

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

AVALIAÇÃO DO AÇO UNS S32760 SUBMETIDO AO ENSAIO DE BAIXA TAXA DE
DEFORMAÇÃO: INFLUÊNCIA DA PROTEÇÃO CATÓDICA APLICADA

Douglas Maurício Demori

Dissertação para obtenção do Título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2011

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

AVALIAÇÃO DO AÇO UNS S32760 SUBMETIDO AO ENSAIO DE BAIXA TAXA DE
DEFORMAÇÃO: INFLUÊNCIA DA PROTEÇÃO CATÓDICA APLICADA

DOUGLAS MAURÍCIO DEMORI
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2011

II

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Paulo Henrique Sanchez Cardoso, FURG

Prof. Dr. Afonso Reguly, UFGRS/PPGEM

Dr. Márcio Levi Kramer de Macedo, UFRGS/UFGRS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho a meus queridos pais, Roberto e Ivone e aos meus irmãos, Diego e Dian, que sempre me apoiaram, me deram força e estiveram ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao meu pai, Roberto, que sempre confiou e proporcionou a mim a educação, sentido de crítica, visão estratégica e companheirismo.

À minha mãe, Ivone, que sempre conseguiu decifrar o que me fazia feliz e o que me preocupava, me ensinando a ter respeito e buscar a humildade e dignidade.

Ao meu irmão mais velho, Diego, que me mostrou os bons aspectos de empreendedorismo, amizade, bons conselhos e que me serve de exemplo de caráter.

Ao meu irmão mais novo, Dian, que foi responsável por boas risadas, companheirismo e um exemplo de amor ao trabalho.

Aos mestres e mestrandos do GECOR, Marlon Brandi, Aldo Altenhofen, José Fonseca, Márcio Antunes, Juciele Zilio, Joseane Ortiz, Thiago Kraupenhar e Raphael Leite que de alguma forma contribuíram para que o trabalho fosse realizado. Porém fica meu grande agradecimento a Russel Lysyk que foi de grande suporte para a construção de conhecimento e, em especial, ao colega e grande amigo Charles Kuhn que foi base de sugestões, opiniões e orientação, seja no laboratório ou em companhia de algumas cervejas no final do expediente.

Aos alunos de graduação de Engenharia, Heitor Hatwig, Eliakin Abreu, Jonas Monteiro e Roberto Fortis, que tornavam o ambiente mais familiar e receptivo.

Aos outros colegas do LAMEF, principalmente ao colega e amigo Cléber “Mau Mau” de Lima, que sempre esteve apoiando e auxiliando em meus questionamentos. Assim como não posso deixar outros tantos colegas que auxiliaram nessa realização.

Aos amigos Eduardo Borges, Fernando Sartori, Fabiano Sartori, Anderson Bianchi, Thiago Menegotto e Adele Pergher pelos diversos momentos de alegrias e diversão.

Ao amigo Valdomiro Remussi que criou em mim o interesse por gestão e liderança.

Ao professor Dr. Telmo Strohaecker que acreditou no meu retorno ao LAMEF.

Ao professor Dr. Afonso Reguly que auxiliou prontamente com opiniões, sugestões de leitura e infinitas discussões sobre os mais diversos assuntos que permeiam essa área da engenharia.

Um bom grupo não é aquele que faz você avançar um pouco, mas aquele que desencadeia sua imaginação.

Lemmy Kilmister

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XIV
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 MÉTODOS DE PESQUISA.....	3
2.1 Questão de Pesquisa.....	3
2.2 Objetivos do Trabalho.....	3
2.3 Hipóteses.....	4
2.4 Delimitações	4
2.5 Limitações.....	4
2.6 Delineamento	4
3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Perspectiva Histórica	6
3.2 Os Aços DSS e SDSS	6
3.2.1 Generalidades	7
3.2.2 Propriedades Mecânicas.....	9
3.2.3 Resistência a Corrosão	10
3.2.4 Vantagens e Uso do DSS e SDSS	11
3.2.5 Aplicações	13
3.3 Ensaio de Baixa Taxa de Deformação	14
3.4 Proteção Catódica	17
3.5 Fragilização Induzida pelo Hidrogênio.....	23

3.5.1	Generalidades	23
3.5.2	Avaliação da Suscetibilidade ao Hidrogênio	25
3.5.3	Transporte e Aprisionamento de Hidrogênio	26
3.5.4	Degradação das Propriedades Devido ao HISC	29
3.5.5	Mecanismos de HISC na Microestrutura	29
3.5.6	Nucleação e Crescimento de Trinca Auxiliado por HISC	32
3.5.7	HISC: Modelos de Fratura	35
3.6	Fractografia	37
3.6.1	Clivagem	38
3.6.2	Quaseclivagem	39
3.6.3	Coalescência de Microcavidades	40
3.6.4	Mecanismos Mistos de Fratura Devido ao HISC.....	41
3.6.5	Mecanismos de Fratura no DSS e SDSS	42
4.0	MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1	Material	44
4.2	Confecção dos Corpos de Prova	45
4.3	Cubas de Hidrogenação	46
4.4	Ensaio de Baixa Taxa de Deformação	48
4.5	Ensaio de Microdureza	49
4.6	Análises Fractográficas	49
4.7	Caracterização Macroestrutural	49
4.8	Caracterização Microestrutural	50
5.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	Material como Recebido	51
5.2	Microdureza	54
5.3	Ensaio de Baixa Taxa de Deformação	54
5.4	Caracterização Macroestrutural	60
5.5	Caracterização Microestrutural	63
5.5.1	Análise Microestrutural: MB, ZTA, MS	63
5.5.2	Análise Microestrutural: trincas secundárias	64

5.6	Caracterização Fractográfica	68
6.0	CONCLUSÕES	78
7.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
8.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	microestrutura típica de um SDSS. Austenita representada na área escura e ferrita na região clara. Ataque composto de 1 parte de HNO ₃ , 1 parte de HCl e 1 parte de água	7
Figura 2:	esquema mostrando <i>flowlines</i> assentados no fundo do leito oceânico.....	13
Figura 3:	ponte construída com SDSS na Suécia.....	14
Figura 4:	diferença entre SCC e HISC.....	17
Figura 5:	esquema de ânodos de sacrifício em estruturas submersas	19
Figura 6:	sistema de proteção catódica em água do mar	20
Figura 7:	esquema geral do processo para o aprisionamento a frente da trinca.....	25
Figura 8:	esquema geral do processo HELP descrito por Delafosse e Magnin.....	36
Figura 9:	corpos de prova utilizados para ensaios seguiram o padrão de medidas especificado em norma.....	45
Figura 10:	perfis das regiões de onde foram retirados os corpos de prova para testes....	46
Figura 11:	cuba de hidrogenação	47
Figura 12:	SSRT do corpo de prova sob potencial catódico e água do mar sintética.....	48
Figura 13:	MB revelando microestrutura constituída de ferrita e austenita. Ataque 1 parte de H ₂ O, 1 parte de HNO ₃ e 1 parte de HCl.....	52
Figura 14:	região da ZTA revelando ataque preferencial na ferrita. Ataque 1 parte de H ₂ O, 1 parte de HNO ₃ e 1 parte de HCl.....	53
Figura 15:	metal de solda. Ataque eletrolítico KOH 56%.....	53
Figura 16:	perfil de dureza da região soldada	54
Figura 17:	curva tensão x alongamento de corpos de prova ao ar.....	55
Figura 18:	curva tensão x alongamento de corpos de prova submetidos a -800mV _{ECS}	56
Figura 19:	curva tensão x alongamento de corpos de prova submetidos a -950mV _{ECS}	56
Figura 20:	curva tensão x alongamento de corpos de prova submetidos a -1100mV _{ECS}	57
Figura 21:	alongamento total dos corpos de prova submetidos ao SSRT	58

Figura 22:	tensão máxima dos corpos de prova submetidos ao SSRT	59
Figura 23:	redução de área na fratura dos corpos de prova submetidos ao SSRT	60
Figura 24:	estricção de MB ao ar	61
Figura 25:	estricção de MS ao ar	61
Figura 26:	estricção de MB submetido a $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$	61
Figura 27:	estricção de MS submetido a $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$	61
Figura 28:	estricção de MB submetido a $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$	62
Figura 29:	estricção de MS submetido a $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$	62
Figura 30:	estricção de MB submetido a $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$	62
Figura 31:	estricção de MS submetido a $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$	62
Figura 32:	MB após hidrogenado e submetido a ensaio SSRT não apresenta desvio volumétrico entre a ferrita e a austenita.....	63
Figura 33:	ZTA após hidrogenada e submetida ao ensaio SSRT Nota-se a disformidade da ferrita, representada pela região clara. Ataque eletrolítico KOH 56%.....	64
Figura 34:	presença de vazios formados próximos a fratura em corpos de prova ensaiados em SSRT ao ar. Ataque eletrolítico KOH 56%	65
Figura 35:	presença de trinca secundária de maior profundidade visualizada próximo a fratura em corpos de prova ensaiados em SSRT em $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$. Ataque eletrolítico KOH 56%	65
Figura 36:	corpo de prova ensaiado a $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$ em SSRT demonstra grande número de trincas secundárias na superfície e internas. Ataque eletrolítico KOH 56%	66
Figura 37:	trincas secundárias, na superfície e internas, iniciadas na ferrita após ensaio SSRT submetido a $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$. Ataque eletrolítico KOH 56%	67
Figura 38	trincas secundárias, na superfície e internas, iniciadas na ferrita após ensaio SSRT submetido a $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$. Ataque eletrolítico KOH 56%.....	68
Figura 39:	fractografia em MEV mostrando <i>dimples</i> e <i>tear dimples</i> em amostra MB2 ensaiada ao ar	69
Figura 40:	fractografia em MEV mostrando clivagens, quasiclivagens e trincas internas próximo a superfície do corpo de prova MS3 submetido a $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$	69
Figura 41:	fractografia em MEV mostrando que <i>dimples</i> rasos predominam no centro dos corpos de prova submetidos a $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$	70

Figura 42:	fractografia em MEV mostrando clivagens, menor quantidade de quaseclivagem e número considerável de trincas internas podem ser observadas na superfície de corpo de prova MB6 submetido a $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$.	71
Figura 43:	fractografia em MEV denota a presença de <i>dimples</i> e deslizamentos dúcteis ao meio raio do corpo de prova MS6 submetido a $-950\text{ mV}_{\text{ECS}}$	72
Figura 44:	fractografia em MEV mostrando clivagem em flocos com presença de <i>river patterns</i> bastante visíveis próximo a superfície do corpo de prova MB7 submetido a $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$	73
Figura 45:	fractografia em MEV mostrando a presença de clivagem em flocos, bem como presença de quaseclivagem a meio raio do corpo de prova MS7 submetido a $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$	73
Figura 46:	fractografia em MEV mostrando <i>dimples</i> e presença de quantidade significativa de deslizamentos localizados no centro do corpo de prova MB7 submetido a $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$	74
Figura 47:	fractografia em MEV mostrando a presença de clivagem na frente da trinca do corpo de prova MS8 fraturado na solda submetido ao potencial de $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$	74
Figura 48:	fractografia em MEV mostra o centro do corpo de prova MS8 fraturado na solda com presença de <i>dimples</i> muito rasos quando submetido a $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$	75
Figura 49:	material submetido a -800mVECS já demonstrou trincas secundárias na superfície com características frágeis, através da presença de clivagem e quaseclivagem visíveis	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: composição química da liga de estudo UNS S32760	44
Tabela 2: parâmetros empregados na soldagem	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Ag/AgCl: eletrodo de referência de prata/cloreto de prata

AIDE: adsorção induzida pela emissão de discordâncias

CZM: modelo de zona coesiva

DSS: aço inoxidável duplex

ECS: eletrodo de referência de calomelano saturado

HEDE: decoesão assistida pelo hidrogênio

HELP: plasticidade localizada assistida pelo hidrogênio

HISC: fragilização induzida pelo hidrogênio

MEV: microscopia eletrônica de varredura

MB: metal de base

MS: metal de solda

PRE: equivalência de resistência ao pite

SCC: corrosão sob tensão

SDSS: aço inoxidável super duplex

SSRT: baixa taxa de deformação

ZTA: zona termicamente afetada

σ : fase delta

RESUMO

Os aços inoxidáveis super duplex são materiais relativamente recentes no âmbito industrial, porém seu uso vem crescendo constantemente. Isso se deve a sua excelente combinação de resistência mecânica e resistência a corrosão, incentivando o seu uso em ambientes agressivos. Porém, esse material é suscetível ao hidrogênio fazendo com que seu uso seja limitado em condições onde pode haver permeação de hidrogênio, como é o caso da proteção catódica. O entendimento do processo de fragilização nessa classe de aço trata-se de um desafio tecnológico, especificando sua condição de uso para evitar colapso estrutural. O material estudado trata-se do aço UNS S32760 hidrogenado em três diferentes potenciais catódicos, com o objetivo de compreender melhor o comportamento do material com a absorção de hidrogênio e, também, relacionar os resultados com especificações de uso já existentes. Os corpos de prova hidrogenados foram submetidos a ensaio de baixa taxa de deformação tornando possível a obtenção de parâmetros como tensão máxima, alongação e redução de área na região de fratura. Avaliações macroestruturais e microestruturais foram realizadas com o objetivo de identificar os micromecanismos de fratura. Além disso, para melhor compreensão dos mecanismos de fratura, estas foram observadas através de microscopia eletrônica de varredura para avaliar a influência da proteção catódica. A soma das análises realizadas tornou possível concluir que o aço inoxidável super duplex UNS S32760 já apresenta mecanismos de fragilização em potenciais de $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$ em desacordo com algumas especificações existentes. À medida que o potencial aplicado se torna mais catódico, o hidrogênio exerce maior influência no material, entretanto em potenciais extremamente elevados a identificação do fenômeno de fragilização se torna problemática, já que a redução de área e trincas na superfície não são facilmente identificáveis.

ABSTRACT

Super duplex stainless steel is a modern material in the industry, but its use is gradually increasing. This is due to its excellent blend of mechanical and corrosion properties pushing its use in aggressive environments. However, this material is sensitive to hydrogen making its use limited in environments where the hydrogen permeation can take place, such as in cathodic protection. The understanding of the embrittlement process in class of steels is a technological challenge, specifying the correct use condition to avoid possible structural collapse. The material studied was the UNS S32760 steel hydrogenate in three different cathodic potential, with the aim to better understand the behavior of this material with absorbed hydrogen and, also, connect the results with current standards. The specimens with hydrogen were evaluated in a slow strain rate test making it possible to obtain parameters as maximum stress, elongation and area reduction in the fracture. Macrostructures and microstructures evaluations have been made with the aim to identify the fracture micromechanisms. Furthermore, to obtain a better understanding of the fracture mechanism, the fracture surfaces have been observed with scanning electron microscope to evaluate the influence of the cathodic protection. The sum of all analysis realized make possible to conclude than the super duplex stainless steel UNS S32760 presents embrittlement phenomena at potential of $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$ in discordance with some standards currently in use. As the applied potential become more cathodic, the hydrogen acts more influence in material, however in extremely high potentials the recognition of embrittlement phenomena becomes difficult to evaluate, since the area reduction and cracks in the surface are not easily distinguished.

1.0 INTRODUÇÃO

O emprego do aço inoxidável com microestrutura constituída de austenita e ferrita tem registro recente, mais precisamente desenvolvido na Suécia no ano de 1930. Porém somente a partir do ano de 1990 é que foram desenvolvidos os aços inoxidáveis super duplex incentivado pelo desenvolvimento de processos de descarburização na siderurgia e também impulsionado pela busca de um material mais viável economicamente que o aço inoxidável austenítico.

Atualmente, a indústria de petróleo e gás explora regiões cada vez mais inóspitas, onde a tecnologia para extração e utilização de materiais se torna fundamental. A prospecção de petróleo tem ocorrido em ambientes de grandes profundidades e em poços onde compostos agressivos como cloretos, H_2S , CO_2 e ácidos orgânicos são constantemente presentes. Essas espécies químicas têm grande influência na deterioração das propriedades dos materiais devido as suas características corrosivas. Torna-se, então, importante a compreensão da utilização desses materiais, visto que estão diretamente relacionados à vida útil da estrutura de extração, a custos elevadíssimos de substituição ou reparo, e até, a catástrofes ambientais.

Com a evolução tecnológica dos aços inoxidáveis super duplex torna-se de extrema importância o conhecimento das limitações e das exigências técnicas necessárias para a avaliação do material anteriormente a sua aplicação em campo. Esses testes em menor escala reduzem custos e reproduzem as condições de uso para o estudo de propriedades requeridas em campo. Então se torna essencial o desenvolvimento tecnológico visto que se trata de um material recente e, por vezes, ainda não submetido a condições de trabalho, abrindo campos de utilização que anteriormente eram preenchidos por materiais que não apresentavam as características necessárias para bom desempenho.

No que diz a respeito à aplicação desse material em campo os engenheiros necessitam de um conhecimento muito mais amplo que somente às propriedades oferecidas por este. Aspectos relacionados à mão de obra escassa e pouco familiarizada a esses assuntos, design de

execução, técnicas de proteção e condições ambientais são alguns dos fatores decisivos para o bom desempenho e confiabilidade desse material em campo.

Dessa forma, o presente trabalho procura abordar a influência da proteção catódica que quando submetido pode vir a apresentar o fenômeno de fragilização por hidrogênio. Em ensaios laboratoriais os corpos de prova de regiões de metal de base e da região de solda foram submetidos a três diferentes potenciais e após submetidos ao teste de baixa taxa de deformação. Ensaios também foram realizados ao ar. Dessa forma foram obtidos resultados de tensão, alongamento e redução de área na região de fratura, que em união com análises fractográficas se tornaram essenciais para a caracterização e estudo do comportamento do material.

Este trabalho foi estruturado em sete capítulos. O presente capítulo apresenta uma rápida contextualização do trabalho realizado enquanto o segundo capítulo apresenta os métodos de pesquisa realizada. O terceiro capítulo, através de revisão bibliográfica, apresenta os principais mecanismos presentes quando o aço inoxidável super duplex é submetido a proteção catódica. O quarto capítulo, por sua vez, descreve os procedimentos experimentais e especificações para os testes realizados. A apresentação de resultados e a análise dos ensaios estão descritos no capítulo cinco. O capítulo seis apresenta as conclusões finais obtidas do presente trabalho. E por fim, o último capítulo apresenta sucintamente algumas sugestões para trabalhos futuros.

2.0 MÉTODO DE PESQUISA

Este capítulo apresenta o método de pesquisa que foi desenvolvido com o propósito de apresentar e organizar as idéias, os objetivos, as hipóteses, as limitações, a delimitação e o delineamento do trabalho.

2.1 Questão de Pesquisa

A questão de pesquisa deste trabalho é: buscar um melhor entendimento do fenômeno de fragilização por hidrogênio no aço inoxidável super duplex UNS S32760 quando submetido a proteção catódica. Os corpos de prova foram retirados de região de solda e de metal de base e mantidos totalmente submersos em água do mar sintética variando-se o potencial eletroquímico aplicado.

2.2 Objetivos do Trabalho

O presente trabalho tem como objetivos avaliar o material em questão submetido a diversos potenciais promovidos por proteção catódica e posteriormente realizado ensaio à baixa taxa de deformação. Dessa forma procura-se melhor entendimento do processo de fragilização, assim como, é possível retirar informações de redução de área, resistência mecânica e alongamento do material, obtendo dados úteis para o uso desse material em estruturas *offshore*.

2.3 Hipóteses

A hipótese do trabalho é que a aplicação de potenciais catódicos cada vez mais elevados prejudica as propriedades mecânicas do material e promove uma menor redução da área na região de fratura devido ao efeito deletério do hidrogênio.

2.4 Delimitações

O trabalho delimitou-se à análise, através de ensaios laboratoriais, da influência promovida através da variação de potencial catódico aplicado em corpos de prova de aços inoxidável super duplex e posterior teste de baixa taxa de deformação. Os potenciais foram escolhidos tendo seu maior valor ao que recentemente é utilizado para proteção de tubulações de aços não inoxidáveis e o valor mínimo de potencial a um valor de 50mV_{ECS} mais anódico que sugerido em especificações para o uso do mesmo.

2.5 Limitações

As seguintes restrições foram impostas ao trabalho:

- a) os corpos de prova de região soldada referem-se a região de passe de raiz, devido a geometria necessária usinagem dos corpos de prova;
- b) foram hidrogenados por um mês em cuba de hidrogenação antes de serem submetidos ao teste de baixa taxa de deformação;
- c) não houve estudo da influência em temperaturas diferentes da temperatura na qual os testes foram realizados.

2.6 Delineamento

O trabalho foi realizado através das etapas de revisão bibliográfica, procedimento experimental executado, resultados e discussões e a conclusão final. Através da revisão

bibliográfica foi realizado o levantamento e registro do tema a ser abordado com o propósito de aumentar o conhecimento das variáveis contidas na análise. O procedimento experimental foi a etapa quando os corpos de prova foram ensaiados, através das quais pode-se coletar informações das propriedades do material submetido ao meio agressivo. A análise de resultados e discussão desses foi baseada nas propriedades encontradas no material após ser submetidos aos ensaios e ainda reforçados através de análises fractográficas e micrográficas do material após a fratura. As conclusões apresentam sucintamente os tópicos importantes nos quais o trabalho mostrou-se apto a desenvolver.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo apresenta os principais registros e considerações dos aços inoxidáveis austenítico-ferríticos, assim como das condições e fenômenos a quais este está sujeito. Tem como função principal formar conhecimento capaz de auxiliar nas análises que serão necessárias nos capítulos posteriores.

3.1 Perspectiva Histórica

O aço inoxidável duplex (DSS) foi produzido contendo microestrutura ferrítica e austenítica, na Suécia em 1930. Porém seu desenvolvimento e patenteamento ocorreram seis anos mais tarde na França. Devido à limitação na condição de como soldado o uso das primeiras classes de DSS foi mais limitado. Nos fins dos anos de 1960 e início de 1970 fatores como a elevação do preço do níquel e os avanços nos processos siderúrgicos, promoveram ainda mais o desenvolvimento dessas ligas. A partir do ano de 1970, a introdução de nitrogênio e a redução de carbono nessas ligas aumentaram a resistência à corrosão e promoveram a estabilidade da microestrutura duplex. Nas duas últimas décadas o aço inoxidável super duplex (SDSS) foi desenvolvido buscando-se maiores resistências a corrosão, assim primando por redução de massa e custo (ARMAS, 2008).

3.2 Os Aços DSS e SDSS

A seguir serão apresentadas informações relevantes quanto a uma definição geral dos aços DSS e SDSS, suas propriedades mecânicas e de corrosão, bem como suas vantagens e aplicações em campo.

3.2.1 Generalidades

Os aços inoxidáveis duplex e super duplex são constituídos de ferrita e austenita, como mostra a figura 1, que apresentam praticamente a mesma fração volumétrica dos seus dois constituintes em sua microestrutura, promovendo uma alternativa excelente de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão (TAN et. al., 2009).

O problema se dá na diferença entre a fase ferrita e austenita. A ferrita possui menor solubilidade ao hidrogênio, porém tem maior taxa de permeação e velocidade de difusão muito maior que em sua estrutura que a austenita. Isso faz que apesar da ferrita promover maior resistência mecânica a liga, esta fase se torna frágil com a presença de hidrogênio (OWCZAREK; ZAKROCZYMSKI, 1999 apud GLOWACKA; SWIATNICKI, 2003).

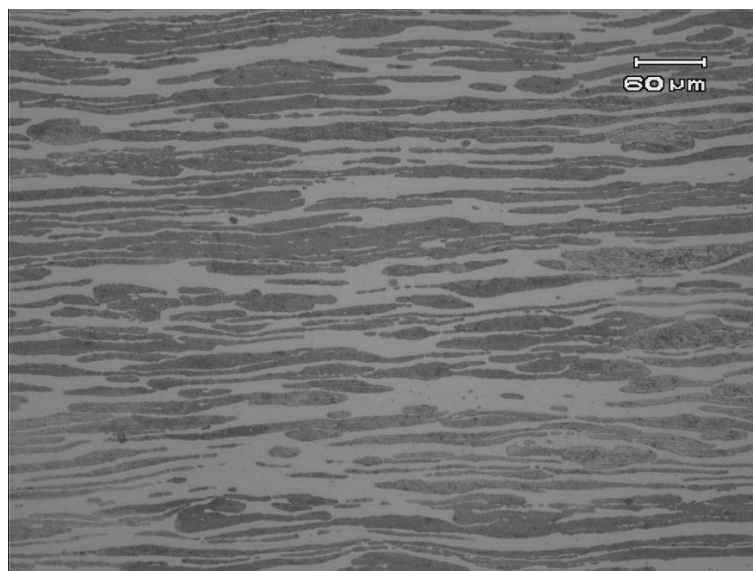


Figura 1 microestrutura típica de um SDSS. Austenita representada na área escura e a ferrita na região clara. Ataque composto de 1 parte de HNO_3 , 1 parte de HCl e 1 parte de água (foto do autor).

