

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

PPGEM

TRINCAMENTO SOB TENSÃO INDUZIDO PELO HIDROGÊNIO
EM AÇOS SUPERDÚPLEX SUBMETIDOS À PROTEÇÃO CATÓDICA

Rodrigo Pommerehn Vitiello

Dissertação para obtenção de Título de

Mestre em Engenharia

Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos

Porto Alegre 2009

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

PPGEM

TRINCAMENTO SOB TENSÃO INDUZIDO PELO HIDROGÊNIO
EM AÇOS SUPERDÚPLEX SUBMETIDOS À PROTEÇÃO CATÓDICA

RODRIGO POMMEREHN VITIELLO

MSc. Engenheiro de Materiais

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos.

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Walmar Baptista, Cenpes, Petrobras;

Prof. Dr. Rodrigo Domingos de Sá Lisboa, Cenpes, Petrobras;

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker, PPGEM, UFRGS.

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

À toda equipe da UN-RIO/ENGP/EMI e em especial ao Eng. Carlos Rodrigo D'ávila pelo apoio no desenvolvimento do trabalho.

Ao Eng. Márcio Humberto Silva Siqueira pela disponibilidade e suporte.

Ao professor Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski pela orientação.

Aos colegas do CEINSP 2008 pela amizade e companheirismo.

À Petrobras pelo incentivo e apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT	XV
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Desenvolvimento dos Aços Dúplex.....	2
2.2 Propriedades Metalúrgicas dos Aços Superdúplex	4
2.2.1 Fases Intermetálicas Formadas Acima de 600°C	9
2.2.2 Fases Intermetálicas Formadas Abaixo de 600°C	10
2.3 Propriedades Mecânicas dos Aços Superdúplex	11
2.3.1 Resistência Mecânica	11
2.3.2 Tenacidade.....	12
2.3.3 Fadiga e Corrosão sob Fadiga	13
2.4 Resistência à Corrosão dos Aços Superdúplex	14
2.4.1 Corrosão Generalizada	14
2.4.2 Resistência à Corrosão por Pite e por Fresta	16
2.4.3 Resistência à Corrosão Sob Tensão.....	18
2.5 Soldagem dos Aços Inoxidáveis Superdúplex	19
2.5.1 Formação da Microestrutura Austeno-ferrítica	19
2.5.2 Determinação do Teor de Ferrita.....	20
2.5.3 Procedimento de Soldagem	22
2.5.4 Metais de Adição	24
2.5.5 Gases de Proteção e Purga.....	24
2.5.6 Tratamento Térmico Após a Soldagem.....	24
2.5.7 Propriedades Mecânicas das Soldas	25
2.5.8 Resistência à Corrosão das Soldas.....	27
2.6 Proteção Catódica.....	28
2.6.1 Campo de Aplicação.....	28

2.6.2	Mecanismo Básico.....	28
2.6.3	Tipos de Proteção	32
2.6.3.1	Proteção Catódica Galvânica.....	32
2.6.3.2	Proteção Catódica por Corrente Impressa	33
2.6.4	Influência dos Revestimentos Protetores.....	34
2.6.5	Critério de Proteção	35
2.7	Efeito da Proteção Catódica nos Aços Superdúplex	35
2.7.1	Geração de Hidrogênio Durante a Proteção Catódica.....	35
2.7.2	Difusão de Hidrogênio nos Aços Superdúplex	38
2.7.3	Efeito da Tensão e Deformação no Acúmulo de Hidrogênio.....	40
2.7.4	Aprisionamento do Hidrogênio (<i>Trapping</i>).....	42
2.7.5	Mecanismos de Fragilização pelo Hidrogênio	43
2.7.6	Conseqüências da Fragilização pelo Hidrogênio.....	44
2.8	Histórico de Falhas	46
2.8.1	Experiência até 1997	46
2.8.2	Experiência após 1997.....	47
2.8.2.1	Falha 1: BP Foinaven	48
2.8.2.2	Falha 2: AmeradaHess Scott	48
2.8.2.3	Falha 3: ChevronTexaco – Conoco Britania	49
2.8.2.4	Falha 4: ExxonMobil Balder	49
2.8.2.5	Falha 5: Shell Garn West.....	50
2.8.2.6	Falha 6: ChevronTexaco Kuito	50
2.8.3	Resumo dos Casos de Falha	51
2.9	Prevenção e Controle da Fragilização pelo Hidrogênio.....	52
2.9.1	Detalhes de Projeto.....	53
2.9.2	Aplicação de Revestimentos Orgânicos	53
2.9.3	Proteção Catódica Controlada por Diodos	54
2.9.4	Controle das Tensões Atuantes.....	55
2.10	Inspeção de Aços Superdúplex	56
2.10.1	Inspeção de Fabricação.....	56
2.10.1.1	Phased Array	57
2.10.2	Inspeção Submarina.....	58
2.10.2.1	ACFM.....	59

3	ESTUDO DE CASO	63
3.1	Tubulação de Superdúplex Submetida à Proteção Catódica	63
3.2	Soldagem dos Tubos dos <i>Hardpipes</i>	65
3.3	Esquema de Pintura dos <i>Hardpipes</i>	66
3.4	Perfil de Potencial Eletroquímico	67
3.5	Inspeção Visual Submarina	68
3.6	Análise Estrutural dos <i>Hardpipes</i>.....	70
3.7	Recomendações Imediatas	73
3.8	Recomendações Futuras	73
4	DISCUSSÃO	74
5	CONCLUSÕES.....	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Microestrutura do aço superdúplex UNS S32750 vista por MEV.....	6
Figura 2.2 Corte através do diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni em 68% de ferro. Pequenas alterações no teor de níquel e cromo provocam grande influência na quantidade de austenita e ferrita nos aços dúplex.....	7
Figura 2.3 Diagrama TTT dos principais precipitados possíveis no aço superdúplex SAF 2507. As curvas apresentam frações de 1% em volume destes precipitados	8
Figura 2.4 Diagrama TTT do aço superdúplex SAF 2507. A curva corresponde a uma tenacidade de 27 J, indicando a fragilização em diferentes temperaturas	13
Figura 2.5 Curvas de polarização potenciodinâmicas do aço dúplex SAF 2205 e do aço austenítico AISI 304.	15
Figura 2.6 Temperaturas Críticas de Pite (CPT) de aços dúplex e superdúplex comparadas a aços inoxidáveis austeníticos em 6% FeCl ₃ , teste ASTM G48 A	17
Figura 2.7 Temperatura Crítica de Corrosão por Fresta (CCT) para aços dúplex e superdúplex comparados a aços inoxidáveis austeníticos em 6% FeCl ₃ , teste ASTM G48 B.....	17
Figura 2.8 Resistência à corrosão sob tensão por cloreto (CST) de aços dúplex e superdúplex comparados a aços inoxidáveis austeníticos em soluções de cloreto.....	18
Figura 2.9 Regiões da ZAC e do metal de solda do aço superdúplex UNS S32750 vista por MEV	20
Figura 2.10 Diagrama WRC 1992 para determinação do <i>ferrite number</i> (FN) de juntas soldadas em aços dúplex.....	21
Figura 2.11 Relação entre a fração de ferrita e o teor de hidrogênio na formação de trincas em soldas de aços dúplex e superdúplex produzidas com gás de proteção	26
Figura 2.12 Tenacidade à fratura do metal de base solda e zona fundida de um aço dúplex SAF 2205 em função de diferentes métodos de soldagem: TIG, arco submerso e eletrodo revestido	27
Figura 2.13 Micropilha de corrosão ampliada.....	29
Figura 2.14 Esquema simplificado da aplicação de proteção catódica numa instalação marítima.....	30
Figura 2.15 Esquema de proteção catódica do Fe lançada no diagrama simplificado de E-pH do sistema Fe – água.	31
Figura 2.16 Mecanismo de proteção catódica visto pelas curvas de polarização.....	32
Figura 2.17 Diagrama de equilíbrio, E-pH para o sistema Ferro – Água a 25°C, mostrando a região de estabilidade da água entre as linhas tracejadas (a) e (b).....	37

