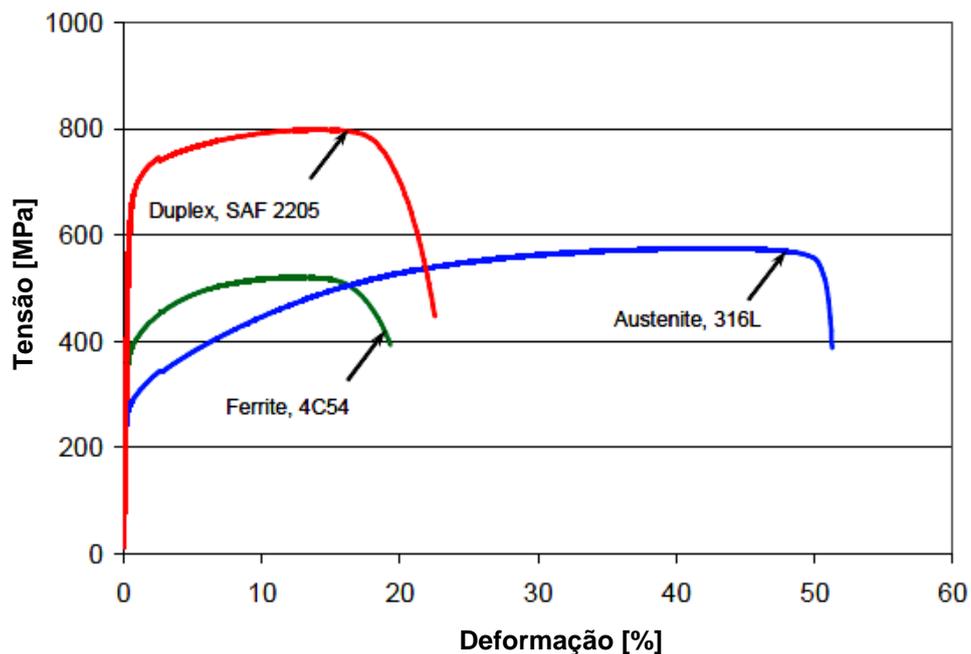


Figura 6 – Comparação do comportamento em tensão uniaxial dos aços inoxidáveis duplex, ferrítico e austenítico. Adaptado de [10].

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (\text{Eq. 5})$$

Em relação ao limite de resistência à tração, conforme figura 7, observa-se que ele apresenta uma tendência inversa ao do limite de escoamento com relação a porcentagem de ferrita, ou seja, o limite de resistência a tração tem uma tendência de diminuir com o aumento da fração volumétrica de ferrita [9].

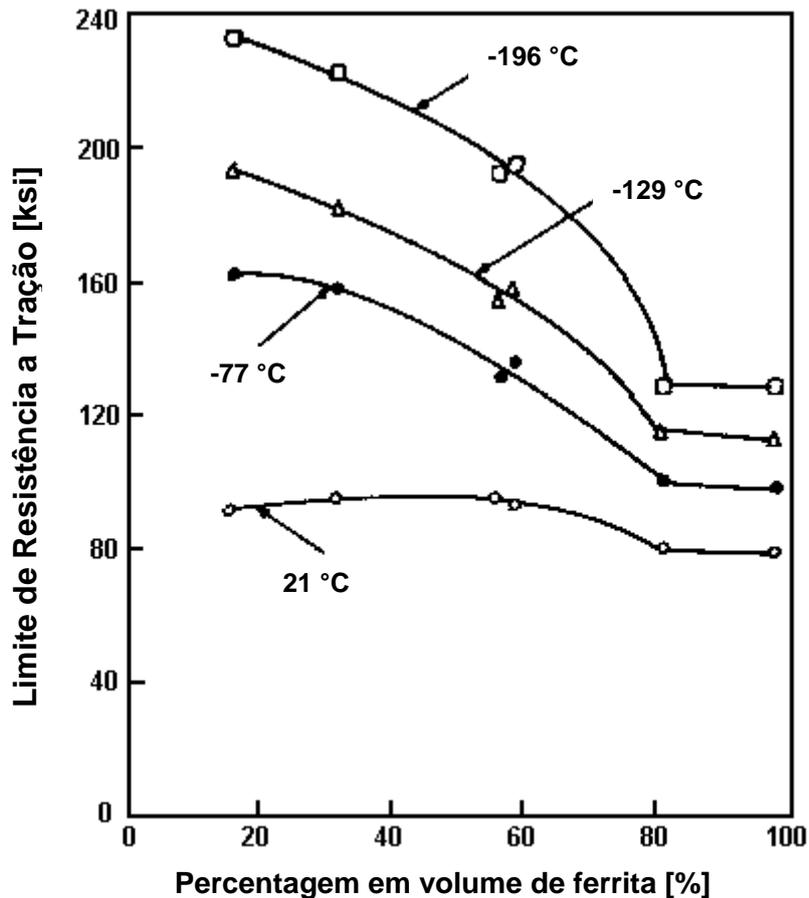


Figura 7 – Dependência do limite de resistência dos aços inoxidáveis duplex com relação a porcentagem em volume de ferrita para diferentes temperaturas. Adaptado de [6].

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. Conforme apresentado na figura 8, a tenacidade e a temperatura de transição dúctil-frágil dos AID e AISD variam conforme 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 [2]. Este efeito acontece em função da clivagem ocorrer na fase ferrítica [5].

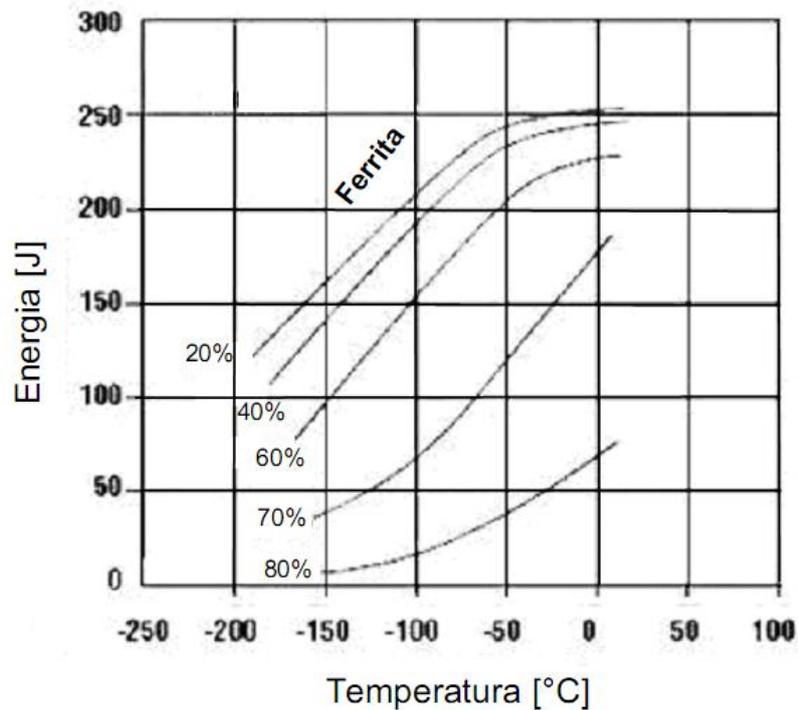


Figura 8 – Dependência da energia de impacto de AID em relação a percentagem em volume de ferrita. Adaptado de [2].

Quando a fração volumétrica de ferrita excede cerca de 60 a 70% a energia absorvida no impacto decresce rapidamente. Deve-se considerar, entretanto, que nos aços duplex, a austenita e a ferrita são conformadas em forma de lamelas na direção de laminação e a tenacidade dependerá da orientação tomada. A máxima tenacidade é obtida quando a propagação da trica ocorre transversalmente a posição das lâminas, ou seja, a direção de laminação [5].

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 [9]. A influência de fases deletérias no comportamento mecânico dos AID será discutido adiante.

2.1.3. Resistência à Corrosão

A marcante resistência à corrosão dos aços inoxidáveis de alto desempenho não se deve somente ao seu elevado teor de elementos de liga, onde a concentração crítica de cromo permite a formação de um filme fino de óxido protetor, cuja espessura é da ordem de Ângstrons, isolando o material do ambiente no qual se encontra imerso, mas também aos efeitos sinérgicos relacionados à interação entre o alto teor de cromo e outros elementos de liga [7].

Por exemplo, até mesmo uma pequena quantidade de níquel em um aço ferrítico alto cromo extenderá consideravelmente a sua passividade em ácidos redutores. O molibdênio torna-se um agente mais efetivo em resistir à corrosão por pites em meio contendo íons de cloreto a medida que a porcentagem em peso de cromo aumenta [11].

Portanto, estes materiais são importantes para o uso em plataformas *offshore*, em aplicações que envolvem o bombeamento de água produzida, ou seja, água do mar contendo elevada concentração de íons (Cl^-), CO_2 , gás sulfídrico (H_2S) e íons de HS^- e S^{2-} , entre outros, em temperaturas variando desde 40 °C até 80 °C [12].

Os AID possuem boa resistência à corrosão localizada, por pites e frestas. Estes aços foram principalmente desenvolvidos para melhor resistir à corrosão sob tensão por cloretos, sendo bem superior a dos aços inoxidáveis austeníticos, devido principalmente à presença da fase ferrítica, que interage mecanicamente e eletroquimicamente com a fase austenítica, diminuindo a susceptibilidade a este tipo de corrosão [2].

A figura 9 compara a resistência a corrosão sob tensão de alguns aços inoxidáveis austeníticos com alguns AID (UNS S31803 e UNS S32304) e um AISD (UNS S32750) em função da temperatura e concentração de cloreto, em meio neutro com concentração aproximada de 8 ppm de O_2 em solução. 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 [2].

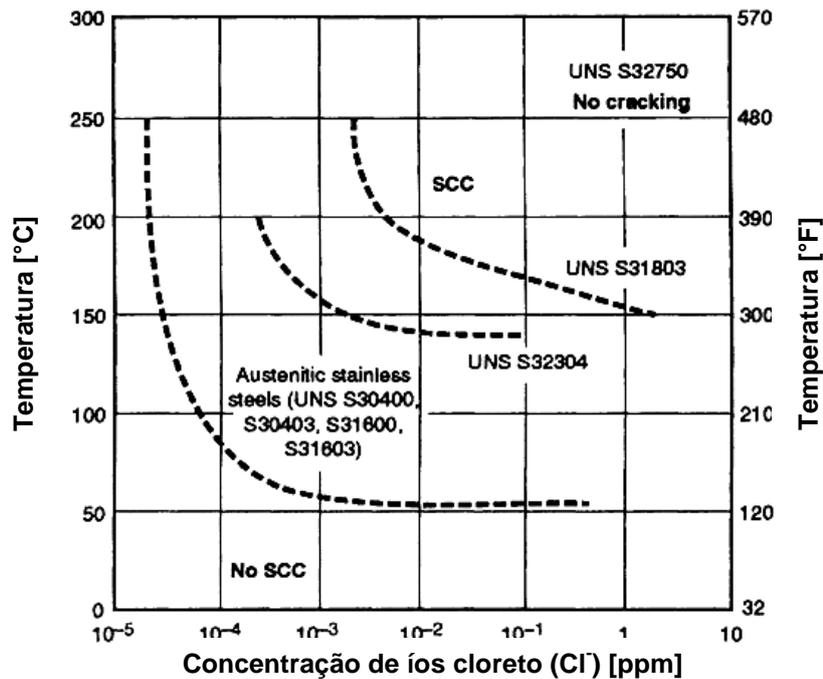


Figura 9 – Resistência à corrosão sob tensão em função da temperatura e concentração de íons de cloreto. Adaptado de [4].

2.2. 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 a 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 [2].

A figura 10 mostra o diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) para os AID, explicitando duas faixas de temperaturas distintas para o surgimento de diversas fases secundárias.

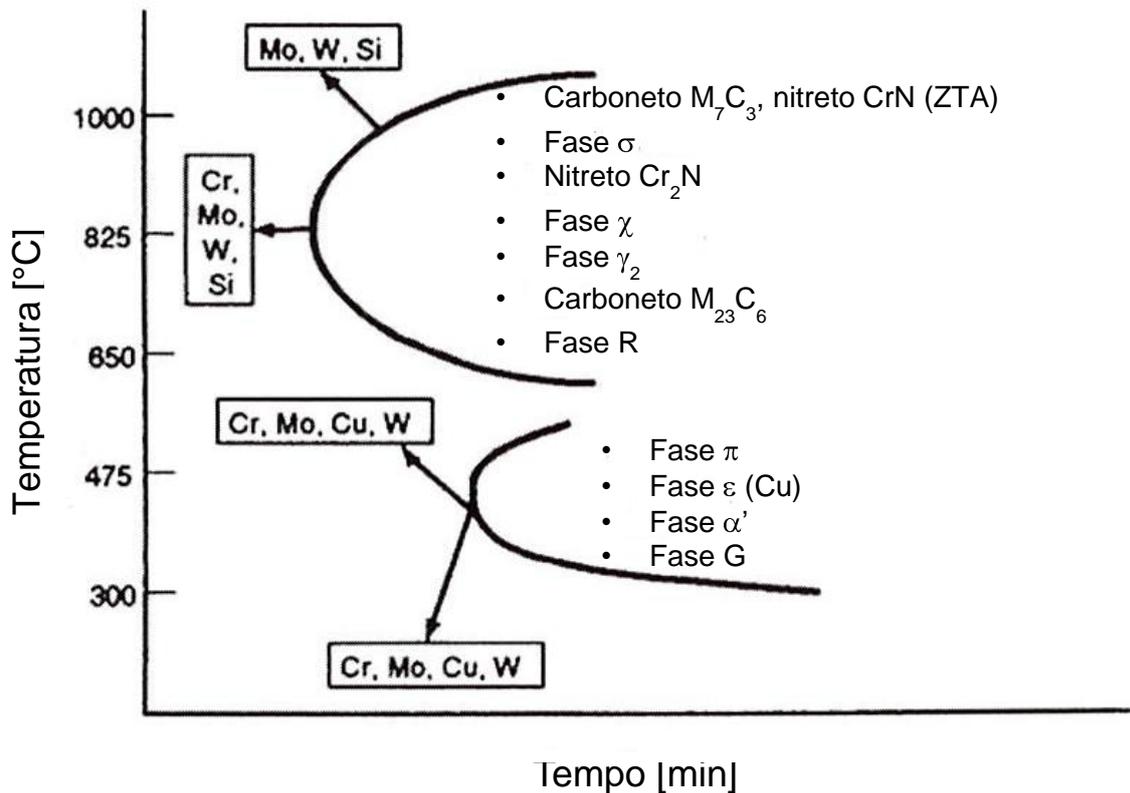


Figura 10 – Diagrama TTT esquemático para precipitação de fases secundárias em AID. Adaptado de [5].

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 [2, 13]. 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 [2, 5, 7, 9, 13-15].

Segundo LEITE [2], o fenômeno de precipitação de fases secundárias em termos da cinética em AID é extremamente favorecida pelo aumento nos teores de elementos de liga nestes materiais. A figura 11 mostra a cinética de precipitação de fases com relação a especificação UNS (*unified number system*) das ligas duplex. As ligas UNS S32520 e UNS S32550 são considerados AISD em comparação às restantes, que são apenas duplex e, conseqüentemente, menos ligadas.

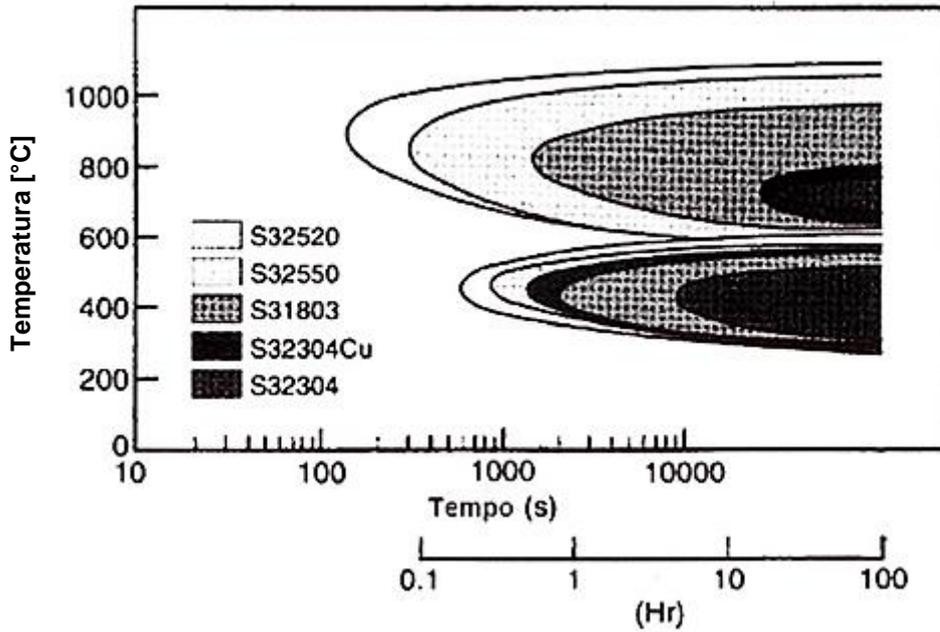


Figura 11 – Diagrama esquemático TTT para os AID e AISD com relação a algumas ligas e suas respectivas composições químicas. Adaptado de [2].

NILSON et al. [10] estudaram a precipitação de fases deletérias nos AID e determinaram experimentalmente para o AISD SAF 2507 (UNS S32750) as curvas TTT de precipitação algumas das fases intermetálicas, conforme figura 12.

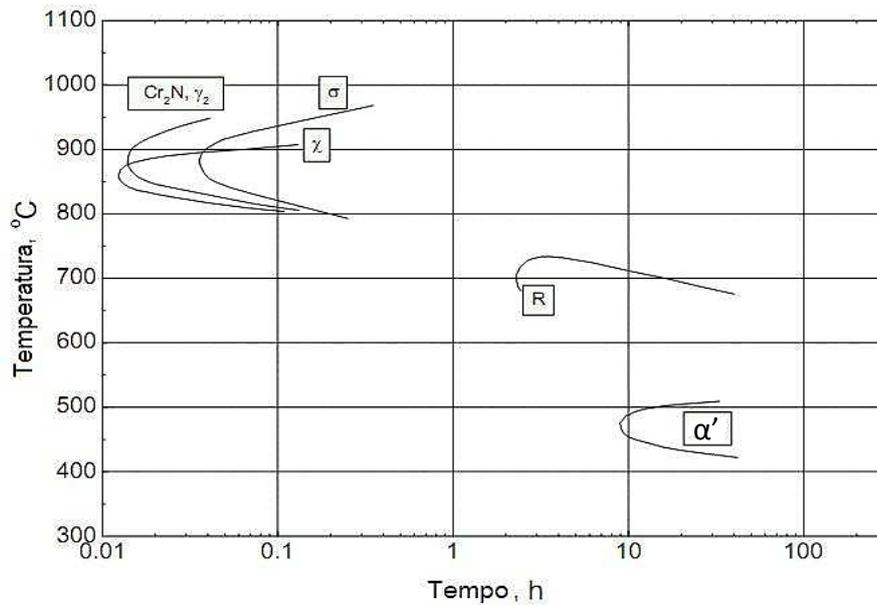


Figura 12 – Diagrama TTT experimentalmente determinado do SAF 2507 mostrando as curvas de precipitação do Cr_2N , fase χ , fase σ , fase R e α' . Adaptado de [10].

Devido a precipitação de fases nos AID, ocorre uma grande redução na resistência ao impacto destes materiais, fazendo com que os mesmos se tornem frágeis do ponto de vista de tenacidade. Isto é devido a má deformabilidade das fases por causa da sua baixa força de ligação metálica [13].

A seguir, serão discutidas as principais fases secundárias encontradas nos AID, bem como os seus respectivos efeitos nas propriedades:

2.2.1. 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 ferro, cromo e molibdênio [5, 13].

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 cromo e o molibdênio. Dessa forma, o mecanismo de precipitação da fase sigma se dá principalmente pela decomposição da ferrita. O mecanismo de precipitação é uma transformação eutetoide $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$. A denominação da fase obtida como austenita secundária (γ_2) permite uma explícita separação da fase austenítica que nucleia-se em condições controladas de solidificação.

A reação de formação de fase σ ocorre por nucleação, apresentando uma curva de transformação em “C” esquematizado na figura 13 . Como o diagrama TTT mostra, 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. Em baixa temperatura de precipitação (750°C), uma estrutura de tipo “corais” de fase sigma pode ser encontrada.

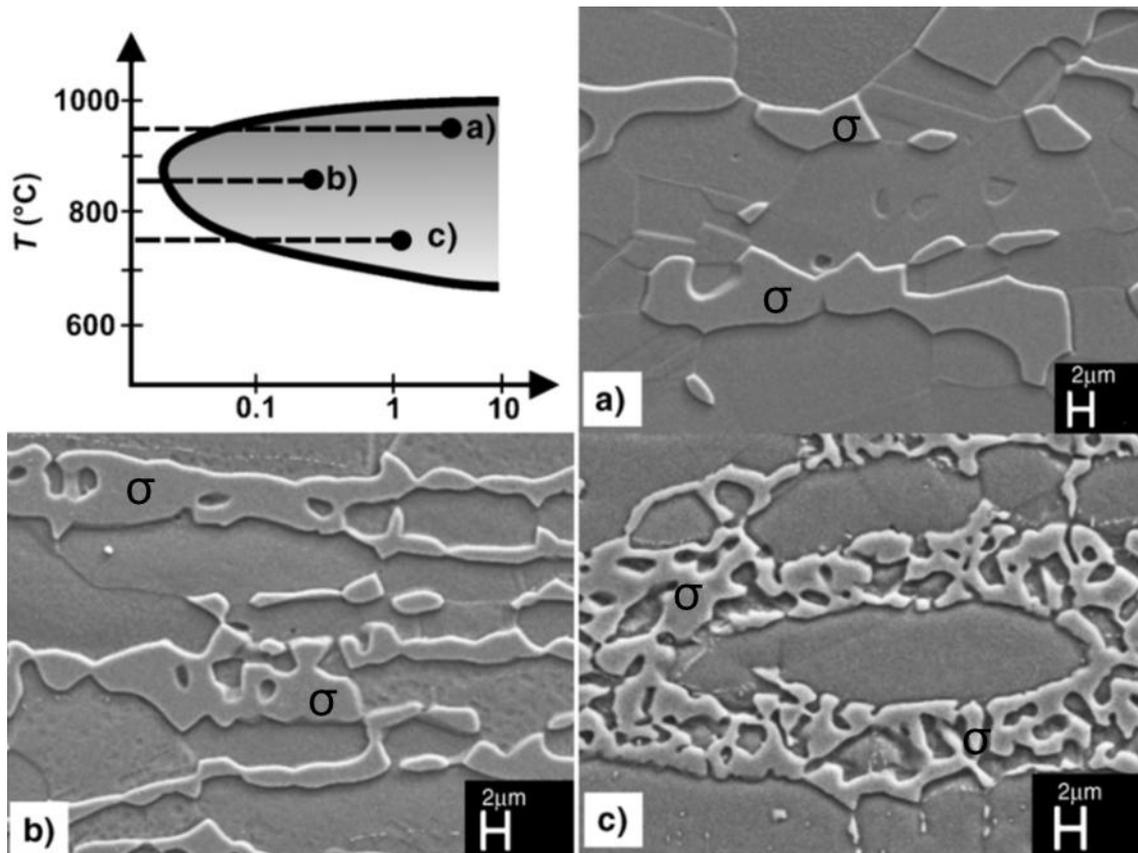


Figura 13 – Diagrama TTT e morfologia da fase σ em relação a temperatura de recozimento isotérmico; (a) 950 °C, (b) 850 °C, (c) 750 °C. Adaptado de (13).

Nesta faixa de temperaturas, a quantidade de núcleos de fase sigma no início da precipitação é maior, devido as pequenas distâncias de difusão percorridas pelos elementos de liga formadores de σ em menores temperaturas de precipitação. Portanto, menores velocidades de difusão causam supersaturação local e levam a uma maior dispersão de precipitados. Um comportamento de precipitação diferente pode ser observado em temperaturas mais altas (>950 °C). A fase sigma é maior e mais compacta nessas temperaturas, resultado de uma menor taxa de nucleação, resultado de uma maior taxa de difusão 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 de uma nova fase austenítica (γ_2). A medida que a fase sigma precipita-se, enriquece de cromo e molibdênio. E simultaneamente o níquel difunde-se para a ferrita. O enriquecimento de elementos estabilizadores de austenita na ferrita e a perda de elementos estabilizadores de ferrita conduz a uma ferrita instável, transformando-se em γ_2 . Esta austenita é pobre em cromo e molibdênio.

POHL et al. [13] em seu trabalho cita que cálculos e técnicas de análise executadas por KOBAYASHI e WOLYNEC mostram que a quantidade de cromo na γ_2 cai para valores menores que 11% em peso, tornando essa fase susceptível à corrosão. As menores concentrações de cromo e molibdênio não são o único fator responsável pela corrosão. A vizinhança de fases mais nobres promoverá uma extensiva dissolução anódica da γ_2 , principalmente em meios altamente corrosivos.

As propriedades mecânicas dos AIDs também são seriamente prejudicadas com a precipitação da fase sigma. Os precipitados aumentam a dureza e diminuem a ductilidade e tenacidade do substrato. A dureza pode atingir níveis de 900 a 1000 HV. O limite de escoamento e o limite de resistência a tração aumentam ligeiramente, mas o alongamento pode cair de 40% para 7% [2, 5]. A tenacidade também é bastante afetada. Conforme apresenta a figura 14, a precipitação de 1% de σ leva a de energia de impacto Charpy cair em um terço do valor em relação ao do material solubilizado e temperado [13].

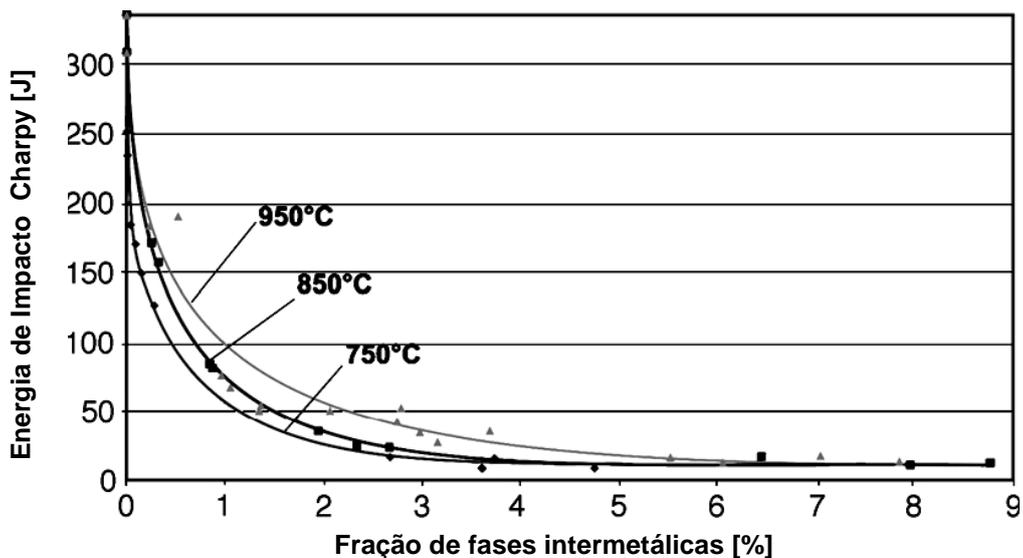


Figura 14 – Influência da precipitação e morfologia de nos valores de impacto de barra entalhadas. Adaptado de [13].

2.2.2. Fase Chi (χ)

É geralmente encontrada em AISD mas, normalmente 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%, tornando a fase chi mais prejudicial à resistência corrosão por pite 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.

As fases χ e σ não são distinguíveis no microscópio ótico, 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, como pode se observar na figura 15. A fase chi causa um maior contraste na imagem do que a fase sigma.