Os principais elementos de liga no aço duplex são o cromo e o níquel, porém nitrogênio, cobre, silício e tungstênio podem ser adicionados para o controle do balanço estrutural e ter impacto nas propriedades de resistência mecânica e de corrosão, estes ainda possuindo baixo conteúdo de carbono, usualmente menores que 0,03% em peso (DAVIS, 1994). Os grãos de ferrita são enriquecidos em fósforo, tungstênio, molibdênio, silício e

cromo, enquanto que nitrogênio, níquel, cobre e manganês estão presentes nos grãos austeníticos. Porém sabe-se que os elementos que mais inibem a corrosão por pites são o cromo, o molibdênio e o nitrogênio e quanto maior sua concentração no aço, maior a resistência desse tipo de corrosão (TAN et. al., 2009; COCCO et. al., 2008).

O SDSS é assim classificado quando este possui um número equivalente a resistência a pites maior que 40. Esse valor conhecido como PRE (do inglês, *Pitting Resistance Equivalent*) inicialmente somente tomava em conta os efeitos do Cr e do Mo, porém hoje se descreve com o efeito do nitrogênio também presente. A equação mais utilizada para o cálculo de PRE se descreve a seguir (CLELAND, 1995; CLUM et. al., [1999]; <www.bssa.org.br>; <www.sandvik.com>):

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3(\% \text{Mo}) + 16(\% \text{N}) \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

PRE = número de equivalência à resistência ao pite;

Cr = cromo, em porcentagem em peso;

Mo = molibdênio, em porcentagem em peso;

N = nitrogênio, em porcentagem em peso.

Porém, em alguns casos são levados em consideração os efeitos da quantidade de tungstênio que aumenta a resistência a pites e também de elementos prejudiciais para obter mais alto índice tais como o cobre, o fósforo e o enxofre. A equação abaixo mostra o efeito do tungstênio adicionado, sendo também uma das equações aceitas para calcular o valor de PRE (<www.sandvik.com>):

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

Onde:

PRE = número de equivalência à resistência ao pite;

Cr = cromo, em porcentagem em peso;

Mo = molibdênio, em porcentagem em peso;

N = nitrogênio, em porcentagem em peso;

W = tungstênio, em porcentagem em peso.

Atualmente os aços inoxidáveis duplex são divididos em cinco classes: Fe-23Cr-4Ni-0,1N, Fe-22Cr-5,5Ni-3Mo-0,15N, Fe-25Cr-5Ni-2,5Mo-0,17N-Cu, Fe-25Cr-7Ni-3,5Mo-0,25N-W-Cu, Fe-27Cr-6,5Ni-5Mo-0,4N (DAVIS, 1994; <www.sandvik.com>).

As últimas duas classes de aço inoxidáveis são divididas em super e hiper duplex respectivamente. Isso se deve ao fato que ultrapassam o valor de PRE de 40. Isso permite uma fração em massa de cromo (25-27%) e molibdênio (3-4,5%Mo) bem como frações intermediárias de nitrogênio (0,25-0,28%N). O aço inoxidável super duplex quando comparado ao duplex comum, apresenta maior resistência mecânica e resistência à corrosão, especialmente quando se trata de resistência localizada aos pites e corrosão sob tensão em ambientes com elevada carga de cloretos (TAN et al., 2009).

Além da composição química, os ciclos térmicos aplicados, como em processos de recozimento ou de soldagem, possuem uma forte influência na resistência a corrosão de um aço inoxidável duplex. Pode desse modo ocorrer, quando não controlado, provocar alterações na quantidade de fases e no espaçamento e tamanho de grãos no material, tendo como consequência direta uma variação na resistência e propriedades de corrosão dessas fases (TAN et al., 2009). Adicionalmente os processos térmicos podem acarretar na formação de microestruturas de segunda fase que diminuem drasticamente as propriedades de tenacidade e resistência à corrosão (DAVIS, 1994).

3.2.2 Propriedades mecânicas

Inicialmente o DSS eram constituídos basicamente de 18% de cromo e cerca de 4 a 6% de níquel, e às vezes com molibdênio. Atualmente constantes modificações estão sendo

realizadas a fim de promover uma melhora em propriedades de resistência a corrosão, soldabilidade e trabalhabilidade destas ligas (DAVIS, 1994).

As propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex se baseiam na mistura das propriedades distintas de cada fase presente. A austenita apresenta ótimas propriedades de tenacidade e ductibilidade, enquanto a ferrita apresenta tenacidade e ductibilidade moderada, soldabilidade limitada, ótima resistência a corrosão sob tensão além de ser ferromagnética. Com isso, as propriedades mecânicas estão entre os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos (<www.keytometals.com>).

A temperatura ambiente, a resistência ao escoamento do aço inoxidável duplex encontra-se no mínimo em 450 MPa, limite de resistência máxima de cerca de 930 MPa, e a elongação varia entre 15-25%. A dureza varia, dependendo da rota de processo e aplicação de trabalho a frio (<www.bssa.org.uk>; <www.sandvik.com>) Possuem boa tenacidade porém limitada a utilização para temperaturas baixas, visto que uma transição dúctil para frágil ocorre se comparada aos aços inoxidáveis austeníticos, não se candidatando a um material para usos criogênicos (DAVIS, 2004).

3.2.3 Resistência a corrosão

A resistência a corrosão sob tensão por cloretos pode ser melhorada por aumento do volume da fase de ferrita em um aço super duplex. Isso está intimamente relacionado com o fato que a tensão de escoamento da ferrita geralmente excede da fase austenítica, propiciando uma trinca transgranular na ferrita. A austenita é cerca de 10mV mais nobre que a ferrita, sendo assim a ferrita protege catodicamente a austenita (CHOU; TSAI, 1999a).

Devido a sua boa resistência a erosão, cavitação, corrosão sob tensão e boa resistência a fadiga este é utilizado em meios com cloretos (CHOU; TSAI, 1999b).

Elementos como o molibdênio, cromo e tungstênio são adicionados para maior resistência à corrosão enquanto que o níquel e o nitrogênio são adicionados a fim de aumentar as propriedades de tensão e resistência ao trincamento (ELHOUD et. al., 2010).

Como relatado por Ezuber et. al. (2007), que o aço duplex SAF 2205 se mostra imune a corrosão por pites na água do mar em temperatura ambiente, mesmo sob precipitação de fase sigma. A resistência a pites dessa liga é, sem dúvida, devido a percentagem de cromo, molibdênio e nitrogênio.

Com a formação da fase σ os elementos estabilizadores da ferrita, o cromo e molibdênio, e a carência desse na fase austenítica secundária, tornam essa fase passível de corrosão. Porém essa não é a única razão para explicar a possibilidade de corrosão da liga. A vizinhança da área mais nobre irá aumentar excessivamente a dissolução anódica de austenita secundária. Então deve se tomar cuidado ao utilizar o aço inoxidável super duplex em seções grandes. Isso se deve porque a fase ferrítica forma uma matriz em rede, permitindo desse modo um ataque de corrosão profundo, podendo atravessar toda a parede do componente (POHL et. al., 2007).

Uma das causas da deterioração da camada estável de passivação e da resistência a pite é devido ao empobrecimento de cromo e molibdênio causado devido à possível formação de fase σ (ANGELINI et. al., 2004). Sabe-se que a precipitação da fase σ produz uma diminuição da temperatura crítica de pite. Já a precipitação de Cr_2N e o excesso da fase ferrítica diminuem a resistência a pite, mas não causam sensitização (MOURA et. al., 2008).

O potencial de pite (E_P) é identificado como o potencial onde a densidade de corrente exceda continuamente $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Já a temperatura crítica de pites (CTP) é definida como a temperatura na qual a densidade de corrente alcança $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Com a precipitação de zonas ricas em cromo, as regiões empobrecidas tornam-se instáveis e são transformadas em austenita secundária, levando a diminuição de valores de E_P e CTP (ZHANG et. al., 2009).

3.2.4 Vantagens do Uso de DSS e SDSS

Esses aços aliam a tenacidade proporcionada pela austenita a melhor resistência e soldabilidade da ferrita (MARTINS; CASTELETTI, 2005).

Alguns tipos de aços inoxidáveis duplex competem com os aços inoxidáveis austeníticos por seu menor custo, devido à menor quantidade de níquel, que é compensada

pelo manganês e nitrogênio (MARTINS; CASTELETTI, 2005). Possuem, ainda, vantagens significativas em comparação ao aço inoxidável austenítico: maior resistência a corrosão sob tensão, maior resistência a corrosão intergranular e propriedades mecânicas superiores. As propriedades mecânicas dependem da quantidade de ferrita presente no aço (MARINELLI et. al., 2009).

O principal problema para o uso do aço inoxidável austenítico é devido a influência de cloretos que provocam corrosão sob tensão, corrosão por frestas e pites. Tentou-se substituir em alguns casos pelo aço inoxidável ferrítico 444, porém tornou-se difícil a aplicação deste devido a sua resposta não satisfatória como material estrutural (WEIBULL, 1987).

O aço inoxidável duplex pode ser satisfatoriamente soldado tomando algumas precauções como o controle do aporte térmico (ARMAS, 2008; ANGELINI et. al. 2004).

O desempenho do DSS e do SDSS pode ser seriamente afetado pela soldagem. Devido a importância de manter a microestrutura desses materiais balanceada e evitar a formação de fases intermetálicas indesejáveis, os parâmetros de soldagem e os metais de adição utilizados devem ser minuciosamente especificados e controlados. O balanço microestrutural do metal de base (iguais proporções de ferrita e austenita) será afetado pelo ciclo térmico da soldagem. Se houver mudança no balanço microestrutural a perda de propriedades pode ser significativas (PECKNER, D.; BERNSTEIN, I. M, 1996 apud LEITE, R. A., 2009).

A temperatura de transição e a tenacidade do DSS e SDSS são extremamente afetados pela quantidade de ferrita que pode se formar na soldagem. Quanto maior a quantidade de ferrita, menor é a tenacidade e conseqüentemente, a temperatura de transição dúctil-frágil se desloca para temperaturas mais elevadas. Isso tende a ocorrer devido a aportes térmicos mal selecionados para a soldagem da liga (LEITE, R. A., 2009).

Condições de soldagem que resultam em baixa velocidade de resfriamento, favorecem ao crescimento do grão austenítico na ZTA e precipitação de fases fragilizantes. Por outro lado, uma soldagem que leve a elevadas velocidades de resfriamento favorecem uma maior quantidade de ferrita na ZTA e, assim, a uma perda de tenacidade (SANTOS, F. P., 2006; LEITE, R. A., 2009).

3.2.5 Aplicações

Os aços inoxidáveis duplex e super duplex são utilizados com sucesso em indústrias nucleares, químicas, de óleo e gás, devido a suas ótimas propriedades mecânicas e excelente resistência a corrosão generalizada e localizada em diversos ambientes e condições de aplicações (COCCO et. al., 2008).

Devido a sua estrutura mista de austenita e ferrita, são materiais atrativos para aplicações *offshore*, como em *flowlines*, e em dutos de óleo e gás (EL-YAZGI; HARDIE, 1996). Tem-se ainda aplicações em tubos sem costura, trocadores de calor, rolos de sucção em indústria de papéis, tubos soldados e componentes tubulares (EZUBER et. al., 2007). A figura 2 mostra esquematicamente as cabeças de poço conectadas por *flowlines* ao qual se dirigem a plataforma.



Figura 2 esquema mostrando *flowlines* assentados no fundo do leito oceânico (<www.statoil.com>).

O aço inoxidável duplex é utilizado em: equipamentos que levam gases com grande quantidade de compostos de enxofre, onde o H_2S , cloretos e elevadas temperaturas contribuem para condições de severa corrosão e onde as operações de pressão são altas. Ainda para equipamentos para a indústria de papel, em ambientes que contenham sulfatos e sulfitos, como por exemplo, em trocadores de calor, equipamentos para a indústria que utilizam ácido sulfúrico ou fosfórico, bomba de rotores, eixos e carcaças em contato com água do mar,

hélices de uso marítimo e hélice de eixos, equipamentos para dessalinização de água do mar em temperaturas moderadas, vasos de pressão que trabalham em temperaturas entre -10°C até 280°C (WEIBULL, 1987).

Tem ainda aplicações para equipamentos de controle de poluição, onde condições mais agressivas requerem preferencialmente o aço inoxidável super duplex com adições de cobre. Também outra aplicação que tem o uso crescente de aço inoxidável duplex é na área de estrutura de prédios e pontes, como mostrado na figura 3. Suas vantagens se dão na redução de peso e nos menores custos de manutenção necessários nestas estruturas (CHARLES; FARIA, [2008]). Podem ainda ser utilizados para todos os tipos de componentes ao longo de estradas, em túneis, ou pontes. Entretanto, aços com maior número de PRE podem ser utilizados em locais onde há uma maior concentração de íons agressivos (OLSSON et. al., 2008).

A corrosão, em sua grande parte, é controlada por tolerâncias no estágio de projeto. Porém devido a ocorrência de corrosão sob tensão, torna-se difícil prever a vida útil de um componente (YAMAMOTO; HOSOYA, 1995).



Figura 3 ponte construída com SDSS 2205 na Suécia (OLSON et. al., 2008).

3.3 Ensaio de Baixa Taxa de Deformação

O ensaio conhecido como SSRT, ou ensaio de baixa taxa de deformação (do inglês, *slow strain rate test*), refere-se a um teste no qual o corpo de prova é continuamente tensionado monoaxialmente até a fratura total do corpo de prova. É um teste atrativo já que

pode dar respostas a questões de suscetibilidade do material ao fenômeno de corrosão sob tensão. Podem ser obtidas informações de tempo necessário para a falha, carga ou tensão máxima aplicada durante o teste. Além destas informações anteriores sobre a ductibilidade do material, onde parâmetros como porcentagem de redução de área e alongação podem ser facilmente obtidas e então interpretadas (PARKINS, 1993; PHULL, 2003).

A aplicação de carga dinâmica excedendo o limite elástico auxilia na iniciação do fenômeno de SCC (do inglês, *stress corrosion cracking*) que envolve microdeformações plásticas e ruptura do filme. Se a taxa de deformação for muito alta, uma fratura dúctil irá ocorrer sem que as reações de corrosão tenham sido realizadas. Já em muito baixas taxas de deformação a corrosão pode ser prevenida porque a repassivação do filme ou reparo desse não pode ser mantido (PHULL, 2003).

A corrosão sob tensão é um fenômeno que combina a tensão trativa aplicada e um ambiente corrosivo. A origem de uma tensão trativa pode ser uma força externa, tensão térmica ou tensão residual. A cinética desse fenômeno depende do estado químico e metalúrgico do material, da condição do meio ambiente e da geometria da trinca e do estado de tensões (ELIAZ et. al., 2002).

A reação de repassivação não ocorre quando a trinca é o resultado de um fenômeno de HISC (do inglês, *hydrogen induced corrosion cracking*), ou seja, fragilização por hidrogênio (PHULL, 2003). A figura 4 compara o fenômeno de SCC e HISC conforme a taxa de deformação empregada e redução de área na região de fratura.

Em taxas de deformação muito baixas a quebra do filme passivo não é tão frequente, fazendo com que as reações químicas não ocorram. Quando o mecanismo envolve o ingresso de hidrogênio o crescimento da trinca irá ocorrer concomitantemente com a deformação imposta (PARKINGS, 1993).

Tipicamente é usada para o teste SSRT uma taxa na ordem de 10^{-6} s^{-1} que é cerca de quatro vezes mais lento que a taxa utilizada em ensaios padrões de tensão. Visto que a trinca inicia e cresce, a deformação tende a ser concentrada na vizinhança da ponta da trinca, sendo que a taxa de deformação efetiva é desconhecida (PHULL, 2003). A principal crítica na técnica é associada com o comportamento de fratura. Alguns trabalhos sugerem que essa

técnica favorece a fratura intergranular, porém é fato que esse tipo de fratura não é limitado a esse tipo de teste. Os dois parâmetros essenciais para o bom funcionamento é o controle da taxa de deformação e do potencial eletroquímico. Quando um ambiente não é caracterizado por causar SCC é necessário realizar testes em mais baixas taxas de deformação (BEAVERS; KOCH, 1993).

Algumas ligas se caracterizam por uma rápida deterioração de suas propriedades mecânicas em contatos com certos ambientes corrosivos. Nestes casos se torna essencial que a verificação da degradação pelo sistema por SCC (PHULL, 2003).

Falhas transgranulares são menos comuns que falhas intergranulares, mas ambas existem no mesmo sistema ou mesma região de fratura, dependendo das condições. O modo de falha intergranular sugere maior não homogeneidade no contorno de grão. Entretanto, com a presença de hidrogênio na trinca e característica transgranular tem suportado o mecanismo de fragilização por hidrogênio (ELIAZ et. al., 2002).

O principal efeito de uma taxa de deformação constante, combinando com o meio ou ataque corrosivo, é acelerar a iniciação da trinca em materiais suscetíveis. Ocorrendo tal fato, a baixa taxa de deformação age da mesma forma como um entalhe ou uma pré-trinca. Ainda assim, pode ser utilizados corpos de prova ranhurados ou pré-trincados para restringir a trinca a um local específico (PHULL, 2003). Porém para produzirem-se ensaios com informações confiáveis devem ser tomados cuidados como: calibrar o sensor de deslocamento assim como a célula de carga, evitar qualquer dobramento, trabalho a frio ou mesmo sobreaquecimento do corpo de prova, sendo ainda de superfície lisa na área útil e utilizar técnicas mais adequadas para leitura e cálculo de redução de área sofrida pelo corpo de prova (HIBNER, 1993; NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERING TM 0198-98, 2008).

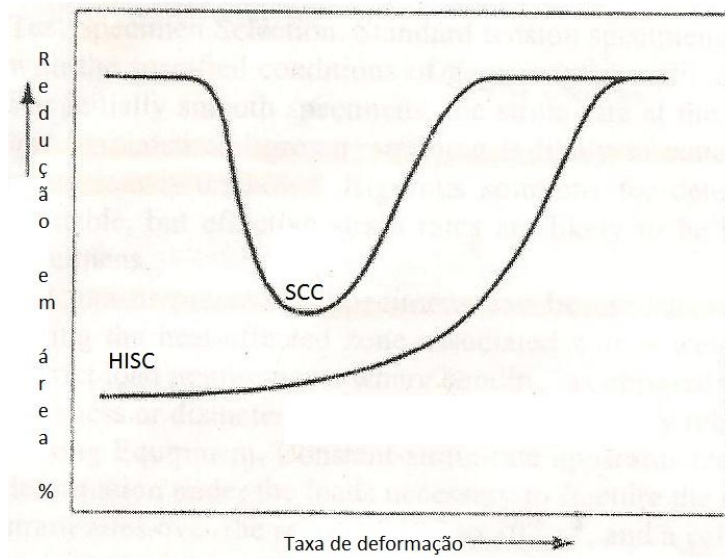
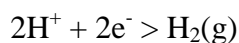
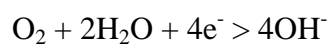
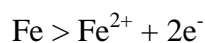


Figura 4 diferença entre SCC e HISC (KIM, WILDE, 1979 apud PHULL, 2003).

Conforme Pook (1976 apud BRANCO et. al., 1986) a direção de propagação da trinca de um corpo de prova depende do estado de tensão instalado, ou seja, da extensão relativa de condições do estado plano de deformação ou tensão. Quando prevalecer uma zona plastificada de dimensão pequena comparada à espessura da peça, a superfície de fratura é plana e a normal ao plano de carregamento. Entretanto, quando o fator de intensidade cria uma zona plastificada maior comparada a espessura do corpo de prova, este tende a sofrer uma transição do plano normal de fratura em relação ao eixo de tensões para um plano inclinado a 45°.

3.4 Proteção Catódica

Ao se tratar de aço quando exposto em um ambiente marinho aerado, as seguintes reações ocorrem na superfície do material metálico:



A primeira reação é dita como reação anódica, onde há a liberação de elétrons, enquanto que as duas seguintes são consideradas as reações catódicas que consome os elétrons do meio. A situação de corrosão se dá quando há o cruzamento da curva anódica e da soma das curvas da reação catódica, sendo esse ponto localizado o potencial de corrosão, E_{corr} e a corrente de corrosão, I_{corr} . Outra ferramenta importante para analisar a possibilidade de imunidade da liga é dada pelo diagrama de Pourbaix. É possível através deste analisar o potencial eletroquímico, o pH e a condição de metal (corrosão, região de passivação e região de imunidade), onde uma diminuição de potencial reduz a densidade de corrente e a reação anódica (AKSELSSEN et. al., 2005; PHULL, 2003).

Utilizada amplamente em diversos tipos de construções metálicas, como as que se encontram enterradas, submersas ou em contato com eletrólito, a proteção catódica torna-se um método efetivo para garantir o bom funcionamento operacional desses materiais metálicos submetidos nessas condições corrosivas (GENTIL, 1987; PEREIRA, 2009). Essa técnica se baseia no princípio de cessar a corrente natural de corrosão proveniente das reações envolvidas no meio, fazendo que com que toda a estrutura adquira comportamento catódico (DEXTER; LIN, 1992).

A proteção catódica é especialmente interessante quando exposta em água do mar onde há uma grande quantidade da água salina. A viabilidade do uso dessa técnica depende da quantidade de corrente necessária para polarizar a estrutura. A quantidade aplicada de corrente é dependente das propriedades eletroquímicas da superfície do metal exposto (DEXTER; LIN, 1992).

Existem dois métodos de proteção catódica que são utilizadas: proteção por ânodos de sacrifício e proteção por corrente impressa. Para a seleção entre os dois métodos deve ser levado em conta o projeto inicial, assim que o custo de reparo em águas profundas é bastante alto e demorado (ROBSON, 1986; GENTIL, 1987).

No processo de proteção por ânodos de sacrifício o fluxo de corrente se origina da diferença de potencial existente entre o metal a ser protegido e aquele escolhido como ânodo (GENTIL, 1987). Os ânodos de sacrifício utilizados são geralmente o zinco ou alumínio que são posicionados através de insertos que podem ser soldados. Ânodos de alumínio são geralmente utilizados em plataformas, enquanto o zinco é utilizado para a proteção de cascos

de navios e instalações portuárias. Já o magnésio não é muito utilizado devido a sua alta corrosão em água do mar (ROBSON, 1986; BAECKMANN; RICHTER, 1997). A figura 5 ilustra como estruturas podem ser protegidas por ânodos de sacrifício.

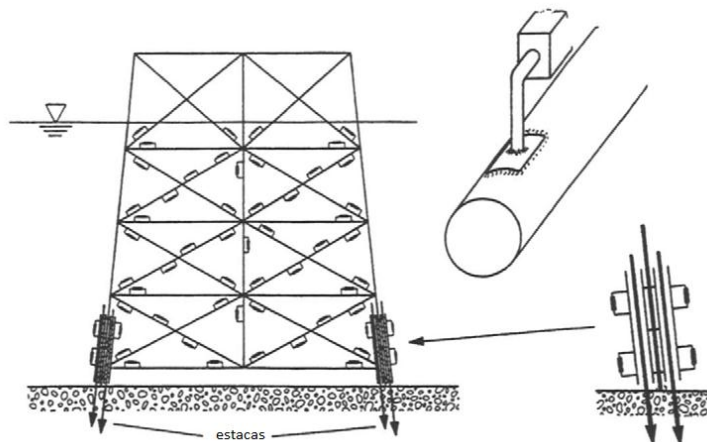


Figura 5 esquema de ânodos de sacrifício em estruturas submersas (BAECKMANN/RICHTER, 1997).