Figura 2.18 Distribuição de hidrogênio em uma chapa grossa para diferentes tempos. Resultados obtidos assumindo-se uma concentração inicial de hidrogênio de 2 ppm, um coeficiente de difusão de $1,0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ e um teor de hidrogênio na superfície de 30 ppm.	39
Figura 2.19 Difusão de hidrogênio em uma chapa fina para diferentes tempos. Calculada utilizando-se o modelo da chapa fina, assumindo-se uma concentração inicial de hidrogênio de 2 ppm no material, 30 ppm na superfície e um coeficiente de difusão de $1,0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$	40
Figura 2.20 Ilustração da tensão e do campo de deformação à frente da ponta de um entalhe pela condição de tensão trativa	41
Figura 2.21 Distribuição da concentração de hidrogênio à frente da trinca em um corpo de prova entalhado. Considerando uma tensão de escoamento de 600 MPa, tensão aplicada de 510 MPa, concentração de hidrogênio na superfície 30 ppm, no metal 0,5 ppm, coeficiente de difusão $2,9 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ e temperatura 4°C	42
Figura 2.22 Efeito do potencial aplicado na taxa de alongamento do aço superdúplex S32760 trabalhado a frio (43 – 35 HRC).....	45
Figura 2.23 Esquema de focalização utilizado no método <i>Phased Array</i> como resultado das ondas emitidas de forma defasada pelos transdutores individuais.....	58
Figura 2.24 Distribuição dos campos elétrico e magnético no ensaio ACFM.	60
Figura 2.25 Probabilidade de detecção de trincas superficiais por ACFM em função do comprimento da trinca	61
Figura 2.26 Probabilidade de detecção de trincas superficiais por ACFM em função da profundidade da trinca	61
Figura 3.1 Disposição dos <i>hardpipes</i> no flutuador da Unidade de Produção.	63
Figura 3.2 Arranjo dos pontos de medição do potencial eletroquímico do <i>hardpipe</i>	68
Figura 3.3 Foto da tubulação mostrando a ausência de revestimento na região da solda devido à deterioração.....	69
Figura 3.4 Foto da tubulação mostrando que não foi realizado esmerilhamento das soldas durante etapa de fabricação e a presença de incrustações.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição química (% em peso) de aços inoxidáveis dúplex e aços inoxidáveis austeníticos	3
Tabela 2.2 Valores típicos de propriedades mecânicas de alguns aços dúplex.....	12
Tabela 2.3 Composição química de soldas de aços dúplex UNS S31803 produzidas com eletrodos revestidos de alto teor de níquel, com variação da energia de soldagem.	23
Tabela 2.4 Propriedades de juntas soldadas, de 13 e 50 mm de espessura, produzidas com diferentes consumíveis e processos de soldagem	25
Tabela 2.5 Resumo dos casos de falha em serviço em estruturas de aço dúplex	51
Tabela 2.6 Critério da Tensão Linear Elástica para aços dúplex submetidos a proteção catódica.....	55
Tabela 3.1 Características de projeto dos <i>hardpipes</i>	64
Tabela 3.2 Características das tubulações de produção de óleo e injeção de água dos <i>hardpipes</i>	65
Tabela 3.3 Testes realizados na qualificação dos procedimentos de soldagem dos tubos dos <i>hardpipes</i>	65
Tabela 3.4 Tensões principais atuantes nos <i>hardpipes</i> de 6 pol ($t_{a1} = 18,2$ mm e $t_{a2} = 10,97$ mm) e 8 pol ($t_{a1} = 22,2$ mm e $t_{a2} = 12,7$ mm).....	71
Tabela 3.5 Análise estrutural dos <i>hardpipes</i> de 6 pol de diâmetro e espessura de 18,26 mm.....	72
Tabela 3.6 Análise estrutural dos <i>hardpipes</i> de 8 pol de diâmetro e espessura de 12,70 mm.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

α' : fase alfa linha

ACFM: *alternating current field measurement*

AOD: *argon oxygen decarburization*

Bx: componente magnética relacionada com a profundidade da trinca

Bz: componente magnética relacionada com o comprimento da trinca

χ : fase chi

CCC: cúbica de corpo centrado

CCT: *critical crevice temperature*

CFC: cúbica de face centrada

CPT: *critical pitting temperature*

CST: corrosão sob tensão

CTOD: *crack tip opening displacement*

D: coeficiente de difusão [m^2/s]

δ : ferrita delta

D_e : diâmetro externo

D_e : diâmetro externo do tubo

D_i : diâmetro interno

D_n : diâmetro nominal

Δt_{8-21} : tempo de resfriamento entre 1.200 e 800 °C

E: fator de qualidade

E_{corr} : potencial de corrosão em circuito aberto

END: ensaios não destrutivos

ER: eletrodo revestido

FCAW: *flux cored arc welding*

FN: *ferrite number*

γ : austenita

G: fase gê

HEDE: *hydrogen enhanced decoesion*

HELP: *hydrogen enhanced local plasticity*

HRC: dureza Rockwell

HV10: dureza Vickers

K_{EAC} : tenacidade à fratura assistida pelo ambiente

MB: metal de base

MEV: microscopia eletrônica de varredura
MIG/GMAW: *metal inert gas ou gas metal arc welding*
MS: metal de solda
 π : fase pi
P: pressão de projeto
PAW: *plasma arc welding*
 P_i : pressão interna
 PRE_N : *pitting resistance equivalent*
R: fase erre
 σ : fase sigma
S: tensão admissível [kg/cm^2]
Sa 2 ½: nível de acabamento superficial
SAW: *submerged arc welding*
SCE: *saturated calomel electrode*
 σ_e : tensão de escoamento
SENT: *single edge notched tensile*
SPEC G32: especificação para tubos de aço superdúplex UNS S32750
 σ_r : tensão de ruptura
T1 e T2: condições de movimentação do leito marinho
TIG/GTAW: *tungsten inert gas ou tungsten gas arc welding*
 t_r : espessura requerida de projeto:
TTIH: trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio
W: fator de junta soldada
WIN1 e WIN2: condições de vento
WRC: *Welding Research Council*
Wt: peso de estrutura
Y: coeficiente de temperatura
ZAC: zona afetada pelo calor
ZF: zona fundida

RESUMO

Este trabalho é uma revisão do estado da arte sobre o trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio (TTIH) em aços superdúplex submetidos à proteção catódica. O trabalho propõe um ponto de vista amplo e didático sobre o assunto, abordando questões relevantes tanto para as etapas de projeto, fabricação e inspeção, como também para a fase de operação. Devido à recente ocorrência de algumas falhas em campo, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos no intuito de melhor compreender a influência do hidrogênio no comportamento à fratura dos aços superdúplex e, a partir disto, estabelecer critérios e limites de segurança. Atualmente, sabe-se que o TTIH ocorrerá somente se três condições forem estabelecidas: presença de material susceptível, disponibilidade de hidrogênio difusível e nível elevado de tensões. A parte final do trabalho apresenta um estudo de caso no qual é aplicado um dos critérios estabelecidos pela principal entidade regulamentadora no assunto (DNV) e são sugeridas medidas práticas no intuito de garantir a integridade da estrutura em questão.

ABSTRACT

The present work is a state of the art review regarding the hydrogen induced stress cracking (HISC) in superduplex stainless steels by cathodic protection. The work proposes a didactical approach about the matter, addressing applicable issues for stages of design, manufacturing, inspection and also for the operational life. Due to some recent field failure occurrences, several studies have been developed in order to better understand the hydrogen influence on the superduplex stainless steels fracture behavior and than to establish criteria and limits for safe operation. Currently, it is well known that HISC will occur only if three conditions are met: presence of susceptible material, availability of hydrogen and high stress level. The final part of this work presents a case study in which one of the criteria set by the main regulatory authority regarding HISC (DNV) is applied and then practical actions are suggested to ensure the structure integrity.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os aços superdúplex vêm ganhando espaço no cenário da indústria do petróleo no Brasil. A descoberta de novos campos contendo petróleos de alta corrosividade, principalmente devido à salinidade e presença CO_2 , exigiu a busca por materiais com resistência à corrosão superior à dos materiais convencionalmente utilizados, como os aços-C e os aços inoxidáveis austeníticos. Além disto, a crescente demanda por petróleo tem impulsionado sua produção, acarretando na necessidade de estruturas cada vez maiores e conseqüentemente mais onerosas. Considerando este cenário, o aço superdúplex vem sendo utilizado não somente pelas suas propriedades de resistência à corrosão como também devido às suas boas propriedades mecânicas, de forma a permitir considerável diminuição de peso em plataformas.

Embora estas propriedades qualifiquem os aços superdúplex a uma condição privilegiada como opção de material, existem algumas características próprias que devem ser consideradas para sua seleção, tais como: possibilidade de precipitação de fases intermetálicas em altas temperaturas [2, 4, 10, 14], parâmetros operacionais restritos de soldagem [3, 8, 25, 27] e dificuldade de inspeção por algumas das técnicas convencionais de ensaios não-destrutivos [11, 24, 32, 33, 34]. Além destas limitações, estudos recentes e algumas falhas em campo têm demonstrado que os aços superdúplex são susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio quando submetidos à proteção catódica [6, 12, 15, 17, 22, 30].

O objetivo deste trabalho é abordar de forma ampla e multidisciplinar as principais questões relevantes ao trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio em aços superdúplex submetidos à proteção catódica. Serão apresentados temas sobre resistência à corrosão e resistência mecânica, metalurgia do material de base, metalurgia da soldagem, técnicas apropriadas para inspeção de fabricação e em campo (condição submersa), proteção catódica, mecanismos e condições para que ocorra a fragilização do material e os principais casos de falha reportados. Como tema prático, será apresentado um estudo de caso no qual alguns destes conceitos são aplicados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Desenvolvimento dos Aços Dúplex

Os aços dúplex foram originalmente desenvolvidos no final da década de 1920. As primeiras séries eram ligas ricas em cromo, níquel e molibdênio que foram projetadas para reduzir os problemas associados à corrosão intergranular, bastante comuns na época nos aços inoxidáveis austeníticos contendo teores relativamente altos de carbono [2, 13].

A primeira geração de aços dúplex apresentou bom desempenho, porém já eram evidentes suas limitações na condição de soldado. A zona afetada pelo calor (ZAC) das soldas apresentava baixa tenacidade devido à excessiva presença de ferrita e baixa resistência à corrosão quando comparada ao metal de base. Estas características limitaram a utilização desta primeira geração basicamente à condição de não-soldado, e obviamente a uma gama muito pequena de aplicações.