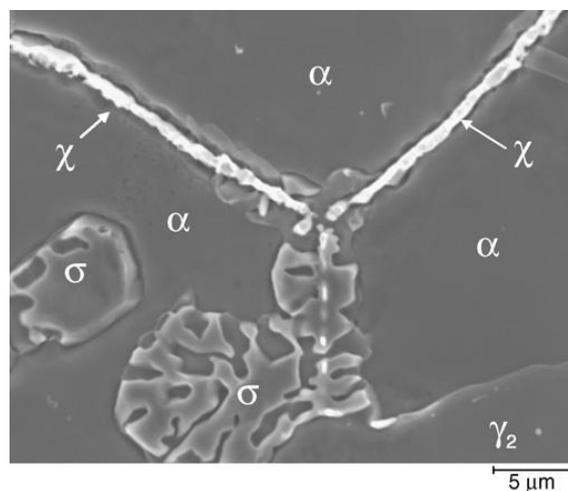


Figura 15 – Precipitação da fase χ e crescimento da fase σ em um AISD fundido [13].

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, após um longo tempo de envelhecimento a fase chi se transformará na fase sigma.

2.2.3. Nitretos de Cromo

A precipitação de nitretos de cromo tem se tornado um dos assuntos mais importantes para os AID e AISD devido a evolução destes materiais com o aumento de nitrogênio em solução. A formação de Cr_2N ocorre na faixa de temperatura de 700 a 900 °C durante resfriamento rápido ou tratamentos térmicos isotérmicos. No primeiro caso, as partículas de Cr_2N precipitam-se, em sua maioria, intragranularmente e, em último caso, intergranularmente nos contornos de grão α/α ou α/γ . O Cr_2N pode precipitar-se simultaneamente com a austenita secundária (γ_2), retirando cromo da matriz, onde, nessas condições, compromete a resistência a corrosão por pite [16].

Segundo LEITE [2], em AID e AISD os nitretos de cromo precipitam-se na forma de bastonetes de Cr_2N ou de plaquetas de CrN . A formação destes nitretos ocorre durante resfriamento rápido a partir de temperaturas elevadas, frequentemente onde o nitrogênio se encontra solubilizado, devido a supersaturação da fase ferrítica em baixas temperaturas. Se a quantidade de austenita formada durante o resfriamento for tal que se aproxime da condição de equilíbrio, praticamente todo o nitrogênio estará na solução austenítica devido a partição deste elemento na liga. Como consequência, a quantidade de nitretos de cromo precipitado na ferrita é praticamente nula. Porém, se a fase austenita for suprimida, o nitrogênio encontra-se em solução sólida super saturada na ferrita, precipitando nitreto de cromo em sua matriz. A figura 16 mostra o efeito da temperatura na solubilidade do nitrogênio para a fase ferrítica e austenítica.

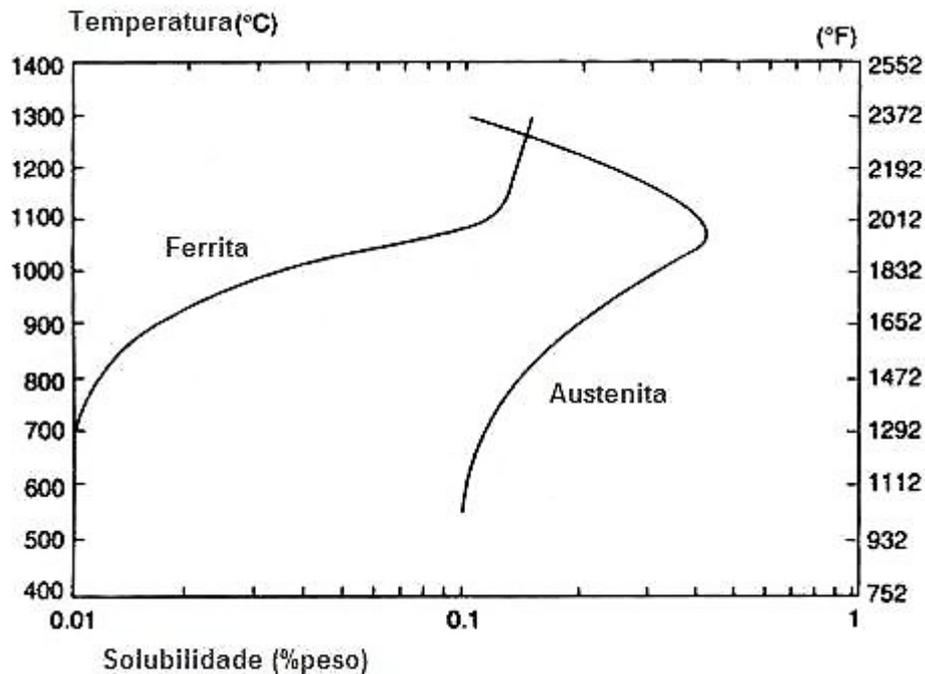


Figura 16 – Solubilidade do nitrogênio em função da temperatura para fase austenítica e ferrítica [17].

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 aço tipo 2205. O efeito do nitreto de cromo nas propriedades mecânicas e de corrosão é difícil de ser separado do efeito da fase σ , visto que σ e Cr_2N frequentemente coexistem [9].

2.2.4. Carbetos (M_7C_3 e $M_{23}C_6$)

Os carbetos M_7C_3 precipitam-se em contornos de grão α/γ , em temperaturas entre 950 e 1050 °C, de acordo com a figura 17. Já abaixo de 950 °C, o carbeto que se precipita é o $M_{23}C_6$, possuindo uma cinética de precipitação bastante acelerada. Os carbetos precipitam-se predominantemente em contornos α/γ , mas também podem estar presentes em contornos α/α e γ/γ e, em menor grau, dentro dos grãos de ferrita e austenita. Entretanto, a precipitação de carbetos torna-se menos importante em AISD, onde a porcentagem de carbono é muito baixa. O 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 [16].

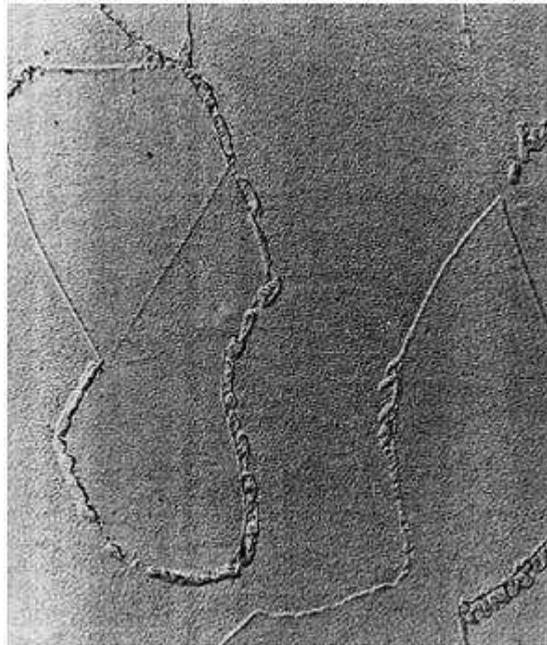


Figura 17 – Micrografia de uma liga duplex após um minuto a 750°C, mostrando a precipitação de carbetos nos contornos de grão α/γ (9600x) [5].

2.2.5. Austenita Secundária (γ_2)

Como já foi discutido, os AID solidificam-se completamente com estrutura ferrítica. E durante o resfriamento parte desta fase transforma-se em austenita primária (γ_1). Caso este resfriamento seja acelerado, a formação de γ_1 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) precipita-se a partir da ferrita.

No metal de solda de um AID são distinguidos dois tipos de γ_2 . A primeira delas forma-se na interface α/γ , na faixa de temperaturas de 800 a 900 °C, sendo resultantes do crescimento de partículas preexistentes de γ , porém com composição química distinta. O outro tipo forma-se no interior do grão ferrítico, com a forma de finas partículas acirculares, conforme figura 18, na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C, onde as discordâncias e inclusões atuam como sítios preferencias para nucleação [5].

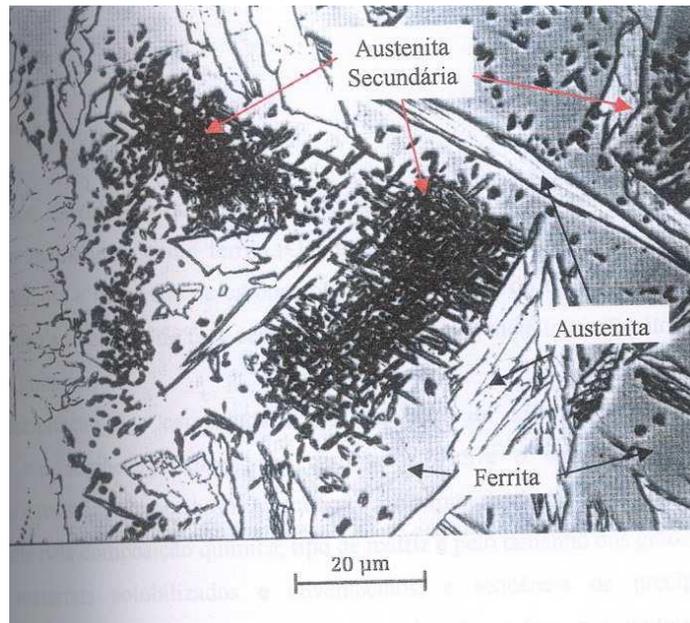


Figura 18 – Micrografia da austenita secundária no metal de solda de uma liga super duplex (1000x). Ataque eletrolítico: ácido sulfúrico [6].

A γ_2 também pode se precipitar em conjunto com as fases intermetálicas ricas em cromo, tais como a fase sigma, o carboneto Cr_{23}C_6 e o nitreto Cr_2N [5, 9]. O empobrecimento de cromo na ferrita ao redor desses precipitados desestabiliza a ferrita transformando-se em austenita.

Segundo discutido por PINTO [9], o crescimento da γ_2 ao redor de carbonetos e fase sigma, tem ocorrido de três diferentes modos, sendo eles:

- a. Um crescimento lamelar casado com o crescimento do carboneto a partir da interface γ/α , dando origem a reação eutetoíde $\alpha \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \gamma_2$. A precipitação dos carbonetos retira cromo da ferrita e, desta forma, a ferrita empobrecida em cromo transforma-se em γ_2 , transformação que, por sua vez, rejeita cromo para a ferrita adjacente, permitindo o crescimento dos carbonetos. Estabelece-se, portanto, o crescimento cooperativo das duas fases. Posteriormente, devido à redução do teor de C nos AIDs, a precipitação de carbonetos é limitada, dando origem a segunda reação eutetoíde do tipo $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ (4, 6).

- b. Precipitação de carbonetos no formato de “larva” na interface original γ/α , 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 carbono e cromo estarem difundindo-se em direção aos carbonetos, que também estão crescendo. Assim, a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} na ferrita fica reduzida a tal ponto que favorece a expansão da γ_2 [5, 7].
- c. A austenita cresce na saliência da fase sigma, que é principalmente induzida pelo empobrecimento do cromo ao redor da fase sigma. A figura 19 mostra esquematicamente esses modos de crescimento da γ_2 .

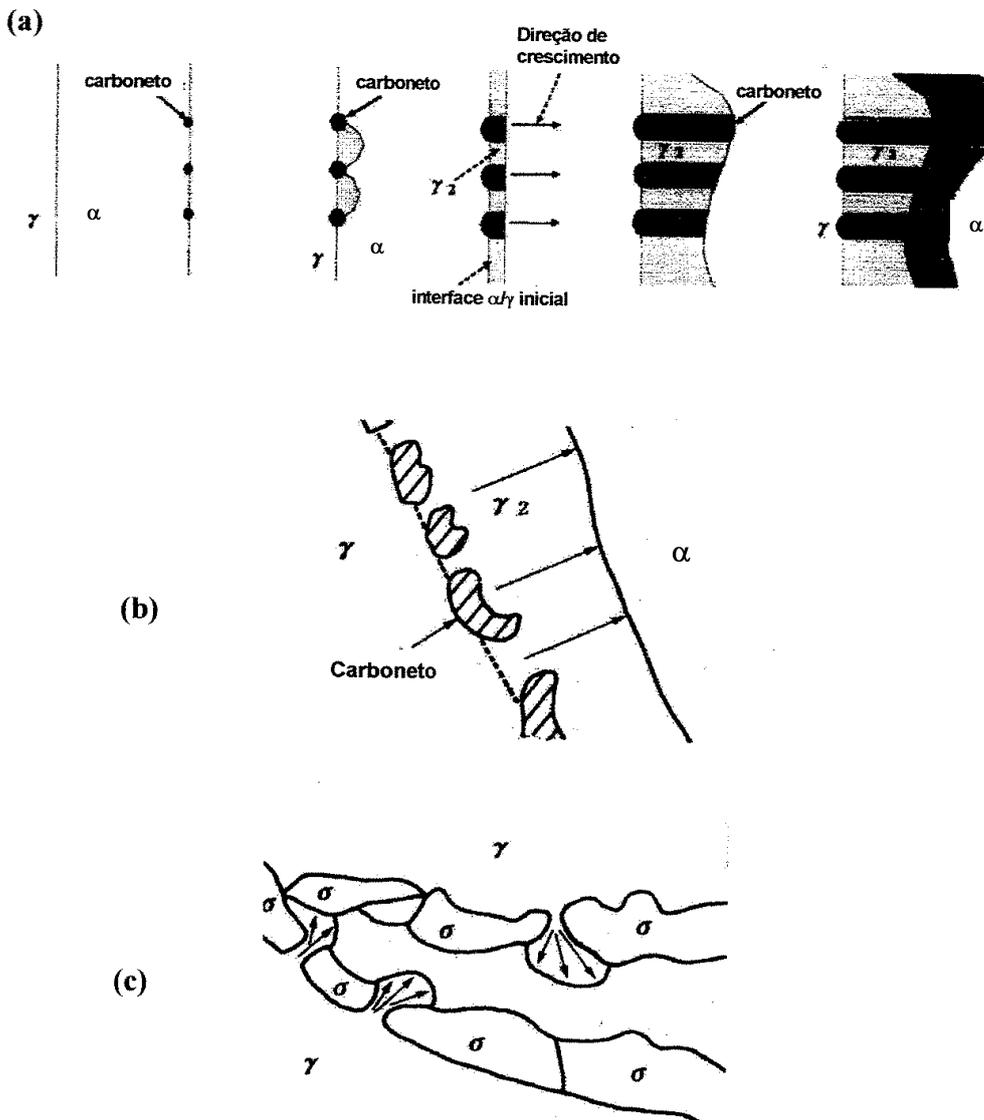


Figura 19 - Modos de crescimento da γ_2 associada a precipitação de carbonetos ($M_{23}C_6$) ou fase σ , sendo: (a) crescimento lamelar casado com o crescimento do carboneto; (b) somente a γ_2 cresce “deixando para trás” carbonetos do tipo “larva”; (c) a austenita cresce nas saliências da fase σ [9].

Segundo PINTO [9], no caso da austenita secundária se formar juntamente com a precipitação de Cr_2N em contornos de grão α/γ , tem sido estabelecido ser a γ_2 pobre em cromo. Isto causa a perda de balanço químico entre ferrita e austenita e perda de resistência a corrosão local na liga, facilitando a ocorrência de corrosão por pites nessas áreas.

2.2.6. Alfa linha (α')

A fase α' está associada à formação de uma fase rica em cromo, e com estrutura cristalina CCC. Este fenômeno de fragilização resulta da separação da ferrita, de ligas Fe-Cr, em uma fase α rica em Fe e uma fase α' rica em Cr. Esse tipo de fragilização tem sido observado em aços ferríticos e duplex, em temperaturas abaixo de aproximadamente 500 °C [9, 16].

A formação de α' pode ocorrer por dois mecanismos: nucleação e crescimento, quando o teor de cromo na ferrita é baixo; e decomposição espinoidal quando o teor de cromo nesta mesma fase é alto [2, 5, 6].

Verifica-se que a α' resulta em um aumento da resistência à tração e dureza, diminuindo a ductilidade, a resistência ao impacto, resistividade elétrica e resistência a corrosão da ferrita [2]. Tem sido verificado que cromo, molibdênio e cobre promovem a fragilização a 475 °C [9, 16].

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 [2].

2.2.7. Fase G

Outros tipos de fase podem aparecer nos AID entre 300 e 600 °C. Dentre estas podemos destacar os precipitados com composição baseada em níquel, silício e uma maior quantidade de molibdênio denominada fase G. Composta de partículas da ordem de 1 a 10 nanômetros, ocasionalmente alcançando 50 nm. Aços inoxidáveis contendo molibdênio mostram uma precipitação mais uniforme do que os que não contém em sua composição. Estas partículas de fases G precipitam-se preferencialmente em sítios de discordâncias e nas interfaces α/γ em AID. Sua

composição depende dos elementos presentes no aço e das condições de envelhecimento. A concentração total dos elementos que compõem a fase G aumenta de 40% a 60%, quando são mantidos numa faixa de temperatura ao redor de 350 °C, mais precisamente para tempos de envelhecimento de 1.000 a 30.000 horas [2].

2.2.8. 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. PINTO e SMUNK [9, 16] comentam que pesquisas anteriores encontraram aproximadamente 30% Fe, 25% Cr, 6% Ni, 35% Mo e 4% Si na composição da fase R. Foi também estabelecido nessa 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 LEITE [2], estudos reportaram que precipitados intergranulares podem ser mais deletérios do ponto de vista da corrosão por pite, desde que estes tenham teores de Mo de cerca de 40%, causando portanto a depleção deste elemento na matriz ao redor. A fase R torna-se instável para tempos longos de envelhecimento [2, 16].

2.2.9. 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 (9).

2.2.10. Precipitados ricos em Cobre (fase ϵ)

A adição de cobre aos aços inoxidáveis tem sido usada para melhorar as propriedades de resistência a 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 de tenacidade ao impacto nos AID que contém este elemento, durante tratamentos térmicos na faixa de 260 a 320 °C [2].

LEITE e SMUNK [2, 16] comentam que o cobre em solução sólida nos AID facilita a passivação da austenita. Porém, estudos seguintes mostraram que precipitação da fase rica em cobre na matriz ferrítica diminuiu a resistência ao pite no meio com solução 1M H₂SO₄ + 1M NaCl, pelo decréscimo da estabilidade do filme passivo devido a atuação do íon cloreto em regiões próximas a precipitação desta fase rica em cobre. A conclusão é que a alta concentração de cobre na fase ferrítica conduz à precipitação de uma fase rica neste elemento em aços ferríticos e austeno-ferríticos, levando ao aumento da dureza do material e da deterioração da resistência à corrosão da fase ferrítica.

2.3. Metalurgia física da soldagem dos AISD

Durante o processo de soldagem de um AISD, no decorrer do aquecimento e resfriamento, ocorrem transformações microestruturais no material. Estas transformações 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 zona fundida.

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 20 e 21 expõem algumas das modificações microestruturais ocorridas na junta soldada de um AID. Ao analisar a figura 20, notam-se cinco regiões na junta soldada: zona fundida, zona parcialmente fundida (ZPF), zona de crescimento de grão de ferrita, zona bifásica parcialmente transformada e zona bifásica similar ao metal base. Em cada região, a microestrutura final dependerá da velocidade de resfriamento a partir de cada temperatura máxima presente na repartição térmica. Este diagrama não contém a precipitação de outras fases além da ferrita e austenita.

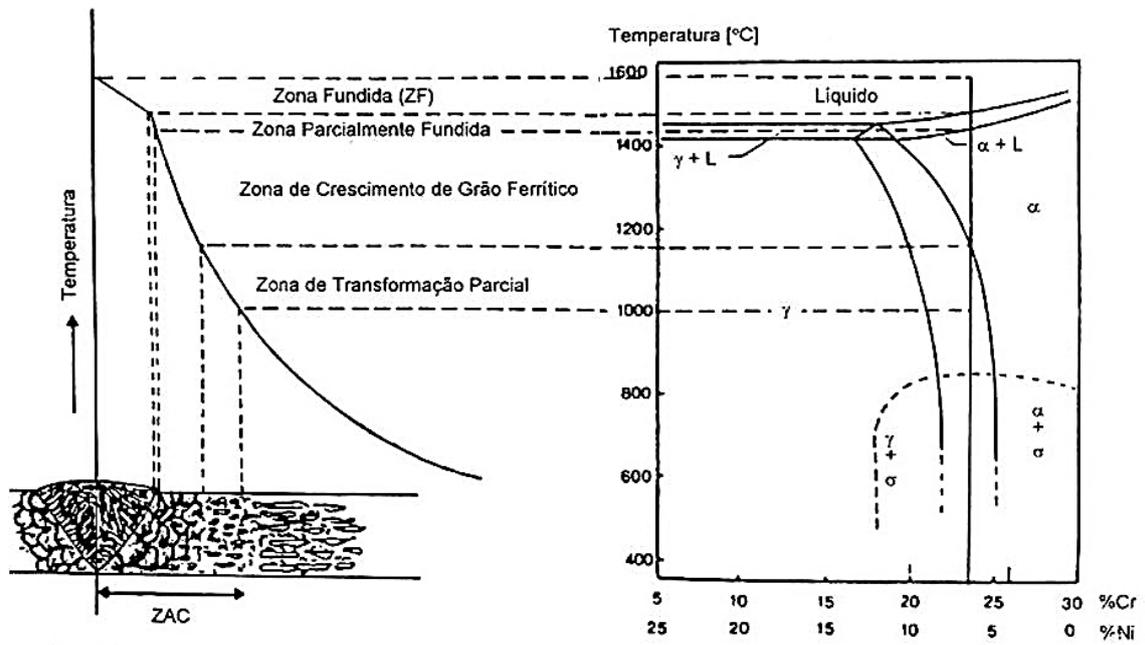


Figura 20 – Diagrama esquemático das alterações microestruturais ocorridas na junta soldada de um AID. Adaptado de [5].

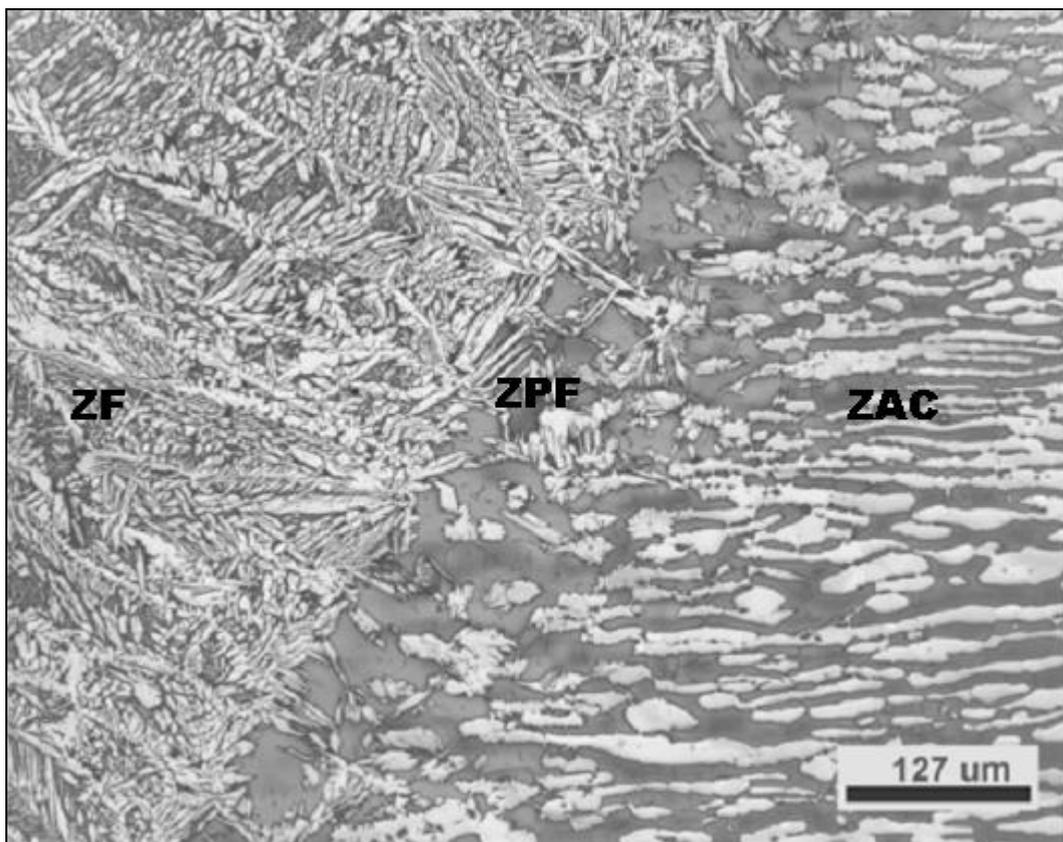


Figura 21 – Microestrutura típica de uma junta soldada de AID. Adaptado de [18].

Observando a figura 22, a transformação da austenita começa logo abaixo da temperatura solvus da ferrita, nucleando-se primeiramente nos contornos de grão de ferrita e crescendo até cobrir completamente toda a extensão do contorno. Austenita adicional pode-se formar como estruturas de Widmanstätten ou intragranularmente nos grão ferríticos.

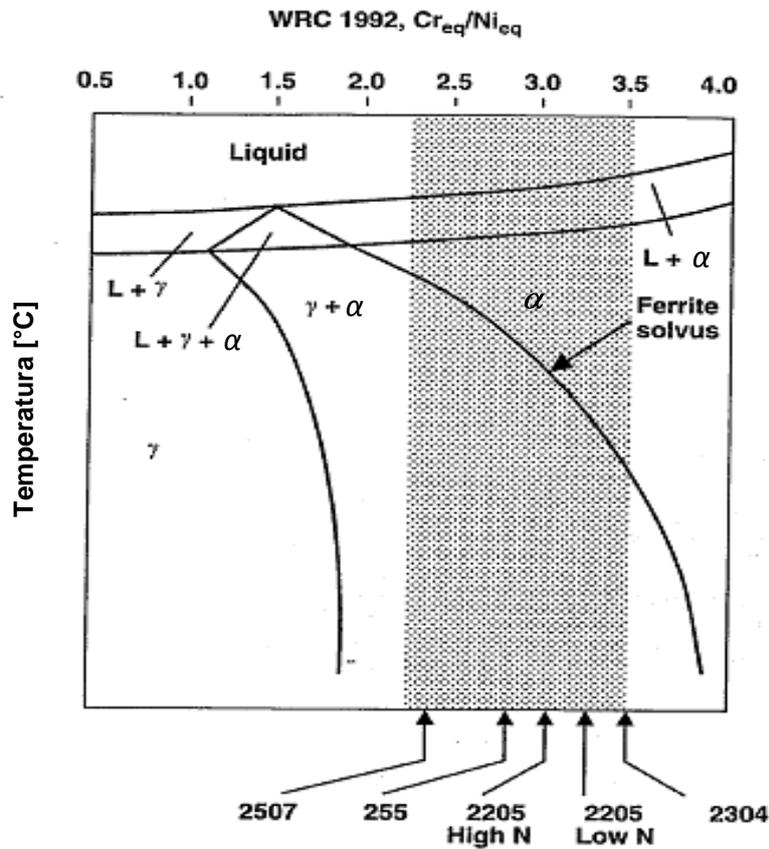


Figura 22 – Região de temperatura elevada do diagrama pseudobinário para composições de AID. A região rachurada representa a faixa para ligas comerciais. Adaptado de [17].

2.3.1. Zona Afetada pelo Calor (ZAC)

Na ZAC o balanço microestrutural α/γ é determinado somente pelas condições de aquecimento e resfriamento, pela temperatura máxima atingida e pelo tempo de permanência nessa temperatura. Estas variáveis serão de consequência de fatores como: espessura do material, energia de soldagem transferida, 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, como pode-se visualizar na figura 23.