Os ânodos de alumínio possuem um peso menor que os ânodos de zinco, porém para proteger plataformas em grandes profundidades se utilizam muitas toneladas desse elemento, no qual a instalação e transporte devem ser levados em conta (BAECKMANN; RICHTER, 1997).

Alguns problemas ocorrem em estruturas protegidas catódicamente por ânodos de sacrifício como: arrancamento dos ânodos devido a causas externas, o fornecimento inadequado de corrente para proteger as áreas de estacas guias e o consumo muito rápido dos ânodos em certas regiões, como no fundo do mar (ROBSON, 1986).

A utilização de ânodos em forma de colar é utilizada para substituir os ânodos arrancados e onde os aços não possuem fim estrutural. Esse tipo de geometria de montagem tem a vantagem de ser instalada em locais mais específicos e onde há uma maior necessidade de corrente. A montagem deve ocorrer de modo que permita o encaixe entre as guias e onde o peso extra devido à instalação dos ânodos seja previamente planejado para que o peso seja bem distribuído na estrutura (ROBSON, 1986).

Os ânodos de sacrifício são geralmente utilizados para estruturas móveis como eclusas e comportas, pequenos pilares de aço e paredes de aço de retenção. Porém, geralmente não impede que algumas regiões de difícil instalação seja protegida pela combinação de corrente induzida (ROBSON, 1986; BAECKMANN; RICHTER, 1997).

A figura 6 ilustra o método de proteção catódica por corrente impressa que tem como característica possuir uma fonte geradora de corrente elétrica contínua a qual fornece um fluxo de corrente através de uma força eletromotriz necessária para a proteção da estrutura metálica. Desse modo o ânodo é polarizado a valores de potenciais mais nobres, sendo a diferença de potencial entre ânodo e cátodo suprimida pela força eletromotriz (PHULL, 2003) Assim não é necessário que o cátodo se dissolva, servindo somente de sede para uma reação anódica qualquer, como da oxidação da água (GENTIL, 1987).

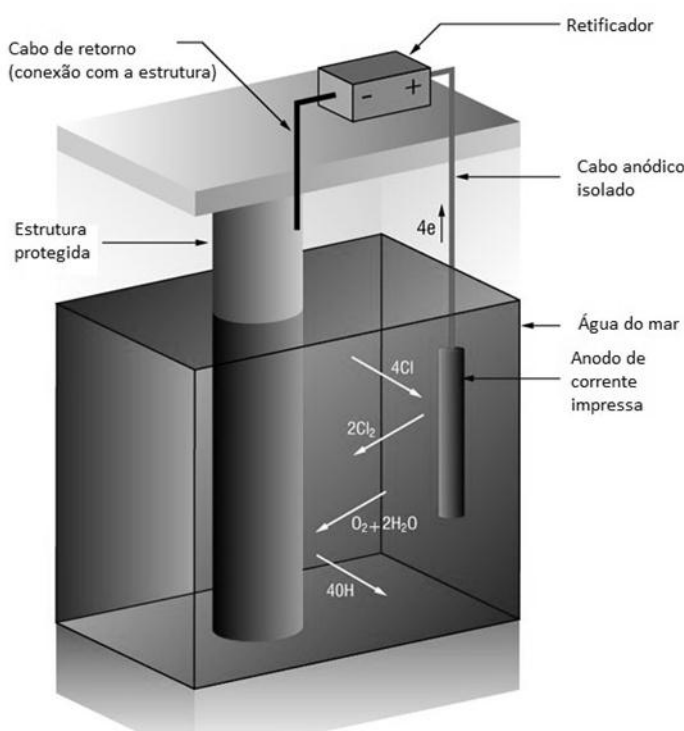


Figura 6 sistema de proteção catódica em água do mar (BAXTER; BRITON, 2011).

A utilização de corrente impressa para essas estruturas requer muito estudo no estágio de planejamento, visto que reparos posteriores só irão ocorrer mediante um altíssimo custo. Visto que a quantidade de ânodos não é muito grande, eles são de tamanhos grandes, o que

ocasiona um potencial extremamente negativo se a distância entre eles não for grande (BAECKMANN; RICHTER, 1997).

Em estruturas de aço nu protegidos por corrente impressa, a corrente entra através dos ânodos corre através da superfície do aço exposto e é drenada de volta para o terminal negativo da fonte de corrente através da estrutura para a terra. Os cabos que suprem a corrente correm através de conduítes que são anexados juntos a estrutura (ROBSON, 1986).

As plataformas de produção são equipadas com um grande número de tubos e *risers*, que são conectadas as linhas de condução. A proteção a corrosão dessas estruturas deve ser particularmente confiável visto que qualquer dano pode provocar o vazamento de óleo ou gás causando grande prejuízo ao meio ambiente e as pessoas que lá trabalham. Em algumas áreas os *risers* são eletricamente separados da plataforma podendo ainda utilizar diferentes sistemas de proteção de corrosão (BAECKMANN; RICHTER, 1997).

Existem métodos auxiliares de corrente impressa que funcionam através de um suporte flutuante anexado a uma pesada estrutura localizada no fundo do mar. Esses ânodos são ajustados e supridos com corrente proveniente da plataforma. É de relativa fácil instalação de onde uma boa proteção pode ocorrer em um relativo baixo custo. Existem ânodos em forma de corda que são amarrados em torno na estrutura e conectados a uma estrutura da superfície, podendo ser direcionada a um local que mais necessitar de proteção (ROBSON, 1986).

A eficiência dessa técnica pode ser ainda maior quando o material metálico for revestido, garantindo a integridade da estrutura e apresentando-se mais viável economicamente. Devido às características excelentes de resistência mecânica e de corrosão, o aço inoxidável super duplex está sendo aplicado para muitas utilizações consideradas agressivas para aços ao carbono. Entretanto, visto que há contato entre os diversos materiais presentes em plataformas, o aço inoxidável super duplex é submetido pela proteção catódica de forma indireta (PEREIRA, 2009).

O biofilme que se forma em meio marítimo pode influenciar na quantidade de corrente aplicada para assegurar um potencial eletroquímico necessário para proteção. A ação do biofilme melhora termodinamicamente e cineticamente a reação de redução catódica do oxigênio (DEXTER; LIN, 1992).

Visto que a água do mar é uma solução complexa contendo inúmeras espécies orgânicas em combinação com carbonatos e bicarbonatos. Quando os íons de cálcio reagem e então saturam a solução com carbonato de cálcio, CaCO_3 irá precipitar na superfície. O mesmo fenômeno ocorre com o hidróxido de magnésio, $\text{Mg}(\text{OH}_2)$ quando alcança a saturação do produto (AKSELSEN et. al., 2005).

Ambos os componentes, CaCO_3 e $\text{Mg}(\text{OH}_2)$, chamados após de depósito calcário, formam-se através do conteúdo mineral em conjunto com o alto pH presente na interface produzido pela proteção catódica permitindo a formação calcária benéfica na proteção da superfície. A presença do filme faz com que o potencial seja mais negativo com o aumento da densidade de corrente aplicada (DEXTER; LIN, 1992). Seu crescimento e qualidade dependem do potencial aplicado, temperatura, velocidade do fluido, condição de superfície e composição química da água do mar (AKSELSEN et. al., 2005).

Esses depósitos calcários são parcialmente removidos, particularmente nas uniões de treliças, para inspeções e também quando atingem uma espessura muito elevada. Também não se sabe ao certo se a corrosão devido a bactérias redutoras é neutralizada pela ação da proteção catódica (BAECKMANN; RICHTER, 1997).

A proteção catódica geralmente não é muito efetiva na zona de marés e na zona de respingo, ou também conhecida como zona de pulverização. Nessas regiões são necessários revestimentos mais grossos ou a então a utilização de materiais com grande resistência a corrosão, como é o caso do aço inoxidável super duplex (BAECKMANN; RICHTER, 1997).

Devido à constante movimentação presente em tubulações, instalações portuárias e plataformas fazem com que a escolha conveniente do aço seja um ponto importante para sucesso do projeto. Características fundamentais como resistência mecânica, usinabilidade, risco de corrosão fadiga e de corrosão sob tensão deve ser levada em conta para um adequado e seguro funcionamento da proteção catódica proposta para o meio (BAECKMANN; RICHTER, 1997).

Existem certas limitações para o uso da proteção catódica. A utilização de um potencial extremamente negativo, entre outras coisas, causa grande formação de hidrogênio

em estruturas protegidas, que em aços de alta resistência tende a produzir fragilização (ONI, 1996).

Considerando o aço inoxidável duplex, a quantidade de hidrogênio aumenta com o aumento do carregamento catódico. Isso se deve a presença de sítios de armazenamento de hidrogênio, como discordâncias e contornos de grão e de novas formações como microvazios (IACOVIELLO et. al., 1997).

A polarização catódica fornece sítios de iniciação de trincas como pites, ou áreas de ataque preferencial que são ausentes em corpos de prova que são protegidos catodicamente. O comportamento de corrosão sob tensão do aço inoxidável duplex em um ambiente de cloretos contendo H_2S é governado pelos mecanismos anódicos e catódicos, enquanto que em temperaturas próxima a do ambiente a ocorrência de trincas pode estar relacionada mais diretamente como o processo catódico (GERDER et. al., 1987).

3.5 Fragilização Induzida pelo Hidrogênio

Fenômeno mundialmente conhecido por HISC (do inglês, *hydrogen induced stress cracking*), a fragilização induzida pelo hidrogênio, é uma consequência deletéria provocada nos aços DSS e SDSS através da aplicação de proteção catódica.

3.5.1 Generalidades

Os aços inoxidáveis duplex e super duplex são interessantes devido a sua resistência a pite e sua boa resistência mecânica. As muitas falhas nesses tipos de aço são atribuídas à fragilização de hidrogênio (WOOLING; GREGORI; 2004). A ocorrência de trincas em plataformas e em tubulações pode provocar falhas catastróficas quando induzidas pelo hidrogênio (OLDEN et. al., 2007; OLDEN et. al., 2008).

Existem algumas razões possíveis para a presença de hidrogênio dentro do aço, possível por de reações naturais de corrosão e através da proteção catódica com altos potenciais negativos, sendo que o excesso de proteção pode acarretar na formação de

hidrogênio que pode levar a fragilização (CHOU; TSAI, 1999a; ELHOUD et. al., 2010). O hidrogênio ainda pode ser fornecido através de um processo mal realizado de soldagem (OLDEN et. al., 2008) e também devido ao acoplamento galvânico entre o aço inoxidável duplex e o aço carbono revestido no fundo do poço, bastante comum na produção de óleo e gás (ZUCCHI et. al., 2008).

A proteção catódica reduz o tempo para que ocorra a saturação de hidrogênio no corpo de prova. Com o aumento do tempo de saturação de hidrogênio, há também uma redução de resistência e ductibilidade do aço inoxidável duplex (CHOU; TSAI, 1999a; CHOU; TSAI, 1999b). Na aplicação de potenciais extremamente baixos, uma grande quantidade de hidrogênio é produzida e tende a fragilizar a estrutura protegida catodicamente (OLDEN et. al., 2009).

Em um ambiente aquoso, a análise da resistência de propagação de trincas sob saturação por hidrogênio, é necessário considerar cinco diferentes estágios (COCCO et. al., 2009).

1. Transporte de massa eletroquímico
2. Reações de superfície anódicas e catódicas
3. Reação de absorção de hidrogênio
4. Transporte e aprisionamento de hidrogênio
5. Fragilização por hidrogênio

Visto que o trabalho não tem como finalidade aprofundar-se nos aspectos cinéticos da difusão do hidrogênio, os três primeiros estágios, que são mais gerais nos termos de difusão de hidrogênio, são descritos em inúmeras bibliografias (DICK, 1986; PHULL, 2003; STROE, 2006; PEREIRA, 2009).

A figura 7 ilustra como o hidrogênio armazena-se na frente da trinca, através de etapas de transporte até a difusão até a área crítica.

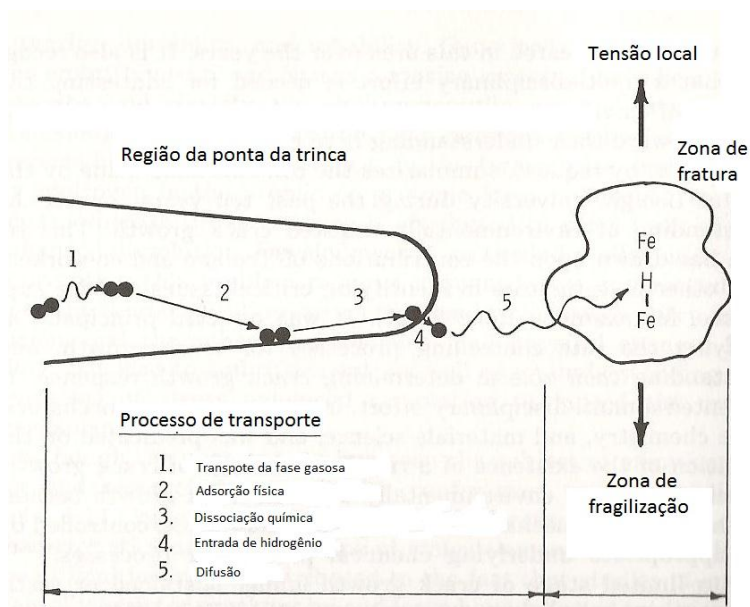


Figura 7 esquema geral do processo proposto para o aprisionamento a frente da trinca (WEI et. al., 1980).

3.5.2 Avaliação da Suscetibilidade ao Hidrogênio

Para avaliar a suscetibilidade ao hidrogênio do aço inoxidável super duplex devem ser analisadas inúmeros fatores. Condição metalúrgica (composição, estrutura, resistência mecânica, etc.), ambiente onde o hidrogênio é gerado (pH, presença de inibidores, densidade de corrente catódica, potencial de eletrodo, presença de contaminantes, etc.) são algumas das variáveis a avaliar (GLOWACKA; SWIATNICKI, 2003; ZAKROCZYMSKY et. al., 2005; COCCO et. al., 2009).

Entretanto, ainda é necessário avaliar a taxa de hidrogênio que é absorvido na fase metálica, a mobilidade do hidrogênio dentro do metal e a distribuição do hidrogênio dentro da rede cristalina. Porém, a taxa de permeação e a difusão de hidrogênio dependem fortemente do caminho e dos defeitos cristalinos que funcionam como local de aprisionamento para o hidrogênio (LUU et. al., 2002; ZAKROCZYMSKY; OWCZAREK, 2002).

A fragilização de hidrogênio não pode ser completamente avaliada através da degradação do material e das propriedades mecânicas, mas também é necessário estudo dos

mecanismos de microfatura, de análises fractográficas e estruturais, bem como de controle da carga externa aplicada (OLDEN et. al., 2008; MICHALSKA et. al., 2009).

O conteúdo de hidrogênio no aço inoxidável duplex pode abranger três formas: solução sólida intersticial na fase ferrita, solução sólida intersticial na fase austenita, e o hidrogênio aprisionado em defeitos microestruturais em ambas as fases, e possivelmente na interface ferrita/austenita (ZAKROCZYMSKY et. al., 2005).

O fenômeno de fragilização por hidrogênio se dá inicialmente com a decomposição de hidrogênio gasoso ou compostos de hidrogênio em hidrogênio atômico durante a reação de oxidação. O primeiro estágio se dá na adsorção de hidrogênio na superfície da liga. O segundo estágio se dá na penetração de átomos de hidrogênio através da camada oxidada para o substrato (ELHOUD et. al., 2010).

Alguns trabalhos sugerem que o SDSS é suscetível ao HISC quando exposto a elevadas tensões em conjunto com potencial catódico aplicado. A prática elaborada por DNV-RP-F112 (DET NORSKE VERITAS, 2006) especifica que essa fragilização ocorre a potenciais mais catódicos que $-850\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Enquanto isso, o trabalho apresentado por Woolin e Gregori (2004) especificou que o aço inoxidável deve ser mantido a um potencial não mais catódico que $-850\text{mV}_{\text{ECS}}$, para não ocorrer o fenômeno de HISC.

3.5.3 Transporte e Aprisionamento de Hidrogênio

Os sítios típicos de armazenamento de hidrogênio são discordâncias, vacâncias, contornos de grão, inclusões e precipitados. Essa concentração diminui com a quantidade de hidrogênio móvel e, então, atrasa o transporte de hidrogênio. Um tensionamento localizado ou concentradores de tensão em ranhuras bem como tensões residuais após a soldagem causam uma acumulação local de hidrogênio (OLDEN et. al., 2008).

Regiões como discordâncias, contornos de grão e locais como microvazios são locais onde o tempo de saturação leva um tempo maior que o necessário para saturar os sítios intersticiais (IACOVIELLO et. al., 1997). Sabe-se que a rugosidade da superfície e a situação

da camada passiva determinam a quantidade e o tempo de penetração do hidrogênio (ELHOUD et. al., 2010).

Quando houver tempo suficiente para a evolução de hidrogênio, este pode difundir para fora da amostra. O hidrogênio armazenado nas inclusões e nitretos não pode se liberar, portanto a evolução de hidrogênio pode rapidamente aumentar com o conteúdo de ferrita na solda. Ao contrário, o hidrogênio difundido tende a diminuir com o aumento da austenita (KAÇAR, 2004).

Isso ocorre porque o hidrogênio encontrado nos metais pode ser reversível ou irreversível. A fragilização irreversível ocorre quando o hidrogênio provoca danos no metal comprometendo assim sua resistência mecânica, mesmo com a eliminação posterior do hidrogênio. Inclui-se nesse modo de fragilização o hidrogênio presente em fases não metálicas dentro do aço, vacâncias, discordâncias e contornos de grão. O modo de fragilização reversível ocorre quando o hidrogênio tem curto tempo de residência e baixa energia de ligação, podendo o metal em questão retornar a ductibilidade característica quando houver a liberação de hidrogênio (DICK, 1986; GENTIL; 1987)

A habilidade do sítio de armazenamento de hidrogênio para apreender um átomo de hidrogênio é associada com a energia de ligação do hidrogênio e a energia de ativação necessária para o hidrogênio se desprender (OLDEN et. al., 2008). Somente quando uma região se saturar com hidrogênio é que este irá se mover através do material. Entretanto, a alta concentração de íons H^+ nos sítios fragiliza esta região, levando a uma fratura por clivagem com a sucessiva aplicação de carga (ELHOUD et. al., 2010).

Os contornos de grão são vistos como sítios de aprisionamento de hidrogênio. Entretanto, mais átomos de hidrogênio são absorvidos no contorno de grão com pequena quantidade difundida no interior do grão mais fino, quando comparado com um grão grosseiro, sob condições de carregamento catódico. Em corpos de prova de tamanho de grão fino, o conteúdo de hidrogênio na superfície da ferrita seja maior para alcançar a concentração para fratura frágil (CHOU; TSAI, 1999b).

Durante a evolução de hidrogênio os átomos localizados em contornos de grãos de granulometria fina difundem mais rapidamente que aqueles que possuem grãos grosseiros (KAÇAR, 2004).

A primeira Lei de Fick descreve a difusão de hidrogênio (o fluxo de átomos) de uma região com alta concentração para uma de baixa concentração. Em um metal ideal sem dependência de tempo o processo de difusão é descrito pela segunda Lei de Fick. A solução da segunda Lei de Fick é a base para a distribuição de hidrogênio (ou outro elemento intersticial) em metais. A solução é dependente da concentração final e inicial e também da informação do coeficiente de difusão (OLDEN et. al., 2008).

Em um ambiente onde a fonte de hidrogênio não é limitada, a difusão deste material depende do tempo. Alguns autores atestam que a diminuição da tensão máxima e da tensão de escoamento, indica a suscetibilidade do hidrogênio que tende a aumentar com diminuição da taxa de deformação (CHOU; TSAI, 1999a). Entretanto, outros autores atestam que a tensão máxima e a tensão de escoamento não são influenciadas pela fragilização de hidrogênio, mas sim na elongação do material (MICHALSKA et. al., 2009).

Em potenciais negativos mais baixos há um aumento da tensão devido ao aumento da resistência de discordâncias decorrentes do aumento da taxa de multiplicação de rede destas, decorrentes das interações metal-hidrogênio. Em potenciais ainda mais negativos, a diminuição de valores de tensão de escoamento e a tensão máxima se devem a magnitude de hidrogênio produzido que se aloja dentro da estrutura atômica através da deformação plástica do metal, sendo elevada para exercer uma localização de tensão (ONI, 1996).

A deformação plástica aliada com o trabalho a frio aumenta a solubilidade de hidrogênio no aço inoxidável super duplex, levando esse a fragilização por hidrogênio. Ainda pode-se dizer que o nível de fragilização depende dos sítios de armazenamento de hidrogênio criados através da deformação plástica que se desenvolve no material (ELHOUD et. al., 2010).

A diminuição da suscetibilidade a baixa temperatura pode ser atribuída a diminuição da taxa de chegada de hidrogênio ao sítio crítico dentro do material do corpo de prova. Isso é devido a diminuição do processo de difusão termicamente ativado e pela prevenção do

hidrogênio absorver no material devido a formação de alguma forma de filme protetivo (EL-YAZGI; HARDIE, 1998).

3.5.4 Degradação das Propriedades Devido ao HISC

A diminuição de ductibilidade começa a ser notada com a presença de 26 ppm de hidrogênio no aço inoxidável duplex. Uma maior concentração leva a uma perda ainda maior na propriedade de ductibilidade do material. Supõe-se também que já a presença de hidrogênio como solução sólida intersticial já pode levar a uma considerável degradação das propriedades durante carregamento (ZAKROCZYMSKY et al. 2005).

A diminuição da ductibilidade com o aumento da temperatura é atribuído a maior eficiência de absorção de hidrogênio, entretanto torna-se nulo em mais altas temperaturas pela formação de pites e o aumento do ataque anódico (EL-YAZGI; HARDIE, 1996). Inicialmente, com a saturação de hidrogênio há um aumento na densidade de discordâncias na ferrita. Com a continuação da hidrogenação há um aumento das falhas de empilhamento e de discordâncias na austenita, onde também é possível visualizar a presença de microtrincas principalmente na ferrita (GLOWACKA; SWIATNICKI, 2003).

A presença de hidrogênio na matriz produz uma severa deformação plástica o que significa uma aceleração da transição do material de um modo de fratura dúctil para frágil (ONI, 1996). Além do efeito prejudicial no alongamento e na redução de área de fratura, o perfil dos corpos fraturados demonstra características de trincas paralelas ou facetadas conforme a fase ao qual está se propagando (MICHALSKA et. al., 2009).

3.5.5 Mecanismos de HISC na Microestrutura

A fase ferrítica que tem estrutura cúbica de corpo centrado permite uma alta taxa de difusão e baixa solubilidade. Em contraste, a austenita de rede cristalina cúbica de face centrada possuem uma baixa taxa de difusão. A baixa taxa de difusão se deve a elevada energia de ativação necessária para que o átomo quebre a ligação com o átomo mais próximo a fim de mover-se na rede, sendo essa é necessária maior energia para mover um átomo na

austenita. Já a solubilidade se relaciona com a facilidade que o átomo intersticial tem de alojar na rede cristalina. Apesar da austenita apresentar estrutura cristalina cúbica de face centrada, portanto maior fator de empacotamento que a ferrita, esta tem uma maior distância entre os átomos, permitindo que o hidrogênio se dissolva mais nesta estrutura (OLDEN et. al., 2008).

A difusão de hidrogênio monoatômico na austenita é cerca de cinco vezes mais lenta que na ferrita na temperatura ambiente. Devido a esse fato a austenita funciona como barreira para a fuga de hidrogênio (KAÇAR, 2004).

A ferrita é mais resistente que a austenita, porém também é mais frágil principalmente com um grande percentual de hidrogênio absorvido. Ainda pode-se afirmar que a ferrita é anódica com respeito a austenita com alto teor de nitrogênio. É reconhecido que quanto maior a concentração de hidrogênio na ferrita maior será a redução de sua resistência a trinca, agindo como caminho preferencial para esta. Finalmente, a interação da ferrita com o hidrogênio altera as propriedades mecânicas e as transformações de fase, sendo diferente na austenita. Entretanto, as características de trincas no aço inoxidável duplex pode não ser a mesma para ambas as fases (CHOU; TSAI, 1999a; CHOU; TSAI, 1999b; ELHOUD et. al., 2010).