Ao final da década de 60, com o aprimoramento das técnicas de refino e principalmente com o desenvolvimento da técnica AOD (*Argon Oxygen Decarburization*), ampliaram-se as possibilidades para a obtenção de novos aços inoxidáveis. Estes avanços possibilitaram a produção de aços com baixos teores de carbono, em combinação com altos teores de cromo e nitrogênio, e com isso proporções favoráveis de ferrita e austenita [3, 13]. O nitrogênio ligado ao dúplex proporcionou tenacidade e resistência à corrosão da ZAC equivalentes à do metal de base [2]. Este novo desenvolvimento comercial coincidiu com o desenvolvimento de campos de petróleo e gás localizados no Mar do Norte e, conseqüentemente, proporcionou uma grande demanda por aços inoxidáveis com boa resistência à corrosão por cloretos e alta resistência mecânica. O carro-chefe desta segunda geração de aços dúplex foi o SAF 2205 (UNS S31803), utilizado extensivamente em tubulações para transporte de gás e também em plataformas marítimas. A alta resistência mecânica deste material permitiu a redução de espessuras de paredes de equipamentos, e conseqüentemente, a redução de peso das plataformas, incentivando, ainda mais, sua utilização.

À medida que a experiência com os aços dúplex aumentava, tornou-se importante o estabelecimento de limites estreitos de composição química. A faixa de composição originalmente obtida para o aço dúplex SAF 2205 era bastante ampla. A experiência mostrou que para obter máxima resistência à corrosão e ao mesmo tempo

prevenir a formação das fases intermetálicas, os níveis de cromo, molibdênio e nitrogênio deveriam ser mantidos na metade superior das faixas de composição deste aço. Portanto, um SAF 2205 modificado com faixa de composição mais estreita foi projetado com a designação UNS S32205 (ver Tabela 2.1). A composição do UNS S32205 é típica do SAF 2205 produzido comercialmente nos dias de hoje. O grande sucesso desta série, desenvolvida pela aciaria alemã Krupp, em meados dos anos 70, encorajou outros produtores de aço a projetar outros aços com quantidades de elementos de liga ainda superiores, iniciando assim o desenvolvimento das séries superdúplex.

Da mesma forma como aços inoxidáveis austeníticos, os aços dúplex são classificados em séries. A Tabela 2.1 apresenta as composições químicas da primeira e segunda geração dos principais aços dúplex e, para efeito de comparação, também são apresentadas as composições químicas dos aços inoxidáveis austeníticos mais comuns.

Tabela 2.1 Composição química (% em peso) de aços inoxidáveis dúplex e aços inoxidáveis austeníticos [2]

Nome	n° UNS	C	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W
Aços Inoxidáveis Dúplex								
Primeira Geração de Aços Inoxidáveis Dúplex								
329	S32900	0,08	23,0 – 28,0	2,5 – 5,0	1,0 – 2,0	-	-	-
3RE60	S31500	0,03	18,0 – 19,0	4,3 – 5,2	2,5 – 3,0	0,05 – 0,1	-	-
Uranus	S32404	0,04	20,5 – 22,5	5,5 – 8,5	2,0 – 3,0	-	1,0 – 2,0	-
Segunda Geração de Aços Inoxidáveis Dúplex								
2304	S32304	0,03	21,5 – 24,5	3,0 – 5,5	0,05 - 0,60	0,05 – 0,20	-	-
2205	S31803	0,03	21,0 – 23,0	4,5 – 6,5	2,5 – 3,5	0,08 – 0,20	-	-
2205	S32205	0,03	22,0 – 23,0	4,5 – 6,5	3,0 - 3,5	0,14 – 0,20	-	-
DP-3	S31260	0,03	24,0 - 26,0	5,5 - 7,5	5,5 - 7,5	0,10 - 0,30	0,20 - 0,80	0,10 - 0,50
UR 52N+	S32520	0,03	24,0 - 26,0	5,5 - 8,0	3,0 - 5,0	0,20 - 0,35	0,50 - 3,00	-
255	S32550	0,04	24,0 - 27,0	4,5 - 6,5	2,9 - 3,9	0,10 - 0,25	1,50 - 2,50	-
DP-3W	S39274	0,03	24,0 - 26,0	6,8 - 8,0	2,5 - 3,5	0,24 - 0,32	0,20 - 0,80	1,50 - 2,50
2507	S32750	0,03	24,0 - 26,0	6,0 - 8,0	3,0 - 5,0	0,24 - 0,32	0,50	-
Zenon 100	S32760	0,03	24,0 - 26,0	6,0 - 8,0	3,0 - 4,0	0,20 - 0,30	0,50 - 1,00	0,50 - 1,00
Aços Inoxidáveis Austeníticos								
304L	S30403	0,03	18,0 - 20,0	8,0 - 12,0	-	0,10	-	-
316L	S31603	0,03	16,0 - 18,0	10,0 - 14,0	2,0 - 3,0	0,10	-	-
317L	S31703	0,03	18,0 - 20,0	11,0 - 15,0	3,0 - 4,0	0,10	-	-
317LMN	S31726	0,03	17,0 - 20,0	13,5 - 17,5	4,0 - 5,0	0,10 - 0,20	-	-
904L	N08904	0,02	19,0 - 23,0	23,0 - 28,0	4,0 - 5,0	0,10	1,0 - 2,0	-
254 SMO	S31254	0,02	19,5 - 20,5	17,5 - 18,5	6,0 - 6,5	0,18 - 0,22	0,50 - 1,00	-
6% Mo	Vários	0,03	19,5 - 22,0	17,5 - 25,5	6,0 - 7,0	0,18 - 0,25	1,00	-

É importante ressaltar que a distinção entre aços dúplex e superdúplex não é padronizada. O termo superdúplex é geralmente associado a teores de Cr maiores do que 25%, Mo maiores do que 3,5%, e N maiores do que 0,2%, resultando em um PRE ou PRE_N (*Pitting Resistance Equivalent*) acima de 40. Já as séries dúplex mais comuns, ligadas ao Mo, apresentam valores de PRE_N que variam entre 30 e 36 [2].

Este trabalho está direcionado a tratar dos aços superdúplex S32750 e S32760, desenvolvidos na segunda geração, conforme apresentado acima. Para efeitos comparativos, serão apresentadas, esporadicamente, algumas propriedades dos aços dúplex e também dos aços inoxidáveis austeníticos. Vale lembrar que os aços dúplex, assim como os aços superdúplex, também são considerados aços inoxidáveis, porém, neste trabalho, a fim de facilitar a leitura, eles serão citados apenas como aços superdúplex.

2.2 Propriedades Metalúrgicas dos Aços Superdúplex

Os aços inoxidáveis superdúplex são caracterizados por apresentar uma estrutura mista de ferrita (CCC) e austenita (CFC). A proporção de cada uma destas fases é definida através da composição química e do tratamento térmico. A grande maioria destas ligas é projetada de modo a conter quantidades aproximadamente iguais de ferrita e austenita após o tratamento térmico de solubilização [1].

Para a obtenção de uma microestrutura austeno-ferrítica, característica dos aços superdúplex, são adicionadas quantidades bastante controladas de elementos de liga. Cada um destes elementos contribui individualmente para a formação de austenita ou ferrita. Os elementos formadores de ferrita, cromo e molibdênio, são balanceados pelos formadores de austenita, níquel e nitrogênio, de modo a obter a estrutura dúplex. As interações entre estes elementos de liga majoritários são bastante complexas.

Assim como o balanço de fases, há uma segunda preocupação que deve ser considerada nos aços superdúplex: a precipitação de fases intermetálicas em altas temperaturas. Fases sigma (σ) e chi (χ) se formam em aços com altos teores de cromo e molibdênio e se precipitam preferencialmente na fase ferrítica. A adição de nitrogênio atrasa significativamente a formação destas fases. Portanto, é necessário que haja nitrogênio suficiente em solução sólida para que este atraso ocorra [2].

Abaixo são apresentados os efeitos dos elementos de liga mais relevantes nas propriedades mecânicas, físicas e de resistência à corrosão dos aços superdúplex.

Cromo: um teor mínimo de 10,5% é necessário para formar um filme passivo e estável o suficiente para proteger do aço contra moderada corrosão atmosférica. A resistência à corrosão de um aço inoxidável aumenta com o aumento do conteúdo de cromo. O cromo é um formador de ferrita, ou seja, sua adição estabiliza a estrutura CCC do ferro. Quanto maior o conteúdo de cromo mais níquel é necessário para formar uma estrutura austeno-ferrítica, característica do aço superdúplex. Altos teores de cromo favorecem também a formação de fases intermetálicas. São comuns teores de pelo menos 18% de Cr em aços dúplex e 24% em aços superdúplex. O cromo também aumenta a resistência à oxidação em altas temperaturas. Este efeito do Cr é importante devido a sua influência na formação e remoção de óxidos e carepas resultantes dos processos de tratamentos térmicos ou soldagem [5].

Molibdênio: o molibdênio age como suporte ao cromo na prevenção da corrosão por cloreto nos aços inoxidáveis. Quando o conteúdo de cromo de um aço inoxidável é de pelo menos 18%, adições de molibdênio tornam-se cerca de três vezes mais efetivas que adições de cromo contra corrosão por pites e por fresta em ambientes contendo cloreto. O molibdênio é um formador de ferrita e também aumenta a tendência à precipitação de fases intermetálicas nos aços inoxidáveis. Portanto, sua quantidade é normalmente restrita em menos de 7,5% nos aços inoxidáveis austeníticos e em 5% nos aços superdúplex. A presença do Mo aumenta significativamente a resistência mecânica e é o elemento mais efetivo no mecanismo de endurecimento por solução sólida [2].