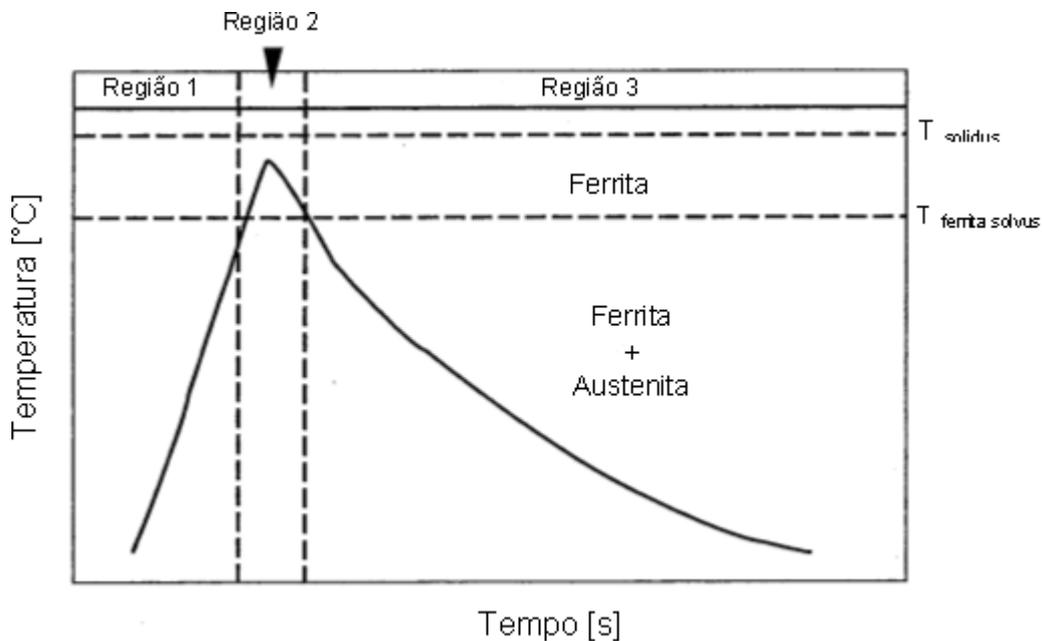


Figura 23 - Ciclo térmico da ZAC em região próxima à linha de fusão de um AID com elevada razão Cr_{eq}/Ni_{eq} . Adaptado de [17].

Na região I, 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 carbetos e, especialmente, nitretos.

Como as modificações que ocorrem na microestrutura 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 o aquecimento lento permitirá completa dissolução da austenita em temperaturas próximas a temperatura solvus.

Na região II, acima da temperatura solvus da ferrita, os precipitados e a austenita continuam se dissolvendo, porém com a cinética acelerada pela temperatura mais elevada. No caso em que 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 existem mais a austenita ou intermetálicos para inibirem o crescimento. Quanto mais

baixa a temperatura solvus da ferrita mais pronunciado será o crescimento dos grãos. E o tamanho de grão é proporcional ao tempo e a temperatura que o material permanecer acima da temperatura solvus da ferrita.

A medida que ocorre o resfriamento a partir da temperatura solvus da ferrita, na região III, a austenita nucleará e crescerá e os intermetálicos precipitarão. A transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ 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 nitreto na fase ferrítica é muito mais pronunciada.

Segundo GIRALDO [3], 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. [19] recomenda um $t_{12/8}$ entre 4 e 15 segundos que gerará um resfriamento lento o suficiente para a formação adequada da austenita, mas rápido o bastante para prevenção de precipitação de fases deletérias.

Os resultados de NOWACKI et al. [20] 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.

Como mencionado anteriormente, o tempo acima da temperatura solvus da ferrita possui um efeito drástico no crescimento de grão ferrítico. E como foi discutido acima, 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 ou pelo aporte de calor e condições térmicas. A medida que Cr_{eq}/Ni_{eq} diminui, a temperatura solvus da ferrita aumenta, como mostrado na figura 22, e o tempo acima desta temperatura diminuirá para um dado ciclo térmico na ZAC. 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 tamanhos de grão do metal de solda e da ZAC aumentam em função do maior aporte térmico imposto no material. LIPPOLD et al. [17] mostra, na figura 24, o crescimento do grão, para soldas autôgenas no processo TIG (*Gas Tungsten Arc*

Welding - GTAW), para as ligas de AID 2205 e 2507 tanto da zona fundida quanto da ZAC.

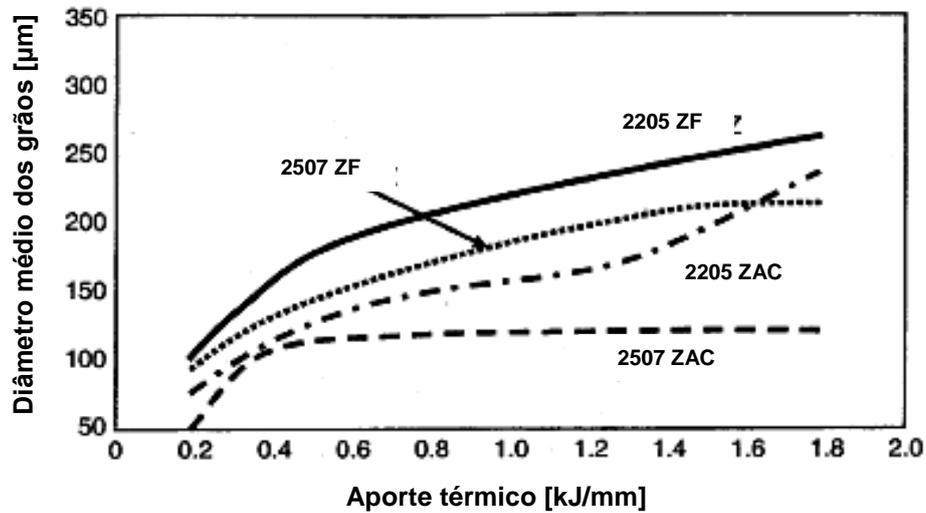


Figura 24 – Efeito do aporte de calor no crescimento do grão ferrítico na zona fundida e na ZAC. Adaptado de [17].

Na liga super duplex, 2507, o metal de solda também exibe um crescimento de grão em função do aporte de calor. Na ZAC este crescimento é retardado devido a elevada temperatura solvus da ferrita que restringe a região totalmente ferrítica a uma banda bem estreita ao longo da linha de fusão.

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 α e γ são as de equilíbrio ($T_{\alpha/\gamma}$) e faixa de temperatura de precipitações de fases secundárias. Dependendo da temperatura máxima atingida pelo ciclo térmico, podem ser delimitadas em duas regiões principais, como esquematizado na figura 25.

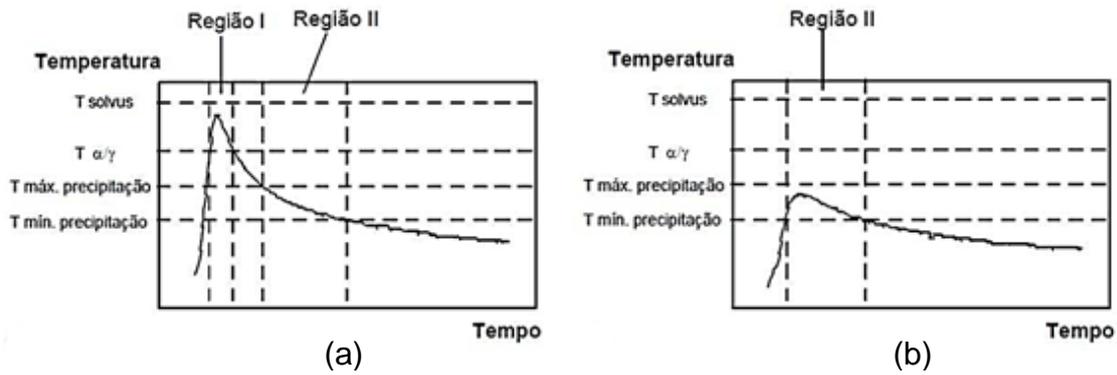


Figura 25 – Regiões mais importantes de um ciclo térmico de soldagem na ZACTB. Em (a) temperatura máxima acima de $T_{\alpha/\gamma}$ e em (b) dentro do intervalo de precipitação de fase deletéria. Adaptado de [5].

Na região I ocorre a dissolução parcial da austenita e, dependendo da taxa de resfriamento, a sua posterior precipitação. Os grãos de austenita não dissolvidos impedem o crescimento do grão ferrítico [5]. 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 II encontra-se entre as temperaturas máxima e mínima de precipitação de fases deletérias. A precipitação destas fases dependerá da cinética da transformação e do tempo de permanência nesta faixa de temperatura.

A figura 25 representa um exemplo dos ciclos térmicos encontrados em duas zonas na ZACTB. Na primeira zona a temperatura máxima foi acima de $T_{\alpha/\gamma}$. O segundo ciclo térmico refere-se a uma zona onde a temperatura máxima está compreendida dentro do intervalo de precipitação das fases deletérias.

2.3.2. Zona Fundida (ZF)

Durante a solidificação da poça de fusão, o crescimento a partir dos grãos de ferrita da zona parcialmente fundida, produzem uma estrutura colunar grosseira de grãos de ferrita na ZF. Posteriormente, durante o resfriamento, similar às transformações na ZAC, precipita-se a austenita e as demais fases possíveis.

As regiões do metal de solda e da ZAC são rapidamente resfriadas a partir de temperaturas próximas a temperatura solvus da ferrita, portanto, existe uma tendência

à formação de um teor de fase ferrítica maior no metal de solda e na 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 [19] mostrou em seus resultados que ao soldar o aço super duplex UNS S31803 com os processos GTAW e Soldagem por Feixe de Elétrons (*Electron Beam Welding - EBW*) com metal de adição enriquecido com níquel sem tratamento térmico pós soldagem, o metal de solda apresentava um percentual de ferrita menor do que quando foram soldados com os mesmos processos de forma autôgena.

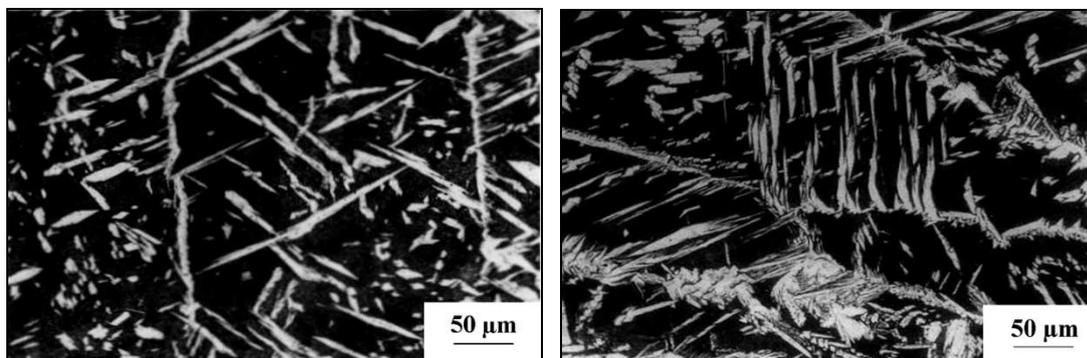


Figura 26 – Micrografia da soldagem pelo processo GTAW. (a) soldagem autogêna; (b) soldagem com metal de adição enriquecido em níquel. Note que a matriz ferrítica está escura e as partículas de austenita estão mais claras [19].

O balanço de fases na soldagem de AID é fortemente dependente da difusão, e o nitrogênio é o elemento chave para o alcance do equilíbrio entre as fases. Isso porque todos os elementos de liga em um AID, exceto pelo carbono e nitrogênio, são átomos substitucionais grandes. Sendo assim, a taxa de difusão desses elementos é frequentemente baixa. Em contraste, o carbono e o nitrogênio são átomos intersticiais pequenos com taxas de difusão muito maiores em temperaturas elevadas. Como o carbono 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 nitrogênio possui o papel principal para manipular o balanço entre as fases sob as condições de resfriamento da solda.

O nitrogênio 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

nitrogênio difunde-se da ferrita em direção a austenita. Se a taxa de resfriamento for muito elevada para o nitrogênio alcançar a austenita, parte do nitrogênio se encontrará aprisionado na ferrita e sequencialmente se precipitará como nitretos de cromo. As áreas próximas à austenita são livres de nitretos, porque o nitrogênio originalmente, nessas regiões, teve tempo suficiente para difundir-se para a austenita.

O teor de nitrogênio altera a posição da temperatura solvus da ferrita. Aumentando-se o teor do nitrogênio, aumenta-se a temperatura solvus. Quanto maior o teor de nitrogênio, maior o Ni_{eq} . Sendo assim, menor será razão Cr_{eq}/Ni_{eq} , deslocando a temperatura solvus da ferrita, como mostrado na figura 22. 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 27. Este diagrama considera somente o efeito da composição sobre a quantidade de ferrita, sendo válido só para uma determinada faixa de velocidades de resfriamento.

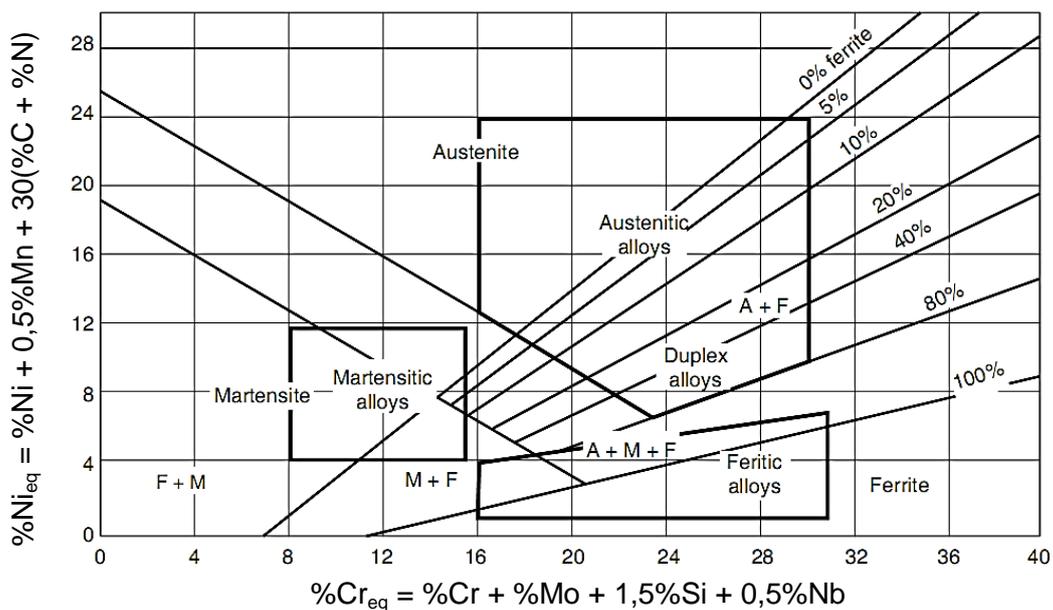


Figura 27 - Diagrama Schaeffler-Delong. Adaptado de [21].

2.4. Fragilização pelo Hidrogênio

2.4.1. Teoria da fragilização pelo hidrogênio

O hidrogênio interage com a maioria dos metais por uma série de mecanismos, resultando em modificações das propriedades mecânicas que levam a fraturas frágeis. Em um ambiente rico em hidrogênio, a fragilização se manifesta com o decréscimo da ductilidade, ou seja, uma redução do tempo para a ocorrência da fratura sob carregamento estático sem alteração significativa do limite de escoamento. A contaminação pelo hidrogênio pode ocorrer durante o processamento e a fabricação ou posteriormente em serviço [22].

A difusão do hidrogênio nos metais e suas ligas ocorre na forma atômica e, devido ao hidrogênio possuir raio atômico muito pequeno, a sua presença é facilitada em solução sólida na estrutura cristalina. Além disso, a sua movimentação por difusão no estado sólido acontece com relativa facilidade, mesmo em baixas temperaturas. Portanto, qualquer processo que produza hidrogênio na forma atômica na superfície do metal poderá resultar em absorção do mesmo. Porém, grande parte deste elemento tende a se combinar sob a forma molecular e assim escapar na forma de bolhas de gás. A fração que penetra no metal é então determinada pela presença de agentes que diminuem a formação de moléculas de hidrogênio gasoso como sulfetos, cianetos e arsênicos, e pela extensão da superfície exposta ao hidrogênio [22].

A presença de hidrogênio nos metais e ligas metálicas prejudica suas propriedades, mesmo em pequenas quantidades, possuindo uma tendência a segregar-se em defeitos, atingindo concentrações localmente elevadas [22]. O acúmulo de hidrogênio em sítios da rede pode enfraquecer as ligações metálicas e nuclear uma trinca, a qual, em condições apropriadas, se propagará e levará a fratura catastrófica dos componentes metálicos.

Várias teorias têm sido propostas para explicar a fragilização pelo hidrogênio, não havendo uma teoria única aceita como geral para todos os casos. Vários mecanismos poderiam atuar simultaneamente, predominando um ou outro, dependendo das condições microestruturais e esforços aplicados.

A teoria das pressões internas foi a primeira das teorias sobre a fragilização pelo hidrogênio, provavelmente devido aos casos de empolamento. Segundo esta teoria, o hidrogênio atômico em excesso na rede cristalina se precipitaria, sob a forma molecular, em descontinuidades internas, tais como microporosidades, desenvolvendo pressões internas elevadas, suficientes para o alargamento dos poros e a

consequente formação de microtrincas, sendo um mecanismo válido para a nucleação destas em altas concentrações de hidrogênio [2].

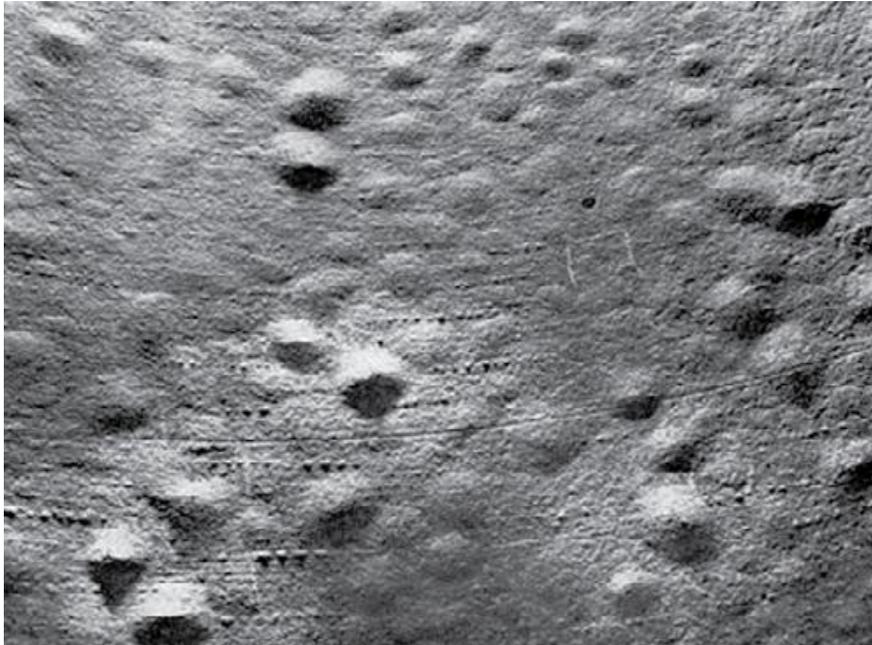


Figura 28 - Chapa de aço de um vaso depressão com múltiplos empolamentos.
Adaptado de [23].

GONZALEZ [24] apresenta outro mecanismo, que é mostrado pela figura 29, que consiste no crescimento de trinca onde se supõe que a presença da mesma leva a um aumento da concentração de hidrogênio na região adjacente da trinca, na zona de processo, até atingir um valor limite.

Esse valor da concentração de hidrogênio na zona de processo é resultado do retardamento da propagação da trinca devido ao elevado período de tempo para que o hidrogênio possa se acumular nos campos de deformação e tensão elásticas.

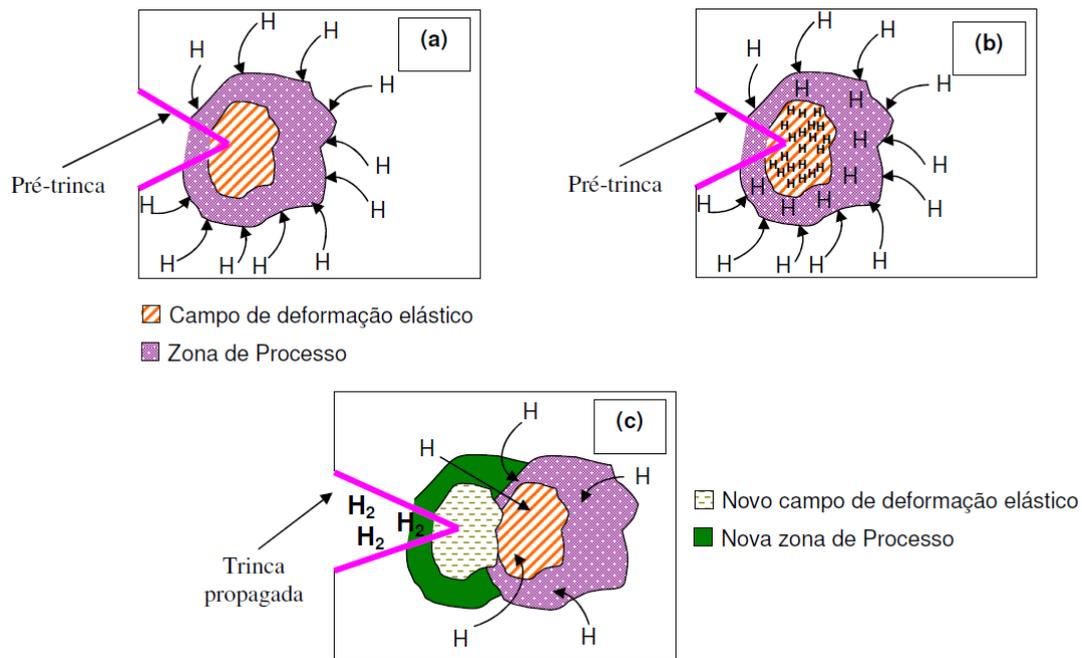


Figura 29 – Estágios da propagação da trinca: (a) Difusão de hidrogênio para a zona de processo de uma trinca pré-existente; (b) Zona de processo saturada de hidrogênio; (c) Geração de nova zona de processo a partir da trinca propagada. Adaptado de [24].

Quando uma concentração crítica de hidrogênio é atingida, a trinca tende a se propagar. Com a propagação há uma diminuição da concentração de hidrogênio atômico que se recombina na forma molecular. Para que haja um incremento no tamanho da trinca, toda a sequência descrita se repete até que se forme uma fratura macroscópica que, por sua vez, leva a falha da estrutura metálica.

Uma teoria proposta para a fragilização pelo hidrogênio em AISD é a transformação martensítica da austenita. Segundo os resultados de DABAH et al. [25], confirmam uma transformação de fase induzida pelo hidrogênio em ambos os aços inoxidáveis austeníticos e duplex, que consiste na transformação de fase da austenita γ para γ^* , enriquecida de hidrogênio (conhecida também como γ_H), ou para martensita ϵ . Com a consequente introdução de hidrogênio, este elemento acaba produzindo expansão da rede cristalina e tensões internas suficientes para que parte da austenita se transforme em martensita ϵ , de estrutura hexagonal compacta. Esta distorção da rede cristalina da liga causa a fragilização do material.

2.4.2. Difusão e solubilidade do hidrogênio em AID

A difusão intersticial no reticulado cristalino é o principal mecanismo de difusão para o hidrogênio nos AISD. O coeficiente de difusão D no retículo cristalino pode ser descrito pelas relações da forma de Arrhenius [26, 27]:

$$D = D_0 e^{(-E/RT)} \quad (\text{Eq. 6})$$

onde E é a energia de ativação (J/mol), R é a constante dos gases (8,314 J/molK), T a temperatura em Kelvin e D_0 é a constante pré-exponencial independente da temperatura (m^2/s).

A primeira lei de Fick descreve a difusão de hidrogênio, como fluxo dos átomos de hidrogênio, de uma região com alta concentração para uma de baixa concentração [26, 27]:

$$J_x = -D(\nabla C)_t \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde $(\nabla C)_t$ é o gradiente de concentração em um tempo específico t .

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 [26]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \quad (\text{Eq. 8})$$

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 [26, 27]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 9})$$

Assumindo um 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 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 será [26, 27]:

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_i - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (\text{Eq. 10})$$

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

$C(x,t)$ 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 $\frac{x}{\sqrt{4Dt}}$.

De acordo com a literatura, os aços inoxidáveis ferríticos (AIF) são claramente susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio, pelo menos quando polarizados catodicamente a potenciais abaixo de -800mV/ECS, em meio contendo cloreto. Por outro lado, os aços inoxidáveis austeníticos (AIA) mostraram-se quase imunes ao efeito de fragilização por hidrogênio em ambiente marinho e em soluções contendo cloretos, até quando deformado a frio antes de serem ensaiados. A diferença observada entre os AIF e AIA, respectivamente, é atribuída à alta solubilidade de hidrogênio. A solubilidade de hidrogênio nos AIA é aproximadamente 100 vezes o valor para os AIF. Outra diferença relevante é a difusividade do hidrogênio nos dois tipos de aço. A constante de difusividade do ferrítico pode diferir de 5 ordens de grandeza maior da constante do austenítico [28].

A diferença entre difusividade e solubilidade das fases presentes em AID pode ser explicada pelos diferentes parâmetros de rede das fases α e γ . A ferrita de estrutura CCC permite uma alta taxa de difusão e uma baixa solubilidade devido a sua estrutura de retículo cristalino aberto. Em contraste a austenita de estrutura FCC apresenta uma baixa taxa de difusão e elevada solubilidade de hidrogênio devido a seu reticulado cristalino ser mais compacto [24]. Portanto, a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio aumenta a medida que o teor de ferrita cresce.

Tabela 3 – Difusividade e solubilidade do hidrogênio em AIA 301 e AIF AL 29-4-2 a 25 °C [26].

	AISI 301 (Austenítico)	AL 29-4-2 (Ferrítico)
Difusividade (m ² /s)	3,1 x 10 ⁻¹⁶	1,1 x 10 ⁻¹¹
Solubilidade (ppm atômico em equilíbrio com gás H ₂ S a 1 atm)	70,1	0,74

2.4.3. Mecanismo de difusão de hidrogênio em AID

Segundo elucidado por OLDEN et al. [26], a difusão na fase austenítica nos AID e AISD possui uma influência insignificante no coeficiente efetivo de difusão. Entretanto, a difusão é menos acelerada em AID e AISD do que nos aços ferríticos, possuindo um coeficiente de difusão $D = 1,1 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ à temperatura ambiente. Isto é considerado ser efeito do:

1. Aumento do caminho de difusão na ferrita devido às ilhas austeníticas. 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.

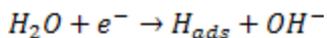
Aspectos como forma, tamanho e espaçamento das ilhas austeníticas influenciam tanto a sinuosidade como a tendência de aprisionar o hidrogênio e as propriedades de imobilização da trinca no aço. Ilhas austeníticas finamente dispersas promovem caminhos de difusão mais longos e mais aprisionadores se comparado a uma estrutura composta de austenita grosseira.

Com respeito à resistência a fratura, um curto espaçamento austenítico é normalmente preferido devido às propriedades de imobilização da trinca pela fase austenítica mais dúctil. OLDEN [26] comenta também que um AID com grãos alongados de austenita na direção perpendicular ao carregamento aplicado apresentam melhor capacidade de prevenir o trincamento induzido pelo hidrogênio comparado aos com estruturas de grãos finos equiaxiais. Conseqüentemente, todas as técnicas de fabricação que tendem a diminuir o espaçamento interaustenítico são favoráveis.