A ferrita apresenta uma maior concentração de hidrogênio em sua estrutura. Um tipo de banda de deformação encontrada na ferrita é o resultado da deformação plástica desta fase, enquanto a outra forma é o resultado da deformação plástica da austenita quando o grão adjacente ferrita/austenita é bem ajustado cristalograficamente. As bandas de deformação formam armadilhas onde o hidrogênio pode se concentrar e fragilizar o material. Essa fragilização afeta diretamente os parâmetros de ductibilidade e de resistência a fratura do material (ELHOUD et. al., 2010).

As trincas iniciadas na ferrita geralmente propagam na direção perpendicular a tensão aplicada, embora ramificações a 45° sejam frequentemente encontradas no contorno de grão ferrita/austenita. A trinca geralmente propaga através da fase ferrítica, a fase sensível ao hidrogênio e é evitada na austenita, isto é, muitas trincas são detidas na austenita. Trincas em torno do contorno de grão ferrita/austenita podem ser explicadas pelo fato que este é um local de aprisionamento e grande concentração de hidrogênio. Pode se concluir que devido ao fato que o hidrogênio difunde muito rapidamente na ferrita, porém ao entrar na fase austenítica tem a sua velocidade diminuída drasticamente, o que faz com que o hidrogênio se acumule na

ferrita, próximo a borda da austenita, conseqüentemente com o aumento dessa rede providenciando um caminho favorável para a propagação de trincas (EL-YAZGI; HARDIE, 1998).

A fratura observada na ferrita por Olden et al. (2009) por clivagem transgranular na ferrita fortemente sugere a absorção de hidrogênio no material, visto que o aço inoxidável apresenta fratura dúctil na ausência de hidrogênio absorvido.

Presente nos aços inoxidáveis duplex e super duplex, a austenita tem influência significativa no que se diz ao coeficiente de difusão do hidrogênio. Isso se deve ao fato que com a presença de austenita a um aumento do caminho de difusão, criando um caminho mais tortuoso para o hidrogênio monoatômico mover-se. Ainda assim funciona como local de aprisionamento de hidrogênio, bem como em seu contorno de grão (OLDEN et. al., 2008; OLDEN et. al., 2009).

Em temperaturas no fundo do mar a difusão de hidrogênio na austenita é muito lenta e tem uma influência insignificante no coeficiente efetivo de difusão. Entretanto, a concentração de hidrogênio na austenita pode ser alta, representando um local de fonte de hidrogênio se o aço inoxidável super duplex é submetido a certas temperaturas ou sob deformações/tensões aplicadas (OLDEN et. al., 2009).

O aço inoxidável super duplex quando tensionado e previamente carregado com hidrogênio gasoso vai apresentar uma concentração de hidrogênio na frente da ponta da trinca na fase austenítica. O hidrogênio segrega nos grãos da austenita no caminho da ponta da trinca. A forma escalonada da fratura pode ser relacionada a interação de discordâncias móveis emitida para a ponta da trinca na fase austenítica. A austenita age como uma barreira para o crescimento da trinca somente quando esta não está fragilizada com o hidrogênio (OLDEN et. al., 2008).

Devido à grande solubilidade de hidrogênio na fase austenítica este pode provocar uma diminuição da resistência da borda dessa fase, reduzindo a resistência ao trincamento da fase, enquanto a ferrita somente dilui uma pequena quantidade de hidrogênio (OLDEN et. al., 2009).

A fragilização da austenita é atribuída, em alguns casos, a formação da martensita □ durante a tensão e evolução de hidrogênio. O hidrogênio localmente penetra na ponta da trinca e ao longo do plano de escorregamento, interagindo com a mobilidade de discordâncias. Isso leva a microtrincas facetadas por uma trinca que evolui em um modo transgranular em material cúbico de face centrada (ZUCCHI et. al, 2006).

Uma austenita mais finamente dispersa irá promover um caminho mais longo de difusão e maior aprisionamento comparados com uma estrutura que apresenta austenita grosseira e maiores caminhos percorridos na ferrita (OLDEN et. al., 2008).

Exames fractográficos mostram que a absorção de hidrogênio provoca trinca transgranular através da fase ferrítica e trincas facetadas na austenita. O caminho de trinca em um corpo de prova pode ser concluído com uma fratura frágil por clivagem na fase ferrítica, induzindo a uma microtrinca no grão austenítico através do contorno ferrita/austenita. Finalmente a trinca se propaga na fase autenítica (LUU et. al., 2002). É comum que as trincas em um corpo de prova saturado por hidrogênio iniciem na ferrita ou ao longo de um contorno de grão ferrita/austenita e por último se propague para a austenita com mais dificuldade (GELDER et. al., 1987).

3.5.6 Nucleação e Crescimento de Trinca Auxiliado por HISC

O campo de tensões apresenta seu maior valor na ponta da trinca e então gradualmente diminui com o aumento da distância tendo como origem a ponta da trinca. O hidrogênio difusível na rede tende a se acumular em sítios de aumento de tensão hidrostática devido a dilatação na rede. O hidrogênio também se acumula em sítios de armazenamento que resultam da deformação plástica (OLDEN et. al., 2008).

Entretanto é necessário ressaltar que a intensidade de propagação crítica de uma trinca bem como o conteúdo crítico de hidrogênio em certo volume de material tende a ocorrer após uma considerável quantidade de tempo (WOOLING; GREGORI, 2004).

Apesar do pico de tensão ser localizado a frente da trinca, a iniciação de trinca sempre ocorre no elemento mais próximo da superfície. Isso é devido à alta concentração de

hidrogênio na superfície, que diminui a tensão de tração crítica (OLDEN et. al., 2007; OLDEN et. al., 2009). Pode-se necessitar de uma tensão aplicada mais elevada para a iniciação de trincas quando o potencial aplicado não é tão negativo (WOOLING; GREGORI, 2004).

A trinca geralmente inicia na superfície e cresce para o interior do corpo de prova. O início da trinca é geralmente encontrado na ferrita, onde a fratura por vezes se mostra similar a trincas em stepwise, onde é encontrada em paralelo ao eixo de carregamento. Isso se deve a coalescência do crescimento da trinca de superfície e das trincas internas induzidas pelo hidrogênio (CHOU; TSAI, 1999b).

A trinca se propaga mais rapidamente na superfície, onde há uma maior concentração de hidrogênio do que no interior do material, onde a concentração é menor. Porém após certo comprimento da trinca esta se torna suficiente para propagação até o interior do material onde o teor de hidrogênio pode aumentar sua saturação na ponta da trinca (WOOLING; GREGORI, 2004).

Em aços inoxidáveis duplex com baixo conteúdo de nitrogênio a deformação ocorre mais facilmente na austenita, resultando em iniciação e crescimento de trincas de corrosão na austenita, enquanto em aços inoxidáveis duplex com alto conteúdo de nitrogênio, a resistência da austenita é maior e a trinca acontece na ferrita em solução de cloretos (YOUNG et. al., 2005).

A presença de trincas secundárias pode ser explicada pelo fato da alta difusão de hidrogênio dentro dos grãos de ferrita (LUU et. al., 2002).

Elhoud et al. (2010) demonstraram que em corpos de prova sem hidrogênio o aço inoxidável duplex apresenta fratura de forma dúctil. Enquanto isso, os corpos de prova carregados em hidrogênio comportaram-se com grande número de trincas secundárias perpendiculares ao sentido de carregamento e mostrou, ao contrário do corpo de prova livre de hidrogênio, uma pequena redução na fratura indicando perda de ductibilidade.

O número e a severidade dessas trincas tende a aumentar com o aumento do trabalho a frio. O aumento do trabalho a frio leva a uma trinca secundária mais profunda e transgranular (ELHOUD et. al., 2010).

Através de uma alta magnificação dentro da trinca secundária, Elhoud et al. (2010) mostraram que há evidência de fratura frágil. Isso confirma que o filme passivo danificado promove alta permeabilidade do hidrogênio para dentro do material.

Ambos os trabalhos de Zucchi et. al. (2006) e de Elhoud et al. (2010) confirmaram que as trincas secundárias iniciam na ferrita, propagam através desta e durante seu crescimento elas são evitadas ou, então, aprisionadas na austenita ou no contorno de grão ferrita/austenita. Luu et al. (2002) confirmou através de fractografias do corpo de prova saturado por hidrogênio uma mistura entre facetas de clivagem na região da ferrita com uma deformação plástica na austenita. El-Yazgi e Hardie (1998) observaram que as trincas secundárias são confinadas a regiões próximas a estrição do material. Ainda puderam afirmar que com o aumento de temperatura aumenta a quantidade dessas trincas secundárias, especialmente acima de 60°C.

As trincas ainda podem ser criadas dentro do aço inoxidável duplex, sendo que as trincas podem se localizar perpendicularmente a direção de carregamento. Quando próximas a seção útil, as trincas se propagam na ferrita e parcialmente passam no contorno ferrita/austenita. No interior a ferrita é mais suscetível ao carregamento trativo. Levando isso em conta, a área de clivagem pertence à ferrita, enquanto que as áreas que falham de um modo dúctil são pertencentes a austenita (CHOU; TSAI, 1999a).

Chou e Tsai (1999b) através de um potencial aplicado de -1500 mV_{ECS}, encontraram também trincas no interior do corpo de prova todas perpendiculares a direção de carregamento e também todas na fase ferrítica.

Mais especificamente, as trincas internas são formadas inicialmente na fase ferrítica. Sabe-se que em metais de estrutura cristalina cúbica de face centrada tem maior resistência a fragilização por hidrogênico do que em metais de estrutura cúbica de corpo centrado. Mesmo que a ferrita seja mais sensível a fragilização ao hidrogênio quando manifestado, esta tem uma solubilidade de hidrogênio três vezes menor que a austenita (CHOU; TSAI, 1999a).

Entretanto, devido à presença das duas microestruturas e suas diferenças quanto a propriedades mecânicas, sensibilidade ao hidrogênio e comportamento eletroquímico é

complicado perceber a diferença de iniciação de trincas em uma superfície (CHOU; TSAI, 1999a).

3.5.7 HISC: Modelos de Fratura

Visto que a influência do hidrogênio é ativa em uma área deformada próxima a ponta da trinca, descrições baseadas na plasticidade devem ser admitidas. Os dois modelos micromecânicos de uma fratura assistida ao hidrogênio são o modelo HEDE (do inglês, hydrogen enhanced decohesion) e HELP (do inglês, hydrogen enhanced local plasticity) (OLDEN et. al., 2007; OLDEN et. al. 2008).

Em ambos os modelos a fratura induzida pelo hidrogênio é considerada com um resultado de uma composição química, da deformação e concentração de hidrogênio, da tensão, porém o mecanismo de nucleação e crescimento são basicamente diferentes. Entretanto, não há um modelo que descreva perfeitamente a tensão na ponta da trinca e da tensão dentro da zona de processo afetada (OLDEN et. al., 2007; OLDEN et. al. 2008).

O processo HEDE é baseado na hipótese que o hidrogênio intersticial diminui a resistência coesiva devido à dilatação da rede cristalina, tendo como consequência a diminuição da energia de fratura. Esse fato implica que o hidrogênio diminui a energia de barreira seja para o contorno de grão ou pela decoesão do plano de clivagem. A fratura vai iniciar na região de maior tensão hidrostática alguma distância a frente da ponta da trinca (OLDEN et. al., 2007; OLDEN et. al. 2008; OLDEN et. al., 2009). Com a diminuição da energia coesiva uma falha planar irá ocorrer. Se defeitos planares existirem no material, esses podem agir como armadilha para hidrogênio, com que o hidrogênio armazenado enfraquece a união dos defeitos planares (VILLALBA; ATRENS, 2009).

O processo HELP é caracterizado pelo hidrogênio monoatômico que melhora a mobilidade de discordâncias através de um plano cristalográfico preferencial na ponta da trinca causando assim a redução da resistência ao cisalhamento localmente (OLDEN et. al., 2007; OLDEN et. al. 2008). Essas discordâncias ao se encontrarem formam microvazios na qual explica o “amolecimento localizado” que fisicamente ocorre devido ao crescimento da trinca através de coalescência por microvazios ao longo desses planos. O tipo de trinca HELP

tende a iniciar desde o plano de escorregamento até a ponta da trinca (OLDEN et. al., 2007; OLDEN et. al. 2008; OLDEN et. al., 2009).

Através da figura 8, Delafosse e Magnin (2001) propuseram-se a explicar o processo detalhadamente. Na etapa 1, o plano de escorregamento ativo na ponta da trinca depassivada ocorrer no plano $\{1\ 1\ 1\}$. Em seguida há um aumento da plasticidade devido à produção de vacâncias e adsorção de hidrogênio. No terceiro estágio, as discordâncias a frente da ponta da trinca interagem com o obstáculo quando a tensão é aplicada. Considera-se como região “amolecida” a região onde a difusão ocorre por ora, e a região a frente de obstáculo como região endurecida. Com o acúmulo de discordâncias a tensão local tende a aumentar. No penúltimo estágio, o valor de K_{IC} local é atingido, particularmente pela absorção de hidrogênio ao longo do plano de escorregamento. Assim ocorre um ponto de iniciação da trinca. Na última etapa o hidrogênio diminui a energia de coesão e a tensão normal pode ser suficiente para abrir a trinca ao longo do plano de escorregamento. Esse processo tem como característica levar a uma periódica mudança nos planos de trinca.

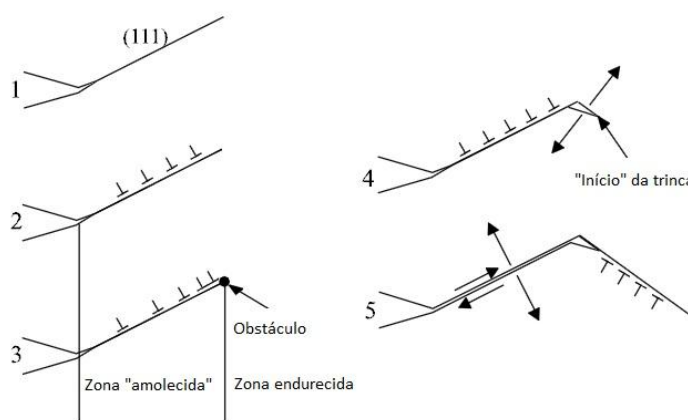


Figura 8 esquema geral do processo de HELP descrito por Delafosse e Magnin (2001).

Enquanto o HEDE representa a visão clássica da fratura assistida por hidrogênio, o mecanismo HELP é mais pronunciado em materiais dúcteis, como é o caso dos aços inoxidáveis (OLDEN et. al. 2008).

Outro modelo proposto é o AIDE (do inglês, adsorption-induced dislocation emission) que sugere que o hidrogênio enfraqueça as uniões interatômicas, como o mecanismo HEDE, mas o desenvolvimento da trinca ocorre por escorregamento localizado, como no mecanismo HELP. Em resumo esse mecanismo propõe que o hidrogênio na superfície e entre as primeiras poucas camadas de átomos enfraquece as uniões interatômicas, facilitando a emissão de discordâncias a partir da ponta da trinca (VILLALBA; ATRENS, 2009).

Entretanto o modelo CZM (do inglês, cohesive zone modelling) vem ganhando notoriedade nos últimos anos por ter a capacidade de descrever a distribuição de hidrogênio com a movimentação de trinca, sem ter que tomar em conta detalhes micromecânicos. Trata-se de uma aproximação atraente, visto que não é necessária uma resposta do interior do material como na tradicional aproximação por dados mecânicos. Simplesmente é modelado através da redução de energia de ligação devido à presença de hidrogênio. A fratura tende a ocorrer na região de interface da zona coesiva, dependendo da concentração fixa e do potencial químico do hidrogênio presente (OLDEN et. al. 2008; OLDEN et. al., 2009).

Os elementos coesivos podem ser vistos como duas faces separadas por uma espessura que é quase próxima a zero. A relativa movimentação das faces superior e inferior representa a abertura ou fechamento da interface. A lei de tração-separação, ou TSL (do inglês, traction-separation law), descreve bem a quantidade de energia requerida para criar novas superfícies. É possível através desta descrever a tensão coesiva, a separação entre as faces e a energia de separação crítica inerente (OLDEN et. al., 2007; OLDEN et. al., 2009).

A decoesão frágil representa a rápida separação sem uma substancial atividade de discordância e pode ser considerado um processo próximo a HEDE. A emissão por discordância representa a situação próxima a HELP onde existe uma grande deformação plástica no material em torno da fratura, e a separação é lenta comparada com a taxa de difusão (OLDEN et. al. 2008).

3.6 Fractografia

A seguir tópicos dos mecanismos de fraturas observadas devido ao HISC serão apresentados, bem como observações fractográficas dos aços DSS e SDSS.

3.6.1 Clivagem

A fratura frágil aparece a olho nu como uma faceta brilhante devido à reflexão de luz e devido a propagação de trincas a diferentes níveis mesmo quando se propagar em planos paralelos (ZAPFFE; CLOGG, 2002). O carregamento de hidrogênio no SDSS traz mudanças significativas, onde torna evidente a clivagem nos grãos de ferrita e a deformação nos grãos de austenita. Com baixa taxa de crescimento de trincas, os grãos de ferrita são profundamente fragilizados devido ao alto coeficiente de difusão. Como consequência, a zona semicoesiva na frente da trinca caracteriza-se por clivagem nos grãos de ferrita enquanto que os grãos de austenita apresentam fratura transgranular por motivo de localização de processos de deslizamentos (COCCO et. al., 2008).

Os principais tipos de morfologia de clivagem observados devido ao fenômeno de HISC se descrevem a seguir.

River Pattern

Esse tipo de formação trata-se de um termo em inglês, visto que o avanço de trinca no plano gera um padrão similar a formação de um rio. O comprimento da formação tipo *river pattern* é relacionado com o eixo de tensão trativa e a orientação do plano de clivagem. Essas formações são o resultado de uma minimização de energia de fratura, unindo-se por vez na direção de propagação da trinca (FELLOWS et. al., 1974; ZAPFEE; CLOGG, 2002).

A densidade de formações do tipo *river pattern* é relacionada com a quantidade de discordâncias e ao nível de trabalho a frio presente no grão antes da clivagem ocorrer (FELLOW et. al., 1974).

Tongues e micromaclamento

Em estruturas cúbicas de corpo centrado podem ser vistas protusões ou depressões na superfície da fratura por clivagem (ZAPFFE; CLOGG, 2002). Essa morfologia de fratura na qual é visualizada na forma de pequenas lascas é dito por ser uma clivagem através de

microcamadas formada por deformação plástica a frente de um avanço de trinca por clivagem (FELLOWS et. al., 1974).

Em alguns casos a interação entre a superfície de fratura com as maclas criam uma forma de fratura chamada de *herringbone*, que tem formato de espinha de peixe (ZAPFFE; CLOGG, 2002).

Clivagem em Flocos

Richie et. al (1973 apud REN et. al., 2008) sugerem que a fratura por clivagem ocorre quando uma tensão crítica normal é excedida acima de “distâncias características” por uma tensão máxima a frente da ponta da trinca. Os flocos podem existir em corpos de prova induzidos a concentração de tensão na ponta da trinca onde o corpo de prova é carregado. Se flocos existem na frente da ponta da trinca, então este irá combinar e induzir a uma fratura por clivagem. Então a carga necessária para a fratura em corpos de prova que contém flocos é menor que para corpos de prova que não apresentam flocos. Portanto, para corpos de prova contendo clivagem em forma de flocos a tenacidade é mais baixa que corpos de prova sem apresentar esse tipo de característica fractográfica.

3.6.2 Quaseclivagem

Especialmente em aços pequenas facetas de clivagem podem ser definidas como quaseclivagem, pois embora pareçam planos de clivagem com formação de *river patterns*, estes, porém são mal definidos, não possuindo um sinal forte de clivagem já que os planos de clivagem não são claramente identificados em um plano cristalográfico bem definido (FELLOWS et. al., 1974; ZAPFEE; CLOGG, 2002).

As regiões nas bordas dos planos de clivagem são separadas por uma região mostrando extensiva deformação. Essas regiões são chamadas *tear ridges*, ou seja, rompimento de cristas. Elas aparecem por desenvolver a formação de microtrincas e então por rasgamento (deformação plástica) de conexão de materiais. Geralmente esse mecanismo é mais difícil de

visualizar que a clivagem pura, mesmo sendo acompanhado de rasgamento e deformações localizadas (ZAPFFE; CLOGG, 2002).

3.6.3 Coalescência de Microcavidades

Quando um metal começa a deformar ao invés de ocorrer a clivagem o mecanismo de fratura por formação de microcavidades, ou *dimples*, irá ocorrer. Esse mecanismo ocorre também quando uma temperatura mais alta é aplicada no material, mudando sua característica frágil para uma fratura dúctil, onde em baixa magnificação apresenta-se visualmente de forma fibrosa (FELLOWS et. al., 1974; ZAPFEE; CLOGG, 2002).

O mecanismo mais comum associado com o escorregamento é devido a separação de material internamente, formando vazios que se unem para formar a superfície de fratura. Uma vez que o vazio é formado a conexão do material continua até a deformação por escorregamento ocorrer (ZAPFFE; CLOGG, 2002).

A coalescência de microcavidades inicia geralmente em interfaces entre matriz e partículas como carbeto, precipitados e inclusões bem como por imperfeições tais como microporosidades e microtrincas. Esses crescem através de um sistema triaxial de tensões a frente da ponta da trinca até levar a superfície de fratura a uma cavidade hemisférica (FELLOWS et. al., 1974).

Segundo Fellows et. al. (1974) a forma e a profundidade das microcavidades dependem principalmente das condições de carregamento aplicada, podendo apresentar-se de três tipos: axial, *shear dimples* (ou cisalhados) e *tear dimples* (que são dimples que sofreram uma força de arrancamento).

O coalescimento de microcavidades por uma tensão normal forma estes em formato equiaxial. Já um cisalhamento ou arrancamento irá provocar *dimples* alongados. No caso do cisalhamento, este irá apresentar direções opostas das microcavidades em sua superfície de fratura, enquanto que na presença de arrancamento estes se apresentam na mesma direção (ZAPFFE; CLOGG, 2002).

O tamanho e o formato das microcavidades são diretamente relacionados com o tamanho, forma e dispersão de partículas de segunda fase. Se a resistência mecânica do material é alta, mas a fratura ocorrer ainda por coalescência de *dimples*, então estes vão ser rasos devido a limitada ductibilidade do material conectada com vazios (ZAPFFE; CLOGG, 2002)

3.6.4 Mecanismos Mistos de Fratura Devido ao HISC

Conforme Fellows et. al. (1974) e trabalhos realizados no que dizem aos HISC no aço DSS e SDSS os mecanismos mistos mais familiares são apresentados a seguir.

Clivagem Juntamente com Coalescência de Microcavidades

Grãos com diferentes orientações irão apresentar baixa resolução a tensão e podem ser submetidos a um mecanismo de fratura dúctil.

Clivagem Juntamente com *Tear Dimples*

Esse tipo de modo de fratura ocorre em materiais anisotrópicos que possuem alta ductibilidade e moderada resistência e em sistemas de duas fases onde apresentam diferentes propriedades mecânicas ou simetria cristalina. O arrancamento pode ocorrer no lugar de *dimples* se a ductibilidade é suficientemente alta e a tensão de escorregamento é baixa na qual o material pode fraturar por escorregamento. No presente contexto é suficiente dizer que o arrancamento é o indicativo de excessiva ductibilidade.

Clivagem Juntamente com Fratura Intergranular

Ambos os modos de fratura são característicos de baixa energia, e sua ocorrência se dá quando a tensão dos contornos de grão são aproximadamente iguais a clivagem transgranular.

Também, se o caminho de fratura no contorno do grão não é contínuo e a tensão necessária para a clivagem é baixa esta então muda de intergranular para fratura por clivagem.

Dimples Juntamente com *Shear Dimples*

É geralmente observado em aços de alta resistência e com elevada tenacidade. A ocorrência de fratura por microcoalescimento em numerosos sítios a frente da trinca principal e subsequente ligamento dessas regiões por arrancamento é a forma mais comum de mistura de mecanismos de fratura. Esse tipo de fratura ocorre frequentemente em metais de duas fases.

3.6.5 Mecanismos de Fratura no DSS e SDSS

Conforme Krishnan (1997 apud COMER; LOONEY, 2008) a superfície de fratura de corpos submetidos à corrosão sob tensão exibem comportamento frágil na ferrita e uma característica de arrancamento e estriações dúcteis na austenita. Comportamentos clássicos vistos em clivagem (formações de leque, *river patterns*, e estriações frágeis) são claramente vistas na superfície dos corpos de prova Zeron 100 demonstrando que o hidrogênio contribui para o processo de falha de processo.