Nitrogênio: a presença de nitrogênio nos aços superdúplex confere efeitos benéficos nas propriedades mecânicas, resistência à corrosão por pites e resistência à corrosão por fresta. Desde que mantido dissolvido na austenita, sua presença não apenas promove a sua estabilidade como também causa um aumento da resistência mecânica desta fase [7]. Além disso, o nitrogênio retarda a formação das fases intermetálicas de modo a facilitar o processo de fabricação destes aços. A quantidade de nitrogênio adicionado deve ser próxima ao seu limite de solubilidade, para então a quantidade de níquel ser ajustada de modo a alcançar o balanço de fases desejado [2].

Níquel: o níquel é um formador de austenita, portanto sua presença estabiliza a estrutura cristalográfica CFC nas ligas a base de Fe. Aços inoxidáveis ferríticos contêm pouco ou

nenhum níquel, já os aços inoxidáveis superdúplex contém quantidades intermediárias, na ordem de 6 a 8%, enquanto os aços inoxidáveis austeníticos das séries 300 contém no mínimo 8%. A adição de níquel retarda a precipitação de fases intermetálicas nos aços inoxidáveis austeníticos, porém é menos efetivo que o que o nitrogênio no retardo da formação destas nos aços superdúplex.

A Figura 2.1 apresenta a microestrutura típica de um aço superdúplex, onde as regiões claras representam os grãos de austenita e as regiões escuras a matriz ferrítica. A textura característica de grãos alongados indica o sentido de laminação. Portanto, a imagem representa uma seção longitudinal da peça laminada.

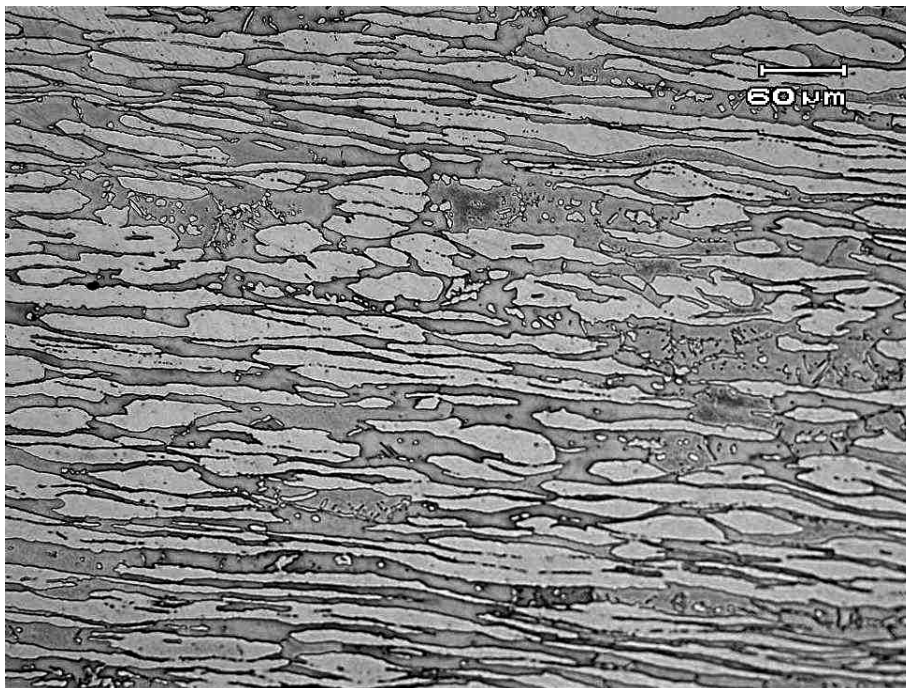


Figura 2.1 Microestrutura do aço superdúplex UNS S32750 vista por MEV [20]

O diagrama de fase ternário ferro-cromo-níquel é um mapa do comportamento metalúrgico dos aços dúplex. A Figura 2.2 apresenta um corte através da seção com teor de Fe de 68%. Pode-se observar que estas ligas solidificam como ferrita (δ), sendo que uma parcela desta, então, se transforma em austenita (γ) à medida que a temperatura cai para aproximadamente 1000°C, dependendo da composição. O efeito da adição de nitrogênio também é apresentado na Figura 2.2. À medida que o resfriamento ocorre, carbeto, nitreto, fases sigma, chi e outras fases intermetálicas são possíveis constituintes microestruturais.

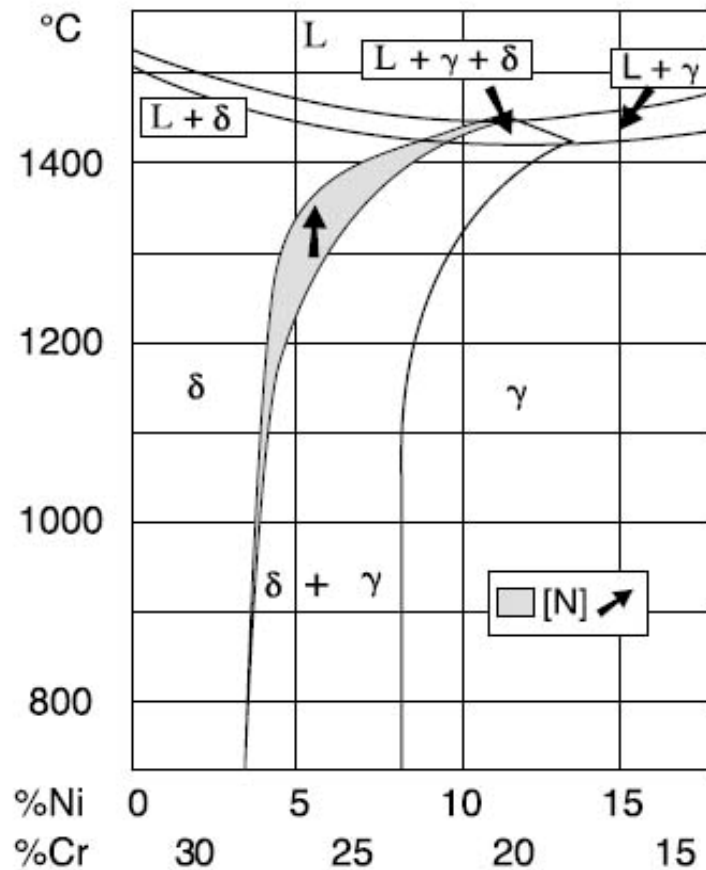


Figura 2.2 Corte através do diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni em 68% de ferro. Pequenas alterações no teor de níquel e cromo provocam grande influência na quantidade de austenita e ferrita nos aços dúplex [2]

As quantidades relativas de ferrita e austenita presentes na peça a ser fabricada dependerão da composição e do histórico térmico do material. Da mesma forma, pequenas alterações na composição química podem provocar um grande efeito na fração volumétrica destas duas fases, conforme pode ser observado no diagrama da Figura 2.2. Existem diversos trabalhos que estabelecem relações entre a composição química dos aços superdúplex e a quantidade de ferrita presente, ou *ferrite number (FN)*, de forma similar ao que existe para soldagem dos aços inoxidáveis austeníticos. Este assunto será abordado com maior detalhe no Capítulo 2.5.2 – Determinação do Teor de Ferrita.

O balanço de fases adequado em um aço superdúplex é alcançado, primeiramente, pelo ajuste dos teores de cromo, molibdênio, níquel e nitrogênio, e posteriormente pelo controle do tratamento térmico. Entretanto, devido ao fato de que a taxa de resfriamento determina a quantidade de ferrita que pode ser transformada em austenita, resfriamentos seguidos de exposições a altas temperaturas irão influenciar o balanço de fases. Como altas taxas de resfriamento favorecem a retenção da ferrita, é

possível obter mais ferrita do que a quantidade prevista no equilíbrio. Por exemplo, baixo aporte térmico durante a soldagem de uma seção com alta espessura deve resultar em excessiva quantidade de ferrita na ZAC. A presença de nitrogênio aumenta a temperatura na qual a austenita começa a se formar a partir da ferrita. Mesmo com altas taxas de resfriamento, uma quantidade equilibrada de austenita pode ser obtida. Na segunda-geração de aços dúplex, este efeito diminui o problema de excesso de ferrita na ZAC [3].

A ferrita presente nos aços superdúplex é bastante instável devido ao alto teor de elementos de liga. Como consequência, uma grande variedade de fases intermetálicas (ou secundárias) pode precipitar na faixa de temperatura entre 300 e 1000°C, como pode ser observado na Figura 2.3. A precipitação de fases intermetálicas pode ser dividida em duas faixas de temperaturas, uma superior, acima de 600 °C e outra inferior, abaixo de 600°C. Na faixa superior de temperatura, a cinética de precipitação é bastante alta, onde tempos de exposição da ordem de 1 min já podem ocasionar a formação de algumas destas fases deletérias.