2.4.4. Fragilização em proteção catódica

A fragilização pelo hidrogênio é fortemente dependente da resistência mecânica do material. Materiais de elevada resistência mecânica possuem maior susceptibilidade ao fenômeno de fragilização. Para muitos aços existe uma relação entre o material e a concentração crítica de hidrogênio, onde nenhum trincamento ocorrerá abaixo de certa quantidade de hidrogênio presente. A concentração de hidrogênio na liga será influenciada por algumas variáveis como, temperatura, composição química, estrutura cristalina, sobrepotencial catódico e pressão [2, 29].

Os termos fragilização pelo hidrogênio e corrosão sob tensão algumas vezes são empregados de forma indistinta. Porém, a fragilização pelo hidrogênio é causada pela absorção deste elemento, enquanto na corrosão sob tensão deve ocorrer necessariamente a dissolução anódica para a ocorrência deste fenômeno. Com a utilização de proteção catódica elimina-se a corrosão sob tensão, mas não a fragilização pelo hidrogênio. A reação catódica na superfície do material induz a reação de redução da água do mar, resultando na formação de hidrogênio atômico na interface metal/solução.



A norma NACE MR0175 [29], diferencia os 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. Nenhuma tensão externa aplicada é necessária para a formação de trincas induzidas pelo hidrogênio. Sítios de aprisionamento capazes de causar o trincamento induzido pelo hidrogênio 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.

Já o HISC resulta da presença de hidrogênio no metal quando submetido a tensões (residuais e/ou aplicadas). O trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio é um processo envolvendo a iniciação e a propagação de trincas.

Este mecanismo representa essencialmente a manifestação do decréscimo da tensão de ruptura ou na quantidade de deformação (falhas adiantadas). A fratura

inicia-se em regiões de tensões altamente localizadas, que representam sítios preferenciais para difusão de hidrogênio.

Resultados de outros estudos [28, 30-32], mostram que nos AID ensaiados em tração após hidrogenação por imposição de corrente catódica, tanto o limite de escoamento quanto a tensão de ruptura não sofreram alterações. Em alguns casos ocorre até mesmo um leve acréscimo dessas variáveis. Porém, a ductilidade é significativamente afetada pela presença de hidrogênio.

A probabilidade de falha associada a este fenômeno depende da disponibilidade do hidrogênio no metal. Vários fatores podem influenciar esta disponibilidade em equipamentos protegidos catodicamente em água do mar [2]:

- Potencial de proteção catódica → quanto menor o sobrepotencial negativo imposto, maior será a densidade de corrente resultando em uma maior quantidade de hidrogênio formado na superfície;
- Temperatura superficial do equipamento → maior temperatura, mais eficiente será a difusão de hidrogênio;
- Pressão hidrostática → um aumento na profundidade gerará a necessidade de aumento na densidade de corrente catódica para a proteção efetiva;
- Carregamentos → favorecem a formação de sítios preferenciais de hidrogênio, bem como a expansão dos mesmos presentes anteriormente ao carregamento;
- Tipo de material → a fragilização será dependente da microestrutura do material, influenciando a solubilidade e difusão do hidrogênio na rede cristalina;
- Resistência ao escoamento → quanto maior a resistência do material, maior a susceptibilidade a fragilização por hidrogênio;

Em seus resultados, HADAM et al. [33] evidenciam através de testes de permeação e dessorção eletroquímica de hidrogênio em liga de ferro e aço alto carbono, que a quantidade de hidrogênio presente nos materiais cresce à medida que aumentava a deformação imposta aos mesmos. A quantidade de hidrogênio difusível na rede cristalina foi constante, independente da deformação (ou tensão). O aumento na quantidade de hidrogênio nos materiais é provocado pelo aprisionamento do hidrogênio, principalmente devido ao aumento da capacidade dos aprisionadores originais, quando carregados abaixo do limite de escoamento, e às novas discordâncias geradas durante a deformação plástica.

Podemos citar como principais aprisionadores de hidrogênio, sem levar em consideração os efeitos da austenita, nos aços AID: discordâncias, inclusões não metálicas e contornos de grão ferrita-austenita [33, 34].

Vários autores [28, 30, 32, 35] mostram que AIDs que sofreram trabalho a frio antes de serem hidrogenados apresentam uma perda de ductilidade durante o ensaio

de tração, muito mais acentuando em relação aos materiais não deformados previamente. As perdas de propriedades mecânicas se tornavam mais significativas à medida que uma maior deformação por trabalho a frio fosse imposta.

Requisitos microestruturais dos AID também devem ser avaliados quanto ao risco de HISC. As trincas devidas a este fenômeno de falha comumente propagam-se pelo mecanismo frágil de clivagem, através da fase ferrítica. Estas trincas podem ser imobilizadas ou propagadas através da fase austenítica dependendo do tamanho da trinca, nível de tensões aplicadas e morfologia da austenita, como citado anteriormente.

A iniciação da trinca começa com a formação de poros e vazios de hidrogênio, tanto entre os contornos de grãos ferríticos, como entre os contornos de grãos austeníticos e ferríticos, dependendo da liga. Este é um processo governado pela difusão de hidrogênio. Devido à desordem cristalina nos contornos de fase, os átomos de hidrogênio difundido podem facilmente se acumular neste local, formando um poro ou vazio. Acrescentando-se o efeito das concentrações de tensões locais, o acúmulo de hidrogênio intensifica-se. Quando a pressão hidrostática ou a concentração de tensões nos vazios atinge um valor crítico, esse pode desenvolver uma pequena trinca [10].

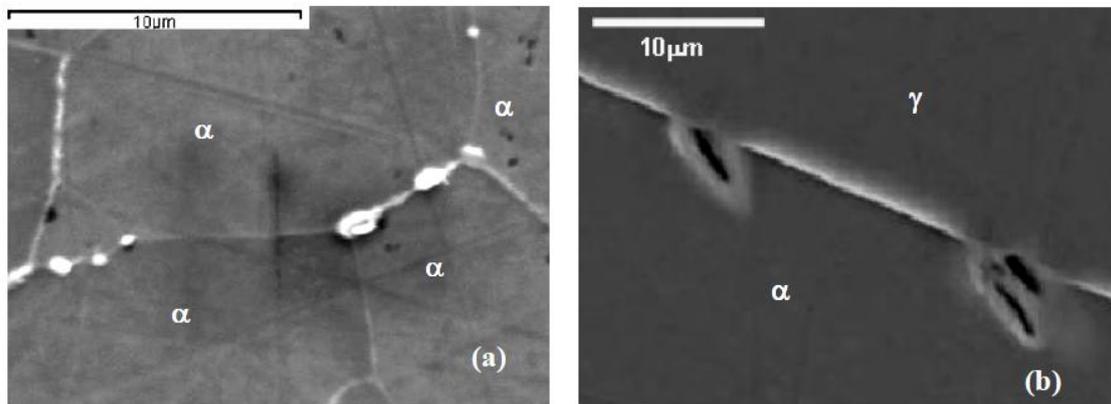


Figura 30 – (a) Iniciação de trinca no AISD SAF 2507 durante ensaio de HISC, com poros nos contornos de grãos ferríticos. (b) Iniciação de trinca no AISD SAF 2906 durante ensaio de HISC, poros e pequenas trincas nos contornos ferríticos-austeníticos [10].

2.4.5. Lei de Faraday

A primeira Lei de Faraday postula que, durante uma eletrólise, a massa de substância liberada em um eletrodo é proporcional à quantidade de corrente elétrica imposta. Pela segunda lei, a massa da substância liberada em um eletrodo, para certa quantidade de corrente, é proporcional a massa atômica do elemento dividida por sua valência. Essas duas leis permitem calcular a massa de um certo elemento liberado durante uma eletrólise [36].

$$\phi = \frac{MAit}{vF} \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde MA é a massa atômica, i a intensidade de corrente que circula, t o tempo de eletrolise em segundos, v é a valência do elemento, F a constante de Faraday equivalente a 96.500 C.

Neste caso, tanto a massa atômica quanto a valência do hidrogênio são unitárias. Portanto, a quantidade de massa de hidrogênio formada durante a eletrólise será somente proporcional a corrente elétrica.

$$\phi_H = \frac{it}{F} \quad (\text{Eq. 12})$$

A Equação 11 nos revela a quantidade de hidrogênio em unidade de mols formado durante a eletrólise. Se utilizarmos a densidade de corrente elétrica ao invés da corrente elétrica obteremos o resultado em mols/m²

$$\phi_H = \frac{it}{AF} \quad (\text{Eq. 13})$$

Onde A é a área do eletrodo imerso na solução.

Ao multiplicar o denominador da Equação 13 pela espessura l do tubo podemos calcular a quantidade de hidrogênio formada em mols/m³.

$$\phi_H = \frac{it}{AFl} \quad (\text{Eq. 14})$$

2.5. Principais Aplicações dos AID

Devido a sua excelente capacidade de combinar boas propriedades tanto do ponto de vista mecânico quanto corrosivo, os AID tornam-se bastantes atrativos para vários ramos da indústria que trabalham em ambientes severos e temperaturas de operações tão elevadas quanto 200 °C.

Os AID e AISD foram desenvolvidos para atender às necessidades das indústrias química, petroquímica, de papel, alimentícia, farmacéutica, e principalmente, *offshore*, que necessitam de materiais mais resistentes que os aços inoxidáveis comuns, tanto aos meios corrosivos e às altas pressões. Em particular, para a indústria de petróleo e gás, o AID e AISD é comumente usado em ambientes aquosos e contendo cloretos, como a água do mar, em alternativa aos AIA que sofrem com a corrosão sob tensão.

Vários documentos emitidos por companhias de óleo e gás sublinham o comportamento muito satisfatório dos AID, que têm sido experimentados por mais de 25 anos em um grande conjunto de aplicações, como, *top side*, tubulações submarinas, coletores, umbilicais, componentes em poços, sistemas de combate a incêndio, bombas, etc.

Esses materiais são amplamente utilizados em aplicações marítimas, principalmente no processo de extração de petróleo nas plataformas *offshore* fixas ou flutuantes.

2.6. Condições de trabalho na Indústria *Offshore* dos AID

Devido ao processo de extração ser realizado em águas profundas, cerca de 1500 metros de lâmina d'água e, além disso, pelo fato do lençol petrolífero localizar-se a aproximadamente 1200 metros abaixo do solo marinho, as bombas de injeção trabalham, como o próprio nome já diz, injetando água salgada no subsolo marinho com o objetivo de aumentar a pressão local e expulsar simultaneamente o gás e o óleo contidos nessas regiões. Esse equipamento opera com uma pressão muito alta, atingindo valores da ordem de 350 Bar, com água produzida contendo íons da família dos halogênios. Dentre eles destacam-se os íons cloreto (Cl⁻), íons HS⁻, S⁻², além de gases dissolvidos, tais como oxigênio (O₂) e gás carbônico (CO₂), dentre outros. As concentrações de íons cloreto chegam a atingir valores da ordem de 80000ppm em temperaturas acima de 80°C, constituindo uma condição de bombeamento muito agressiva [37].

Ao longo dos anos de serviço foram notadas algumas falhas relacionadas às condições de serviço incluindo: projeto ruim, tensões locais altas, condições de sobrecarregamento, defeitos inesperados da microestrutura (fases delétrias), soluções de salmoura saturada localmente (fenômeno de evaporação/condensação associado à alta temperatura), e alguns casos de HISC.

Fica evidente que os resultados do HISC provém de uma série de fatores que são:

- Uma fonte de hidrogênio atômico, geralmente proteção catódica por eletrodo de sacrifício;
- Tensões locais altas, fenômeno de sobrecarga associado aos fatores de concentração de tensão. Por exemplo, irregularidades de superfície.
- Microestruturas inadequadas, precipitações da fase sigma, alto teor de ferrita na ZAC ou soldas [8].

Várias reações eletroquímicas podem ocorrer na superfície de estruturas de AID em ambiente marinho, particularmente as reações catódicas, quando encontram-se em contato elétrico com aços carbono no qual estão sendo protegidos por imposição de potenciais catódicos. Portanto, existe a possibilidade da reação catódica produzir hidrogênio que possa resultar em trincamento precoce desses aços através da fragilização por hidrogênio.

A relação entre o potencial de aplicação da proteção catódica nos AID e a susceptibilidade ao trincamento tem sido muito estudada nos últimos anos. Para se obter uma redução significativa com relação ao HISC pelo controle de potencial de proteção catódica, os potenciais teriam que ser necessariamente mais elevados do que -800 mV/EAC. Os AID já estão bem protegidos catodicamente em potenciais da ordem de -650 mV/ECS, mas o grande problema de estruturas fabricadas com estes materiais é que elas estão ligadas eletricamente a outras estruturas que estão protegidas a -1100 mV/ECS em muitas das aplicações submarinas na indústria de petróleo [2].

3. MATERIAS E MÉTODOS

3.1. Material como recebido

O material estudado neste trabalho é o AISD de especificação UNS S32750, com nome comercial SAF 2507, fabricado pela Sandvik. O resultado da análise química fornecida pela empresa fabricante, segundo SANDVIK [38], é apresentado a seguir na tabela 4.

Tabela 4: Composição química do material estudado. Adaptado de [38].

%C (Max.)	%Si (Max.)	%Mn (Max.)	%P (Max.)	%S (Max.)	%Cr	%Ni	%Mo	%N
0,03	0,8	1,2	0,035	0,015	25,0	7,0	4,0	0,3

O material recebido estava em forma de tubos e possuía cerca de 30 cm de comprimento. O tubo tinha diâmetro interno de 12,70 mm, diâmetro externo de 15,70 mm e espessura de 1,50 mm.

O índice PRE foi calculado com a Equação 1, baseando-se na composição química fornecida pelo fabricante, enquadrando o material na classificação super duplex.

$$PRE_N = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N = 25,0 + (3,3 \times 4,0) + (16 \times 0,3)$$

$$PRE_N = 43$$

3.2. Soldagem

Os tubos soldados foram fornecidos por uma empresa especializada, segundo normas e especificações exigidas pela PETROBRAS. Entretanto, a empresa não divulgou os valores dos parâmetros de soldagem.

As informações possíveis de extrair da amostra soldada são que o processo de soldagem utilizado foi o GTAW com metal de adição e em passe único. A figura 31 ilustra como foram soldados os tubos.



Figura 31: Tubo de AISI 316 na condição como soldado.

3.3. Caracterização Microestrutural

A análise microestrutural realizada na caracterização dos tubos tanto na condição sem solda como soldado, são descritas a seguir.

O corte inicial dos tubos, em ambas condições, foi realizado na máquina de corte a disco marca Arotec modelo COR 40 utilizando óleo de corte na refrigeração. O tubo sem solda foi cortado tanto na direção transversal como na longitudinal. Entretanto, o tubo soldado, para análise da ZF e ZAC, foi seccionado somente na direção longitudinal.

Após o corte, as amostras foram embutidas a quente em baquelite condutora.

As amostras para análise metalográfica foram lixadas em lixas de granulometria 100 até 1200. 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 melhor observação da microestrutura do material. As amostras do tubo sem solda foram atacadas eletroliticamente com ácido Oxálico 10% com potencial de 3 Volts durante um tempo de 5 segundos. Já a amostra do tubo soldado foi atacada eletroliticamente com NaOH 40% com potencial de 3 Volts durante o tempo de 6 segundos.

Para a 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 utilizou-se tanto o feixe de elétrons secundários como por elétrons retroespalhados (*backscattered*), bem como o EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*) que identifica, de forma qualitativa, quais são os elementos químicos presentes na área selecionada de observação.

Para a quantificação da fração volumétrica da fase ferrita foi utilizado o procedimento de contagem manual de acordo com a norma ASTM E562-08 [44]. 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 e dimensões de 25 μm x 25 μm em micrografias com aumento de 500x. A contagem foi realizada no material nas condições como recebido e soldado (nas regiões da ZAC e ZF).

3.4. Difração de Raios-X

A difração de raios-X foi empregada para análise qualitativa das fases presentes nas amostras de AISD como recebida e soldada. Utilizou-se um difratômetro modelo MINIFLEX da marca Higaku com radiação de CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) nas condições de 2θ no intervalo de 20 a 90°, passo de 0,05 e tempo de contagem de 2 segundos.

Durante a análise do tubo soldado foi retirada uma amostra que continha todas as regiões do metal solda, ou seja, representava uma porção da zona fundida junto com a zona afetada pelo calor.

As identificações das fases presentes nos padrões de raios-X da amostra foram realizadas com a utilização das informações cristalográficas contidas no livro Pearson's Handbook [39].

3.5. Ensaio de Polarização

O ensaio de polarização foi realizado em uma amostra retangular retirada do tubo de AISI, segundo a norma ASTM G5-94 [40]. Antes do ensaio, a amostra foi lixada, polida e limpa com acetona. O equipamento utilizado foi um potenciostato da marca AUTOLAB modelo PGSTAT 100 com uma interface eletroquímica, conectada a três eletrodos em uma célula eletrolítica.

O eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi utilizado como referência para medir o potencial do eletrodo de trabalho. Como eletrodo auxiliar foi utilizado um fio de platina. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente em solução aquosa de NaCl com concentração de 3,5 % com velocidade de varredura de potencial de 1mV/s.

Durante o ensaio, traçou-se tanto a curva catódica como a anódica. Primeiramente, a amostra foi ensaiada a sobrepotenciais catódicos, e após a conclusão desta etapa aplicou-se sobrepotenciais anódicos. Esta ordem é fundamental, pois, não altera os resultados do material em sobrepotenciais catódicos.

O intervalo de sobrepotencial utilizado foi de 0 a -2 V para a polarização catódica e, para polarização anódica de 0 a 2 V.

3.6. Ensaio de Hidrogenação sob tensão

Os ensaios de hidrogenação foram realizados em condições que tentam simular ao máximo as condições de trabalho imposta ao material nas suas aplicações *offshore*. Para a hidrogenação das amostras foi utilizado uma célula, conforme ilustrado na figura 32. Tanto a célula quanto o conjunto de garras para fixação nos equipamentos de tração foram desenvolvidos pelo Laboratório de Propriedades Mecânicas COPPE/UFRJ,

Os tubos foram posicionados na célula eletrolítica imersos em solução aquosa com concentração de 3,5 % de NaCl, em temperatura ambiente, protegido catodicamente e sob tensão.

A proteção catódica imposta torna a superfície do tubo 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 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 do tubo, durante o ensaio, foi realizada através de uma fonte de marca ICEL modelo PS-5100, onde o tubo estava conectado no polo negativo, atuando como catodo no sistema, e o eletrodo de platina ligado ao polo positivo. A garra da amostra era isolada eletricamente da máquina de modo a garantir a aplicação correta da densidade de corrente desejada.

Para colocar o corpo de prova sob tensão, como apresentado na Figura 32, utilizou-se a máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 10000 com capacidade máxima de 100 KN. A carga aplicada em todos os corpos de prova foi constante de 3700 kgf, gerando uma tensão de aproximadamente 545 MPa, que representa cerca de 75% da tensão limite de escoamento do material.



Figura 32: Célula eletrolítica usada para hidrogenação da amostra sob tensão.

Em cada corpo de prova foi utilizada um valor distinto de densidade de corrente para a proteção catódica, como o objetivo de variar a quantidade de hidrogênio formado em cada situação.

O tempo de duração de cada ensaio era de 160 horas, onde a cada 24 horas era realizada a troca da solução de 3,5% de NaCl devido ao seu esgotamento.

3.7. Quantidade Teórica de Hidrogênio

A quantidade de hidrogênio produzido pela eletrólise, durante o ensaio de hidrogenação sob tensão, foi estimada a partir da Lei de Faraday. Calculando a área imersa do tubo na solução e, aplicando o tempo do ensaio de hidrogenação (em segundos), a constante de Faraday e a espessura do tubo, apresentados na tabela 5, e substituindo-se na equação 14, obtém-se uma relação de quantidade de hidrogênio formado durante a eletrólise proporcional a corrente catódica imposta (equação 15).

Tabela 5: Cálculo dos termos da Equação 15, que neste caso, são constantes.

Área (A)	Tempo (t)	Constante de Faraday (F)	Espessura (l)
$A = h \times \pi d_{ext}$	$t = 160 \text{ h}$	$F = 96485 \frac{C}{mol}$	$l = 1,5 \times 10^{-3} \text{ m}$
$A = 5,43 \times 10^{-3} \text{ m}^2$	$t = 576000 \text{ s}$	-	-

$$\phi_H = 7,33 \times 10^5 i \quad (\text{Eq.15})$$

A Equação 15 fornecerá os resultados em mols de hidrogênio gerados por unidade de volume de amostra (mol H/m³).

3.8. Ensaio de Tração

Após o ensaio de hidrogenação sob tensão, os tubos foram ensaiados em tração uniaxial até a ruptura, segundo a norma ASTM E8 / E8M-09 [41]. Com objetivo de avaliar como a influência do hidrogênio na microestrutura do material afeta as propriedades mecânicas do material.

Os ensaios foram realizados na máquina universal de ensaios da marca EMIC modelo DL 10000 com capacidade máxima de 100 KN, utilizando uma taxa de deformação de 1mm/min.

Os tubos ensaiados em tração possuíam comprimento total de 200 mm e, com comprimento útil (L_0) de 60 mm.

3.9. *Fractografias*

As fraturas dos corpos de prova foram primeiramente documentadas com o auxílio de uma máquina fotográfica digital de marca Canon modelo EOS 40D. As superfícies das fraturas foram posteriormente analisadas no MEV da marca JEOL modelo JSM 6460LV para análise dos micromecanismos de fratura.

As fraturas analisadas são referentes aos corpos de prova ensaiados em tração uniaxial sem hidrogenação e após serem hidrogenados sob tensão em meio aquoso com concentração de 3,5% de NaCl.

3.10. *Esquema Geral*

A seguir apresenta-se na figura 33 um esquema resumindo todos os ensaios que foram realizados durante este estudo.

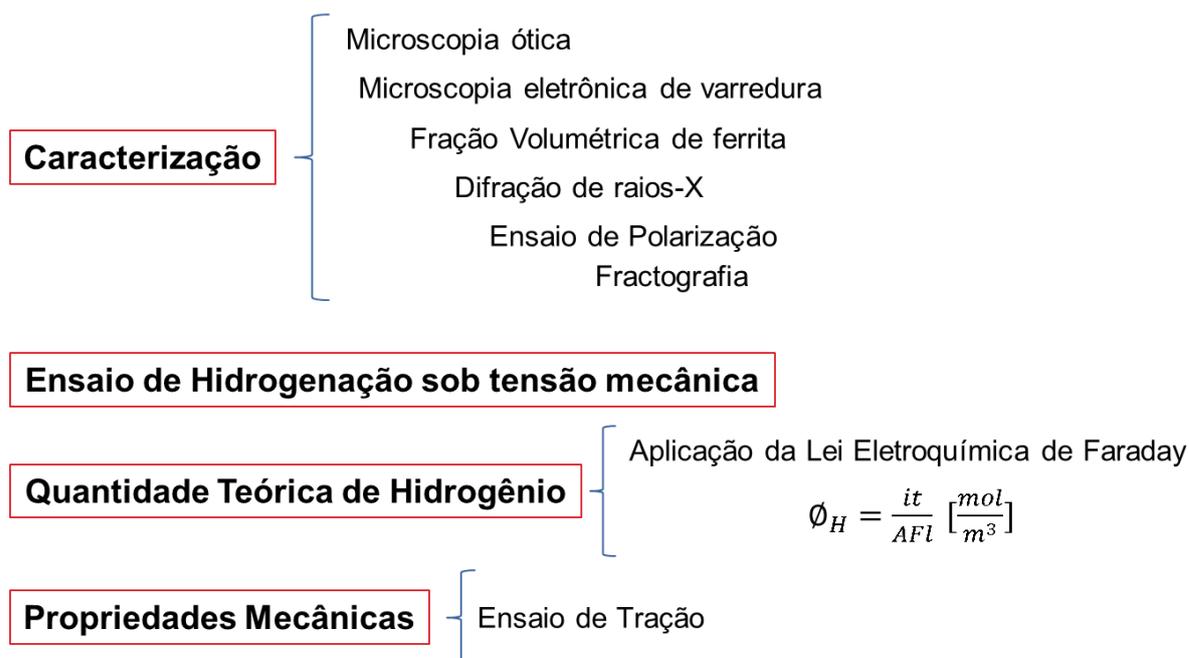


Figura 33: Esquema simplificado sobre os ensaios realizados durante este estudo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização microestrutural

Foi realizada a caracterização microestrutural dos tubos tanto na condição sem solda como soldado. A figura 34 exhibe os resultados da análise microestrutural no microscópio ótico na direção longitudinal, enquanto que a figura 35 para a direção transversal.

As figuras 34 e 35 apresentam a microestrutura típica do AISD com diferentes aumentos. A seção longitudinal mostra a fase austenítica, precipitada, extensivamente alongada, enquanto que na seção transversal encontra-se mais arredondada. Pode-se observar que a fase austenítica está embutida em uma matriz semi contínua de ferrita devido à laminação.

As figuras 36 e 37 mostram a mesma microestrutura do AISD das figuras 34 e 35, desta vez observada por MEV utilizando feixe de elétrons retroespalhados. A figura 38 apresenta os espectros obtidos pela análise de dispersão de energia (EDS) através dos quais é possível diferenciar a austenita da ferrita. Isto porque, a segunda fase dissolve uma maior quantidade de molibdênio e uma menor quantidade de níquel. Desta forma confirma-se que a ferrita é a fase matriz enquanto que a austenita é a fase precipitada.

Pelas micrografias, na condição como recebido, percebe-se o refino da microestrutura bem como uma fração volumétrica entre as fases austenita e ferrita próximo ao teórico (50% para cada fase). Nota-se que o material como recebido possui um teor de austenita pouco mais elevado que o de ferrita. Na tabela 6 apresenta-se os resultados das frações volumétricas de ferrita calculada para as diferentes condições caracterizadas.

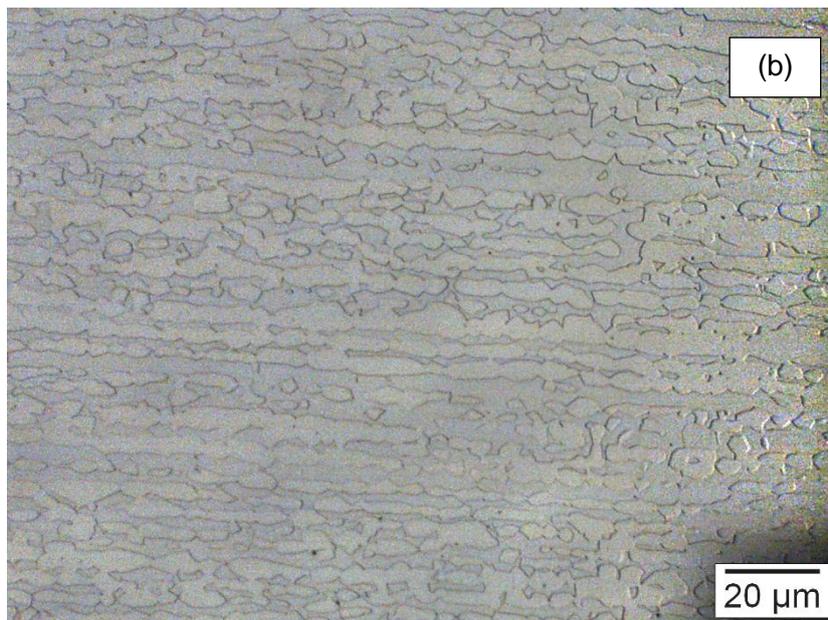
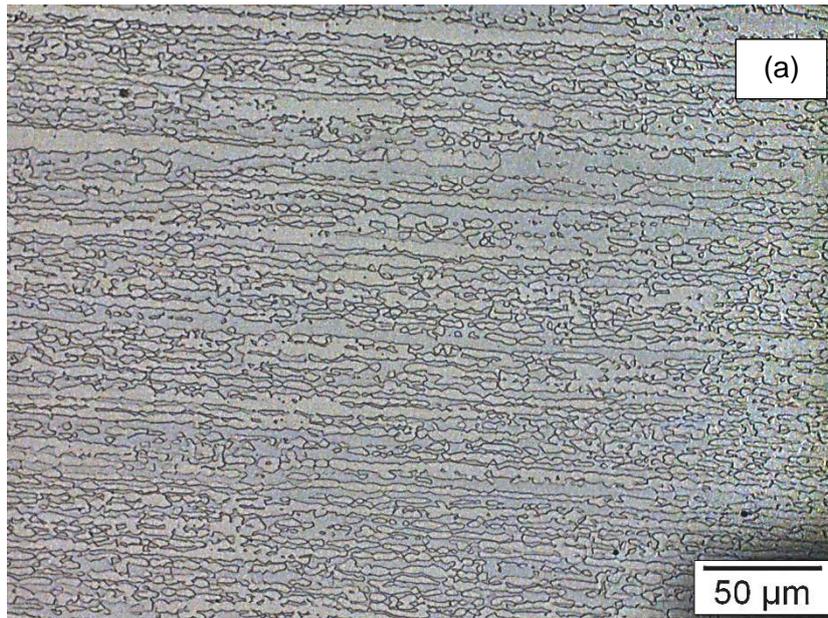


Figura 34: Micrografia do tubo de AISD na direção longitudinal realizado no microscópio ótico; (a) aumento de 500x, (b) aumento de 1000x.