Através das fractografias Luu et. al. (2002) puderam então concluir que a fratura intergranular ocorre na ferrita e uma fratura rugosa ramificada na austenita. O caminho da trinca para um corpo de prova carregado com hidrogênio pode ser concluído por apresentar uma típica clivagem na fase ferrítica, no qual induz a microtrincas no contorno austenita/ferrita.

Comer e Looney (2008) concluíram que mesmo que a taxa de propagação de trinca na corrente de trabalho seja controlada por deformação dúctil e, portanto estriações dúcteis, ainda assim é importante considerar as estriações frágeis presentes que podem ter um significado especial se a fragilização for mais severa, isto é ocupando uma grande percentagem na superfície de fratura.

A produção de hidrogênio que absorve no material depende principalmente de outros compostos que podem servir como envenenamento de solução recombinação com o hidrogênio e dessa maneira maximizando a reação de absorção (COMER; LOONEY, 2008).

O efeito do hidrogênio no comportamento das discordâncias depende da concentração de hidrogênio. Se a concentração de hidrogênio é muito baixa, ele tem um pequeno efeito no comportamento da discordância. Então há um valor limite para a concentração de hidrogênio abaixo da qual o efeito do hidrogênio não é perceptível. Por exemplo, se a concentração de hidrogênio for menor que 0,5 ppm não há efeito do hidrogênio na trinca retardada pelo hidrogênio e no crescimento de trinca por fadiga (REN et. al., 2008).

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento experimental foi baseado na simulação de um nível de hidrogenação esperado ao ser encontrado na prática. Vários ensaios e normas foram consultadas para que fosse possível realizar este trabalho.

4.1 Material

Utilizou-se para estudo um aço inoxidável super duplex na condição de uma placa com solda com espessura de 12,10 mm fabricado pela Weir Materials. O material foi recebido com a condição de solubilizado. A composição química do aço foi obtida através de espectrometria de emissão ótica, apresentada na tabela 1. Através do resultado de composição química foi confirmado que o material atendia a especificação UNS S32760, com o nome comercial de Zeron 100.

Tabela 1 Composição química da ligada estudo UNS S32760.

C	Cr	Ni	Mo	W	Mn
0,0236	25,23	6,98	3,74	0,555	0,589
Al	Cu	Co	Nb	Ti	Si
0,0047	0,457	0,0596	0,0187	0,005	0,231
N	Sn	Pb	P	S	Fe
0,28	0,0032	<0,002	0,028	0,002	Bal.

O valor de PRE foi calculado utilizando a fórmula 1 através do modelo mais conservador, e o valor encontrado foi de 42.

4.2 Confecção dos Corpos de Prova

Foram empregados para a realização dos testes corpos de prova de acordo com a norma ASTM E8M-00b (AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS, 2000) como mostrado na figura 9. Os corpos de prova foram retirados de regiões distintas: oito corpos de prova foram retirados na região de metal de base, enquanto outros oito foram retirados na região da solda das placas.

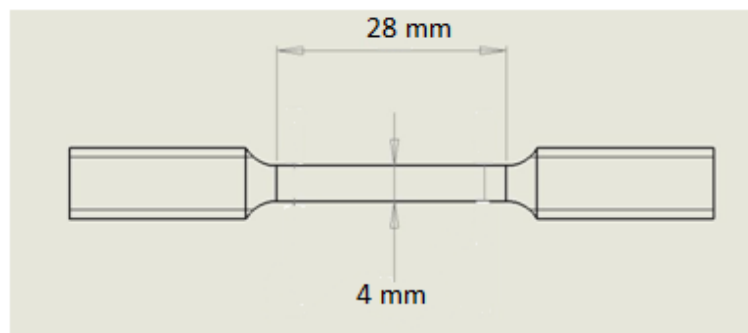


Figura 9 Corpos de prova utilizados para ensaios seguiram o padrão de medidas especificado em norma.

Todos os corpos de prova foram usinados seguindo a direção longitudinal de laminação. Nos corpos de prova usinados, a região referente a união soldada com o metal de adição em conjunto com a ZTA encontram-se na seção útil do corpo de prova. Estes não foram entalhados na região útil para, justamente, avaliar a região na qual o material sofrerá colapso devido a fragilização por hidrogênio e, por conseguinte avaliar a redução na área de fratura.

Através da figura 10 é possível visualizar a região na qual aos corpos de prova foram retirados. Trata-se de uma chapa soldada com espessura de 10 milímetros, com união por soldagem através de metal de adição.

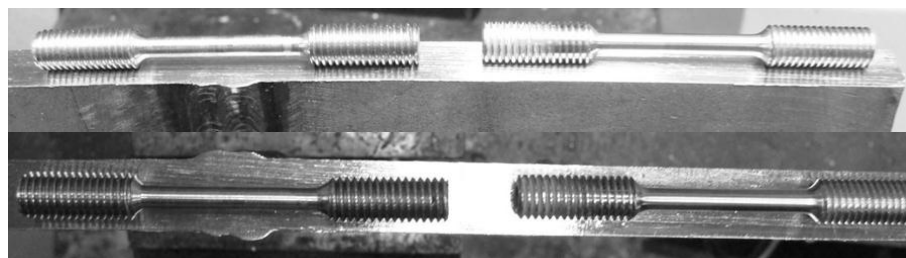


Figura 10 perfis das regiões onde foram retirados os corpos de prova para os testes subsequentes.

O perfil da união da chapa foi de duplo V, e os processos de soldagem utilizados foram *Gas Tungsten Arc Welding* (GTAW) e *Shielded Metal Arc Welding* (SMAW). Foram utilizados cinco passes de soldagem em cada um dos lados da placa soldada. Os parâmetros e os processos estão mostrados através da tabela 2.

Tabela 2 Paramêtros empregados na soldagem.

Passe	Processo	Consumível		Corrente		Tensão (V)	Veloc (mm/s)	Energia (KJ/mm)
		Marca Comercial	ϕ (mm)	Tipo	(A)			
1ºpasse: passe raiz	GTAW	Thermanit 25/9 CUT	2,40	CCEN	100-120	10-12 (V)	0,8-2,0	0,5-1,6
2ºpasse: passe frio	GTAW	Thermanit 25/9 CUT	2,40	CCEN	80-100	10-12 (V)	1,2-2,0	0,4-1,0
Passes de enchimento	SMAW	Thermanit 25/9 CUT	3,25	CCEP	80-105	22-27 (V)	2,2-5,8	0,4-1,2
Passes de acabamento	SMAW	Thermanit 25/9 CUT	3,25	CCEP	80-105	22-27 (V)	2,2-5,8	0,4-1,2
Passes atrás (back pass)	GTAW	Thermanit 25/9 CUT	2,40	CCEN	100-120	10-12(V)	0,8-2,0	0,5-1,2

4.3 Cubas de Hidrogenação

Todos os corpos de prova, exceto os ensaiados ao ar, permaneceram hidrogenados em uma cuba em água do mar sintética, que foi preparada seguindo-se a norma ASTM D 1141-98 (AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS, 1998). Esse meio foi controlado durante todo o estágio de hidrogenação, através de temperatura e pH. A temperatura da água foi mantida em $25 \pm 5^\circ\text{C}$, e o meio sendo substituído assim que a água apresentava valores mais baixos que o pH 7,5. Os corpos de prova ficaram armazenados em cubas de acrílico, inteiramente submersos em água do mar sintética como pode ser observado na figura 11.



Figura 11 cuba de hidrogenação.

Em cada uma das cubas foram hidrogenados quatro corpos de prova, sendo dois constituídos, inteiramente de material retirados da região com solda e outros dois somente constituídos do metal de base, sem solda.

O sistema utilizado para hidrogenar os corpos de prova foi composto pelos contra eletrodos revestidos por terras raras, eletrodo de referência de calomelano saturado e potenciômetros utilizados para controlar o potencial aplicado no corpo de prova. Os corpos de prova foram protegidos catodicamente em três potenciais distintos de -800 mV , -950 mV e -1100 mV em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

Logo, com as denominações recebidas os corpos de prova MB e MS, os corpos de prova 1 e 2, são referentes aos ensaiados ao ar, 3 e 4 referentes ao potencial de $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$, 5 e 6 referentes ao potencial de $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$, e por fim, 7 e 8 referentes ao potencial de $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$.

Cada corpo de prova foi hidrogenado por exatamente um mês para que todos apresentassem o mesmo tempo no meio em hidrogenação, e alcançassem uma quantidade de hidrogênio apreciável.

4.4 Ensaio de Baixa Taxa de Deformação

Nestes ensaios os corpos de prova foram ensaiados através de uma tração monotônica contínua que é aplicada até a fratura do corpo de prova, conforme ASTM G 129-00 (AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS, 1998). O ensaio foi realizado na máquina EMIC DL-2000, com a menor capacidade de velocidade que esta aplica, que para este modelo é de $5,5 \cdot 10^{-5}$ mm.s⁻¹. Durante todo o ensaio, os corpos de prova foram mantidos submersos com água do mar sintética em uma cuba acrílica como pode ser visualizado através da figura 12.

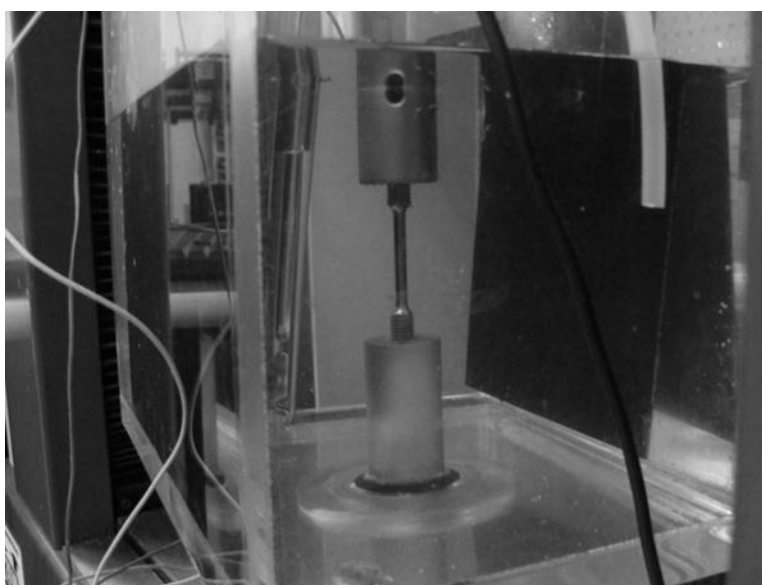


Figura 12 SSRT do corpo de prova sob potencial catódico e água do mar sintética.

O potencial aplicado nesse ensaio respeitou o valor aplicado anteriormente nas cubas de hidrogenação, sendo nesta etapa também controlado. Portanto, o sistema de proteção catódica apresenta os mesmos constituintes nessa etapa. Os ensaios ao ar foram realizados com quatro corpos de prova, portanto sem aplicação de potencial.

Os dados obtidos pela máquina são enviados para um computador, onde fornecem resultados de carga aplicada em função do alongamento que sofre o corpo de prova. Anteriormente ao ensaio, o diâmetro do corpo de prova foi medido, assim como no final do ensaio, próximo a região de fratura. Esse procedimento tornou possível realizar o cálculo de redução de área.

4.5 Ensaio de Microdureza

Os ensaios de microdureza foram realizados utilizando-se uma carga de 300g onde se traçou um perfil de microdureza na região de solda, incluindo metal de base, ZTA e metal de solda. O material para análise foi retirado da chapa soldada, sendo o centro dessa amostra correspondente a região de união da solda. Utilizou-se um microdurômetro Instron, modelo Tukon 2100B, conforme a norma ABNT NBR NM ISO 6507-1 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008).

4.6 Análises Fractográficas

As fraturas referentes aos ensaios realizados em meio com água do mar sintética e em ar foram analisadas através de microscópio eletrônico de varredura (MEV), utilizando-se o equipamento Shimadzu-SSX550.

Antes da obtenção da imagem os corpos de prova foram limpos em uma solução composta de ácido clorídrico 10% por um período de trinta segundos, para a remoção da placa calcomagnésiana formada durante a proteção catódica.

O objetivo principal dessa análise foi analisar o modo de fratura bem como obter informações que venham a diferenciar as condições de potencial submetido no material.

4.7 Caracterização Macroestrutural

Esse tipo de caracterização foi realizado somente em corpos de prova retirados da região de solda, a fim de identificar claramente a região na qual a trinca iniciou-se e, por conseguinte propagou-se. Para este ataque macroestrutural o corpo de prova foi empregado o reagente que é composto de 50ml de H₂O, 50ml de HCl, 20ml H₂O₂ a 60°C.

Os corpos de prova também foram avaliados na região próxima a fratura onde ocorreram trincas secundárias a fim de realizar uma comparação dos resultados obtidos em diferentes potenciais. Para realizar essa análise qualitativa utilizou-se uma lupa com aumentos de vinte e trinta vezes.

4.8 Caracterização Microestrutural

A análise microestrutural do aço inoxidável super duplex foi realizada na condição de como recebido na região do metal e na região da solda. Para obtenção das imagens foi utilizado o microscópio ótico Olympus modelo BMX51M. Para realizar a caracterização metalográfica a amostra foi submetida às etapas usuais de preparação, conforme NBR 13284 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1995). Para o ataque químico utilizou-se o reagente KOH 56% com a finalidade de revelar a microestrutura do material baseando-se na norma NBR 8108 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1983).

Através da análise microestrutural do aço inoxidável super duplex foi possível realizar a quantificação de fases, assim como quantificar o espaçamento austenítico, e verificar a possibilidade de trincas internas na microestrutura.

A quantificação de fases tomando-se em conta o percentual volumétrico foi realizada utilizando-se as micrografias anteriormente obtidas e fazendo o uso do programa Image J (RASBAND, W., 2010). Somente foi realizada essa análise próxima a área em que o material sofreu a fratura.

Posteriormente, as regiões fraturadas foram cortadas no meio do diâmetro do corpo de prova e embutidas seguindo-se as etapas para a caracterização metalográfica padrão. A visualização da região próxima a trinca tem como objetivo identificar a trajetória das trincas secundárias dentro do material bem como a possível ocorrência de trincas internas devido à absorção de hidrogênio.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No capítulo presente serão apresentados os resultados obtidos através dos ensaios realizados no procedimento experimental, assim como a discussão desses para melhor entendimento e validação do trabalho realizado.

5.1 Material Como Recebido

A análise microestrutural foi realizada na condição de como recebido através de imagens obtidas por microscopia ótica. Foi realizada a caracterização microestrutural na região do material de base, na ZTA e no metal de solda.

Com a finalidade de identificar a estrutura do material na direção de laminação, a chapa na região unida por soldagem foi atacada pelo reagente composto por uma parte de H_2O , uma parte de HCl e uma parte de HNO_3 , a fim de revelar o perfil da união soldada bem como revelar a matriz da liga. A microestrutura é observada sendo formada por ferrita e austenita, onde se podem identificar os grãos de austenita com um ataque mais intensificado por apresentarem coloração mais escura enquanto a ferrita apresenta coloração clara como pode-se visualizar na figura 13, obtida através de microscopia ótica.

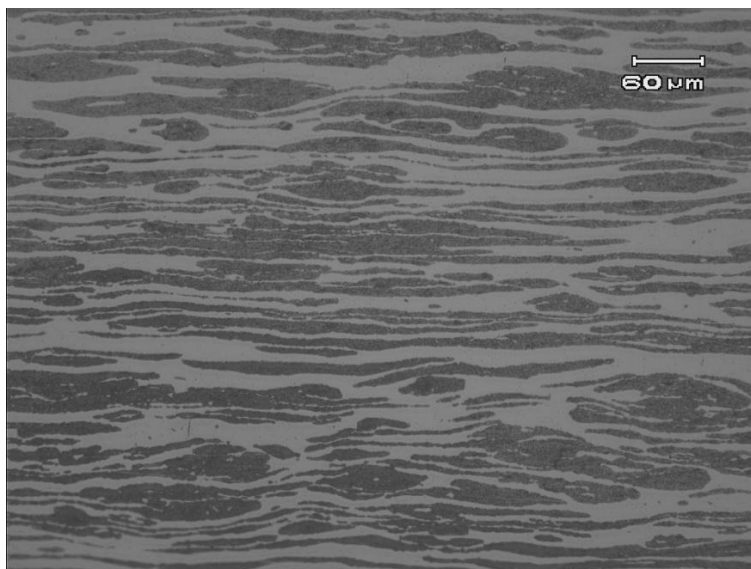


Figura 13 MB revelando microestrutura constituída de ferrita e austenita. Ataque 1 parte de H₂O, 1 parte de HNO₃ e 1 parte de HCl (foto do autor).

A microestrutura apresentou-se sendo composta de austenita e ferrita e o ataque demonstrou-se suficiente para o posterior exame via análise de imagens.

Para a região da ZTA e no metal de solda foi realizado outro ataque químico, conhecido como Murakami, a fim de verificar a possibilidade de alguma precipitação nessa região, porém nada foi constatado. A indicação de um ataque preferencial nos grãos ferríticos foi obtida através do ataque de uma parte de H₂O, uma parte de HCl e uma parte de HNO₃, como mostra a figura 14, sendo resultado de microscopia ótica.

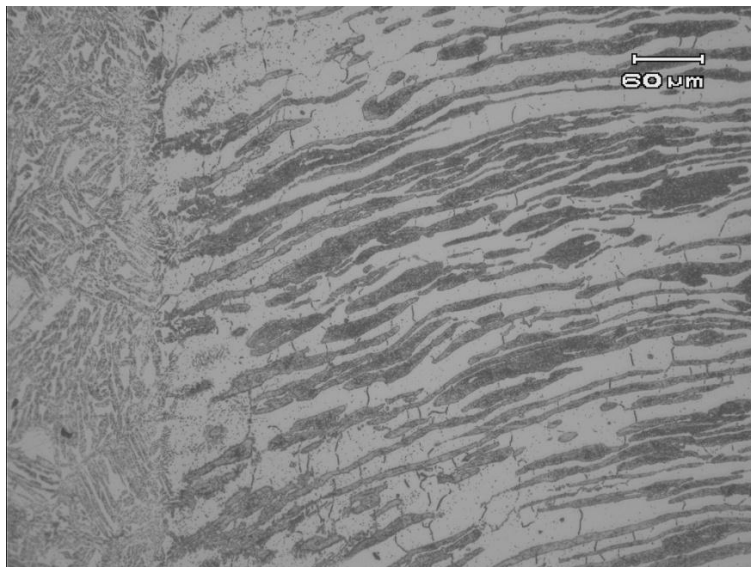


Figura 14 região da ZTA revelando ataque preferencial na ferrita. Ataque 1 parte de H₂O, 1 parte de HCl e 1 parte de HNO₃ (foto do autor).

A figura 15 é referente a micrografia na região de solda onde se pode observar pequena quantidade de austenita e maior quantidade de ferrita na região. Através dos ataques realizados não foi observado nenhum tipo de precipitação ou ataque preferencial nessa região. A micrografia foi tomada por microscopia ótica.



Figura 15 metal de solda. Ataque eletrolítico KOH 56% (foto do autor).

5.2 Microdureza

O perfil de microdureza, como mostrado na figura 16, foi realizado para conhecer a dureza aproximada das regiões de zona fundida e zona termicamente afetada e regiões adjacentes correspondentes ao metal de base.

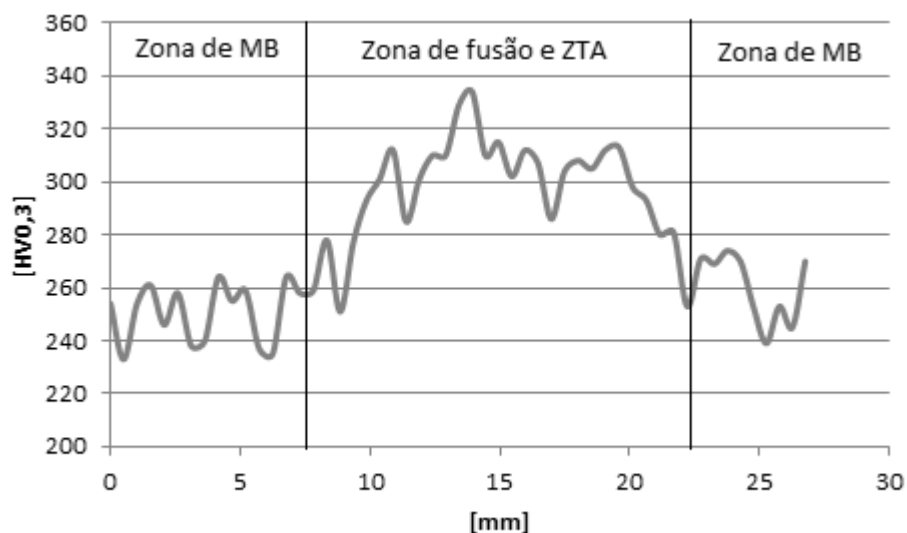


Figura 16 perfil de dureza da região soldada.

A figura 16 representa graficamente o perfil de dureza realizada no centro da seção. Nota-se claramente que a região da zona fundida apresenta uma dureza mais elevada, alcançando nessa região valores de 334 HV_{0,3}. Regiões próximas a zona fundida apresentam dureza relativamente similar. Esse fato pode ser explicado por uma provável precipitação de fases intermetálicas nessa região. A região do metal de base apresentou dureza no intervalo de 240-260 HV_{0,3}.

5.3 Ensaio de Baixa Taxa de Deformação

Os diversos corpos de prova foram avaliados conforme o ensaio em meio agressivo. Através dos valores obtidos diretamente pelo software acoplado à máquina Emic, com os quais se obteve os resultados de deslocamento e carga aplicada, foi possível então obter os valores de deformação e tensão.

Os corpos de prova que não foram entalhados foram dispostos de forma a avaliar a nucleação e propagação de trinca sem induzir esta em uma região pré-determinada. Dessa forma é possível fazer a comparação da elongação e redução obtida através de dados obtidos para realização do teste.

As figuras 17 a 20 representam a curva tensão deformação nos corpos de prova realizados ao ar e sob potencial aplicado de $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$, $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$ e $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$, respectivamente.

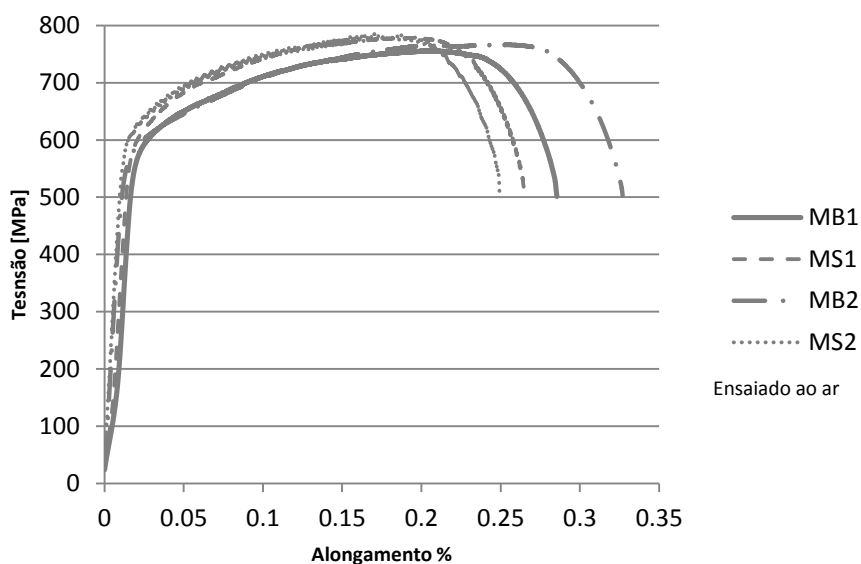


Figura 17 curva tensão x alongamento do material de corpos de prova ensaiados ao ar.