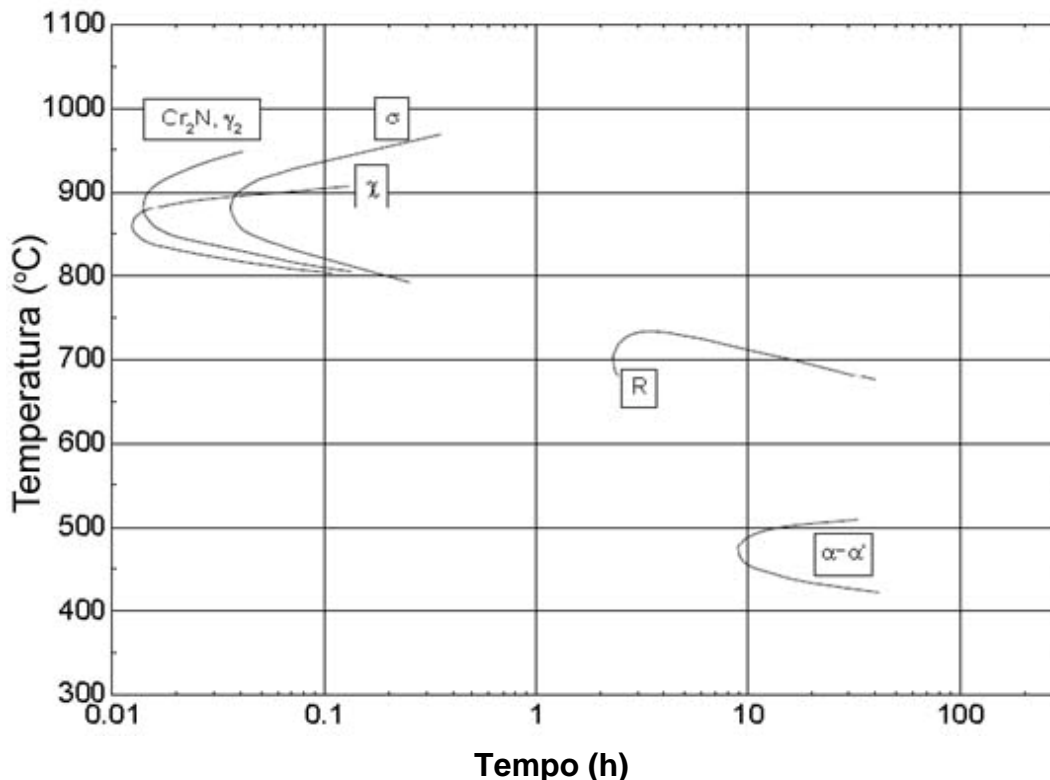


Figura 2.3 Diagrama TTT dos principais precipitados possíveis no aço superdúplex SAF 2507. As curvas apresentam frações de 1% em volume destes precipitados [14]

Estudos realizados por Di Cocco [6] e Smuk [14] mostraram que a faixa de temperatura crítica superior é caracterizada pela precipitação de nitretos de cromo (Cr_2N , CrN), austenita secundária e das fases σ , χ e R. Já a faixa de temperatura crítica inferior é caracterizada pela decomposição da ferrita e precipitação das fases intermetálicas π e G (estas duas últimas não são apresentadas no diagrama da Figura 2.3).

2.2.1 Fases Intermetálicas Formadas Acima de 600°C

A fase sigma (σ) é a mais importante entre as fases intermetálicas formadas nos aços inoxidáveis, devido a sua grande quantidade e influência na tenacidade e na resistência à corrosão. A presença de 4% em volume de fase σ pode resultar em uma queda de tenacidade de 230-300 J para menos de 27 J [4]. Esta fase apresenta teores altos de Cr, Mo e Si e é extremamente frágil. Sua precipitação geralmente ocorre em pontos triplos ou nas interfaces entre grãos ferríticos e austeníticos em temperaturas abaixo da temperatura de formação da austenita. Sua presença pode ser prevenida através da seleção de uma taxa de resfriamento intermediária apropriada, que venha a favorecer a formação da austenita em alta temperatura e o retardo da sua precipitação em temperaturas mais baixas.

O aumento dos teores de Cr e Mo nos aços superdúplex, quando comparados aos aços dúplex convencionais, favorece a precipitação da fase σ para tempos mais curtos. Smuk [14] mostrou que a deformação plástica entre 800 e 900°C tende a aumentar a taxa de precipitação de fase σ em até uma ordem de grandeza.

A fase intermetálica chi (χ) é normalmente encontrada em aços superdúplex após exposição a temperaturas entre 700 e 900°C. Esta fase precipita, frequentemente, junto com a fase σ , embora o “nariz” da curva (ver Figura 2.3) se localize em temperaturas mais baixas e em tempos menores de exposição. O efeito da fase χ na tenacidade e na resistência à corrosão é deletério, embora seja difícil distingui-lo do efeito da fase σ [4]. Embora a quantidade de fase χ não seja normalmente muito alta, ela consome grandes quantidades de Cr e Mo da matriz e, simultaneamente, forma-se austenita secundária com baixos teores destes elementos, provocando uma diminuição da resistência à corrosão por pites.

A presença de nitrogênio como elemento de liga nos aços dúplex indica que nitretos de cromo (Cr_2N , CrN) podem estar presentes nos contornos de grão ferríticos da

ZAC [6] A presença destes nitretos se tornou relevante devido ao aumento do teor de nitrogênio nos aços dúplex modernos ou superdúplex. A precipitação ocorre em temperaturas entre 700 e 900°C, até mesmo durante rápido resfriamento a partir da temperatura de solubilização, presumidamente devido à supersaturação da ferrita com nitrogênio. Da mesma forma que ocorre com a fase χ , há a formação instantânea de austenita secundária, pobre em Cr. Em ambientes corrosivos, isto leva à formação de pites próximo aos contornos de grãos austenita/ferrita (região onde os nitretos precipitam), contribuindo assim para a degradação da resistência à corrosão [14].

A fase R é uma fase intermetálica rica em Mo. Ela apresenta uma estrutura cristalina complexa, na qual sua célula é representada por 159 átomos. Sua precipitação ocorre em uma faixa de temperatura entre 600 e 700°C e sua composição é de aproximadamente 30% Fe, 25% Cr, 6% Ni, 35% Mo e 4% Si. Sua presença provoca queda de tenacidade e da resistência à corrosão por pites. A localização dos precipitados ocorre tanto intergranular como intragranular, porém os precipitados intergranulares são mais nocivos devido à quantidade superior de Mo (até 40%), o que provoca o empobrecimento deste elemento nas regiões adjacentes à matriz.

2.2.2 Fases Intermetálicas Formadas Abaixo de 600°C

A fase Pi (π), rica em Ni, precipita de forma intragranular em temperaturas próximas a 600°C. Assim como a fase R, ela contribui para a redução da tenacidade e da resistência à corrosão. Sua composição é de aproximadamente 28% de Fe, 35% de Cr, 3% de Ni, e 34% de Mo.

A fase alfa linha ou *alfa prime* (α') também é uma fase intermetálica a ser considerada nos aços superdúplex, formando-se na ferrita abaixo de 525°C, da mesma forma que é formada em ligas totalmente ferríticas. A presença da fase α' provoca queda de tenacidade à temperatura ambiente nos aços inoxidáveis ferríticos após extensas exposições em temperaturas próximas de 475°C; comportamento também conhecido como fragilização à 475°C [1]. Esta fragilização está associada com a decomposição da ferrita em fase α rica em Cr e na fase α' rica em Fe. A reação de decomposição resulta em fragilização e aumento da dureza. Os efeitos são observados também em baixas temperaturas, como 280°C, porém são necessários períodos bem maiores (acima de 1.000h) de exposição.

A precipitação da fase G é mencionada por Smuk [14] como um possível mecanismo para a fragilização à 475°C. A fase G é um silicato de composição nominal $Ti_6Ni_{16}Si_7$. A precipitação da faz G foi observada na fase ferrítica de aços dúplex após longas exposições (de 7500 a 70000 h) entre 300 e 500°C. O tamanho típico destes precipitados é de até 10 nm.

Conforme foi visto acima, a precipitação das fases σ , α' e nitretos de cromo pode ocorrer em poucos minutos dependendo da temperatura. Já em temperaturas mais baixas e considerando intervalos de tempo superiores, as fases intermetálicas χ , R, π e G podem se precipitar. A consequência nociva destas fases é a deterioração das propriedades mecânicas e da resistência à corrosão do material. Conseqüentemente, os ciclos térmicos necessários para a fabricação, processamento e condições de serviço, devem levar em consideração a cinética de formação destas fases para que o aço superdúplex apresente um desempenho superior ao dos aços-C e aços inoxidáveis austeníticos, justificando assim a sua seleção.

2.3 Propriedades Mecânicas dos Aços Superdúplex

As melhores propriedades mecânicas (e também de resistência à corrosão) dos aços superdúplex são alcançadas quando se tem uma microestrutura com aproximadamente as mesmas quantidades de ferrita e austenita [4]. A fase austenítica é responsável pela excelente tenacidade dos aços inoxidáveis austeníticos. Sua presença em aproximadamente metade da microestrutura dos aços superdúplex aumenta bastante a tenacidade quando comparados aos aços inoxidáveis ferríticos [2].

2.3.1 Resistência Mecânica

Considerando a presença das fases ferrita e austenita na microestrutura dos aços superdúplex, espera-se que suas propriedades mecânicas correspondam a uma relação linear entre estas duas fases. Esta comparação é válida para a capacidade de alongamento deste material, porém para a tensão de escoamento (σ_e) e tensão de ruptura (σ_r) o fenômeno é mais complexo. A ferrita normalmente apresenta maior resistência mecânica que a austenita para uma mesma quantidade de elementos intersticiais e a solubilidade do carbono e do nitrogênio é muito maior na austenita do que na ferrita. Porém, em uma estrutura dúplex, o nitrogênio é segregado na austenita de modo que sua resistência mecânica chega a ser superior do que da ferrita [14]. Além disto, há o efeito

do tamanho de grão, que no caso dos aços superdúplex, é bastante reduzido, quando comparado aos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos de composição química similar. Estes grãos reduzidos são o resultado de um processo de travamento mútuo durante o crescimento dos grãos no resfriamento [10]. Como resultado, a resistência mecânica dos aços superdúplex apresenta valores superiores aos de seus constituintes (austenita e ferrita) separadamente. Caso os efeitos do tamanho de grão e da segregação de elementos intersticiais sejam compensados, a resistência mecânica de um aço superdúplex passa a ser controlada pelo seu constituinte mais resistente, neste caso, a ferrita [14].