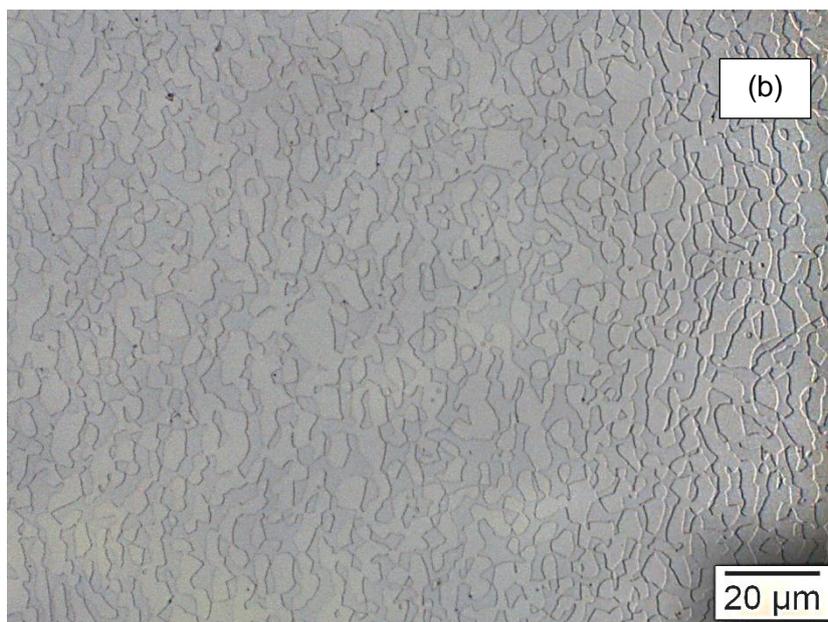
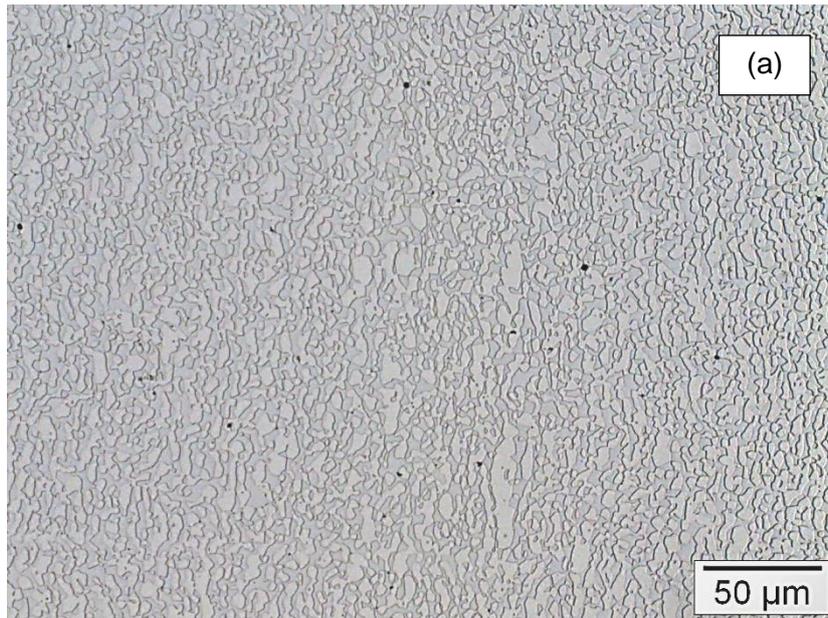


Figura 35: Micrografia do tubo de AISD na direção transversal realizado no microscópio ótico; (a) aumento de 500x, (b) aumento de 1000x.

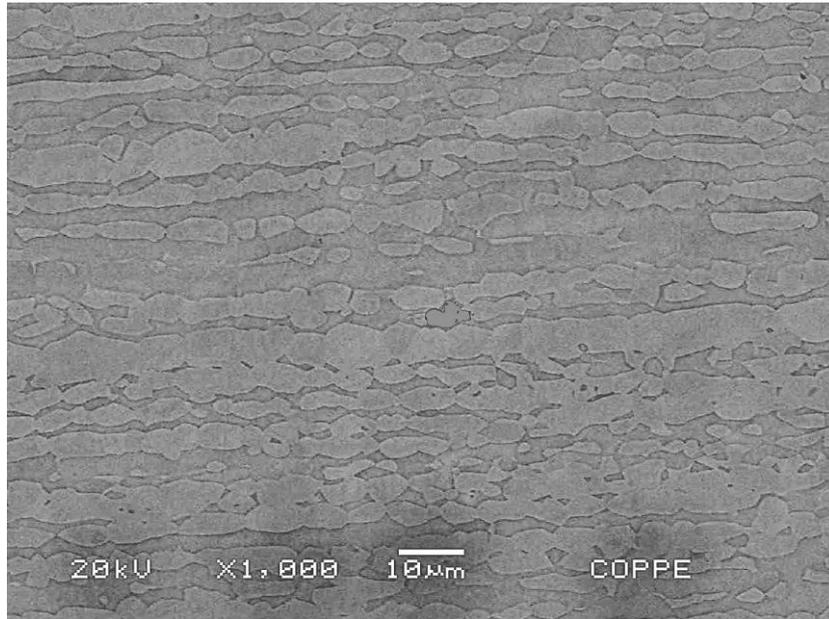


Figura 36: Micrografia do tubo de AISD na direção longitudinal realizado no MEV, utilizando elétrons retroespalhados, com aumento de 1000x.

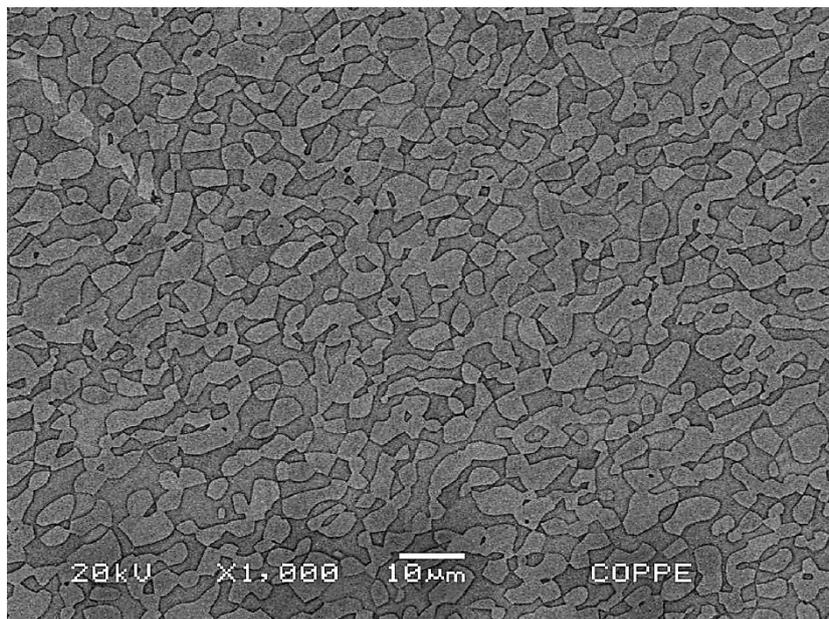


Figura 37: Micrografia do tubo de AISD na direção transversal realizado no MEV, utilizando elétrons retroespalhados, com aumento de 1000x.

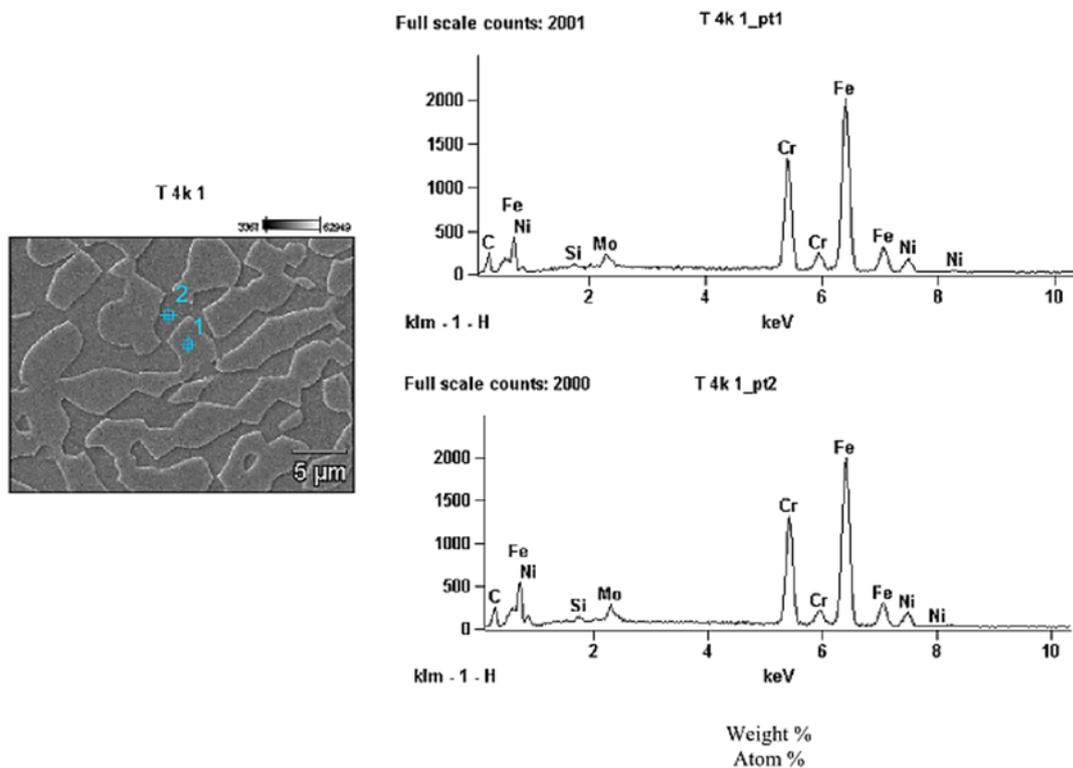


Figura 38: Análise por EDS, na direção longitudinal, das duas fases presentes no AISD, no metal base, na condição como recebido. Ponto 1 austenita e ponto 2 ferrita. Observe que as análises químicas são pontuais e qualitativas.

Tabela 6: Frações volumétricas de ferrita nos tubos de AISD como recebido e soldado.

Condição	Fração Volumétrica de ferrita [%]
Recebido	44,38 ± 2,23
Soldado - ZAC	54,50 ± 3,53
Soldado - ZF	61,89 ± 2,91

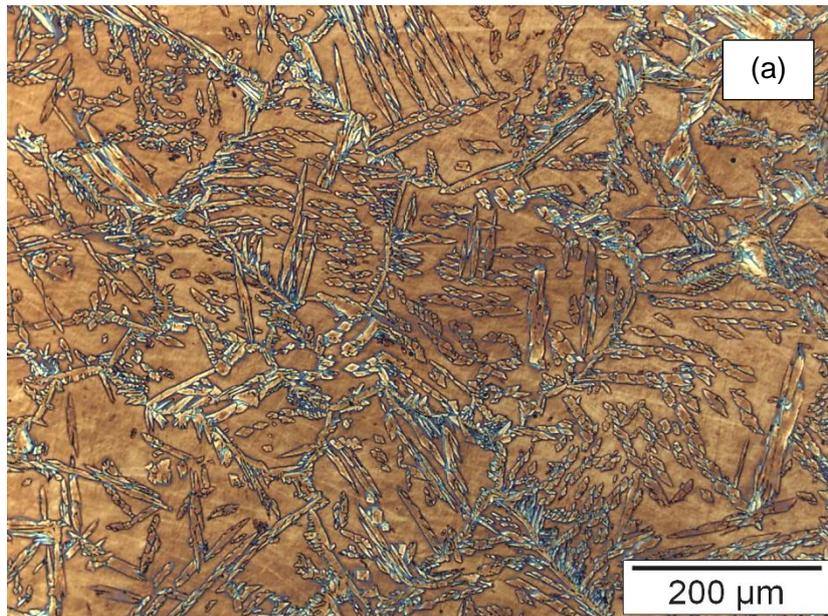
As figuras 39, 40, 41 e 42 reproduzem as alterações na microestrutura do material devido ao processo de soldagem. As figuras 39 e 41 mostram, respectivamente, os resultados da análise microestrutural em microscópio ótico da ZF e da ZAC. Já as figuras 40 e 42 apresentam as micrografias da ZF e da ZAC, respectivamente, realizadas no MEV.

Ao observar a figura 39, nota-se que a matriz do material permanece ferrítica, com coloração marrom e grãos grosseiros. A austenita, em tons mais claros, nucleia-se ao longo dos contornos de grão ferríticos em estruturas do tipo Widmanstätten e intragranularmente na ferrita.

Entretanto, na ZAC, figuras 41 e 42, observa-se que as mudanças microestruturais ocorrem somente no estado sólido. O crescimento do grão ferrítico se destaca, devido ao aquecimento nessa região acima da temperatura solvus da ferrita.

De acordo com a tabela 6, a fração volumétrica de ferrita é maior que a de austenita nas regiões do metal de solda, principalmente na ZF. Isto é devido às altas velocidades de resfriamento a que estão sujeitas essas regiões, suprimindo a transformação austenítica.

Tais alterações microestruturais são marcantes nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão deste material. A queda na tenacidade e a diminuição de resistência a corrosão sob tensão estão respectivamente associadas ao crescimento do grão ferrítico e ao desequilíbrio entre a fração volumétrica de fases.



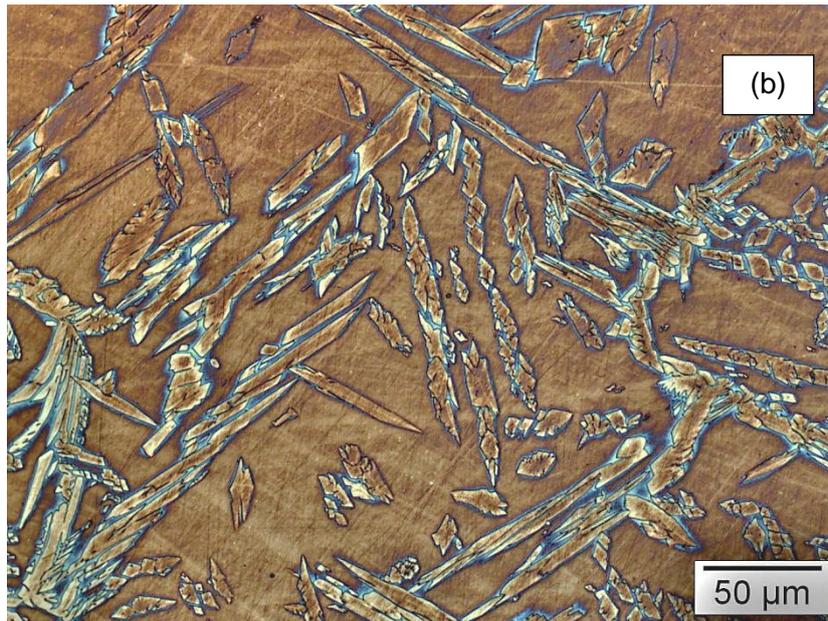


Figura 39: Micrografia do tubo de AISD soldado na ZF realizado no microscópio ótico; (a) com aumento de 200x; (b) com aumento de 500x.

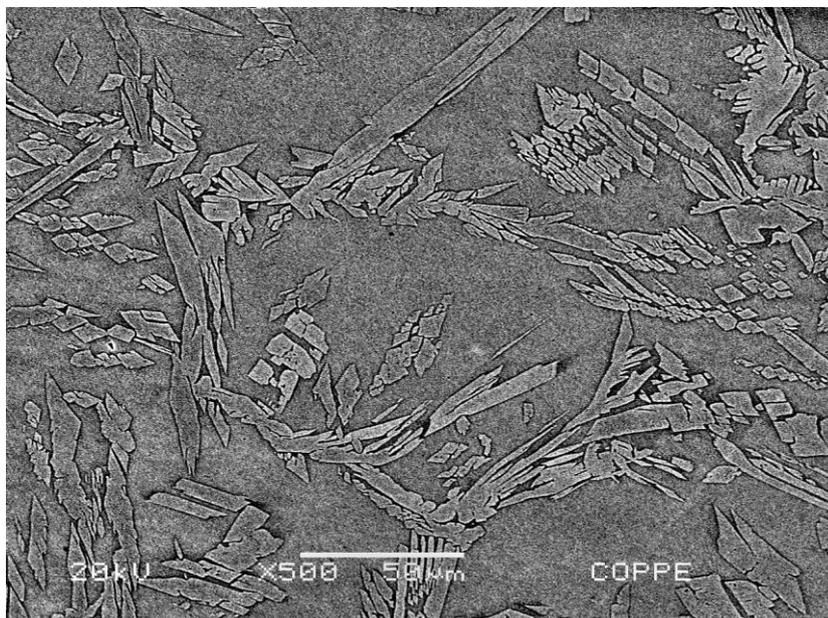


Figura 40: Micrografia do tubo de AISD soldado na ZF realizado no MEV com aumento de 500x.

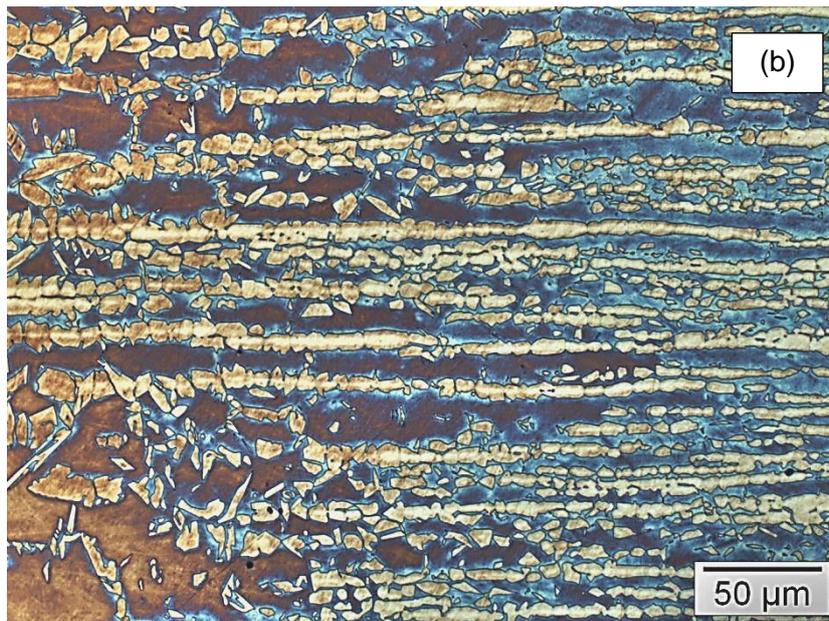
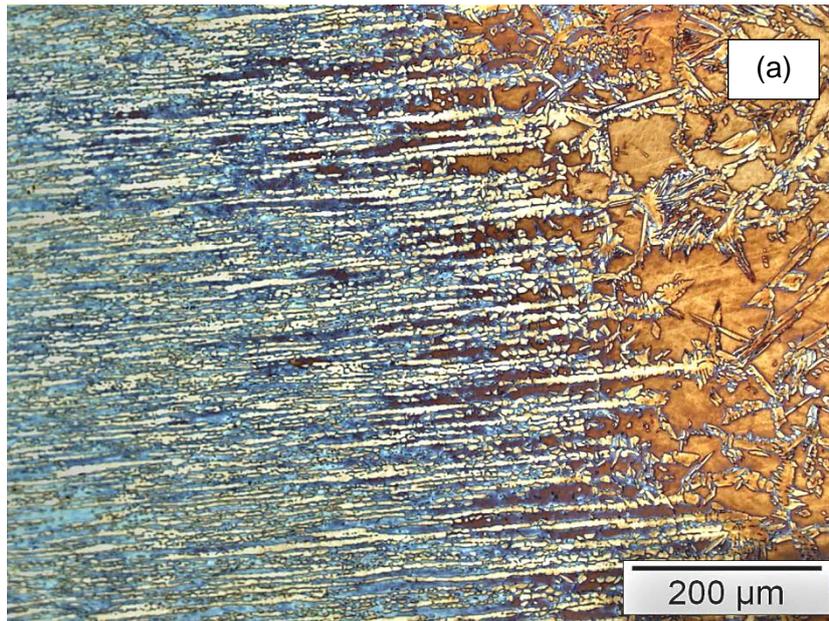


Figura 41: Micrografia do tubo de AISD soldado na região da ZAC realizado no microscópio ótico; (a) com aumento de 200x; (b) com aumento de 500x.

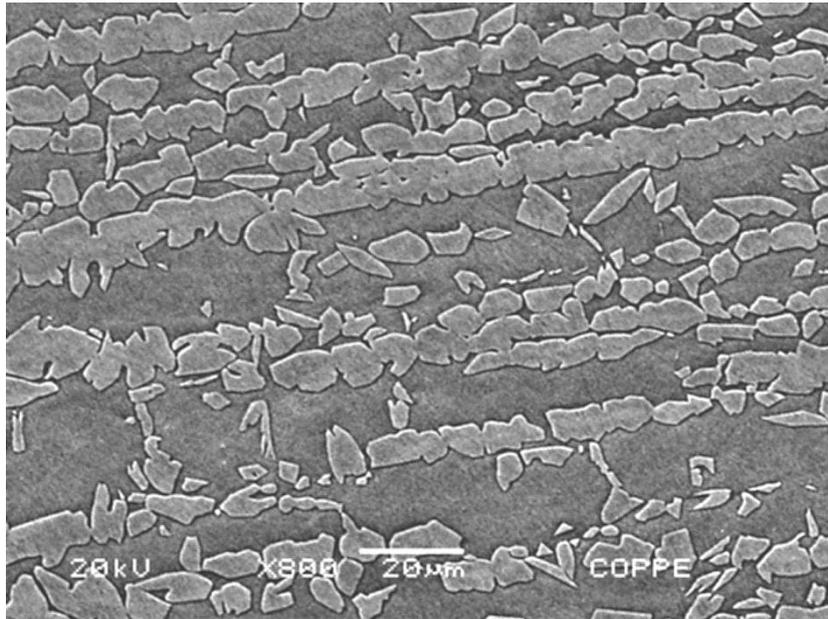


Figura 42: Micrografia do tubo de AISD soldado na região da ZAC realizado no MEV com aumento de 800x

De maneira semelhante ao material como recebido, foi realizada a análise por EDS na amostra do AISD soldado na região da ZF (Figura 43) e da ZAC (Figura 44). A análise confirmou que a matriz da amostra é a fase ferrítica, devido ao pico de molibdênio maior, e a fase precipitada é a austenita.

A Figura 45 demonstra que o metal base não é afetado pelo calor durante a soldagem. Percebe-se que nesta região a microestrutura não se difere da condição como recebida. Neste caso, a matriz ferrítica encontra-se azul com ilhas austeníticas esbranquiçadas.

Durante a preparação da amostra do material soldado nota-se que a região do metal de solda sofreu um ataque preferencial. Tal fato é responsável pela coloração distinta entre o metal base e o metal de solda.

Durante a análise microestrutural do tubo como recebido e soldado não foram encontradas evidências da presença de fases intermetálicas.

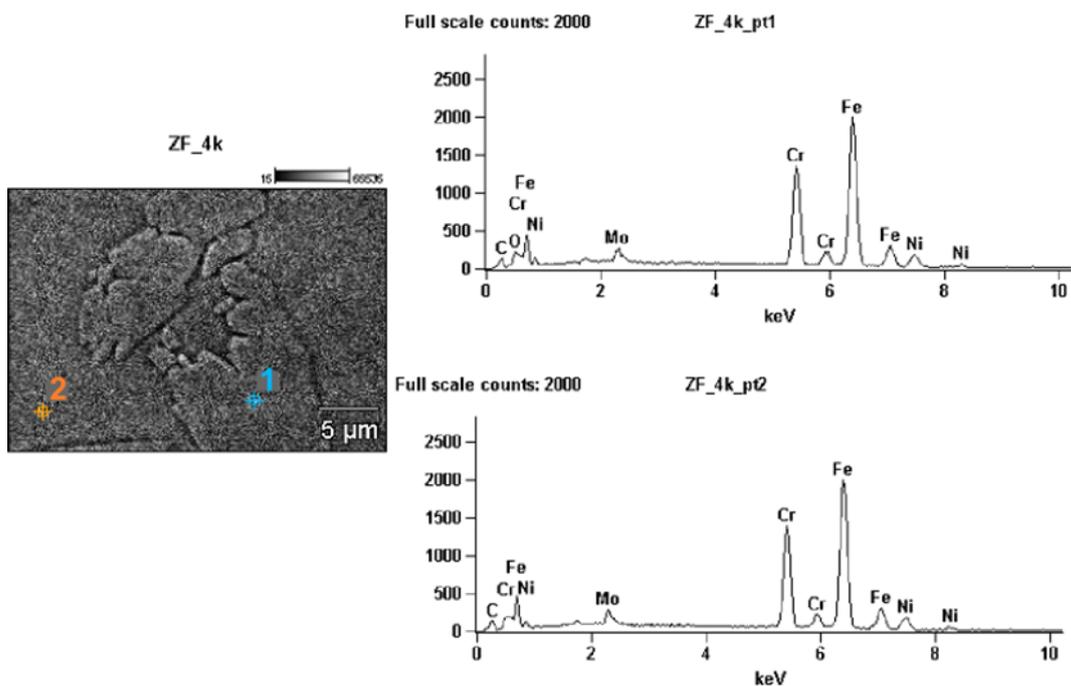


Figura 43: Análise por EDS, na ZF, das duas fases presentes no AISD na condição como soldado. Ponto 1 austenita e ponto 2 ferrita. Observe que as análises químicas são pontuais e qualitativas.