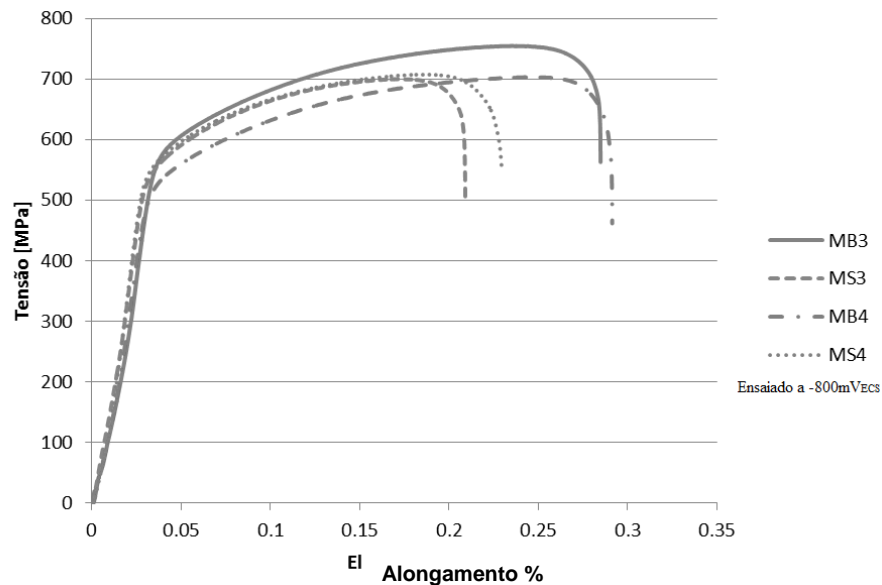


Figura 18 curva tensão x alongamento de corpos de prova ensaiados a $-800mV_{ECS}$.

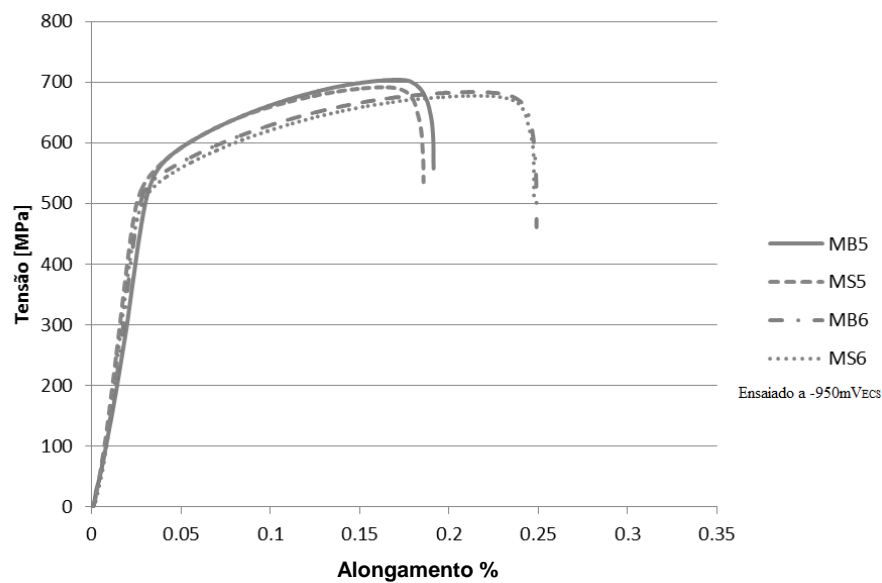


Figura 19 curva tensão x alongamento de corpos de prova ensaiados a $-950mV_{ECS}$.

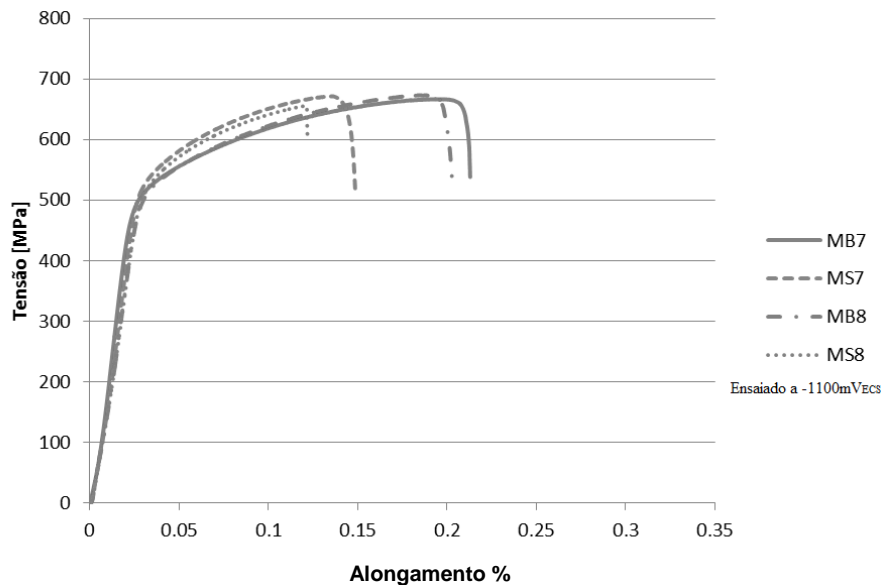


Figura 20 curva tensão x alongamento de corpos de prova ensaiados a $-1100mV_{ECS}$.

Através da análise dos resultados obtidos é possível relatar que a tensão de escoamento, assim como a tensão máxima obtida no material, tem o seu valor diminuído quanto mais catódico for o potencial em que o aço UNS S32760 for submetido.

O alongamento também se mostrou menor nos corpos de prova da junta soldada em relação ao material de base. Esse fato se repetiu em todas as condições aplicadas exceto na condição de $-950mV_{ECS}$, onde o corpo de prova fabricado com material de base e de metal de solda apresentaram praticamente o mesmo valor de alongamento.

Para melhor clareza foram construídos gráficos para analisar o alongamento, a tensão máxima e a redução de área em cada corpo de prova, a fim de facilitar a visualização. A figura 21 representa o alongamento total obtido.

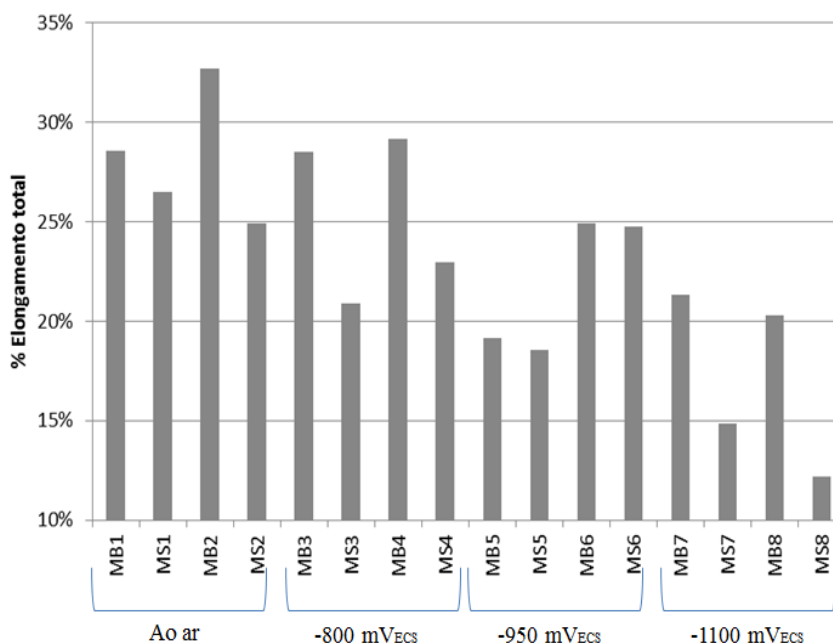


Figura 21 alongamento total dos corpos de prova submetidos a SSRT.

É possível visualizar que exceto nos potenciais aplicados de $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$, todos os corpos de prova resultantes do MB apresentaram alongamento superior ao corpo de prova MS.

Os corpos de prova de MB comparados entre a condição ao ar e submetidos a $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$ não apresentaram diferença significativa no alongamento total obtido. Em contrapartida, os corpos de prova de MS referentes a condição $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$ em comparação aos corpos de prova fraturados ao ar demonstram uma notável redução do alongamento.

Na condição mais altamente catódica, ou seja $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$, os corpos de prova de MS apresentaram uma elongação obtida menor que 15%, enquanto que em materiais semelhantes ao ar o alongamento mínimo foi de aproximadamente 25%.

A figura 22 demonstra claramente que a tensão máxima nos corpos de prova submetidos a proteção catódica apresentaram valores abaixo de 710 MPa com exceção ao corpo de prova MB3. Nos corpos de prova ensaiados ao ar, ambos os de MS, tiveram um tensão mais elevada que os constituídos de MB provavelmente devido a maior dureza conferida na região soldada, como demonstrado nos ensaios de microdureza.

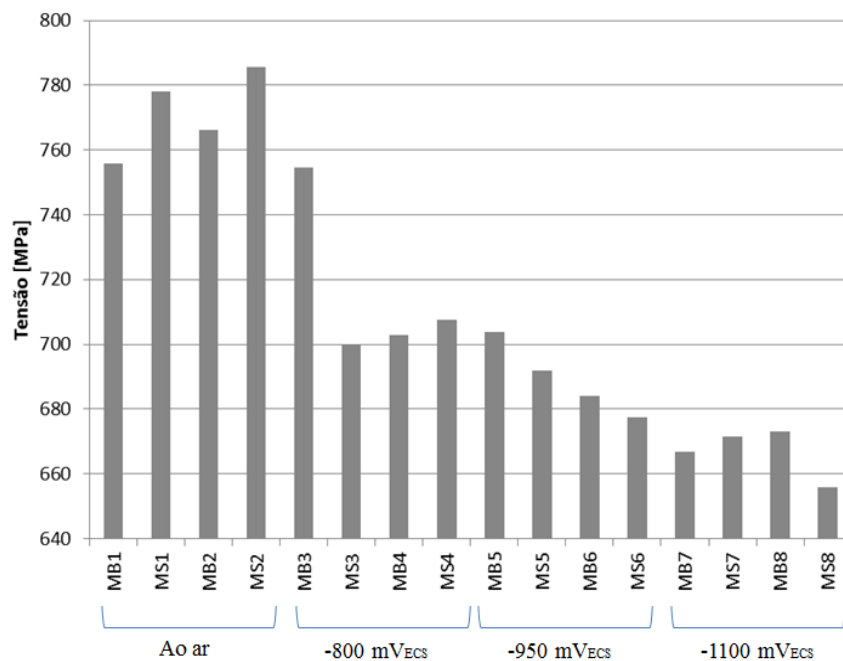


Figura 22 tensão máxima dos corpos de prova submetidos ao SSRT.

A tensão máxima foi decrescendo à medida que os corpos de prova foram submetidos a uma proteção catódica mais acentuada, associado à maior presença de hidrogênio.

A figura 23, por sua vez, mostra a redução da área na região de fratura tomando como referência a área inicial da região transversal da área útil do corpo de prova.

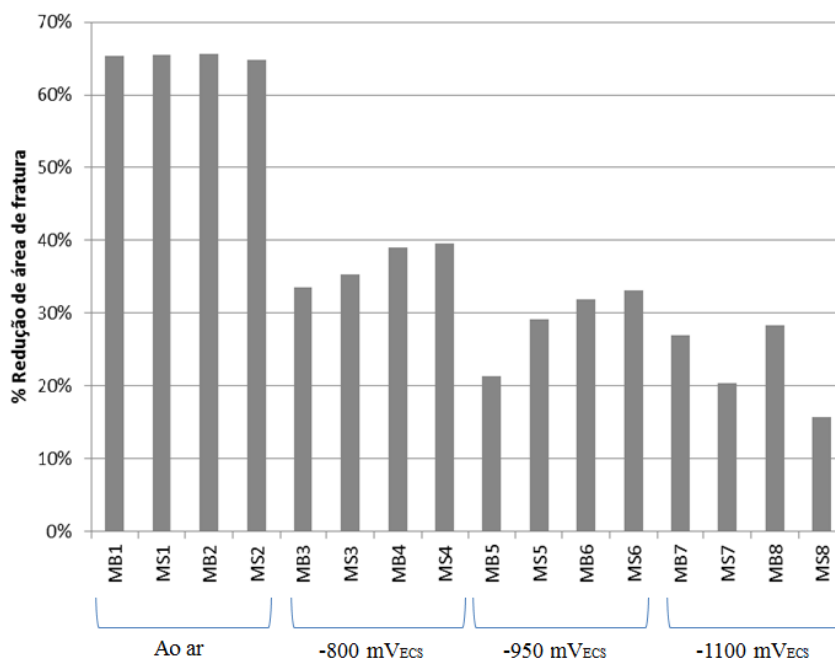


Figura 23 redução da área de fratura nos corpos de prova submetidos ao SSRT.

Observa-se que a redução de área em corpos de prova ensaiados ao ar é de aproximadamente 65%, devido à região de estrição formada próxima a área de fratura. Nas outras condições aplicadas a estrição não é muito pronunciada. Assim como nos resultados de tensão máxima obtida, com o maior potencial aplicado, menor é a redução de área do corpo de prova. Esse fato se deve a presença do hidrogênio absorvido que tende a diminuir a ductibilidade do material.

Pode-se notar que em corpos de prova retirados do MS em condições de $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$ a redução de área ficou na faixa entre 15-20%.

5.4 Caracterização Macroestrutural

Dentre todos os corpos de prova de MS somente o referente ao MS8 fraturou na região de solda. Os outros sete corpos de prova retirados de regiões soldadas fraturaram em áreas distantes a zona de fusão, bem como da ZTA.

Esta caracterização foi importante à medida que foi possível visualizar e fazer uma comparação visual das trincas secundárias próximas a região de fratura. Visto não ser exposta a absorção de hidrogênio, os corpos de prova ensaiados ao ar demonstram somente linhas de deformação próxima a região de fratura, devido a estrição sofrida nessa região, como visualizado através da figura 24 e 25.



Figura 24 estrição do MB ao ar.

Figura 25 estrição do MS ao ar.

As trincas externas nos corpos de prova submetidos a $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$, figuras 26 e 27, são visualizadas em menor número, menor tamanho e com aparência de serem menos profundas que as encontradas nos corpos de prova submetidos a $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$, aqui visualizadas através das figuras 28 e 39.

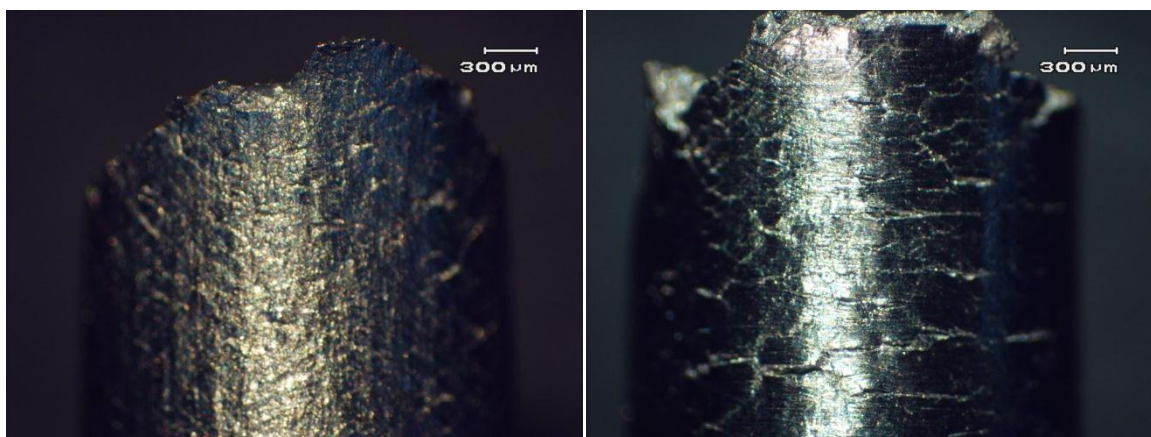


Figura 26 estrição do MB a $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$

Figura 27 estrição do MS a $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$.

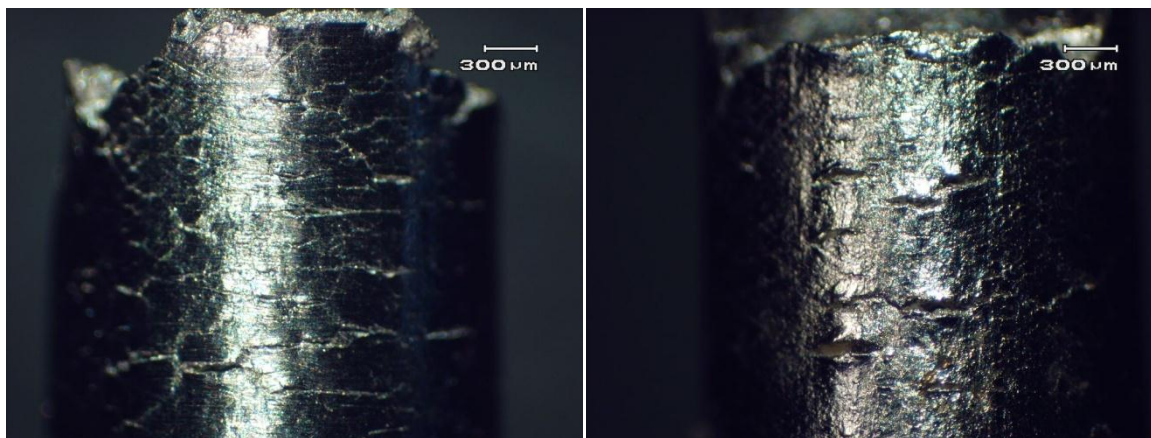


Figura 28 estrição do MB a $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$. Figura 29 estrição do MS a $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$.

As trincas externas encontradas nos corpos de prova submetidos a $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$ apresentam-se mais ramificadas, em maior número e mais profundas em comparação aos outros potenciais aplicados. As trincas no material submetido a -800mV são maiores em seu comprimento se forem comparados aos submetidos ao potencial de $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$, como mostra a figura 30 e 31.

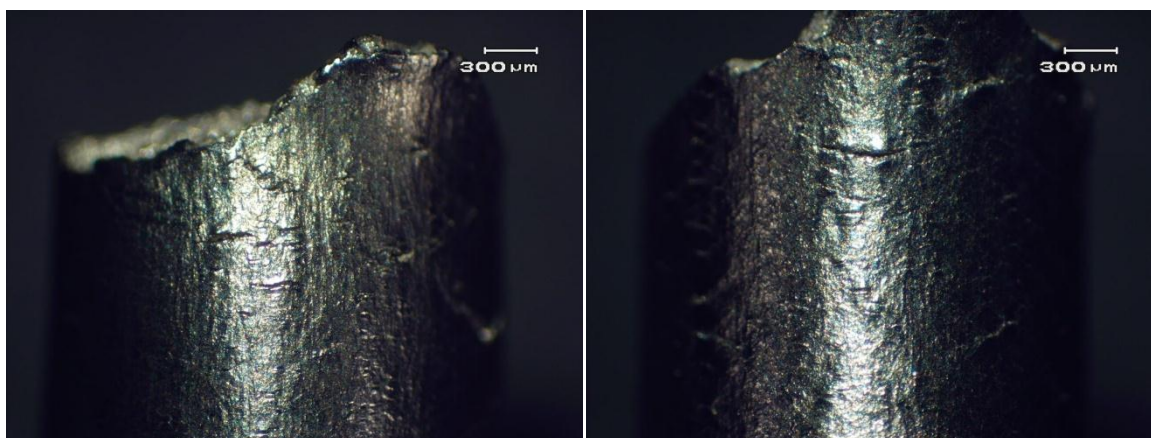


Figura 30 estrição do MB a $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$. Figura 31 estrição do MS a $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$.

Neste maior potencial catódico aplicado, as trincas secundárias somente se localizaram em regiões muito próximas a fratura, como mostra as figuras, ao contrário do que aconteceu

nas outras condições, onde algumas trincas externas podem ser vistas na região útil do corpo de prova, relativamente longe da fratura.

5.5 Caracterização Microestrutural

5.5.1 Análise Microestrutural: MB, ZTA, MS

Pode se perceber que o material de base demonstra equilíbrio volumétrico microestrutural entre duas fases. Não foi possível através dos ataques químicos realizados indicarem qualquer indício de precipitação de fases na ferrita, ou mesmo nos contornos ferrita/austenita, bem como transformação de martensita ϵ devido a absorção de hidrogênio. Devido ao ataque eletrolítico com KOH 56%, a austenita se apresenta na região clara e a ferrita na região mais escura, como visualizado na figura 32.

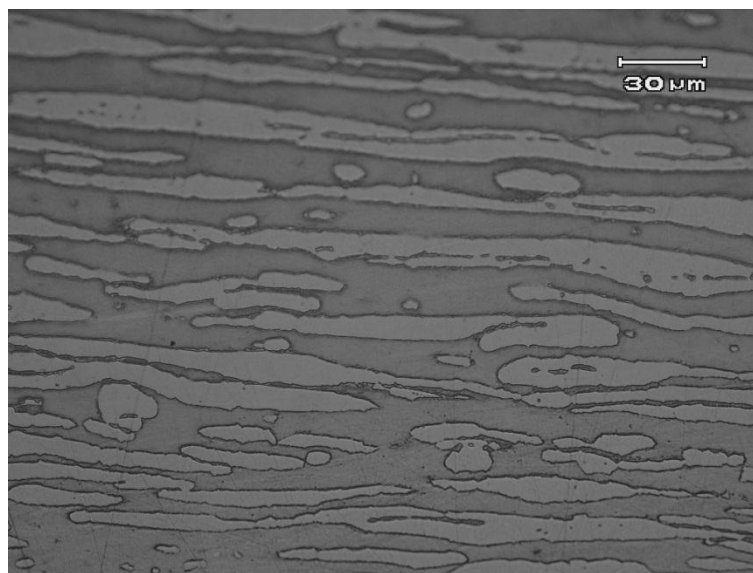


Figura 32 MB após hidrogenado e submetido a ensaio SSRT não apresenta desvio volumétrico entre a ferrita e a austenita (foto do autor).

Os valores das fases foram obtidos para certificar-se da quantidade volumétrica das fases presentes, próximo a região de fratura. Através do programa Image J, os índices para ferrita ficou em 52,3% e o restante, ou seja, 47,7% de austenita. O espaçamento entre fases também ficou conforme especificações recomendadas, ficando no valor médio de 11,2 μ m.

Entretanto, como pode anteriormente ser visualizada através da figura 15, a região de solda apresentou desbalanço microestrutural, apresentando uma grande quantidade de ferrita, atingindo valor médio de 67%, porém deve-se considerar que o metal de preenchimento na solda não é igual ao metal de base.

A análise microestrutural na região da ZTA revelou a ferrita não uniforme, como pode ser visualizado nos contornos de grão ferrita/austenita como mostrado na figura 33. Não houve mudança visível na composição volumétrica na ZTA, nem qualquer indício de precipitação, através do ataque em KOH 56% eletrolítico. A ZTA também parece se delimitar numa região de aproximadamente 100 μ m com a ferrita menos uniforme em tamanho.

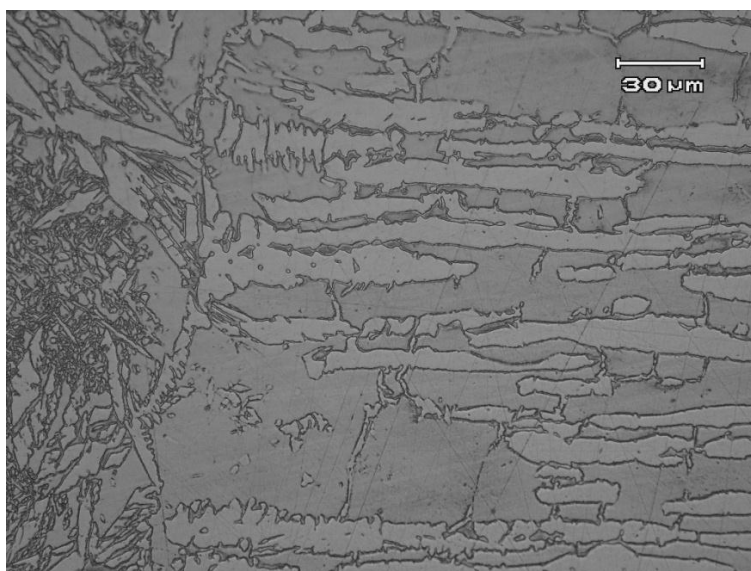


Figura 33 região da ZTA após hidrogenada e submetida ao ensaio de SSRT. Nota-se a disformidade da ferrita, representada pela região clara. Ataque KOH 56% eletrolítico (foto do autor).