A Tabela 2.2 apresenta as principais propriedades mecânicas de aços dúplex. Para efeito de comparação, também são apresentadas as propriedades dos principais aços austeníticos e ferríticos.

Tabela 2.2 Valores típicos de propriedades mecânicas de alguns aços dúplex [2]

Nome	n° UNS	Tensão de Escoamento (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento (%)	Tenacidade ao Impacto à T _{amb.} (J)	Limite de Fadiga (MPa)
AISI 304	S30403	210	515 - 690	45	> 300	120 ± 120
AISI 430	S43000	205	450	20	-	-
SAF 2304	S32304	400	600 - 820	25	300	245 ± 245
SAF 2205	S31803	450	680 - 880	25	250	285 ± 285
SAF 2507	S32750	550	800 - 1000	25	230	300 ± 300

2.3.2 Tenacidade

Os aços dúplex apresentam boa tenacidade devido à presença da austenita que retarda a fratura por clivagem da ferrita. No caso específico dos aços superdúplex, observa-se uma pequena queda de tenacidade em relação aos demais aços dúplex, conforme mostra a Tabela 2.2. Esta queda é uma consequência do alto teor de elementos de liga presentes nestes aços. Entretanto, os valores apresentados (~230 J) ainda são considerados bastante altos. De acordo com Smuk [14], a temperatura de transição dúctil-frágil dos aços dúplex ocorre a -60°C e ainda é bastante satisfatória para a maioria das aplicações.

Conforme apresentado no Capítulo 2.2 – Propriedades Metalúrgicas dos Aços Superdúplex, a tenacidade destes aços é bastante sensível à precipitação de fases intermetálicas. Isto indica que taxas de resfriamento suficientemente altas devem ser aplicadas para prevenir a precipitação. Segundo Smuk [14], o resfriamento do aço

superdúplex SAF 2507, a partir da temperatura de solubilização (1060°C), a uma taxa de resfriamento de 0,4°C/s, resulta na formação de 1% de fase σ . O aço SAF 2507 pode tolerar até 4% de fase σ , antes de assumir seu valor crítico de 27 J de energia absorvida ao impacto, embora a presença desta fase provoque uma diminuição da resistência à corrosão.

A Figura 2.4 apresenta o comportamento mecânico do aço superdúplex SAF 2507 quando exposto a altas temperaturas, de modo a provocar queda de tenacidade devido à precipitação de fases intermetálicas. A curva representa a tenacidade mínima de 27 J exigida na maioria dos códigos de projeto. Nota-se que para altas temperaturas, na faixa de 850 °C, o valor de tenacidade mínima é rapidamente alcançado.

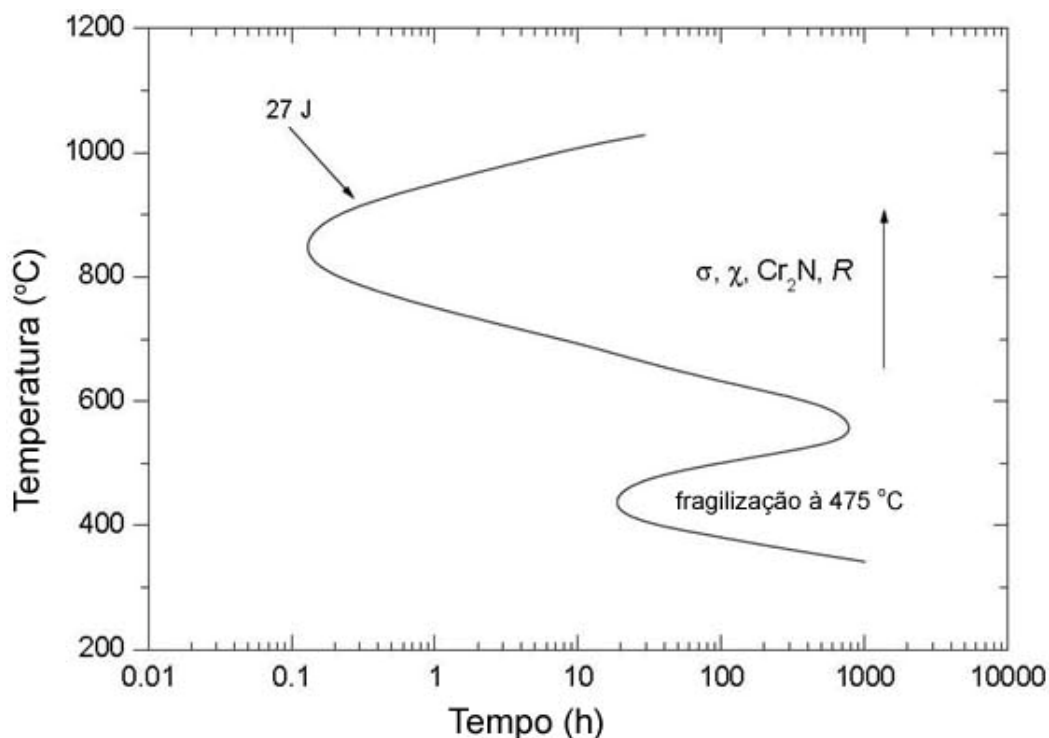


Figura 2.4 Diagrama TTT do aço superdúplex SAF 2507. A curva corresponde a uma tenacidade de 27 J, indicando a fragilização em diferentes temperaturas [14]

2.3.3 Fadiga e Corrosão sob Fadiga

A resistência à fadiga e à corrosão-fadiga dos aços superdúplex são geralmente altas e superiores às dos aços austeníticos. Esta superioridade ocorre devido a maior resistência mecânica dos aços superdúplex. As trincas de fadiga crescem preferencialmente na fase ferrita e a fase austenita retarda o crescimento destas. A resistência à fadiga, aparentemente, pode ser aumentada mediante tratamento térmico de

alívio de tensões, ainda que esta prática leve à precipitação de pequenas quantidades de fase σ [10].

2.4 Resistência à Corrosão dos Aços Superdúplex

Há décadas, os aços dúplex vêm sendo utilizados com sucesso nas indústrias química, nuclear, de óleo e gás, em boa parte devido a sua excelente resistência à corrosão nos diversos meios e condições de operação [6].

A resistência à corrosão dos aços superdúplex, assim como de outros aços austeníticos, pode ser descrita como a capacidade de passivação e de ser manter passivo em um determinado meio. Cromo, molibdênio e nitrogênio são os principais elementos de liga dos aços superdúplex em relação às propriedades de resistência à corrosão.

2.4.1 Corrosão Generalizada

Conforme visto anteriormente, os aços superdúplex apresentam quantidades de elementos de liga bastante diferentes dos aços inoxidáveis austeníticos e é por esta razão que apresentam também diferentes propriedades de resistência à corrosão. As propriedades de resistência à corrosão de uma estrutura fabricada em aço superdúplex vão depender, obviamente, não apenas da composição química da liga, mas também de uma gama de outros fatores, tais como, tamanho de grão, precipitação de fases intermetálicas e qualidade da superfície [16].

A segregação de elementos de liga nas fases austenita e ferrita provoca uma diferença de potencial eletroquímico entre elas. Portanto, corrosão galvânica ou dissolução seletiva de uma fase mais vulnerável pode ocorrer. Di Cocco et al [6] estudaram a corrosão galvânica de aços dúplex em ácidos redutores e concluíram que o ataque preferencial ocorre na ferrita.

Tsai e Chou [7] compararam o comportamento do aço dúplex 2205 ao do aço inoxidável austenítico AISI 304 em soluções concentradas de cloreto de sódio. As curvas de polarização potenciodinâmicas de ambos os aços em solução de 26% em peso de NaCl e pH 2 são apresentadas na Figura 2.5. Nota-se, claramente, que o potencial de corrosão (E_{corr}) do aço dúplex (- 395 mV_{SCE}) é ligeiramente superior ao do aço AISI 304 (- 470 mV_{SCE}). Portanto, conclui-se que o aço dúplex apresenta um comportamento mais nobre em relação ao AISI 304 neste meio. Além disto, o patamar no qual se encontra a região passiva do aço dúplex é muito mais amplo que do aço inoxidável

austenítico, gerando uma região de baixa densidade de corrente até valores em torno de $800\text{mV}_{\text{SCE}}$. Os autores afirmam que a coexistência de Mo e N provoca um efeito sinérgico de aumento da resistência à corrosão localizada ou por pites.