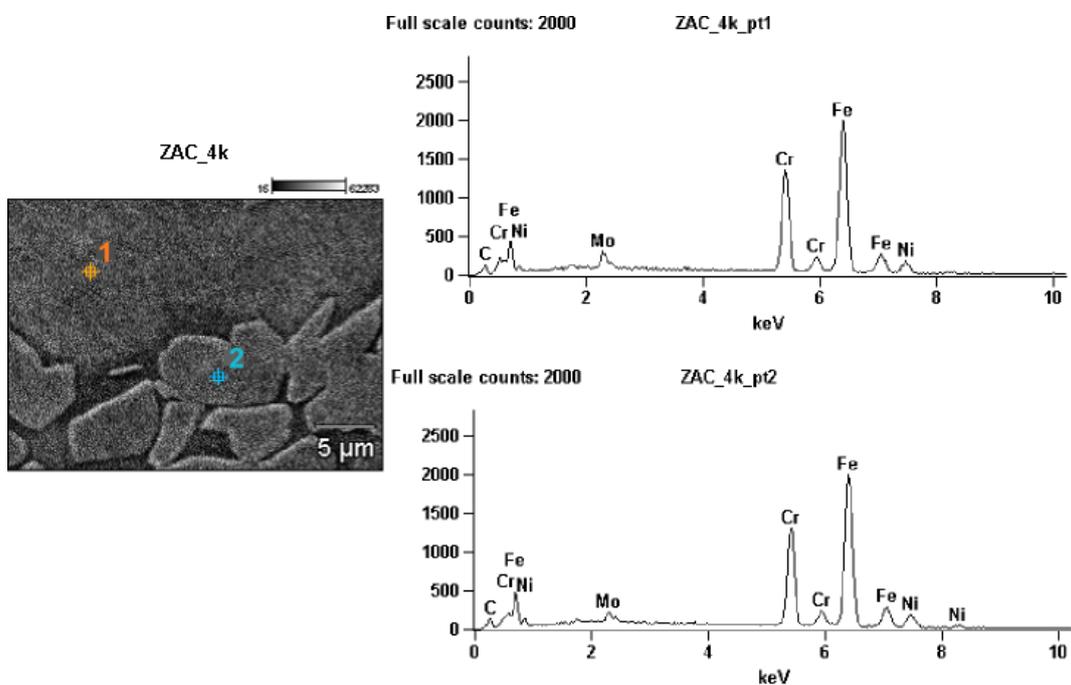


Figura 44: Análise por EDS, na ZAC, das duas fases presentes no AISD na condição como soldado. Ponto 1 ferrita e ponto 2 austenita. Observe que as análises químicas são pontuais e qualitativas.

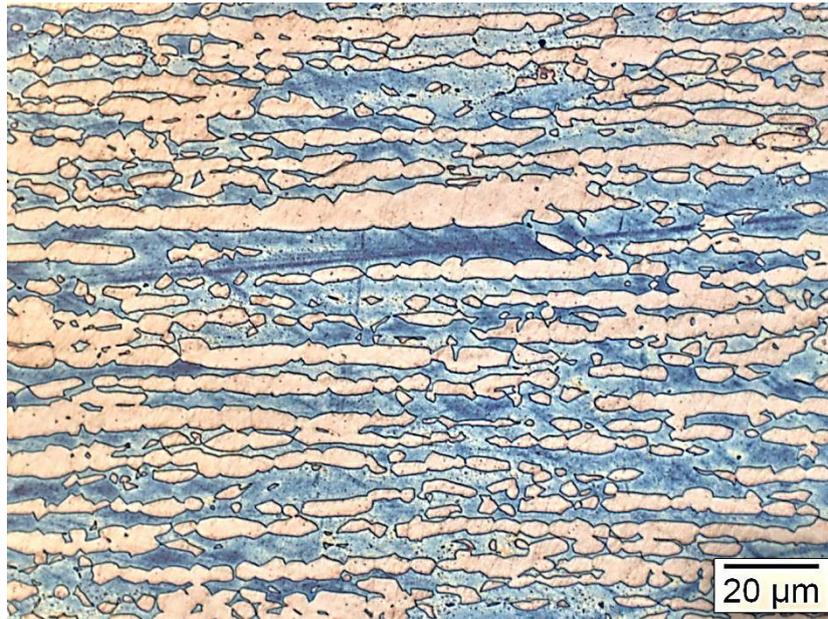


Figura 45: Micrografia do tubo de AISI 304 soldado na região do metal base realizado no microscópio ótico com aumento de 1000x

4.2. Difração de Raios-x

As figuras 46 e 47 mostram os difratogramas das amostras, representados por um gráfico de intensidade *versus* ângulo de difração (2θ). As figuras mostram apenas alguns picos correspondentes à reflexão dos planos atômicos pertencentes a ferrita e a austenita, e a ausência de reflexões de planos cristalográficos pertencentes a qualquer fase intermetálica, indicando que o material na condição tanto como recebido quanto soldado não apresentou evidências de fases secundárias indesejáveis em sua microestrutura durante o ensaio.

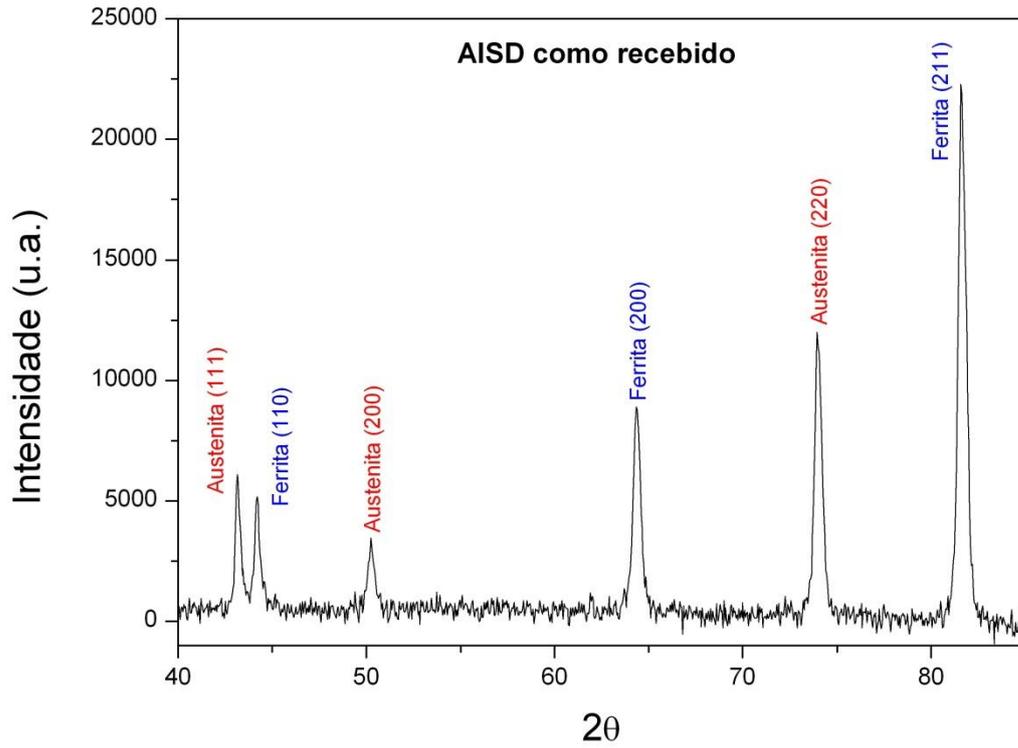


Figura 46: Difratoograma da amostra do material como recebido.

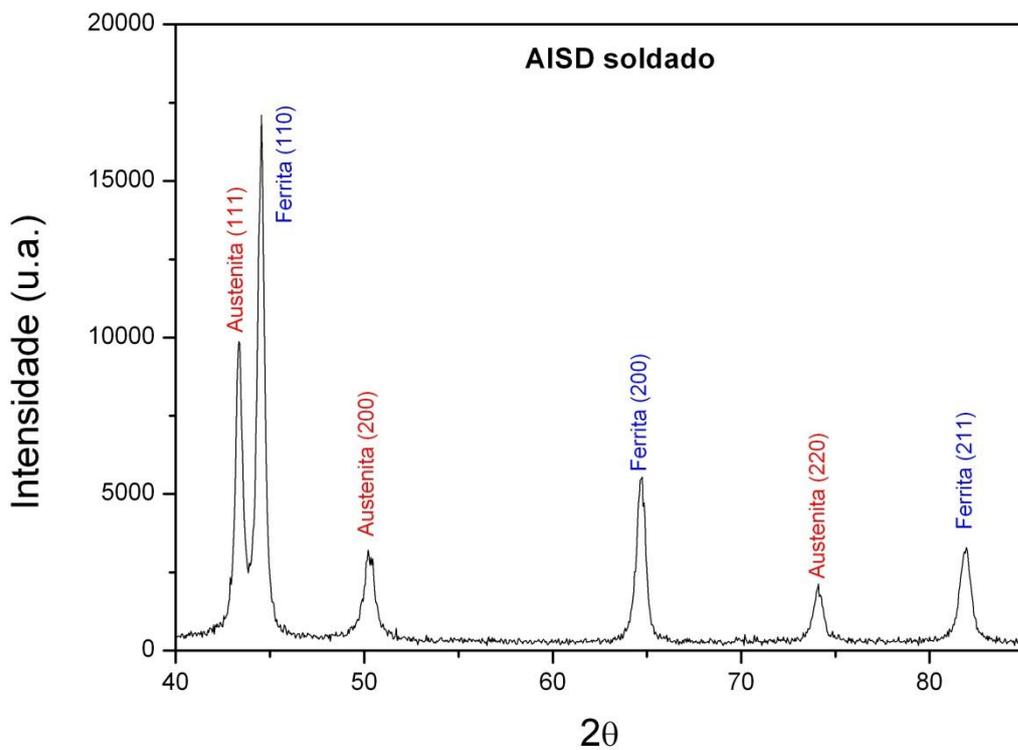


Figura 47: Difratoograma do material como soldado, amostra representada por uma porção da zona fundida junto com a zona afetada pelo calor.

4.3. Ensaio de Polarização

Na conclusão das medidas potenciodinâmicas, o gráfico potencial *versus* log da densidade de corrente foi produzido. Na porção anódica observa-se alterações na curva à medida que a densidade de corrente aumenta. Estas mudanças repentinas podem ser caracterizadas como a iniciação de pites na superfície da amostra, onde ocorre uma quebra localizada do filme protetor passivo.

A partir da curva de polarização anódica do SAF 2507 observam-se dois potenciais de pite presente no gráfico. Os potenciais de pite (E_{pit}) estão relacionados às duas fases presentes na microestrutura do AISD. Segundo ALSARRAF [42], como a austenita é uma fase mais nobre, em relação à resistência a corrosão por pites, apresentará um E_{pit} maior que o da ferrita.

Diferentemente do comportamento ativo que ocorre na parte anódica da curva de polarização, na região catódica o material apresentou uma passividade estável.

A figura 48 a seguir exibe, as curvas de polarização catódica e anódica resultante do material como recebido em solução 3,5% de NaCl.

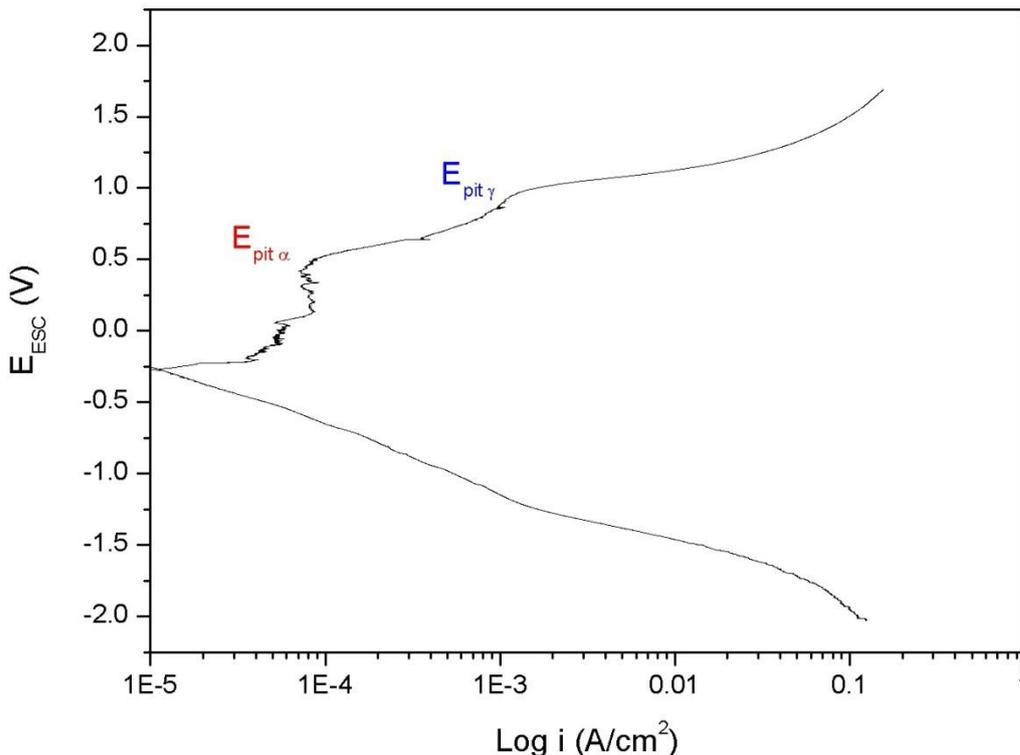


Figura 48: Curvas de polarização catódica e anódica para a amostra de aço inox super duplex UNS S32750 como recebido em solução de 3,5% de NaCl.

A partir da curva de polarização catódica pode-se averiguar qual é o sobrepotencial resultante de cada corrente de proteção catódica utilizada durante os ensaios de hidrogenação sob tensão. Para calcular a densidade de corrente basta dividir a corrente, imposta pela fonte, sobre a área do tubo imersa em solução durante o ensaio. Os valores de sobrepotenciais aplicados durante o ensaio de hidrogenação sob tensão estão apresentados na tabela 7.

Nota-se que os valores de sobrepotenciais aplicados durante o ensaio de hidrogenação sob tensão são menores que o recomendado (-650 mV/ECS) para os AISD. Este resultado indica que a quantidade de hidrogênio gerado durante o ensaio é bem maior do que em condições reais. Porém, o tempo de duração de ensaio é curto. Com estas condições aceleradas torna-se possível investigar como o hidrogênio pode afetar as propriedades das estruturas de AISD em proteção catódica ao longo dos anos.

Tabela 7: Resultados dos sobrepotenciais aplicados no material, durante o ensaio de hidrogenação sob tensão, para cada corrente de proteção catódica utilizada.

Corrente [A]	Densidade de corrente [A/cm²]	E_{ECS} [mV]
0,05	$7,47 \times 10^{-4}$	-1076
0,1	$1,49 \times 10^{-3}$	-1235
1	$1,49 \times 10^{-2}$	-1507
2	$2,99 \times 10^{-2}$	-1616

4.4. Quantidade Teórica de Hidrogênio

A partir da equação 15, baseada na Lei Faraday, estimou-se a quantidade de hidrogênio formado na parede externa das amostras durante o ensaio de hidrogenação sob tensão. Os resultados são exibidos na tabela 8 tanto em mols de hidrogênio por unidade de volume quanto por partes por milhão (ppm) de átomos hidrogênio por átomos de ferro.

Tabela 8: Quantidade estimada de hidrogênio formado durante a eletrólise no ensaio de hidrogenação sob tensão, para cada corrente catódica utilizada em cada amostra.

Corrente catódica [A]	Φ_H [mol H/m ³]	Φ_H [ppm H/Fe]
0,05	$3,67 \times 10^4$	$3,21 \times 10^5$
0,1	$7,33 \times 10^4$	$6,42 \times 10^5$
1	$7,33 \times 10^5$	$3,21 \times 10^6$
2	$1,47 \times 10^6$	$1,29 \times 10^7$

Os resultados indicam que a quantidade de hidrogênio formado, em cada condição, é bem significativa. Principalmente, devido aos valores de corrente empregado, durante os ensaios, serem bem elevados.

No entanto, apesar da alta quantidade de hidrogênio gerado na superfície do tubo, a eficiência da permeação de hidrogênio nessas condições é muito prejudicada. Isto se deve a grande quantidade de bolhas H₂ que se formam na parede do tubo e começam a ocupar uma área livre para adsorção do hidrogênio.

Portanto, existe um compromisso entre quantidade de hidrogênio que conseguirá permear o material com a quantidade de hidrogênio gerado que definirá a eficiência de hidrogenação.

Após a adsorção, o hidrogênio precisa se difundir através da rede cristalina do material, entretanto, devido ao seu coeficiente de difusão ser muito baixo, na ordem de 10⁻¹⁵ m²/s, apenas uma parte do hidrogênio adsorvido conseguirá permear o material. Este fato também contribui para diminuir a eficiência de hidrogenação.

4.5. Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados nas seguintes amostras:

- Amostras sem solda:
 - Um ensaio para a amostra não hydrogenado sem solda (NHSS)
 - Um ensaio para a amostra hydrogenado sem solda com corrente de 1A (HSS 1A)
 - Um ensaio para a amostra hydrogenado sem solda com corrente de 0,1A (HSS 0,1A)
 - Um ensaio para a amostra hydrogenado sem solda com corrente de 0,05A (HSS 0,05A)

- Amostras com solda:
 - Dois ensaios para as amostras hidrogenadas com solda com corrente de 0,05A (HCS 0,05A_1 e HCS 0,05A_2)

A figura 49 exibe os gráficos de tensão *versus* deformação de todas as amostras. Desta forma, é possível comparar como as diferentes condições do material (sem ou com solda) e do ensaio de hidrogenação sob tensão afetam o comportamento de cada amostra durante o ensaio de tração uniaxial.

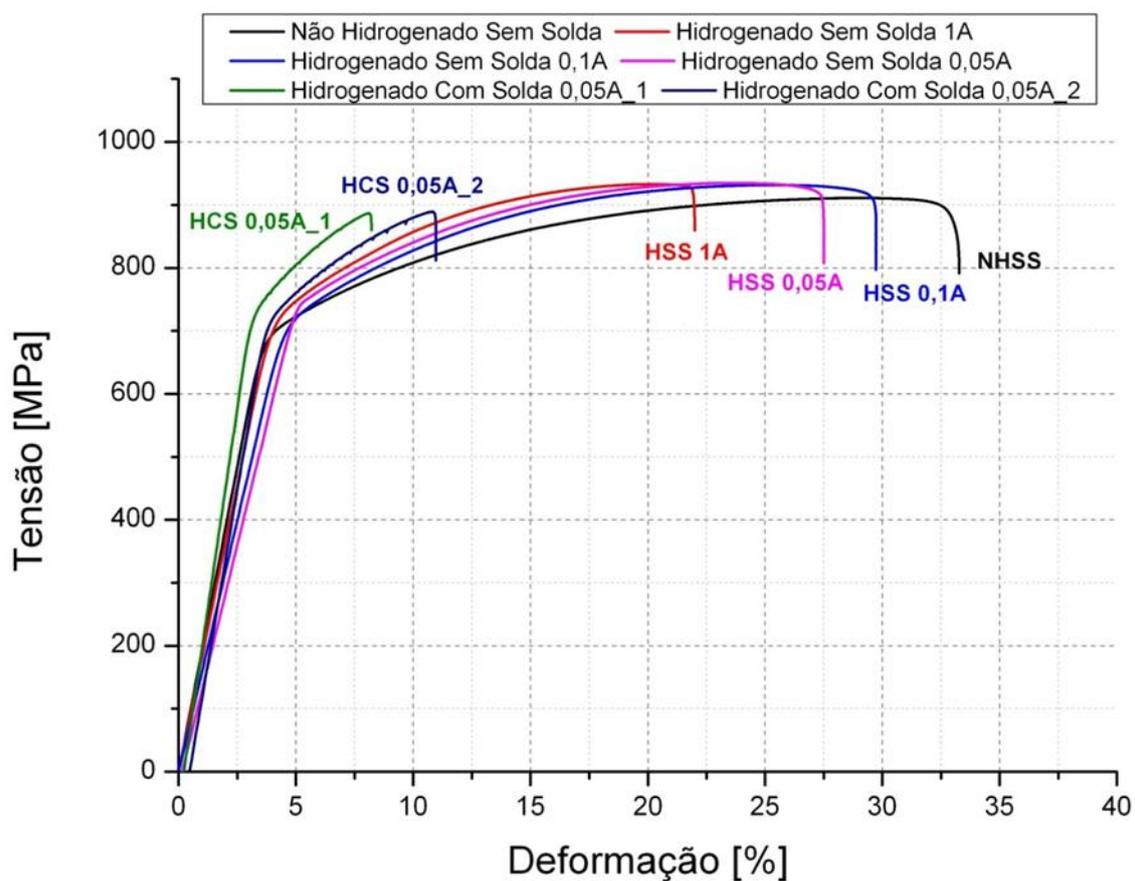


Figura 49: Gráfico tensão *versus* deformação de várias amostras hidrogenadas e não hidrogenadas sem solda e com solda.

As tabelas 9 e 10 apresentam os valores das propriedades mecânicas do material. O material hidrogenado apresentou um ligeiro aumento no limite de escoamento causado pelo efeito endurecedor do hidrogênio em solução sólida. A

figura 50 mostra que a variação do limite de escoamento aumenta junto com a corrente catódica aplicada durante a hidrogenação.

Dentre as amostras hidrogenadas, somente o material sem solda sofreu um acréscimo no limite de resistência, enquanto que no material soldado houve um decréscimo. Comportamento ilustrado pela figura 51.

Em todas as amostras hidrogenadas, a ductilidade foi reduzida de forma significativa. Quanto maior foi a corrente aplicada menor ductilidade a amostra apresentava. Quando comparamos os tubos soldados ao material como recebido podemos notar que o material na condição soldada apresenta uma menor ductilidade quando comparado ao material sem solda, não importando se houve ou não hidrogenação. Ver figura 52.

Para efeito comparativo, acrescentaram-se, nas tabelas 8 e 9, os resultados das propriedades mecânicas obtidas para o mesmo ensaio, em trabalhos anteriores do laboratório, em que a única variável distinta foi a corrente de proteção catódica utilizada durante o ensaio de hidrogenação sob tensão. Os resultados das amostras adicionadas foram:

- Hidrogenado sem solda com corrente de 2 A (HSS 2A)
- Não hidrogenado com solda (NHCS)
- Hidrogenado com solda com corrente de 2 A (HCS 2A)

Tabela 9: Propriedades mecânicas em tração uniaxial do AISD sem solda tanto na condição sem hidrogênio como hidrogenado com diferentes correntes catódicas.

Amostra	Limite de Escoamento [MPa]	Limite de Resistência [MPa]	Alongamento [%]	Redução do alongamento [%]
NHSS	697,57	911,16	29,09	-
HSS 0,05 A	742,72	934,64	21,47	26,19
HSS 0,1 A	717,29	931,43	24,22	16,74
HSS1 A	727,90	932,94	16,64	42,80
HSS 2 A	754,29	946,91	14,44	50,36

Tabela 10: Propriedades mecânicas em tração uniaxial do AISD com solda tanto na condição sem hidrogênio como hidrogenado com diferentes correntes catódicas.

<i>Amostra</i>	<i>Limite de Escoamento [MPa]</i>	<i>Limite de Resistência [MPa]</i>	<i>Alongamento [%]</i>	<i>Redução do alongamento [%]</i>
NHCS	718,71	934,49	13,43	-
HCS 0,05 A (1)	736,29	891,94	8,02	40,28
HCS 0,05 A (2)	724,73	891,95	10,51	21,74
HCS 2 A	753,58	913,38	8,20	38,94

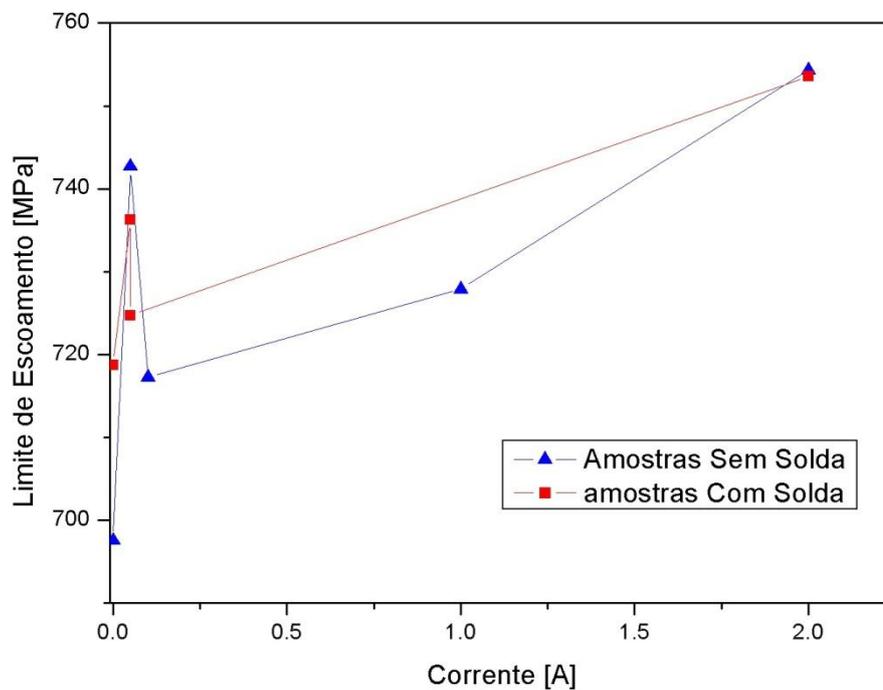


Figura 50: Variação da tensão limite de escoamento, no ensaio de tração, para as amostras hidrogenadas com diferentes correntes catódicas. Note que a corrente igual à zero representa a condição de Não Hidrogenado.

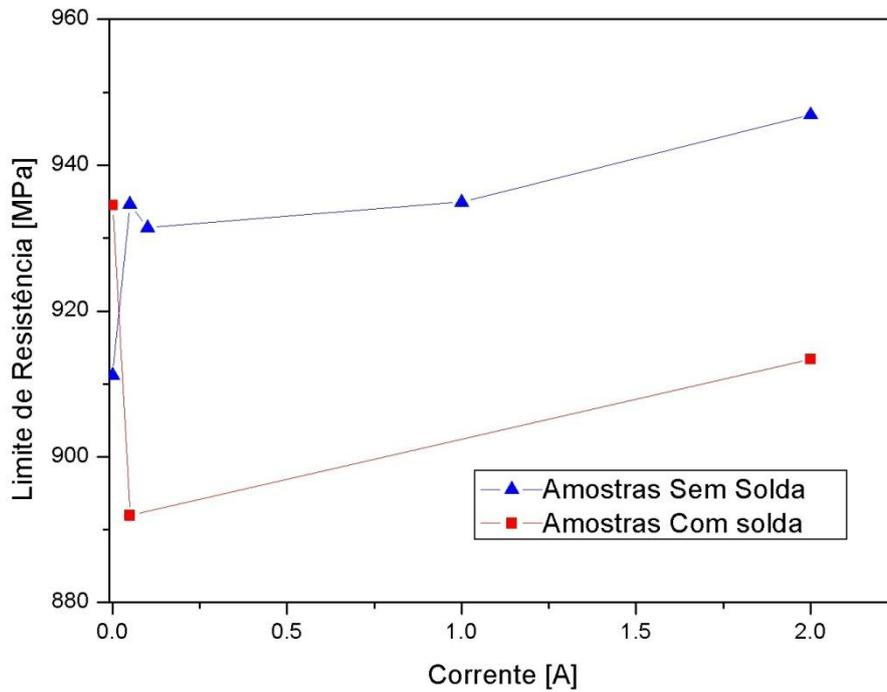


Figura 51: Variação da tensão limite de resistência, no ensaio de tração, para as amostras hidrogenadas com diferentes correntes catódicas. Note que a corrente igual à zero representa a condição de Não Hidrogenado.