5.5.2 Análise Microestrutural: trincas secundárias

Os corpos de prova ensaiados ao ar apresentaram regiões de microvazios, junto ao plano de fratura, o que caracteriza uma fratura de modo dúctil. Pode-se visualizar melhor essa característica de ductilidade do material através da figura 34.



Figura 34 presença de vazios formados próximos a fratura em corpos de prova ensaiados ao ar. Ataque eletrolítico KOH 56% (foto do autor).

Os corpos de prova submetidos a potencial de $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$ já demonstraram uma quantidade apreciável de trincas secundárias porém estas são muito pequenas, vide figura 35.



Figura 35 presença de trinca secundária de maior profundidade visualizada próximo a fratura em corpos de prova ensaiados em SSRT em $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$. Ataque eletrolítico KOH 56% (foto do autor).

Através de visualizações de várias regiões foi possível concluir que as trincas iniciaram sempre em grãos de ferrita na superfície. Somente uma trinca secundária na superfície alcançou o tamanho de $123\mu\text{m}$. Trincas secundárias internas foram visualizadas na ferrita.

As trincas secundárias foram mais visíveis nos corpos de prova submetidos a $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$. Trincas de profundidade de até $255\mu\text{m}$ da superfície foram observadas nesse potencial, como pode ser visto através da figura 36. Bem como existem outras tantas com comprimento maior que $100\mu\text{m}$ a partir da superfície. Uma quantidade maior de trincas secundárias pode ser vistas na superfície da amostra e todas iniciando na ferrita.

Outro fato que merece ser destacado é a forma que a trinca se propaga dentro do material. A trinca tem dificuldade de transpassar a austenita, sendo que trincas internas a frente da trinca muitas vezes parecem se formar para então diminuir a energia necessária para propagar na austenita, como pode ser visualizado na figura 37. Ainda outra possibilidade de desenvolvimento da trinca quando impedida pela austenita é propagar-se através do contorno ferrita/austenita.

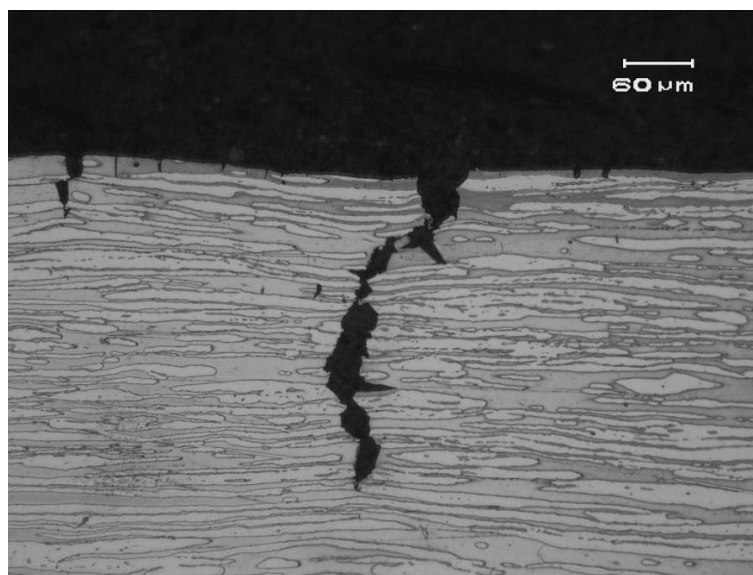


Figura 36 corpo de prova ensaiado a $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$ em SSRT demonstra grande número de trincas secundárias, na superfície e internas. Ataque eletrolítico KOH 56% (foto do autor).

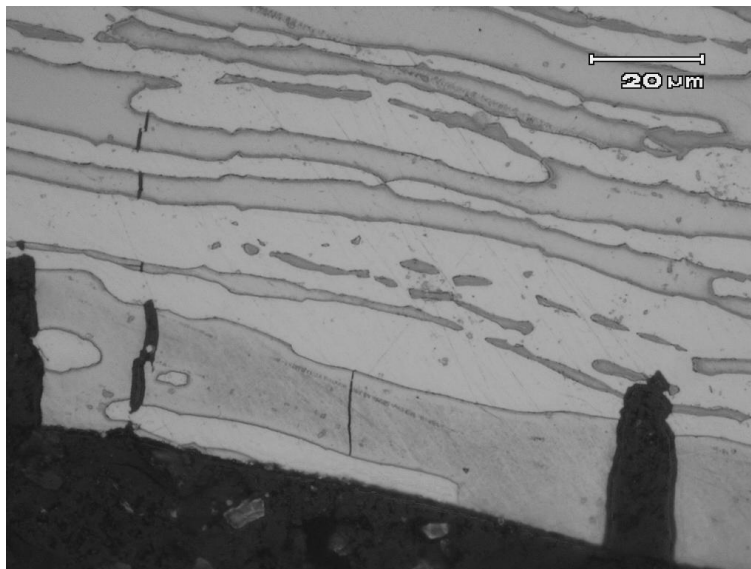


Figura 37 trincas secundárias, na superfície e internas, iniciadas na ferrita após ensaio de SSRT submetido a $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$. Ataque eletrolítico KOH 56% (foto do autor).

El-Yazgi e Hardie (1999) obtiveram resultados semelhantes, sendo que a trinca pode ser impedida na austenita, ou seja, parar seu crescimento ao encontrar essa fase, ser defletida através do contorno do grão ou então cruzar inteiramente essa fase e continuar propagando. A deflexão pode ser entendida visto que quando o hidrogênio se aproxima da austenita, esta por não ter uma boa difusividade faz com que ocorra um acúmulo de hidrogênio na rede cristalina promovendo, dessa forma, um favorável caminho para a trinca.

Entretanto, em potenciais de $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$ a trinca secundária mais profunda tem somente $60,1\mu\text{m}$. Outras trincas secundárias iniciaram na ferrita mas foram contidas em sua grande maioria na primeira fase austenítica a frente dessa trinca, como visualizado através da figura 39. No potencial aplicado, poucas trincas internas foram observadas, levando a possibilidade que o hidrogênio fornecido localizar-se principalmente na trinca principal.

Um dos fatores que podem ter levado a uma menor formação de trincas na superfície do material a $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$, comparado com o material submetido a $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$, pode se dar ao fato da presença de uma camada calcomagnesiana mais aderente e de maior espessura, o que de fato concorda com os resultados obtidos por Zucchi et. al. (2006).

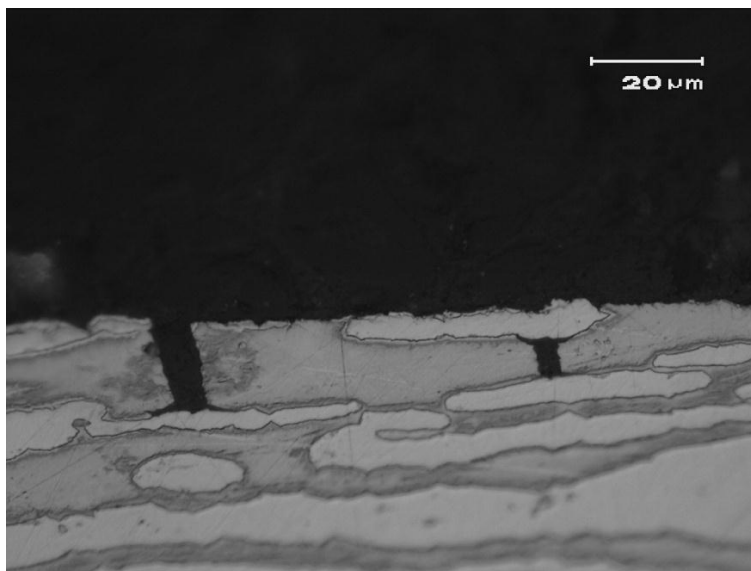


Figura 38 trincas secundárias, na superfície e internas, iniciadas na ferrita após ensaio de SSRT submetido a $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$. Ataque eletrolítico KOH 56% (foto do autor).

5.6 Caracterização Fractográfica

Os corpos de prova ensaiados ao ar mostraram mecanismo de fratura dúctil apresentando basicamente *dimples* equiaxiais e *tear dimples*, como mostra a figura 39. Esse fator se deve ao comportamento dúctil do material e algum escorregamento localizado.

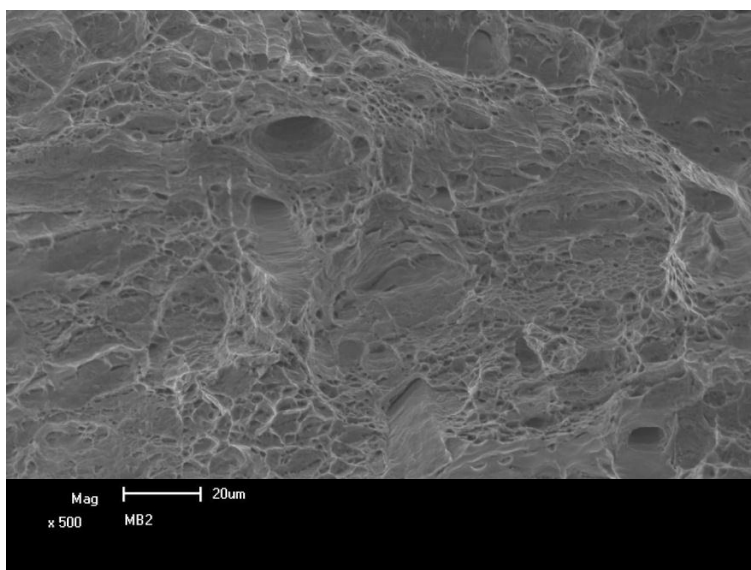


Figura 39 fractografia em MEV mostrando *dimples* e *tear dimples* em amostra MB2 ensaiada ao ar (foto do autor).

A figura 40 mostra à região próxima a superfície de onde o corpo de prova submetido a $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$ fraturou. Pode-se perceber que a fratura ocorreu de modo frágil, ao menos, próximo a superfície, apresentando grande quantidade de clivagens e algumas pequenas áreas de quaseclivagem. Young et. al. (2005) relataram que a presença de quaseclivagem já caracterizava um indício de fragilização devido ao hidrogênio.

Também pode ser visível na figura 40 uma trinca interna formada. Já o centro da amostra, como representado pela figura 41 apresentou dimples rasos, indicando pequena ductibilidade mesmo apresentando um mecanismo de fratura dúctil.

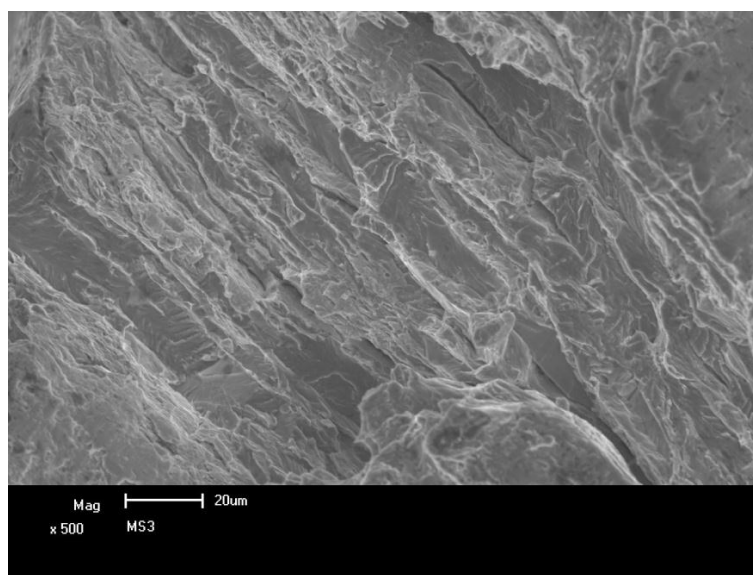


Figura 40 fractografia em MEV mostrando clivagem, quaseclivagem e trincas internas próximo a superfície do corpo de prova MS3 submetido a $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$ (foto do autor).

Não foram observadas diferenças nos micromecanismos de fratura entre os corpos de prova constituídos de somente por metal de base e aqueles que apresentavam solda.

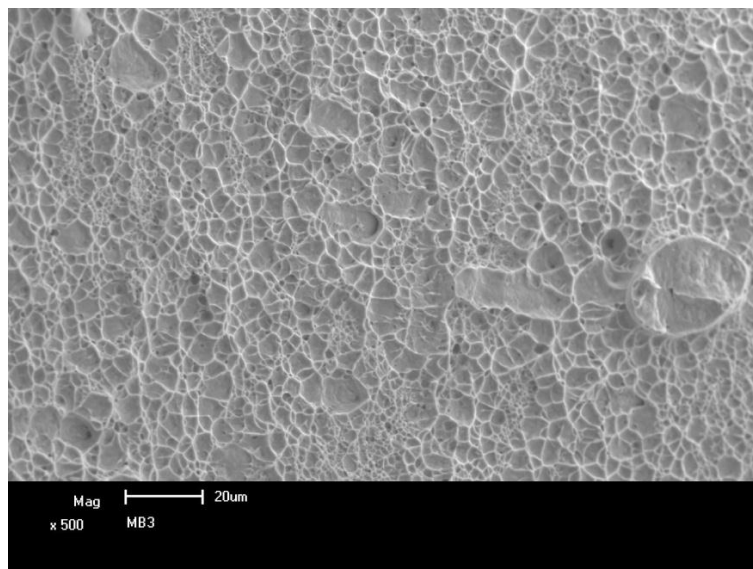


Figura 41 fractografia em MEV mostrando que *dimples rasos* predominam no centro dos corpos de prova submetidos a $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$ (foto do autor).

Os corpos de prova submetidos ao potencial de $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$ já mudam seu ligeiramente seu modo de fratura, onde na superfície além de encontrarem-se menos resquícios de quaseclivagem, há um maior número de trincas internas, como ilustrado pela figura 42.

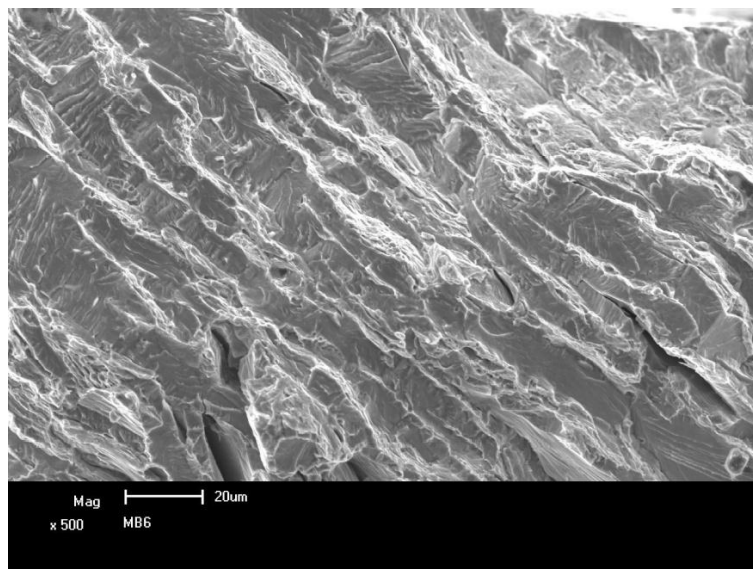


Figura 42 fractografia em MEV mostrando clivagens, menor quantidade de quaseclivagem e um número considerável de trincas internas podem ser observadas na superfície do corpo de prova MB6 submetido a $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$ (foto do autor).

O centro do corpo de prova também apresenta *dimples* rasos, semelhantes a figura 41. Porém, agora ocorre aproximadamente a meio raio uma formação de escorregamento, devido ao micromecanismo dúctil de fratura, e da presença de hidrogênio no contorno de grão, como visualizado através da figura 43.

Observou-se que não há aparente mudança no mecanismo de fratura entre os corpos de prova de MB e os realizados com MS nos corpos de prova submetidos a $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$.

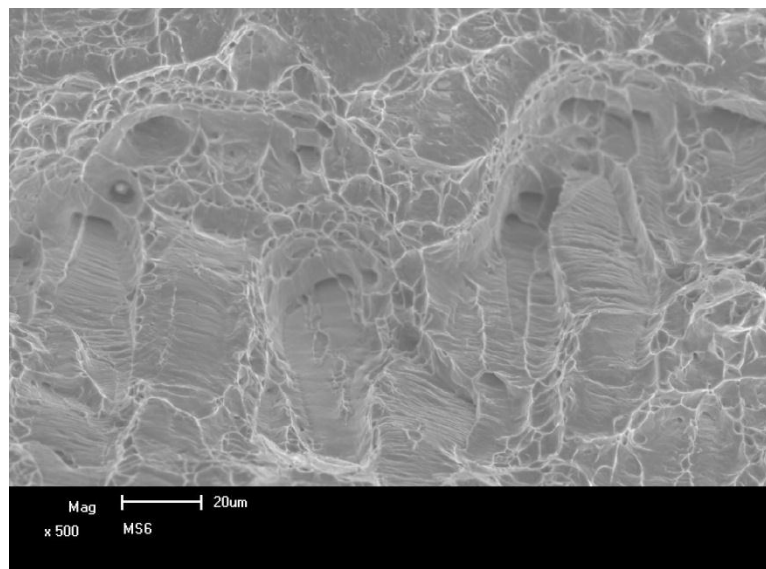


Figura 43 fractografia em MEV denota a presença de *dimples* e deslizamentos dúcteis ao meio raio do corpo de prova MS6 submetido a $-950\text{mV}_{\text{ECS}}$ (foto do autor).

Os corpos de prova submetidos ao potencial catódico mais agressivo para o SDSS, nesse trabalho $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$, apresentaram na uma fratura frágil próximo a superfície do material, onde pode ser visto clivagem em formato de flocos, como mostra a figura 44, indicando menor tenacidade do material nessa área. A presença de nítidos *river patterns* também dá a idéia de que uma maior concentração de hidrogênio provoca uma diminuição da zona coesiva e, portanto uma maior facilidade de propagação em planos secundários de clivagem. A figura 45 representa a região de meio raio onde é possível encontrar clivagens e algumas pequenas regiões de quaseclivagem, bem como também certa quantidade de trincas internas. No centro desses corpos de prova há a presença de *dimples* rasos, *tear dimples* bem como a presença de escorregamentos localizados, como mostra a figura 46.

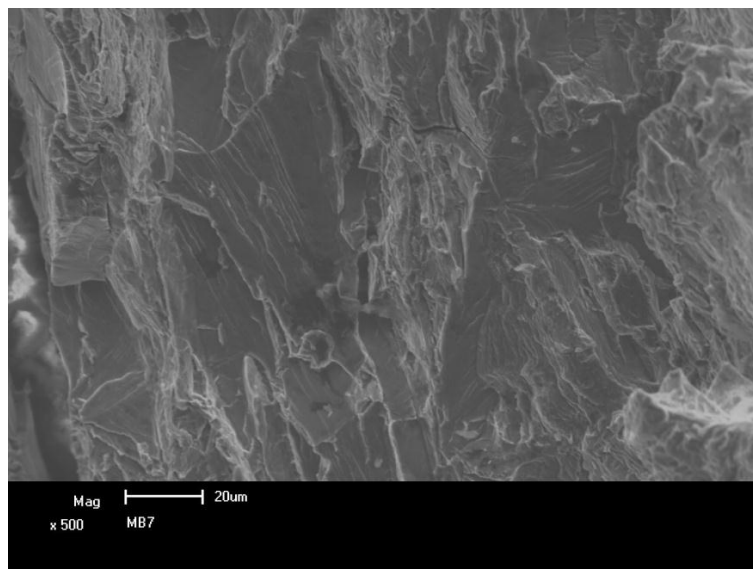


Figura 44 fractografia em MEV mostrando clivagem em flocos com presença de *river patterns* bastante visíveis próximo a superfície do corpo de prova MB7 submetido a $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$ (foto do autor).

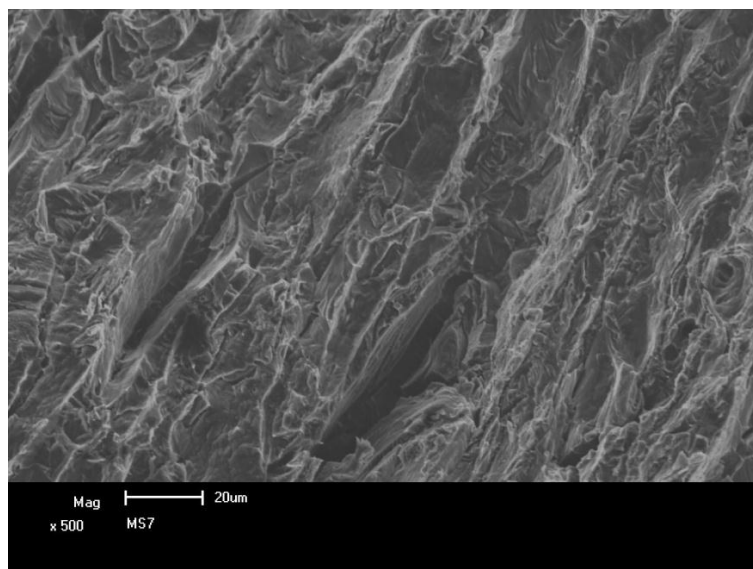


Figura 45 fractografia em MEV mostrando a presença de clivagem em flocos, bem como presença de quaseclivagem a meio raio do corpo de prova MS7 submetido a $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$ (foto do autor).

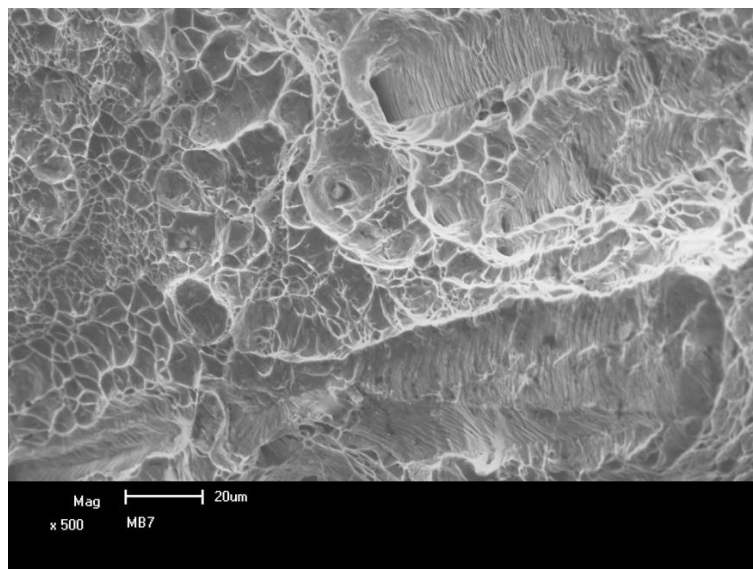


Figura 46 fractografia em MEV mostrando *dimples* e presença significativa de deslizamentos localizados no centro do corpo de prova MB7 submetido a $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$ (foto do autor).

Nesse caso também como os anteriores, não apresentou qualquer mudança significativa entre os corpos de prova de MB e MS. O corpo de prova MS8 que fraturou na região do metal de solda exibiu clivagem no meio raio da amostra, como mostra a figura 47.

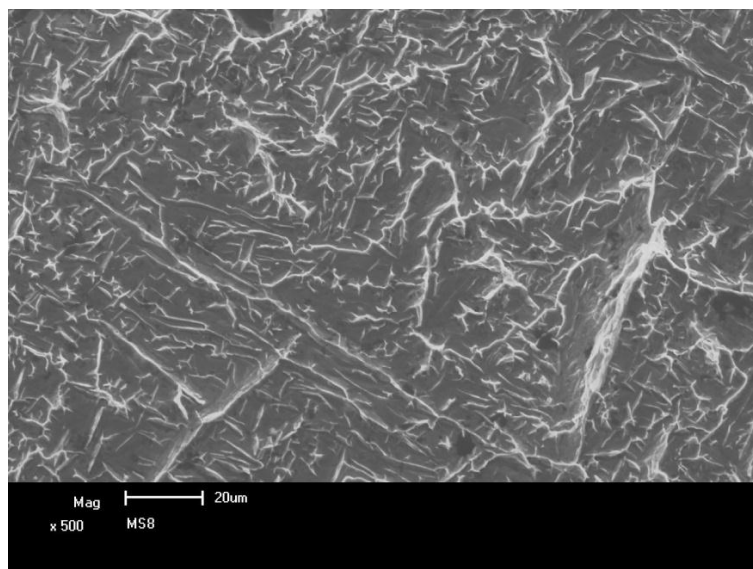


Figura 47 fractografia em MEV mostrando a presença de clivagem na frente da trinca do corpo de prova MS8 fraturado na solda submetido a $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$ (foto do autor).