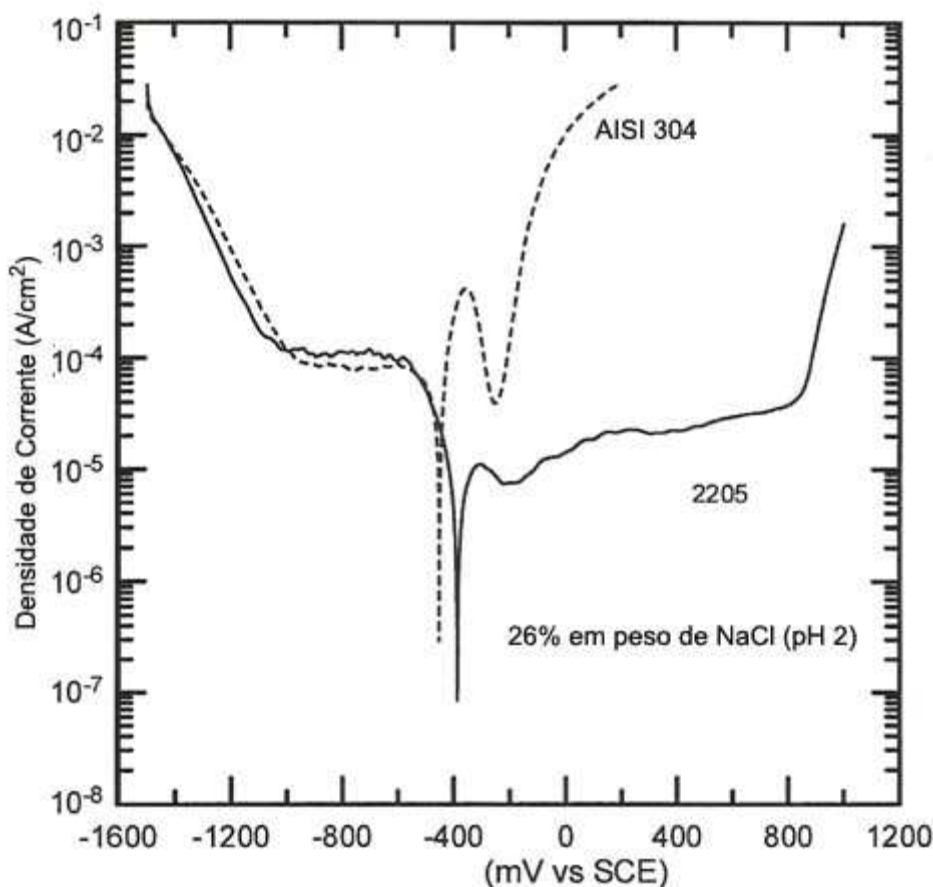


Figura 2.5 Curvas de polarização potenciodinâmicas do aço dúplex SAF 2205 e do aço austenítico AISI 304 [7].

A diferença no comportamento eletroquímico apresentada pelos dois materiais, conforme observado na Figura 2.5, ocorre, principalmente, devido aos altos teores de N, e Mo e Cr do aço dúplex SAF 2205. De acordo com Tsai e Chou [7], o aumento do teor de N nos aços austeníticos resulta em uma expansão do patamar da região passiva e uma diminuição da densidade de corrente. No caso do aço superdúplex, o teor de N é ainda superior quando comparado ao do aço dúplex SAF 2205.

Os aços superdúplex são bastante resistentes a ácidos orgânicos, como por exemplo, o ácido acético, que ataca os aços inoxidáveis austeníticos como o AISI 304L e também provoca trincas em altas temperaturas. Em ácido fórmico, o mais agressivo dos ácidos orgânicos, a maioria dos aços austeníticos e ligas de titânio corroem-se fortemente em concentrações intermediárias e a altas temperaturas, enquanto que o aço

superdúplex SAF 2507 se mostra resistente até próximo da temperatura de ebulição deste ácido [21].

2.4.2 Resistência à Corrosão por Pite e por Fresta

Conforme visto anteriormente, os aços superdúplex são projetados com teor de Cr maior que dos aços inoxidáveis austeníticos e “aceitam” maiores quantidades de Mo e N. Devido a este fato, eles apresentam resistência à corrosão por pites e resistência à corrosão por fresta superior que da maioria dos aços inoxidáveis austeníticos. O parâmetro PRE, ou PRE_N (*Pitting Resistant Equivalent*) é utilizado para classificar as ligas quanto à resistência à corrosão por pites. Este parâmetro se baseia exclusivamente na composição química da liga e, portanto, não leva em consideração os efeitos de tratamentos térmicos, heterogeneidades microestruturais e influência de alguns elementos de liga, como o cobre, por exemplo. Quanto maior o valor do PRE_N, maior será a resistência à corrosão por pites. Algumas vezes, são utilizados diferentes fatores (variando entre 10 a 30) na quantidade de nitrogênio, para diferentes tipos de aços inoxidáveis. A Equação 2.1 apresenta a fórmula para a obtenção do PRE_N dos aços dúplex mais utilizada [21]. Os teores de cada elemento de liga são considerados em peso.

$$PRE_N = [\%Cr] + 3,3 \times [\%Mo] + 16[\%N] \quad (\text{Eq. 2.1})$$

De acordo com Smuk [14], o tungstênio também deve ser levado em conta para a determinação do PRE_N dos aços dúplex, conforme mostra Equação 2.2:

$$PRE_N = [\%Cr] + 3,3 \times [\%Mo + 0,5\%W] + 16 \times [\%N] \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Outro parâmetro bastante utilizado para avaliar a resistência à corrosão por pites de aços inoxidáveis é o CPT (*Critical Pitting Temperature*) ou Temperatura Crítica de Pite. Muitas variáveis em serviço afetam a resistência à corrosão por pites, como a temperatura, concentração de cloreto, teor de oxigênio, presença de espécies oxidantes, e pH [21]. Um dos testes mais aplicados na determinação do CPT é o teste ASTM G 48 (ou G48 A), que é realizado em um meio com 6% de FeCl₃ ou 10% de FeCl₃.6H. Resultados de testes de CPT, em alguns aços dúplex e em aços inoxidáveis austeníticos, são apresentados na Figura 2.6.

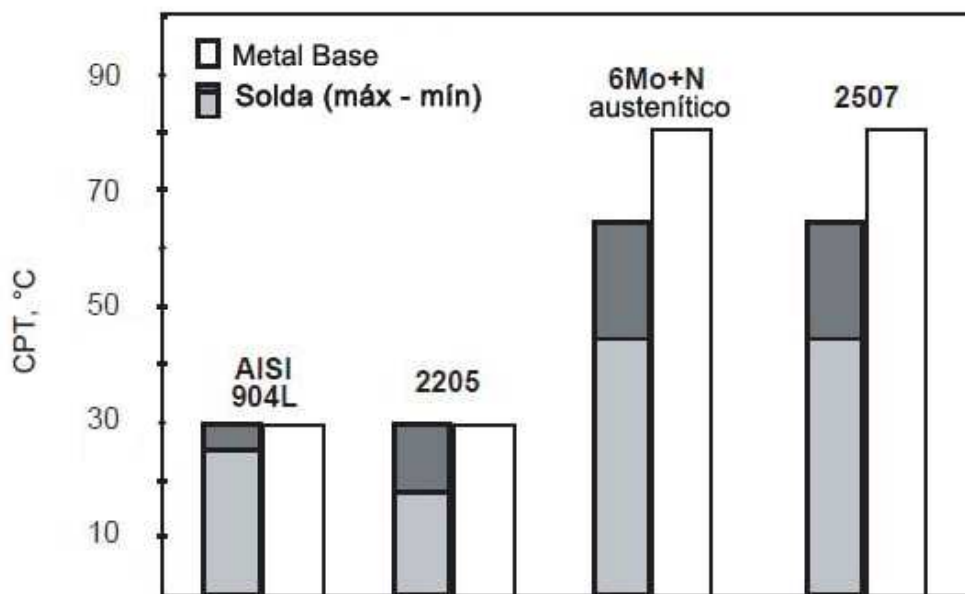


Figura 2.6 Temperaturas Críticas de Pite (CPT) de aços dúplex e superdúplex comparadas a aços inoxidáveis austeníticos em 6% FeCl₃, teste ASTM G48 A [21]

De forma similar, a resistência à corrosão por frestas pode ser avaliada pela CCT (*Critical Crevice Corrosion Temperature* ou Temperatura Crítica de Corrosão por Fresta), a qual é normalmente determinada pelo teste ASTM G48 D (ou G48 B). Os resultados deste teste mostram temperaturas mais baixas, indicando ser um teste mais severo. A Figura 2.7 apresenta os resultados de CCT de alguns aços dúplex e inoxidáveis austeníticos.

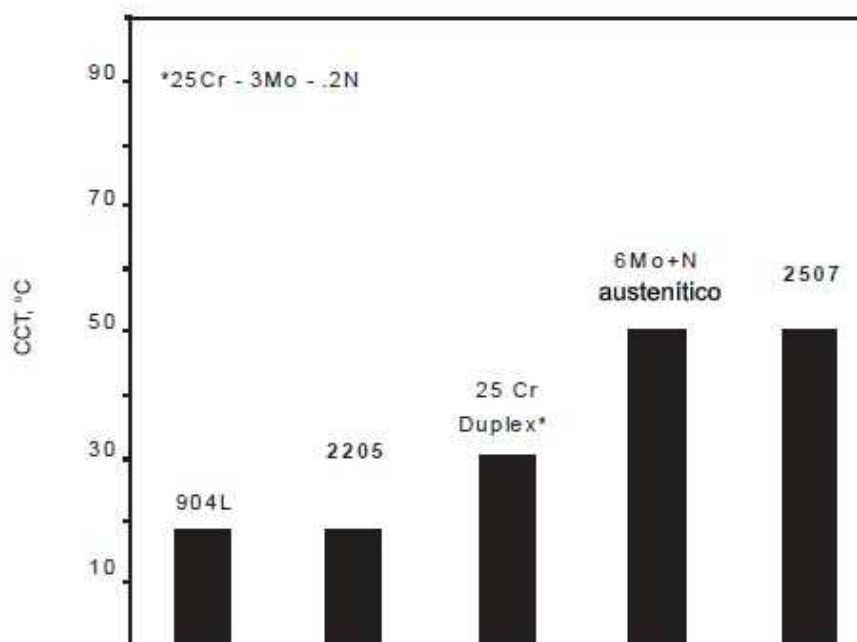


Figura 2.7 Temperatura Crítica de Corrosão por Fresta (CCT) para aços dúplex e superdúplex comparados a aços inoxidáveis austeníticos em 6% FeCl₃, teste ASTM G48 B [21]

2.4.3 Resistência à Corrosão Sob Tensão

Uma das principais razões para a utilização dos aços superdúplex, em estruturas e equipamentos expostos ao ambiente marinho, é a sua excelente resistência à corrosão sob tensão (CST) na presença de íons cloreto (Cl^-) [2]. Devido a sua estrutura austeno-ferrítica, estes aços apresentam melhor resistência à CST na presença de cloreto que os aços inoxidáveis austeníticos. De acordo com Tsai e Chou [7], a resistência à CST dos aços superdúplex, em soluções contendo cloreto, aumenta com a quantidade de ferrita no material. Isto está intimamente relacionado ao fato de que a resistência ao escoamento da ferrita é maior do que a da austenita, que por sua vez atua como um bloqueador de trincas transgranulares nos grãos de ferrita. A forte segregação do N na fase austenítica melhora não somente as propriedades mecânicas como também a resistência à CST [14]. A Figura 2.8 mostra a melhor resistência a CST por cloretos dos aços superdúplex em relação a alguns aços austeníticos.