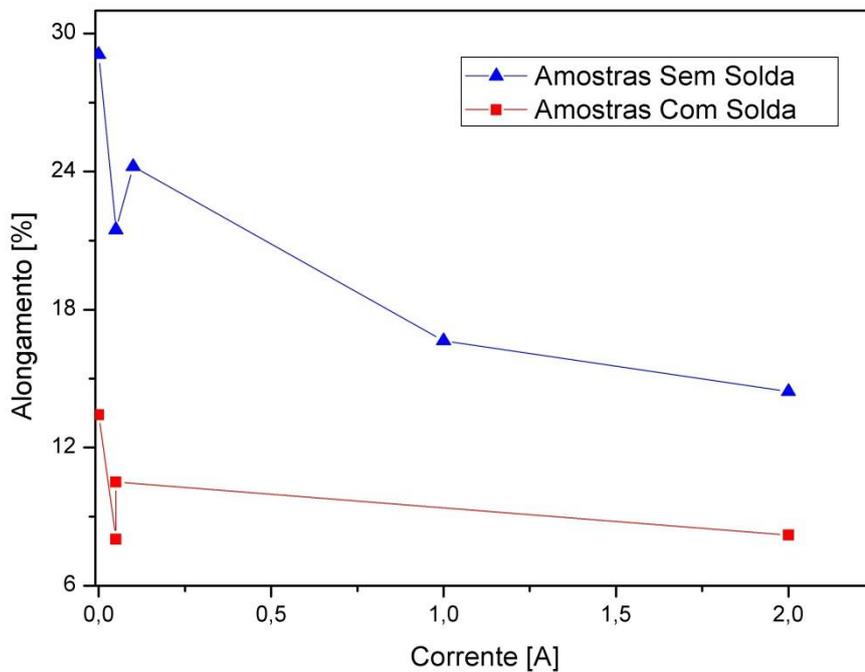


Figura 52: Variação do alongamento, no ensaio de tração, para as amostras hidrogenadas com diferentes correntes catódicas. Note que a corrente igual à zero representa a condição de Não Hidrogenado.

Apesar de utilizar uma corrente catódica mais baixa, os resultados do ensaio de tração, para as amostras sem solda, mostram que o material hidrogenado com corrente de 0,05 A é menos dúctil que o hidrogenado a corrente de 0,1 A. Além de variações significativas no limite de escoamento e resistência.

Este comportamento pode ser explicado, como discutido anteriormente, pela eficiência de hidrogenação a corrente de 0,05 A ser maior do que a 0,1 A. A menor quantidade de bolhas de H₂, produzidas nesta condição, ocupa uma menor área superficial livre para adsorção do hidrogênio. Portanto, apesar da quantidade de hidrogênio produzido ser menor, em comparação a corrente de 0,1 A, uma maior porção do hidrogênio consegue penetrar no material devido a menor competição entre as bolhas e os átomos de hidrogênio. Por consequência, o material exibe perdas de propriedades mais significativas.

As perdas de propriedades das amostras soldadas estão relacionadas com as transformações microestruturas que sofrem a ZF e a ZAC durante a soldagem. As alterações, como o crescimento do grão ferrítico e o desequilíbrio na fração volumétrica das fases, já diminuem a tenacidade do material nessas regiões do metal de solda, e ao acrescentar o hidrogênio o dano ao material torna-se mais significativo.

4.6. Fractografia

O corpo de prova como recebido exibe um comportamento típico de fratura dúctil com a formação de um empescoamento ao redor da fratura, conforme figura 53. A figura 54 mostra a superfície de fratura da amostra como recebida, nela podemos observar uma fratura mista, composta de regiões apresentando “dimples” e, outras, com aspecto de *quasi clivagem*. A primeira, provavelmente, associada às regiões austeníticas e a segunda às ferríticas.

A amostra soldada, figura 55, apresenta as mesmas características presentes no material sem solda. Cumpre salientar que o corpo de prova rompeu na região da ZAC, figura 56, evidenciando que a microestrutura do metal de solda possui menor resistência mecânica em comparação ao metal base.

A figura 57 mostra a superfície de fratura da amostra hidrogenada na borda externa, região onde o hidrogênio foi admitido durante o ensaio de hidrogenação sob tensão. Nela observa-se um aspecto frágil que se modifica para uma fratura dúctil, à medida que se desloca para o centro. Provavelmente porque não houve tempo suficiente para que o hidrogênio se difundisse até o centro da amostra.

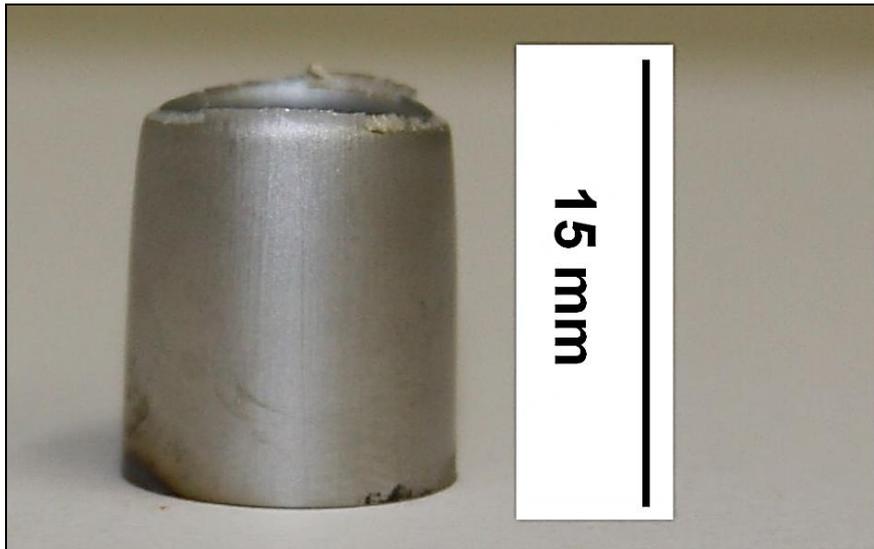
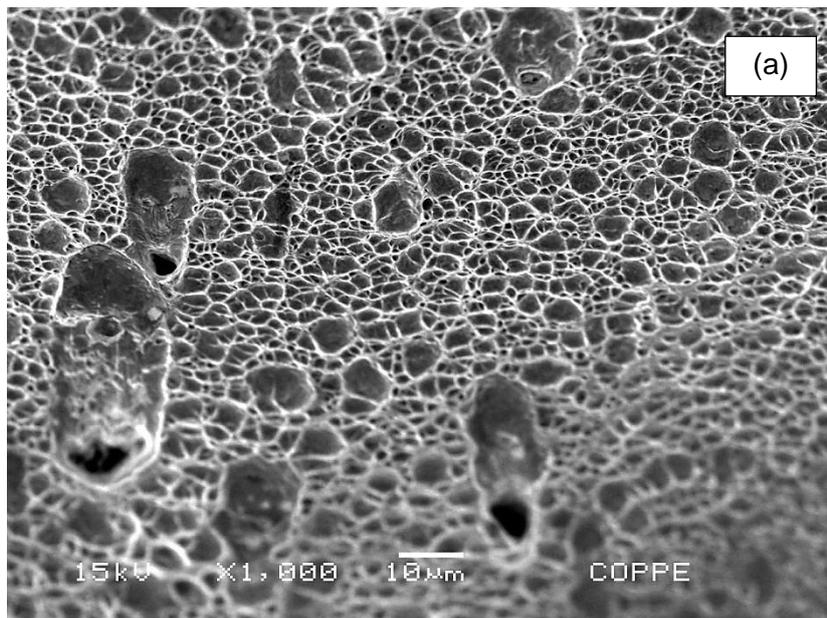


Figura 53: Empescoçamento do corpo de prova do material como recebido ensaiado em tração uniaxial.



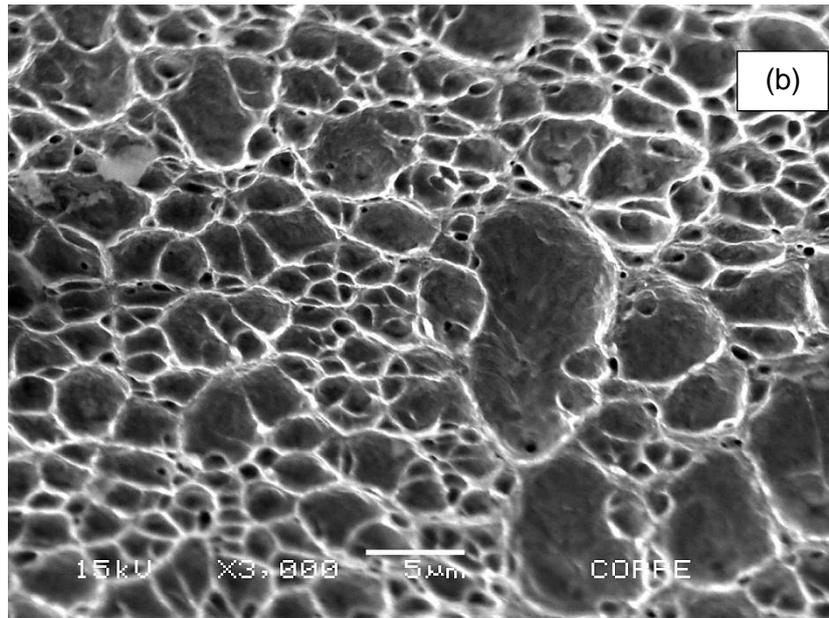
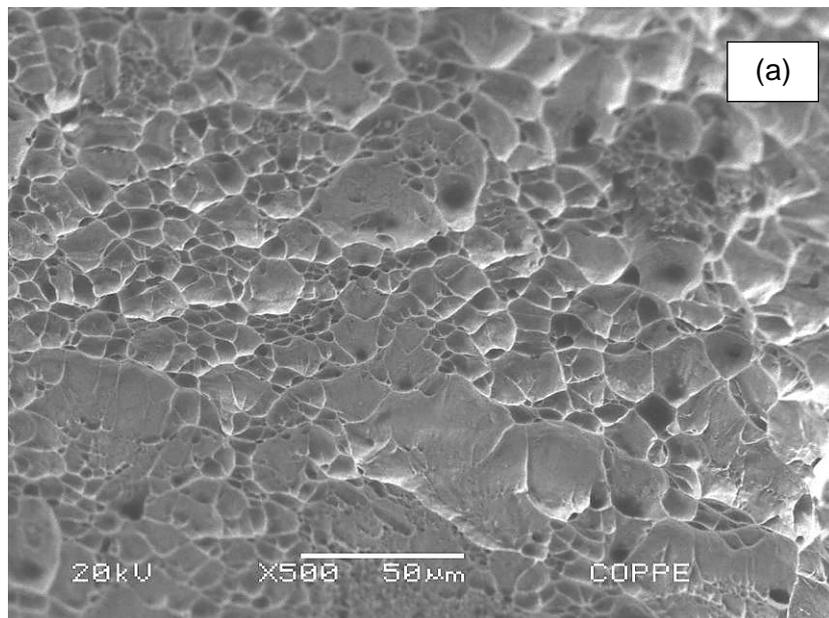


Figura 54: Superfície de fratura típica da amostra como recebida; (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 3000x.



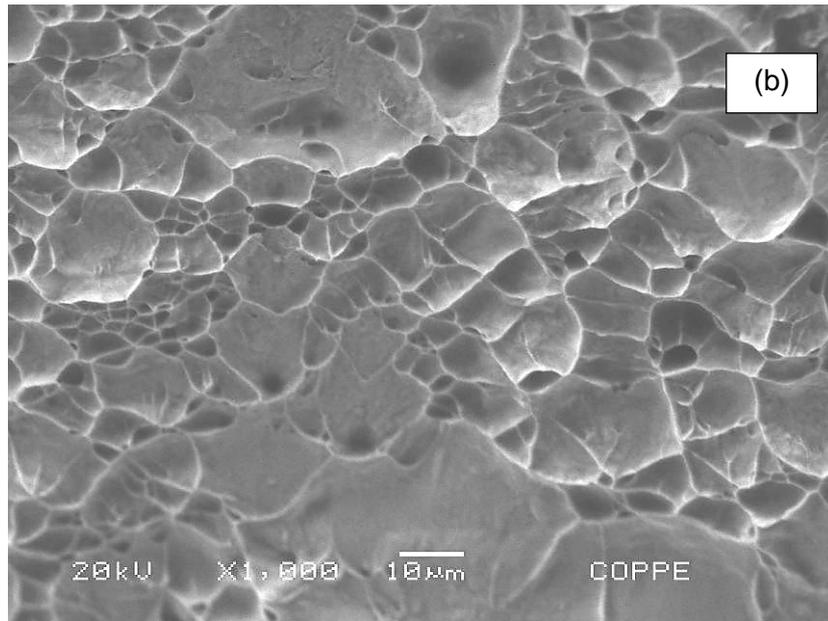


Figura 55: Superfície de fratura típica da amostra soldada; (a) aumento de 500x; (b) aumento de 1000x.

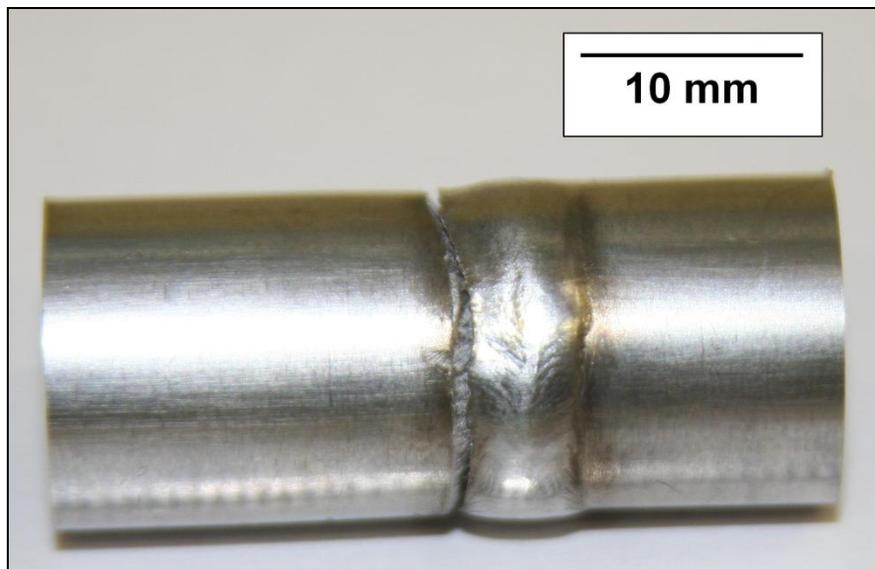
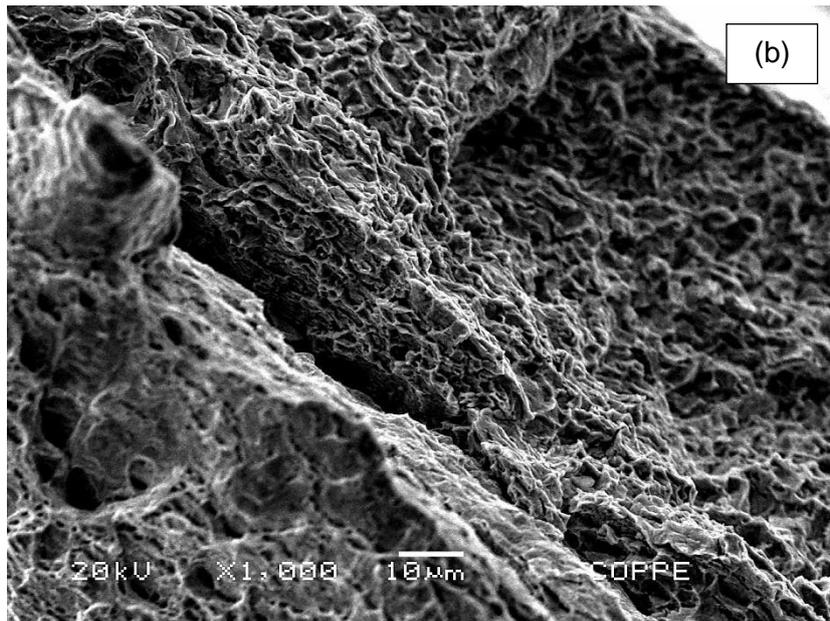
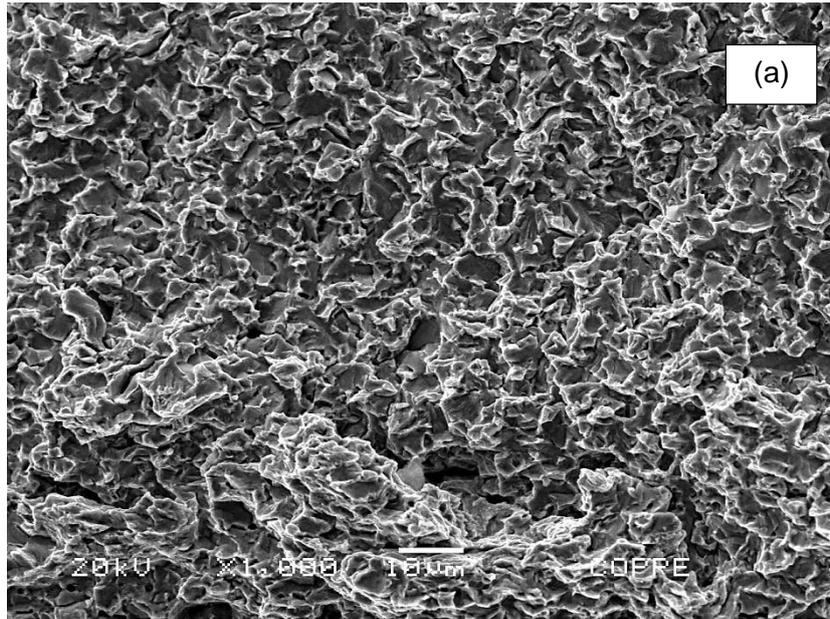


Figura 56: Indicação da localização da fratura do corpo de prova soldado após o ensaio de tração.



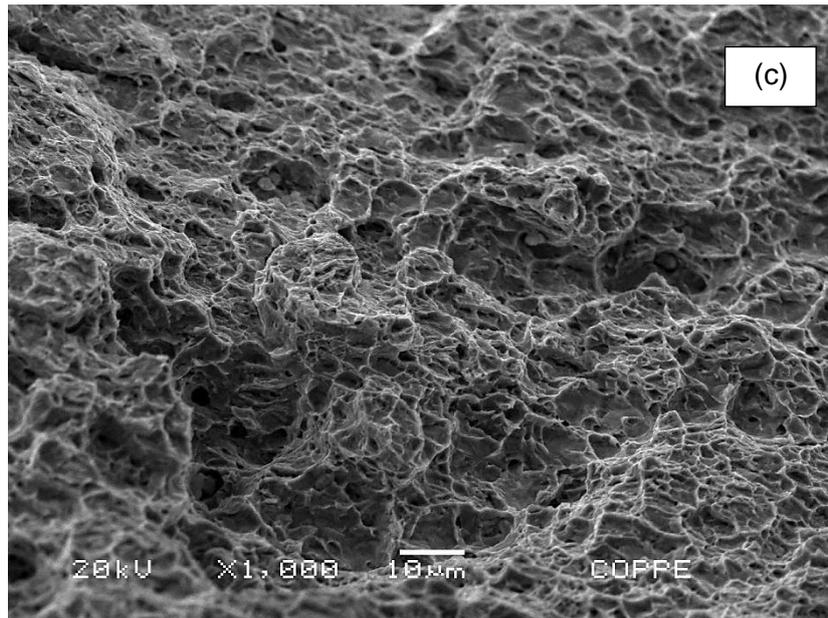


Figura 57: Superfície de fratura típica da amostra hidrogenada observada em maior aumento na borda externa. Amostras hidrogenadas com corrente de (a) 1 A; (b) 0,1 A; (c) 0,05 A. Todas com aumento de 1000x.

A figura 58 apresenta a região de fratura mista, localizada na região central do corpo de prova hidrogenado. Este tipo de fratura é típico deste material quando não apresenta fragilização por hidrogênio.

Após os ensaios de tração das amostras hidrogenadas, verificou-se o surgimento de trincas secundárias, perpendiculares a direção de carregamento, na parede dos tubos próxima a trinca principal, ou seja, região de fratura do corpo de prova, conforme figura 59. Diferentemente da amostra como recebido, os corpos de provas hidrogenados mostraram uma ausência de empescoçamento na região de fratura, evidenciando uma perda de ductilidade. A presença de trincas secundárias indica que a concentração de hidrogênio ocorreu preferencialmente em torno da superfície externa do tubo.

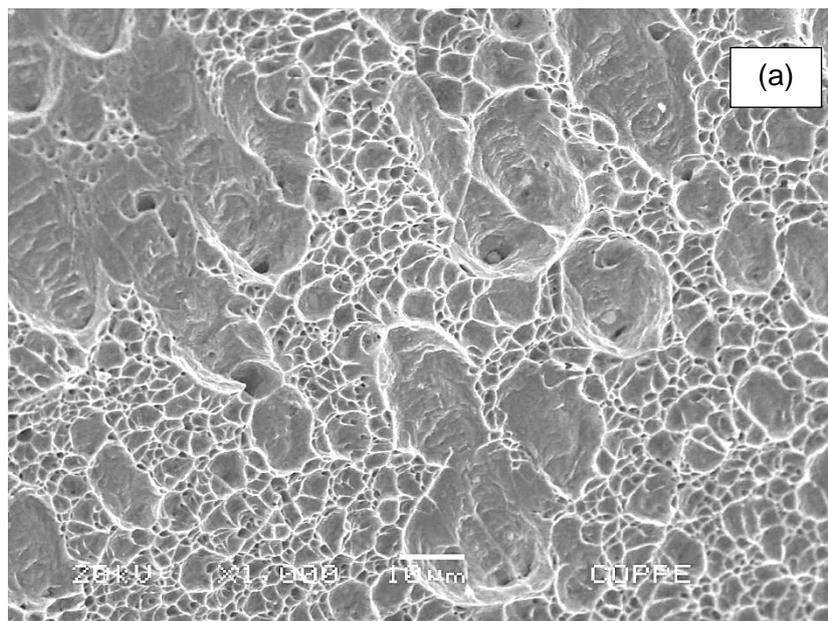
A figura 60 mostra a superfície de fratura da amostra soldada e hidrogenada, observada em MEV, com baixo aumento. Da mesma forma que a amostra sem solda, podemos observar um aspecto frágil, na superfície externa, que se modifica para uma fratura mista, à medida que vamos para o centro.

As figuras 61 e 62 mostram, em maior aumento as regiões de aspecto frágil e misto respectivamente, confirmando que a amostra soldada e hidrogenada apresenta o mesmo comportamento que o material como recebido, no que concerne ao aspecto

da fratura determinada pela difusão de hidrogênio no material a partir da superfície externa.

Nas amostras soldadas e hidrogenadas foi observado o surgimento de trincas secundárias somente na região do cordão de solda, como mostra a figura 63, indicando uma maior concentração de hidrogênio. Tal fato pode ser explicado pela maior fração volumétrica de ferrita no metal de solda que promove uma difusão preferencial do hidrogênio na região do metal de solda.

É válido acrescentar que as regiões de fratura dos corpos de prova hidrogenados com solda ocorreram, em todas as amostras, na região da ZAC, ou seja, similar ao material na condição soldada sem hidrogenação. A variação da alta difusividade de hidrogênio do metal solda para a baixa do metal de base, nesta região de transição microestrutural, promove um acúmulo de hidrogênio. Portanto, além do metal de solda ser menos resistente mecanicamente, é também uma região menos resistente à fragilização pelo hidrogênio.



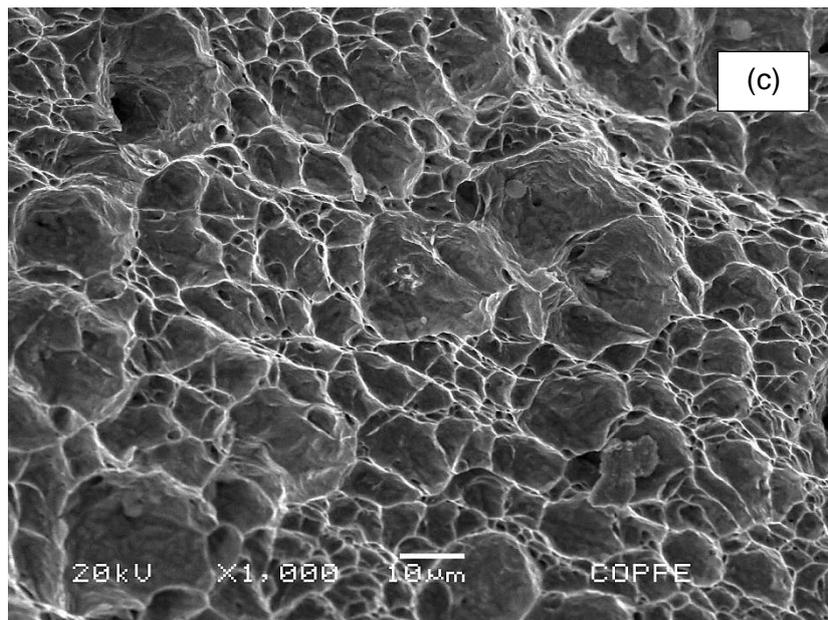
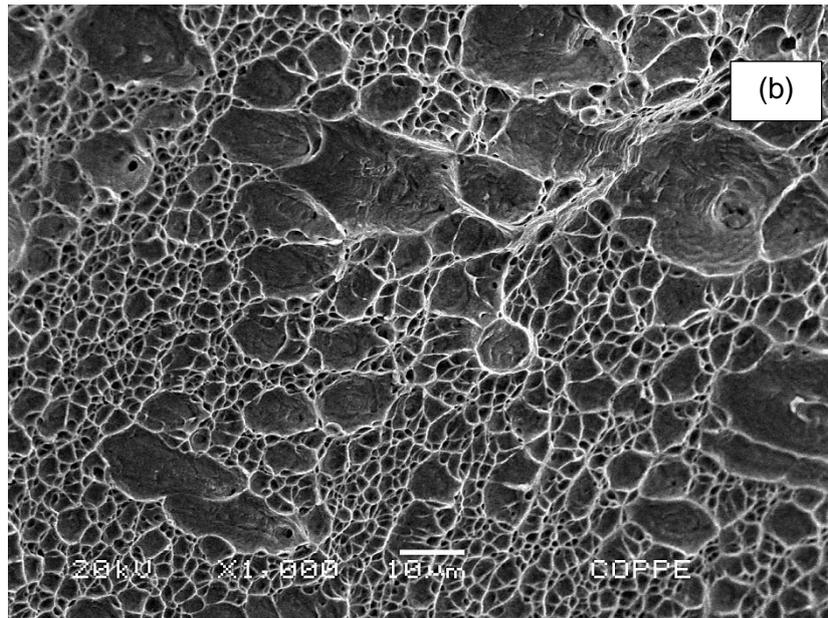


Figura 58: Superfície de fratura típica da amostra hidrogenada observada em maior aumento na região central. Amostras hidrogenadas com corrente de (a) 1 A; (b) 0,1 A; (c) 0,05 A. Todas com aumento de 1000x.