Em outras regiões demonstrou mecanismo de fratura por clivagem em flocos e o centro, visualizado através da figura 48. A presença de *dimples* altamente finos e rasos pode denotar a perda de fragilidade nessa área. Próximo a superfície essa amostra também apresentou fratura por facetas de clivagem em flocos.

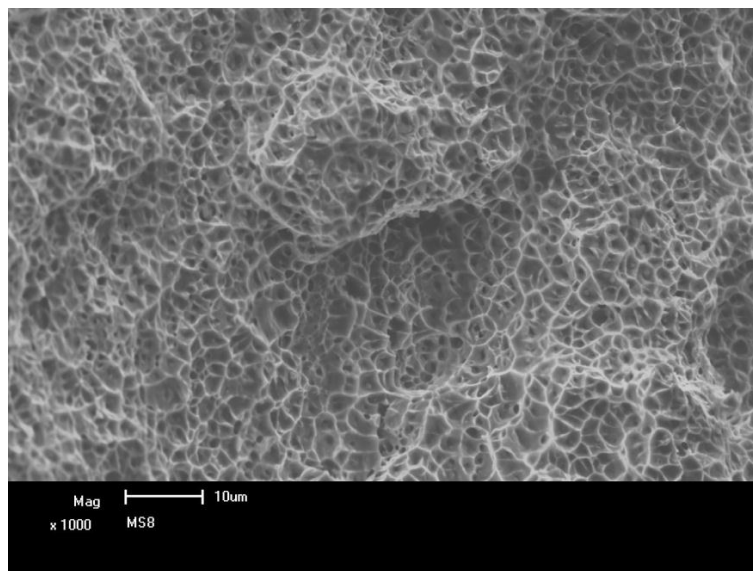


Figura 48 fractografia em MEV mostra o centro do corpo de prova MS8 fraturado na solda com presença de *dimples* muito rasos quando submetido a $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$ (foto do autor).

A trinca secundária foi também analisada por MEV, conforme a figura 49, e verificou-se o mecanismo de fratura frágil próximo a superfície. No caso abaixo a presença de clivagem e quaseclivagem é visível, o que está de acordo com a superfície de fratura principal para o mesmo potencial aplicado.

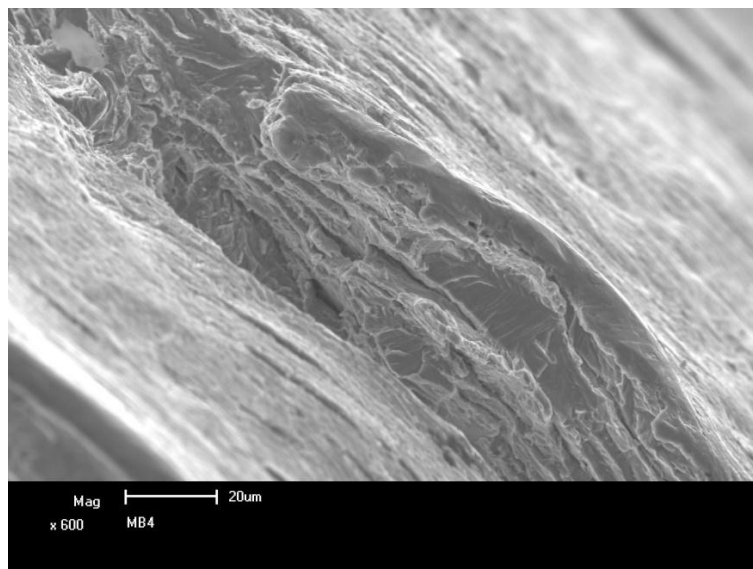


Figura 49 material submetido a $-800mV_{ECS}$ já demonstrou trincas secundárias na superfície com características frágeis, através da presença de clivagem e quaseclivagem visíveis (foto do autor).

Devido à relativa pouca quantidade amostras é necessário salientar que é um estudo qualitativo e não quantitativo, já que não foram realizados ensaios conforme necessidades estatísticas. Esse não cumprimento estatístico se deve ao alto custo de ensaio e ao elevado tempo para realizar os testes, o que inviabilizariam a pesquisa.

Devemos ressaltar que não se pode tornar como regra os resultados obtidos nesse trabalho, visto que é necessário entender que em campo diversos fatores podem levar a ruptura e dano estrutural do componente levando este ao colapso. Estudos de tenacidade à fratura podem trazer resultados interessantes para entender como a trinca se comporta no meio desejado.

Outra vez, como o teste a região soldada somente se restringe a região de raiz de solda é necessário entender que as trincas iniciam-se em sua grande parte na superfície. Assim, a geometria da solda que une as chapas soldadas tem uma influência significativa para a nucleação e propagação de uma trinca.

Ensaio de fadiga realizando com o SDSS podem vir a complementar ainda mais a potencialidade de utilização desse aço em estruturas offshore. Porém, a presente pesquisa já se

tornou interessante, pois permite concluir que já a -800mVECS o aço UNS S32760 apresenta comportamento frágil, em desacordo com o trabalho proposto por Woolin e Gregori (2004).

6.0 CONCLUSÕES

Esta pesquisa teve como objetivo analisar a influência da variação do potencial catódico aplicado no aço UNS S32760 e submeter este aço ao ensaio de baixa taxa de deformação para, então, analisar as propriedades deste aço, como tensão máxima, alongamento total e a redução de área na região de fratura. Porém, nenhuma dessas técnicas poderia ser determinante por si sem contar com outras caracterizações de estrutura, macroestrutura e fractografia. Para gerar resultados qualitativos, foi criado um programa experimental que por sua vez, possibilitaram a identificação dos fatores significativos para o entendimento dessa questão. Cabe salientar que as conclusões e as considerações que seguem, restringem-se ao âmbito desta pesquisa.

No experimento realizado, concluiu-se que quanto maior o potencial catódico aplicado maior será a influência significativa nas propriedades mecânicas analisadas, diminuindo as mesmas tanto no metal de base como na região soldada.

O alongamento teve uma diminuição notável à medida que o potencial foi se tornando mais negativo. Os valores para os corpos de prova submetidos ao potencial de $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$ chegaram a reduzir, tomados os valores em média, uma redução de 39% do alongamento comparados com aqueles realizados ao ar.

A tensão máxima, diminui à medida que se aumentou o potencial catódico aplicado. Já com a aplicação de $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$, a tensão máxima reduziu, tomando média, cerca de 55MPa, representando uma redução um pouco maior que 7%, comparado aos resultados ao ar. Ainda, o efeito deletério da absorção de hidrogênio chega a reduzir, quando exposto a potencial de $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$, a resistência máxima do material quando tomado média, acima 104MPa. Isso representa uma redução de pouco mais de 13.5% em relação aos resultados ao ar.

A tensão de escoamento também tem seu valor reduzido a medida que o potencial catódico é aplicado.

Assim como as duas propriedades mecânicas abordadas anteriormente, a redução de área na região de fratura se tornou menor quanto maior o potencial na qual o material foi aplicado. Isso se deve a presença de hidrogênio que aumenta a tensão localmente e faz com que o material perca a tenacidade para uma mesma deformação imposta.

Com relação a fratura nos corpos de prova, exceto o corpo de prova MS8, ocorreram no metal de base.

As análises fractográficas demonstraram que quando o material foi submetido a $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$ houve a visualização de facetas de clivagem próximo a superfície e apesar do centro mostrar a presença de *dimples* estes são de forma rasa, o que sugere que o material perdeu tenacidade considerável mesmo na região central devido a presença de hidrogênio. Adicionalmente as trincas secundárias na superfície apresentam mecanismo frágil já neste potencial aplicado.

A presença de mecanismos de deformação localizadas, no meio raio do corpo de prova submetido ao potencial de $-900\text{mV}_{\text{ECS}}$, e no centro do corpo de prova de $-1100\text{mV}_{\text{ECS}}$, sugerem que o uma parcela de hidrogênio possa ter armazenado-se no contorno de grão ferrita/austenita. Assim, este diminuiu a força coesiva entre as fases proporcionando o deslizamento visto que, possivelmente, o hidrogênio observado na ferrita não era suficiente para promover a clivagem.

7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Abaixo se apresentam algumas sugestões para complementação ou mesmo atualização do trabalho realizado, a fim de obter mais informações relevantes no uso do SDSS UNS S32760.

Realizar testes de tenacidade à fratura no material a $-800\text{mV}_{\text{ECS}}$, tendo como finalidade validar a informação que o material tem comportamento indesejado já sob este potencial, levando que em campo, os engenheiros tenham informações confiáveis e possam tomar precauções mesmo quando aplicado um potencial catódico mais baixo, porém não menos preocupante.

Poderá se com proteção catódica acoplada atmosferas diferentes, como a utilização de CO_2 , H_2S , em ensaios SSRT para compreender melhor o efeito deletério desses e sua contribuição para a hidrogenação do substrato.

Realizar testes de fadiga ao meio, com e sem hidrogenação anterior ao teste, a fim de prever o comportamento do material e estudar se há diferença notável no meio de propagação da trinca através de caracterizações microestruturais e fractográficas.

Com o intuito de proteger a estrutura do efeito deletério da proteção catódica devido a interligação metálica em estruturas *offshore*, poderá se estudar a possibilidade de uso de alguma estrutura polimérica ou biofilmes a fim de evitar o dano estrutural devido a permeação de hidrogênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKSELSEN, O. M.; JOHNSEN, R.; EGGEN, T. G.; NYHUS, B. Cathodic protection. In: _____. **Welding and corrosion/corrosion protection of 12% Cr steel: a state of the art review**. Materials and chemistry, SINTEF, Norway, p. 38-51, 2005.
- AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1141-98**: standard practice for the preparation of substitute ocean water. West Conshohcken, 1998.
- _____. **ASTM G 129-00**: standard practice for slow strain rate testing to evaluate the susceptibility of metallic materials to environmentally assisted cracking. West Conshohcken, 1998.
- _____. **ASTM E 8M – 00b**: standard test method for tension testing of metallic materials [metric]. West Conshohcken, 2000.
- ANGELINI, E.; DE BENEDETTI, B.; ROSALBINO, F. Microstructural evolution and localized corrosion resistance of an aged superduplex stainless steel. **Corrosion Science**, 46, p. 1351-1367, 2004.
- ARMAS, I. A. Duplex stainless steel: brief history and some recent alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering**, v. 1, n. 1, p. 51-57, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8108**: ataque com reativos metalográficos em ligas ferrosas – procedimento. Rio de Janeiro, 1983.
- _____. **ABNT NBR 13284**: preparação de corpos-de-prova para análise metalográfica – procedimento. Rio de Janeiro, 1995.
- _____. **ABNT NBR NM ISO 6507-1**: materiais metálicos – ensaio de dureza Vickers parte 1: método de ensaio. Rio de Janeiro, 2008.
- BAECKMANN, W. V.; RICHTER, B. Marine Structures and Offshore Pipelines. In: BAECKMANN, W. V.; SCHEWENK, W.; PRINZ, W. **Handbook of cathodic protection: theory and practice of electrochemical protection process**, 3rd edition, Gulf Professional Publishing, p. 367-390, 1997.
- BAXTER, R.; BRITTON, J. Offshore cathodic protection 101: what is it and how it works. Disponível em: <<http://www.cathodicprotection101.com>>. Acesso em 30 de junho de 2011.
- BEAVERS, J. A.; KOCH, G. H. Limitations of the slow strain rate test technique. In: KANE, S. D. **Slow strain rate testing for the evaluation of environmentally induced cracking**:

research and engineering applications. American Society for Testing and Materials, Baltimore, p. 22-39, 1993.

BRANCO, C. M.; FERNANDES, A. A.; CASTRO, P. T. Introdução ao estudo da fadiga. In: _____. **Fadiga de estruturas soldadas**, Editora Fundação Calouste/Gulberkian, 1ª edição, p. 184, 1986.

CHARLES, J.; FARIA, R. A. Aços inoxidáveis duplex e aplicações em óleo e gás. Arcelormittal, p. 247-254, [2008].

CHOU, S. L.; TSAI, W. T. Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution. **Materials Chemistry and Physics**, 60, p. 137-142, 1999a.

_____. Effect of grain size on the hydrogen-assisted cracking in duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering**, A270, p. 219-224, 1999b.

CLELAND, J. H. What does the pitting resistance equivalent really tell us?. **Engineer Failure Analysis**, v. 3, n. 1, p. 65-69, 1996.

COMER, A.; LOONEY, L. Crack propagation resistance of Zeron 100 GTA and SMA weld metal in synthetic seawater under cathodic overpotential. **International Journal of Fatigue**, 30, p. 444-452, 2008.

CRUM, J. R.; STROEMAKER, L. E.; KISER, S. D. Special alloys and overmatching welding products solve FGD corrosion problems. **Special Metals**, [1999].

DAVIS, J. R. Metallurgy and properties of wrought stainless steel. In: _____. **ASM specialty handbook: stainless steel**. ASM International. Second printing, p. 32-34, 1996.

DELAFOSSÉ, D; MAGNIN, T. Hydrogen induced plasticity in stress corrosion cracking of engineering systems. **Engineering Fracture Mechanics**, 68, p. 693-729, 2001.

DET NORSKE VERITAS. **DNV-RP-F112**: design of duplex stainless steel subsea equipment exposed to cathodic protection, Høvik, 2006.

DEXTER, S. C.; LIN, S-H. Effect of marine biofilms on cathodic protection. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 29, p. 231-249, 1992.

DI COCCO, V; FRANZESE, E; IACOVIELLO, F; NATALI, S. 22 Cr 5 Ni duplex and 25 Cr 7 Ni superduplex stainless steel: Hydrogen influence on fatigue crack propagation resistance. **Engineering Fracture Mechanics**, 75, p. 705-714, 2008.

DICK, L. F. **Estudos eletroquímicos de permeação de hidrogênio e determinação de concentrações críticas de hidrogênio em aços de alta dureza**. 1986. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ELHOUD, A. M.; RENTON, N. C.; DEANS, W. F. Hydrogen embrittlement of super duplex stainless steel in acid solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, p. 6455-6464, 2010.

ELIAZ, N.; SHACHAR, A.; TAL, B.; ELIEZER, D. Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels. **Engineering Failure Analysis**, 9, P. 167-184. 2002.

EL-YAZGI, A. A.; HARDIE, D. The embrittlement of a duplex stainless steel by hydrogen in a variety of environments. **Corrosion Science**, v. 38, n. 5, p. 735-744, 1996.

_____. Stress corrosion cracking of duplex and super duplex stainless steel in sour environments. **Corrosion Science**, v. 40, n. 6, p. 909-930, 1998.

EZUBER, H. M.; EL-HOUD, A.; EL-SHAWESH, F. Effects of sigma phase precipitation on seawater pitting of duplex stainless steel. **Desalination**, 207, p. 268-275, 2007.

FELLOWS, J. A.; BEACHEM, C. D.; DAHLBERG, P.; GARDNER, W. E.; JENSEN, W. L.; JOHARI, O.; MEYN, D.; MURR, L. E.; PELLISSIER, G. E.; PELLOUX, R. M.; WHITESON, B. V.; WILLIAMS, J. C.; DURAND, E. A. Interpretations of scanning-electron-microscope fractographs. In: **Fractography and atlas of fractographs**. ASM International, 8th edition, v. 9, p. 64-78, 1974.

GELDER, K. V.; ERLINGS, J. G.; DAMEN, J. W. M.; VISSER, A. The stress corrosion cracking of duplex stainless steel in H₂S/CO₂/Cl⁻ environments. **Corrosion Science**, v. 27, n. 10/11, p. 1271-1279, 1987.

GENTIL, V. Corrosão associada a solicitações mecânicas; Proteção catódica. In: _____. **Corrosão**. Segunda edição. Editora Guanabara, Rio de Janeiro, p. 227-229; p. 385-418, 1987.

GLOWACKA, A.; SWIATNICKI, W. A. Effect of hydrogen charging on the microstructure evolution of duplex stainless steel. **Materials Chemistry and Physics**, 81, p. 496-499, 2003.

HIBNER, E. L. Improved SSR test for acceptance criterion. In: KANE, S. D. **Slow strain rate testing for the evaluation of environmentally induced cracking: research and engineering applications**. American Society for Testing and Materials, Baltimore, p. 290-295, 1993.

IACOVIELLO, F.; HABASHI, M.; CAVALLINI, M. Hydrogen embrittlement in the duplex stainless steel Z2CND2205 hydrogen-charged at 200°C. **Materials Science and Engineering**, A224, p. 116-124, 1997.

KAÇAR, R. Effect of solidification mode and morphology of microstructure on the hydrogen content of duplex stainless steel weld metal. **Materials and Design**, 25, p. 1-9, 2004.

LEITE, R. A. **Avaliação da tenacidade à fratura de uma junta soldada de uma aço inoxidável super duplex com utilização de proteção catódica**. 2009. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

- LUU, W. C.; LIU, P. W.; WU, J. K. Hydrogen transport and degradation of a commercial duplex stainless steel. **Corrosion Science**, 44, p. 1783-1791, 2002.
- MARINELLI, M. C.; EL BARTALI, A.; SIGNORELLI, J. W.; EVRARD, P.; AUBIN, V.; ARMAS, I. A.; MOREUIL, S. D. Activated slip systems and microcrack path in LCF of a duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering**, A509, p. 81-88, 2009.
- MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Heat treatment temperature influence on ASTM A890 GR 6A super duplex stainless steel microstructure. **Materials Characterization**, 55, p. 225-233, 2005.
- MICHALSKA, J.; SOZANSKA, M.; HETMANCZYK, M. Application of quantitative fractography in the assessment of hydrogen damage of duplex stainless steel. **Material Characterization**, 60, p. 1100-1106, 2009.
- MOURA, V. S.; LIMA, L. D.; PARDAL, J. M.; KINA, A. Y.; CORTE, R. R. A.; TAVARES, S. S. M. Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803. **Materials Characterization**, 59, p. 1127-1132, 2008.
- NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERING. **NACE TM 0198-98**: slow strain test method for screening corrosion-resistant alloys (CRAs) for stress corrosion cracking in sour oilfield service. Houston, 1998. [38]
- OLDEN, V.; THAULOW, C.; JOHNSEN, R. Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels. **Materials and Design**, 29, p. 1934-1948, 2008.
- OLDEN, V.; THAULOW, C.; JOHNSEN, R.; ØSTBY, E. Cohesive zone modeling of hydrogen-induced stress cracking in 25% Cr duplex stainless steel. **Scripta Materialia**, 57, p. 615-618, 2007.
- OLDEN, V.; THAULOW, C.; JOHNSEN, R.; ØSTBY, E.; BERSTAD, T. Influence of hydrogen from cathodic protection on the fracture susceptibility of 25%Cr duplex stainless steel: constant load SENT testing and FE-modelling using hydrogen influenced cohesive zone elements. **Engineering Fracture Mechanics**, 76, p. 827-844, 2009.
- OLSSON, J.; BERGQUIST, A.; OLSSON, A.; SEDERHOLM, B. The suitability of stainless steel for road construction. In: STAINLESS STEEL WORLD CONFERENCE, November 2007, Maastricht, Netherlands. **Proceedings...** Avesta, Sweden: Outokumpu Stainless AB, p. 1-13, 2008.
- ONI, A. Effects of cathodic overprotection on some mechanical properties of a dual-phase low alloy steel in sea water. **Construction and building materials**, v. 10, n. 6, p. 481-484, 1996.
- PARKINS, R. N. Slow strain rate testing: 25 years of experience. In: KANE, S. D. **Slow strain rate testing for the evaluation of environmentally induced cracking: research and engineering applications**. American Society for Testing and Materials, Baltimore, p. 7-21, 1993.

PECKNER, D.; BERNSTEIN, I. M. In: DAVIS, J. R. **ASM specialty handbook: stainless steel**. ASM International. Second printing, 1996.

PEREIRA, Y. S. **Avaliação da criticidade de trincas superficiais em aços inoxidáveis superduplex fragilizados pelo hidrogênio devido ao efeito colateral da proteção catódica**. 2009. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

PHULL, B. Evaluating stress corrosion cracking. In: **Corrosion**, ASM International, v. 13, p. 575-616, 2003.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, 58, p. 65-71, 2007.

REN, X. C.; CHU, W. Y.; SU, Y. J.; LI, J. X.; QIAO, L. J.; JIANG, B.; ZHANG, M. R.; CHEN, G. The effects of atomic hydrogen and flake on mechanical properties of a tyre steel. **Materials Science and Engineering**, A491, p. 164-171, 2008.

ROBSON, D. N. C. Cathodic protection of offshore structure materials: problems and solutions. **Materials and Design**, v. 7, n. 3, p. 134-142, 1986.

RUSBAND, W. **Image J User Guide**. National Institute of Mental Health, Bethesda, USA, 2010.

SANTOS, F. P. **Desenvolvimento de ensaios de corrosão-fadiga para juntas soldadas de aço API 5L X60**. 2006. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

STROE, M. E. **Hydrogen embrittlement of ferrous materials**. 2006. 252 f. Thesis (Ph.D. degree in Applied Sciences) – Department of Matter and Materials, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles.

TAN, H; JIANG, Y; DENG, B; SUN, T; XU, J; LI, J. Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**, 60, p. 1049-1054, 2009.

VILLALBA, E.; ATRENS, A. Hydrogen embrittlement and rock bolt stress corrosion cracking. **Engineering Failure Analysis**, 16, p. 164-175, 2009.

WEI, R. P.; KLIER, K.; SIMMONS, G. W.; CHOU, Y. T. Fracture mechanics and surface chemistry investigations of environment-assisted crack growth. In: GIBALA, R.; HEHEMANN, R. F. **Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking**. 6th edition. American Society for Metals, p. 103-133, 1995.

WEIBULL, I. Duplex stainless steel and their application, particularly in centrifugal separators: parte B corrosion resistance. **Materials and Design**, v. 8, n. 2, 1987.

WOOLIN, P.; GREGORI, A. Avoiding hydrogen embrittlement stress cracking of ferritic austenitic stainless steel under cathodic protection. In: 23rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON OFFSHORE MECHANICS AND ARTIC ENGINEERING, June, 2004, Vancouver, Canada. **Proceedings...** Vancouver, Canada, p. 777-784, 2004.

YAMAMOTO, K.; HOSOYA, K. Corrosivity of Br⁻ and Cl⁻ on duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering**, A198, p. 239-243, 1995.

YOUNG, M. C.; CHAN, S. L. I.; TSAY, L. W.; CHIN, C. -S. Hydrogen-enhanced cracking of 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Chemistry and Physics**, 91, p. 21-27, 2005.

ZAKROCZYMSKY, T.; GLOWACKA, A.; SWIATNICKI, W. A. Effect of hydrogen concentration on the embrittlement of a duplex stainless steel. **Corrosion Science**, 47, p. 1403-1414, 2005.

ZAKROCZYMSKY, T.; OWCZAREK, E. Electrochemical investigation of hydrogen absorption in a duplex stainless steel. **Acta Materialia**, 50, p. 2701-2713, 2002.

ZAPFFE, C. A.; CLOGG, M. JR; Fracture mechanisms and microfractographic features. In: BROOKS, C. R.; CHOUDHURY, A. **Failure Analysis of Engineering Materials**. Edited by McGraw-Hill, p. 129 – 152, 2002.

ZHANG, L.; YIMING, J.; DENG, B.; ZHANG, W.; XU, J.; LI, J. Effect of aging on the corrosion resistance of 2101 lean duplex stainless steel. **Materials Characterization**, 60, p. 1522-1528, 2009.

ZUCCHI, F.; GRASSI, V.; MONTICELLI, C.; TRABANELLI, G. Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel under cathodic protection in acidic artificial sea water in the presence of sulphide ions. **Corrosion Science**, 48, p. 522-530, 2006.

<www.bssa.org.br>, acesso em 02 de maio de 2011.

<www.keytometals.com>, acesso em 01 de maio de 2011.

<www.sandvik.com>, acesso em 07 de maio de 2011.

<www.statoil.com>, acesso em 29 de junho de 2011.