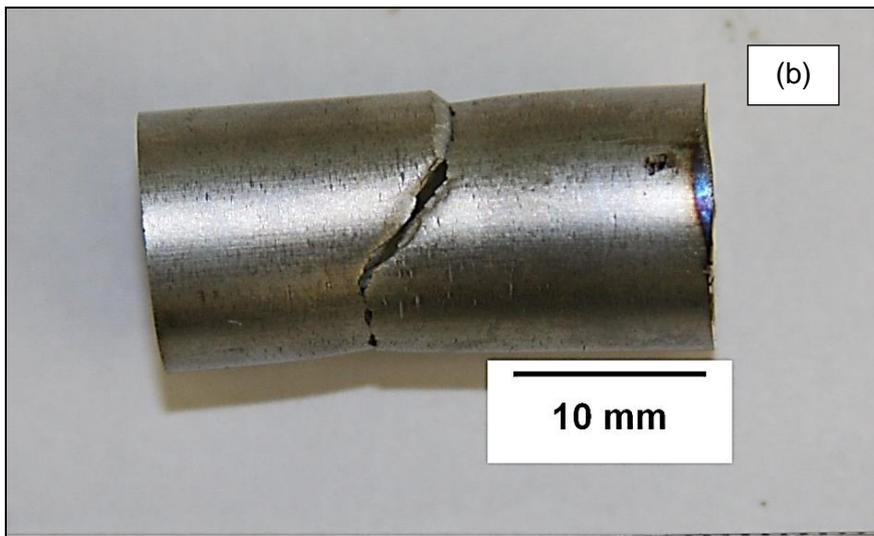
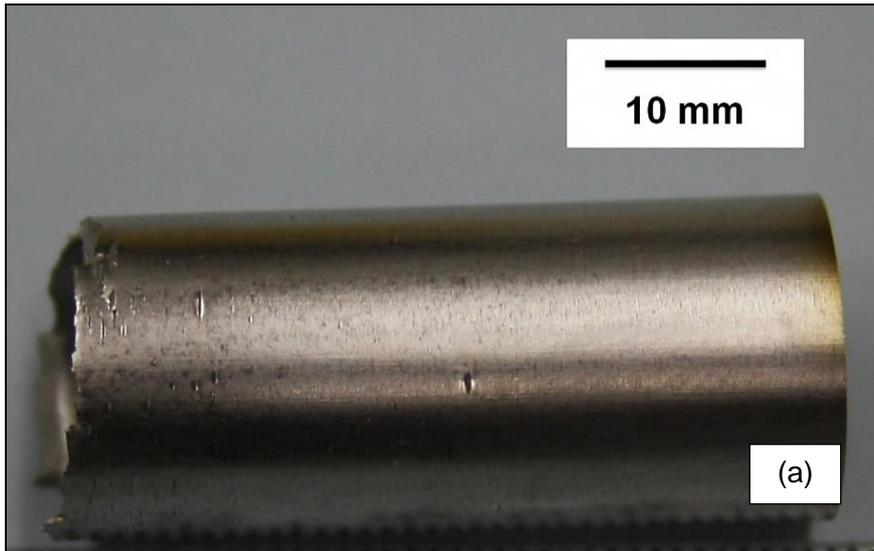


Figura 59: Corpo de prova hidrogenado com surgimento de trincas secundárias na parede do tubo e ausência de empescoamento durante o ensaio de tração; (a) hidrogenado com corrente de 1 A; (b) hidrogenado com corrente de 0,1 A.

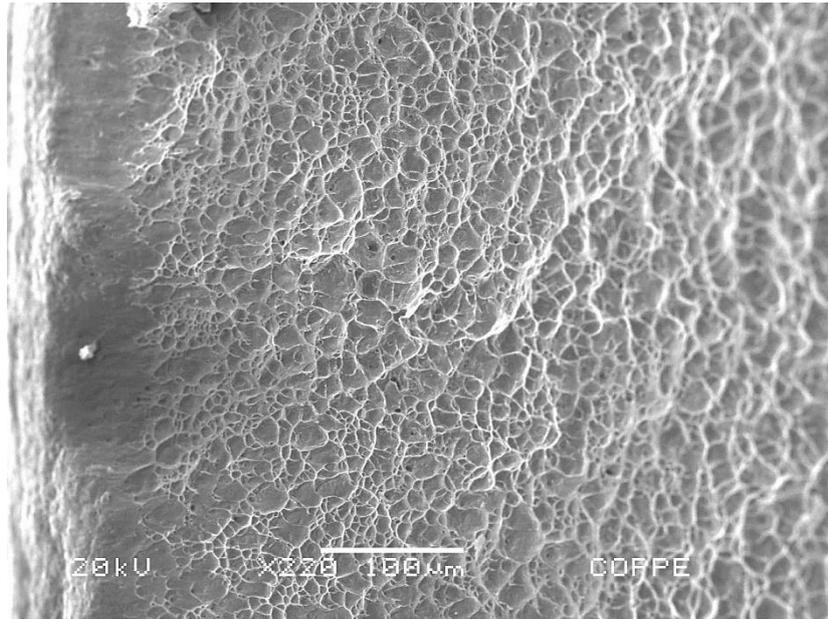
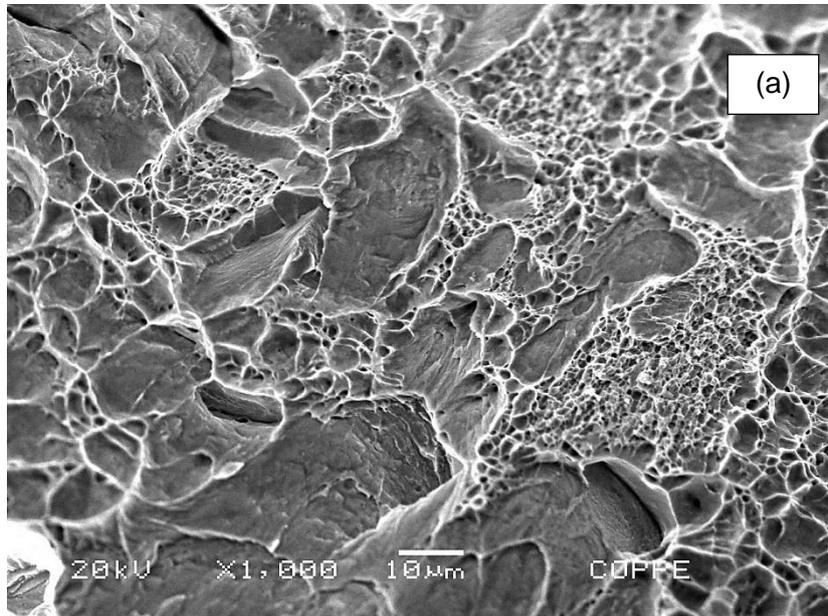


Figura 60: Superfície de fratura típica da amostra soldada hidrogenada observada em baixo aumento (220x).



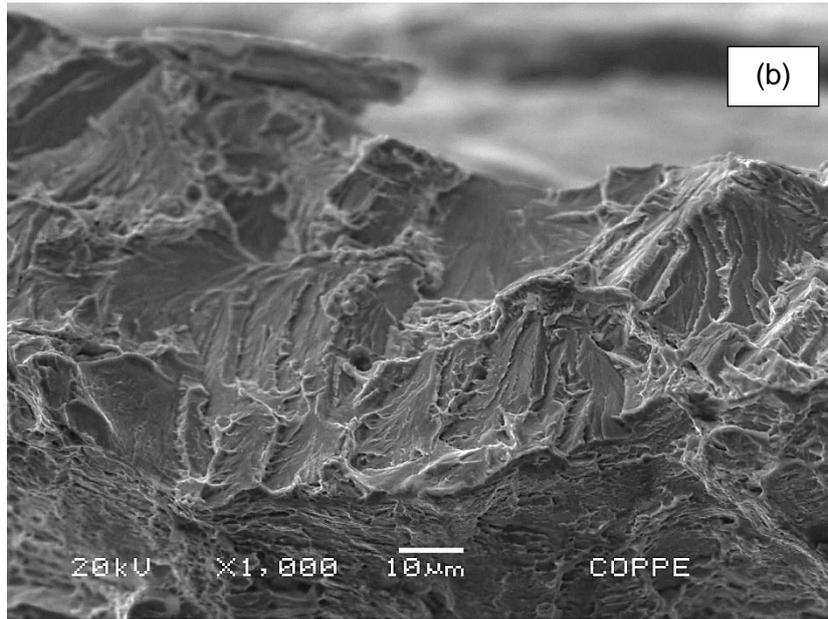
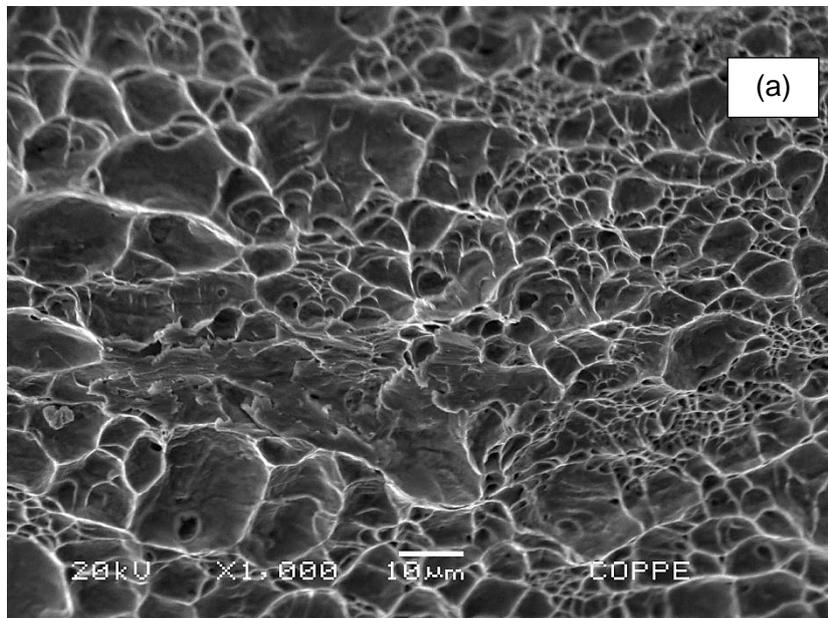


Figura 61: superfície de fratura típica da amostrada soldada, hidrogenada, observada em maior aumento na borda externa, (a) e (b) em aumento de 1000x.



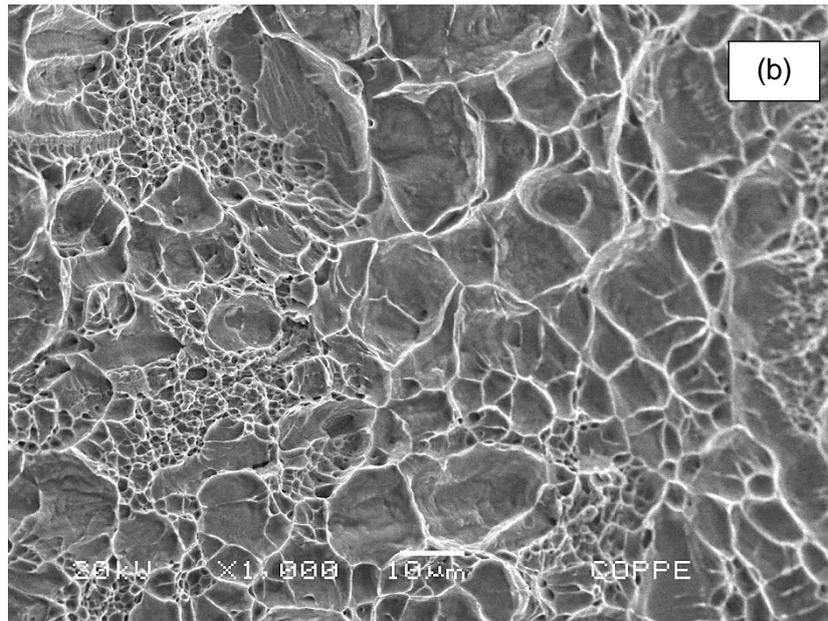


Figura 62: Superfície de fratura típica de amostra soldada, hydrogenada, observada em maior aumento na região central, (a) e (b) em aumento de 1000x.

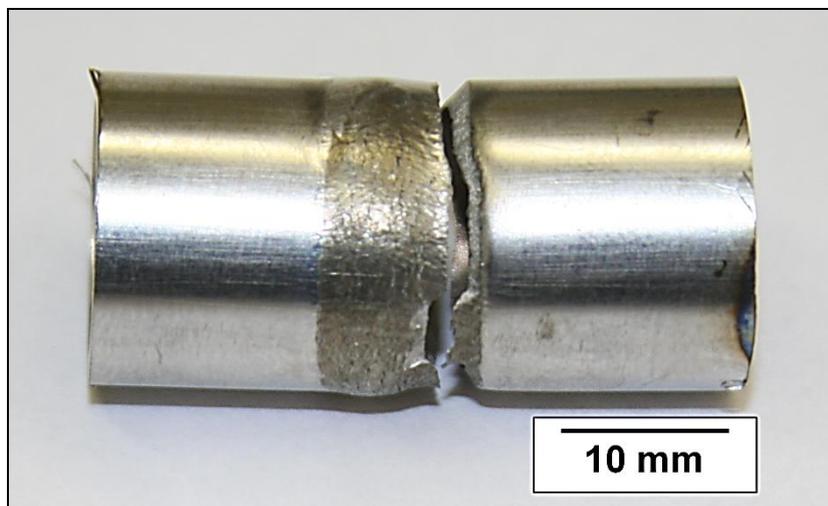


Figura 63: Corpo de prova soldado e hydrogenado com surgimento de trincas secundárias no cordão de solda.

4.7. Considerações Gerais

A microestrutura das ligas de AISD possui um importante papel no comportamento mecânico destes materiais quando expostos ao hidrogênio.

Devido às diferenças entre os parâmetros de rede das estruturas CCC e CFC, a fase ferrítica possui uma maior difusividade e menor solubilidade do hidrogênio em relação à austenita. Portanto, o hidrogênio tende a se difundir ao longo do material através da fase ferrítica. A maior quantidade de hidrogênio difusível na ferrita produz uma maior redução da resistência ao trincamento e, conseqüentemente, atua como um caminho preferencial para a propagação das trincas.

Eventualmente, as trincas que se propagam através da ferrita podem ficar bloqueadas pela austenita, indicando que a fase apresenta uma resistência à propagação de trincas. Tais constatações são confirmadas através dos resultados apresentados por [1], [2], [30], [35] e [42] em seus trabalhos.

Portanto, o tamanho de grão austenítico e a sua distribuição são os principais parâmetros microestruturais que impactam na resistência a fratura devido à fragilização pelo hidrogênio.

O tamanho de grão é um parâmetro importante na resistência à propagação de trincas no AISD. Isto porque, se o material possui um pequeno tamanho de grão, o comprimento dos seus contornos de grão aumentará. Portanto, a trinca encontrará um maior número de barreiras a sua propagação.

A forma que os grãos austeníticos encontram-se distribuídos na matriz ferrítica desempenha um papel fundamental na resistência a fragilização pelo hidrogênio. Uma distribuição austenítica alongada, como na direção longitudinal, impede a formação de um curto circuito de grãos ferríticos, ou seja, aumenta a sinuosidade do caminho que o hidrogênio deve percorrer. Desta forma, o hidrogênio não penetraria tão profundamente devido a maior probabilidade de encontrar uma banda austenítica. No sentido geral, pode-se argumentar que a fase austenítica atua como uma “barreira” a difusão de hidrogênio.

Distribuições austeníticas diferentes da microestrutura laminada apresentam na ferrita um maior livre caminho médio disponível para a difusão do hidrogênio. Por exemplo, a microestrutura do metal de solda, que possui uma estrutura ferrítica

conectada entre si, promove um caminho ferrítico menos tortuoso ao hidrogênio aumentando as chances de permeação dos átomos de hidrogênio no material.

Desta forma, as transformações microestruturais que ocorrem nos tubos de AISD soldados são limitantes no que diz respeito à resistência a fragilização pelo hidrogênio. Devido à presença de uma microestrutura bruta de fusão na ZF e o crescimento do grão ferrítico na ZAC, além do menor teor de austenita em ambas as regiões, é intuitivo que durante o ensaio de hidrogenação sob tensão o hidrogênio difunda-se preferencialmente através do metal de solda, provocando uma fragilização mais acentuada nesta região.

O esquema exibido na figura 65 indica as regiões de uma amostra hidrogenada com solda fraturada e suas respectivas microestruturas. Na ZF, o elevado teor de ferrita e a morfologia desfavorável da austenita favorecem a difusão do hidrogênio. A maior concentração de hidrogênio induz a formação de trincas secundárias, durante o ensaio de tração, na superfície do cordão de solda, enquanto que no metal de base a microestrutura equilibrada e alongada garante uma dificuldade para o hidrogênio permear o material. Na interface entre o metal de solda e o metal de base, ocorre um acúmulo de hidrogênio, devido à diferença entre a difusividade de cada região, que promoverá a nucleação, o crescimento e a propagação da trinca principal.

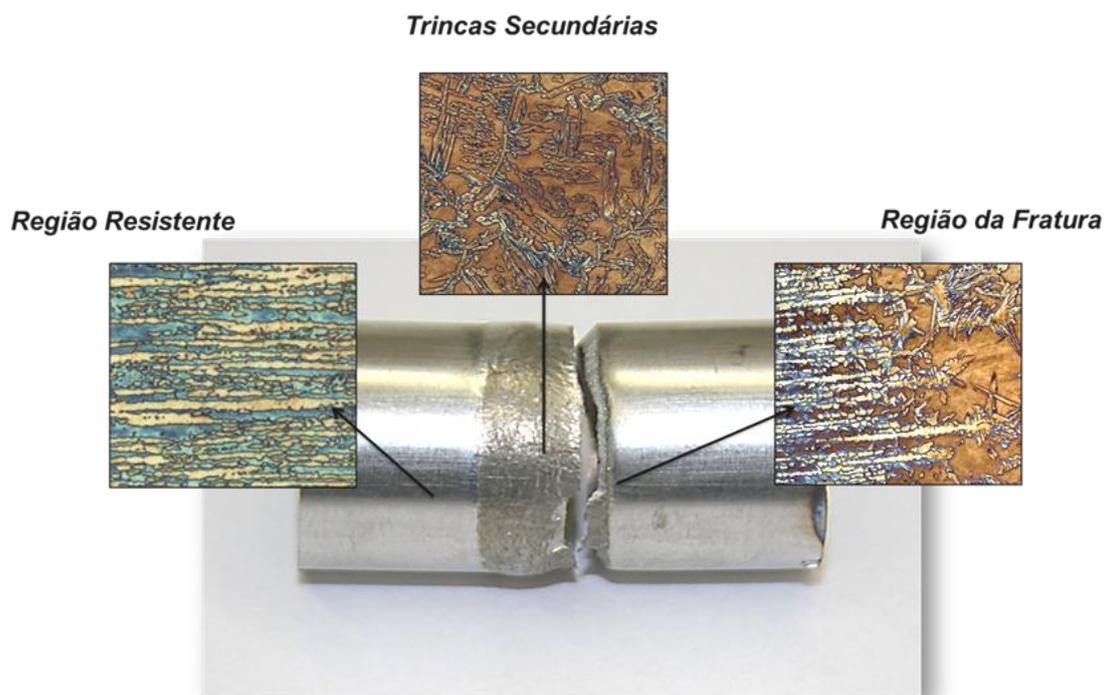


Figura 64: Esquema das regiões de uma amostra hidrogenada com solda fraturada com suas respectivas microestruturas.

Como o resultado do ensaio de tração indica, as propriedades mecânicas dos tubos soldados estão aquém dos tubos como recebido, não importando se houve hidrogenação ou não. Apesar do metal de solda se encontrar livre de fases intermetálicas, as alterações microestruturais tornam-se responsáveis pela degradação do material.

Portanto, 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. Principalmente, se a estrutura estiver atuando em contato com solução de 3,5% NaCl e sob proteção catódica. Durante sua pesquisa, [2] também alcançou o mesmo resultado.

Entretanto, algumas medidas poderiam ser investigadas para tentar mitigar os efeitos deletérios do hidrogênio no metal solda. A primeira seria melhorar a microestrutura do metal de solda através de um tratamento térmico pós-soldagem. Porém, não é uma alternativa viável, pois acabaria modificando a microestrutura do metal de base resistente à fragilização pelo hidrogênio. Neste caso, sugere-se a aplicação um revestimento como solução para proteger o metal de solda do ataque do hidrogênio.

5. CONCLUSÕES

Do trabalho realizado durante esta pesquisa pode-se concluir que:

- As amostras de tubos de AISD, nas condições como recebido e soldada, apresentaram diminuição da ductilidade após sofrerem hidrogenação em solução de 3,5% NaCl. Os valores das tensões limite de escoamento e limite de resistência também sofreram pequenas variações após o tratamento de hidrogenação.
- A degradação das propriedades foi mais acentuada à medida que a densidade de corrente catódica aplicada ao tubo era maior durante o ensaio de hidrogenação sob tensão. A redução do alongamento sofrida pela amostra HSS 2A foi de 50,36%, enquanto que a amostra HSS 0,1A sofreu uma redução de 16,74%. Entretanto, a eficiência de hidrogenação da amostra HSS 0,05A (redução do alongamento de 26,19%) foi maior do que para a amostra HSS 0,1A, evidenciado pela as perdas mais significativas de propriedades mecânicas.
- Os tubos soldados, em comparação com o material como recebido, possuem menor ductilidade, mesmo sem hidrogênio. As transformações microestruturais nas regiões da ZAC e da ZF, induzidas pelo processo de soldagem, são extremamente prejudiciais às propriedades mecânicas e a resistência à fragilização pelo hidrogênio.
- O resultado da análise da superfície de fratura da amostra hidrogenada em ambas as condições, somente indicam fratura do tipo frágil nas porções mais externas do tubo. No interior do tubo o tipo de fratura se modifica para dúctil, indicando que o hidrogênio se difunde apenas através de uma camada subsuperficial do tubo.
- A susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio é mais pronunciada à medida que o teor de ferrita aumenta, portanto, é necessário ter um controle sobre a fração volumétrica entre as fases, principalmente durante processos de soldagem
- As aplicações de ligas AISD com juntas soldadas não são indicadas quando operam em solução 3,5% NaCl com proteção catódica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MIKKELSEN, A.; WATSBURG, 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 NACEExpo 2006, Paper N. 06499, 2006.
- [2] LEITE, R. A., **Avaliação da tenacidade a fratura de uma junta soldada de um aço inoxidável superduplex com a utilização de proteção catódica.**, Tese de M.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais , PPGEM/UFRGS, 2009.
- [3] GIRALDO, C. P. S., **Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasses de aços inoxidáveis duplex.**, Tese de M.Sc., Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica/USP, 2001.
- [4] METALS HANDBOOK, **Welding, Brazing and Soldering.**, ASM International, v. 6, 1993.
- [5] PINTO, P. S. G., **Avaliação da resistência ao impacto de juntas de aço inoxidável superduplex soldadas por GMAW pulsado com diferentes misturas gasosas.**, Tese de M.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais , PPGEM/UFRGS, 2009.
- [6] LIMA, D. B. P. L., **Avaliação da soldabilidade do aço inoxidável superduplex UNS S32750.**, Tese de M.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, UFPR, 2006.
- [7] 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, IFSC/USP, 2006.
- [8] CHARLES, J.; FARIA, R. A., **Aços inoxidáveis duplex e aplicações em óleo e gás: uma revisão incluindo a nova oferta da Arcerlor Mittal.**, Acerlo Mittal, pp. 247-259.

- [9] 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, 2006.
- [10] NILSON, J. O.; CHAI, G., **The physical metallurgy of duplex stainless steel.**, Sandvik Materials Technology.
- [11] KOVACH, C. W., **High-Performace Stainless Steels.** Technical Marketing Resources.
- [12] MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C., **Microstructural characteristics and corrosion behavior of a super duplex stainless steel casting.**, Materials Characterization, n. 68, pp. 150-155, 2008.
- [13] POHL, M.; STROZ, O.; GLOGOWSKI, T., **Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel.**, Material Characterization, n.58, pp. 65-71, 2006.
- [14] WANG, X.; CHEN, W.; ZHENG, H., **Influence of isothermal aging on σ precipitacion in super duplex stainless steel.**, International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, v. 17, n. 4, pp. 435-440, 2010.
- [15] WEN, S.; LUNDIN, C. D.; BATTEN, G., **Metallurgical evaluation of cast duplex stainless steels and their weldments.**, U. S. Department of Energy, v.1, 2005.
- [16] SMUNK, O., **Microstructure and Properties of Modern P/M Super Duplex Stainless Steel.**, D.Sc. Thesis, Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology.
- [17] LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J.; **Welding metallurgy and weldability of stainless steels.**, Wiley-Interscience, 1 ed., 2005.
- [18] CIOUFU, F.; NIOTA, A.; DOBROTA, D., **Welds in the duplex stainless steel.**, Faiscicle of Management and Technological Engineering, v. IX, 2010.

- [19] MUTHUPANDI, V.; SRINIVASAN, P. B.; SESHADRI, S. K.; SUNDARESAN, S., **Effect of weld chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds.**, Materials Science & Engineering A, n. 358, pp. 9-16, 2003.
- [20] NOWACKI, J.; LUKOJC, A., **Microstructural transformations of heat affected zones in duplex steel welded joints.**, Materials Characterization, n. 56, pp. 436-441, 2006.
- [21] PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R., **Steel Heat Treatment Metallurgy and Technologies.**, Taylor & Francis Company, 2006.
- [22] GENTIL, V., **Corrosão.**, Editora LTC, 5 ed., 2007.
- [23] ALVISI, P. P., **Nota sobre a seleção do aço para o serviço com H₂S.**, Tecnol. Metal. Mater. Miner., v. 6, n. 4, pp. 192-200, 2010.
- [24] GONZALEZ, C. S., **Efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas e microestruturais de aços inoxidáveis austeníticos utilizados na indústria petrolífera.**, Tese de M.Sc., Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, 2006.
- [25] DABAH, E.; LISITSYN, V.; ELIEZER, D., **Performace of hydrogen trapping and phase transformation in hydrogenated duplex stainless steel.**, Materials Science and Engineering A, n. 527, pp. 4851-4857, 2010.
- [26] OLDEN, V.; THAULOW, C.; JOHNSEN, R., **Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels.**, Materials Design, n. 29, pp. 1934-1948, 2008.
- [27] CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução.**, Editora LTC, 7 ed., 2008.
- [28] OLSSON, P.; BAUER, A. D.; ERICKSSON, H., **Hydrogen embrittlement of duplex grades UNS S32750 and UNS S31803 in connection with cathodic protection in chloride solutions.**, Duplex Stainless Steel 97 – 5th World Conference, D97-046, 1997.

- [29] NACE MR0175, **Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production.**, NACE International, 2001.
- [30] SAN MARCHI, C.; SOMERDAY, B. P.; ZELINSKI, J.; TANG, X.; SCHIROKY, G. H., **Mechanical properties of super duplex stainless steel 2507 after gas phase thermal precharging with hydrogen.**, Metallurgical and Minerals Transactions A, v. 38A, pp. 2763-2775, 2007.
- [31] ROYCHOWDHURY, S.; KAIN, V., **Embrittlement of a Duplex Stainless Steel in Acid Environment Under Applied Cathodic Potentials.**, Journal of Materials Engineering and Performance, v. 17, pp. 702-707, 2008.
- [32] CHEN, S. S.; WU, T. I.; WU, J. K., **Effects of deformation on hydrogen degradation in a duplex stainless steel.**, Journal of Materials Science, n.39, pp.67-71, 2004.
- [33] 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, n. 34, pp. 2449-2459, 2009.
- [34] BRAUSER, S.; KANNENGIESSER, T., **Hydrogen absorption of different welded duplex steels.**, International Journal of Hydrogen Energy, n. 35, pp. 4368-4374, 2010.
- [35] ELHOUD, A. M.; RENTON, N. C.; DEANS, W. F., **Hydrogen embrittlement of super duplex stainless steel in acid solution.**, International Journal of Hydrogen Energy, n. 35, pp. 6455-6464, 2010.
- [36] Klick Educação, <http://www.klickeducacao.com.br/>, 28 de Junho de 2011.
- [37] MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C., **Caracterização microestrutural do aço inoxidável super duplex ASTM A89 Grau 6A.**, 12º CONAF – Congresso de Fundação, 2005.
- [38] SANDVIK, **Seamless tube Sandvik SAF 2507.**, Sandvik Steel, 2000.

[39] VILLARS, P., **Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases.**, ASM International, v. 2, 1997.

[40] ASTM G5-94, **Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.**, ASTM International, 2004.

[41] ASTM E8 / E8M -09, **Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials.**, ASTM International, 2009.

[42] ALSARRAF, J., **Hydrogen Embrittlement Susceptibility on Super Duplex Stainless Steels.**, Ph.D. Thesis, School of Applied Sciences, Cranfield University, 2010.

[43] KAÇAR, R., **Effect of solidification mode and morphology of microstructure on the hydrogen content of duplex stainless steel weld metal.**, Material Design, n. 25, pp. 1-9, 2004.

[44] ASTM E562-08, **Standard Test Method for Determining Volume Fraction Manual Point Count.**, ASTM International, 2011.