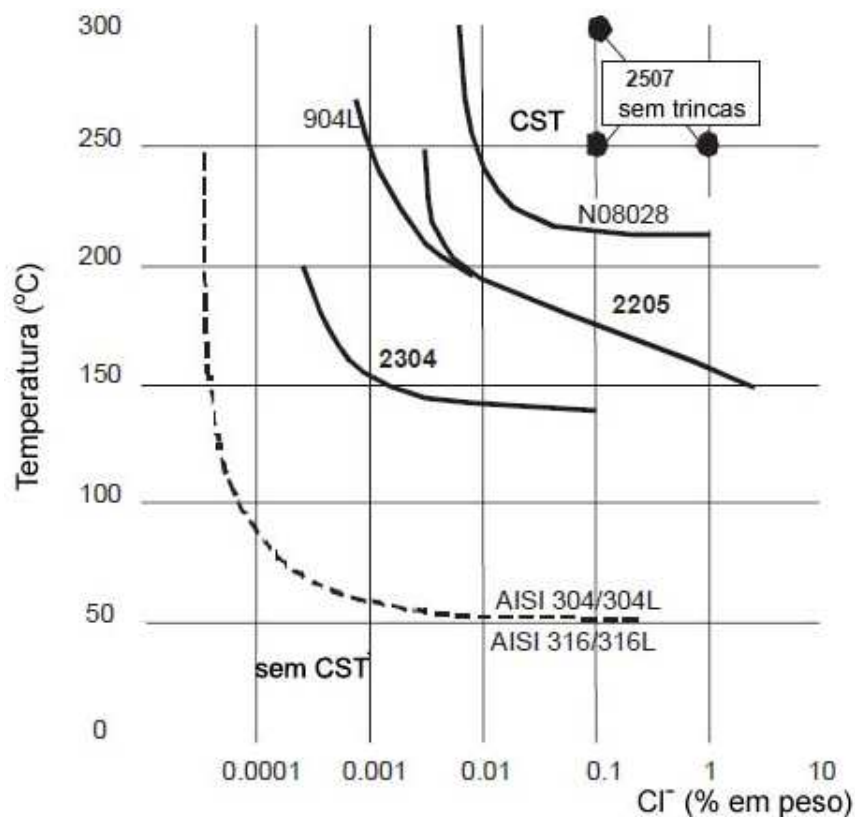


Figura 2.8 Resistência à corrosão sob tensão por cloreto (CST) de aços dúplex e superdúplex comparados a aços inoxidáveis austeníticos em soluções de cloreto [21]

2.5 Soldagem dos Aços Inoxidáveis Superdúplex

A grande maioria dos equipamentos utilizados na indústria do petróleo é fabricada utilizando-se técnicas de soldagem [3]. Alguns exemplos de estruturas soldadas muito utilizadas que, durante a etapa de fabricação, requerem um processo de soldagem de alta qualidade são: vasos de pressão, tanques de armazenamento, tubulações e dutos. Estes equipamentos muitas vezes são responsáveis por acumular e transportar hidrocarbonetos, gases e substâncias tóxicas (como H₂S), geralmente em temperaturas e pressões elevadas. Portanto, são equipamentos de alta responsabilidade, nos quais a presença de defeitos pode causar falhas catastróficas. Considerando este cenário, pode-se compreender a importância das soldas nestes equipamentos, uma vez que elas se caracterizam por ser a região mais susceptível à falha.

Desde as primeiras aplicações dos aços superdúplex e mesmo em projetos atuais, os problemas relatados são frequentemente associados a trincas e corrosão preferencial nas regiões das áreas soldadas [15]. Especificamente, a soldagem dos aços superdúplex é bastante crítica e os parâmetros de soldagem são um tanto restritivos devido a certas variáveis, tais como, proporção ferrita/austenita e presença de fases intermetálicas. Portanto, o domínio destas variáveis e o respeito a alguns parâmetros são cruciais para a obtenção de soldas com propriedades mecânicas e resistência à corrosão satisfatórias.

2.5.1 Formação da Microestrutura Austeno-ferrítica

Durante a solidificação do metal de solda, nos aços superdúplex, uma estrutura completamente ferrítica é formada. A etapa de resfriamento promove a formação da fase austenítica, nucleada nos contornos de grão ferríticos [3], da mesma forma como ocorre na etapa de fabricação, conforme descrito no Capítulo 2.2 – Propriedades Metalúrgicas dos Aços Superdúplex. Porém, no caso específico do metal de solda, uma microestrutura dendrítica se desenvolve em altas taxas de resfriamento, enquanto que na ZAC, onde a taxa de resfriamento é menor, uma microestrutura mais globular é observada conforme apresentado na Figura 2.9. A segregação de elementos de liga está associada com a solidificação a taxas de resfriamento típicas do processo de soldagem. O efeito disto pode afetar, significativamente, a resistência à corrosão do material.

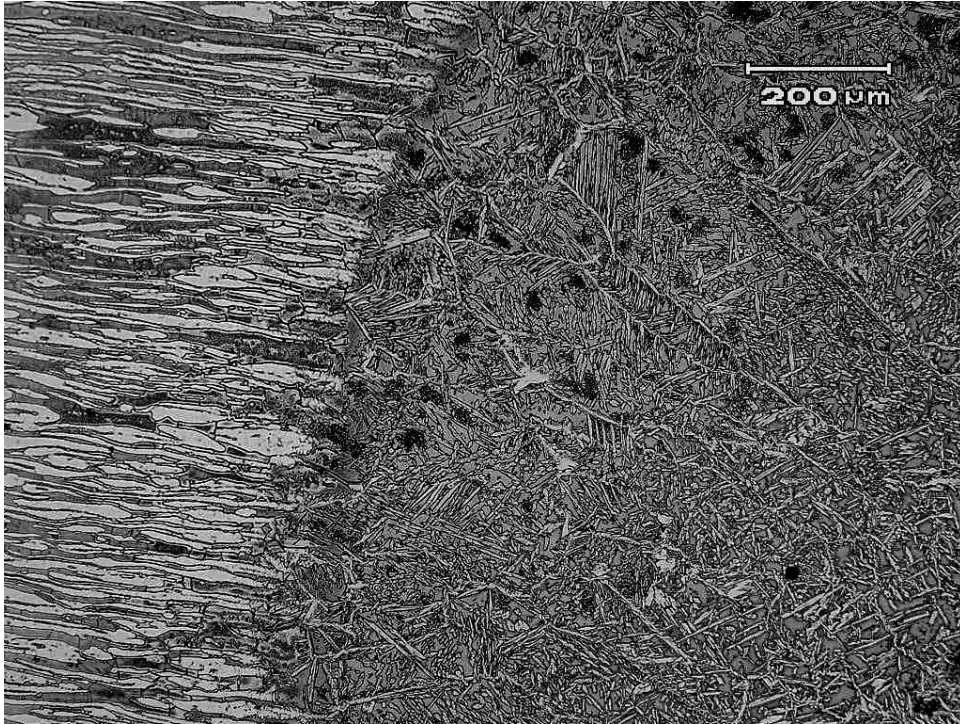


Figura 2.9 Regiões da ZAC e do metal de solda do aço superdúplex UNS S32750 vista por MEV
[20]

2.5.2 Determinação do Teor de Ferrita

Em 1992, o WRC (*Welding Research Council – USA*) publicou um diagrama com base em mais de 900 medidas de composição química, relacionando a composição química de vários metais de solda à proporção de ferrita (*Ferrite Number - FN*), Figura 2.9. Este diagrama apresenta, com boa precisão, o balanço estrutural ferrita/austenita no metal de solda e pode ser considerado como uma variação do diagrama de Schaeffler. Durante muitos anos, a utilização do FN foi considerada a melhor maneira para determinar um valor que represente o conteúdo de ferrita no metal de solda. Entretanto, deve-se considerar que este valor não é idêntico ao verdadeiro teor volumétrico da fase.

Devido às limitações na determinação do FN na ZAC das soldas, os métodos ópticos (contagem de fases, conforme com a norma ASTM e softwares analisadores de imagem) vêm sendo utilizados na prática pela indústria.

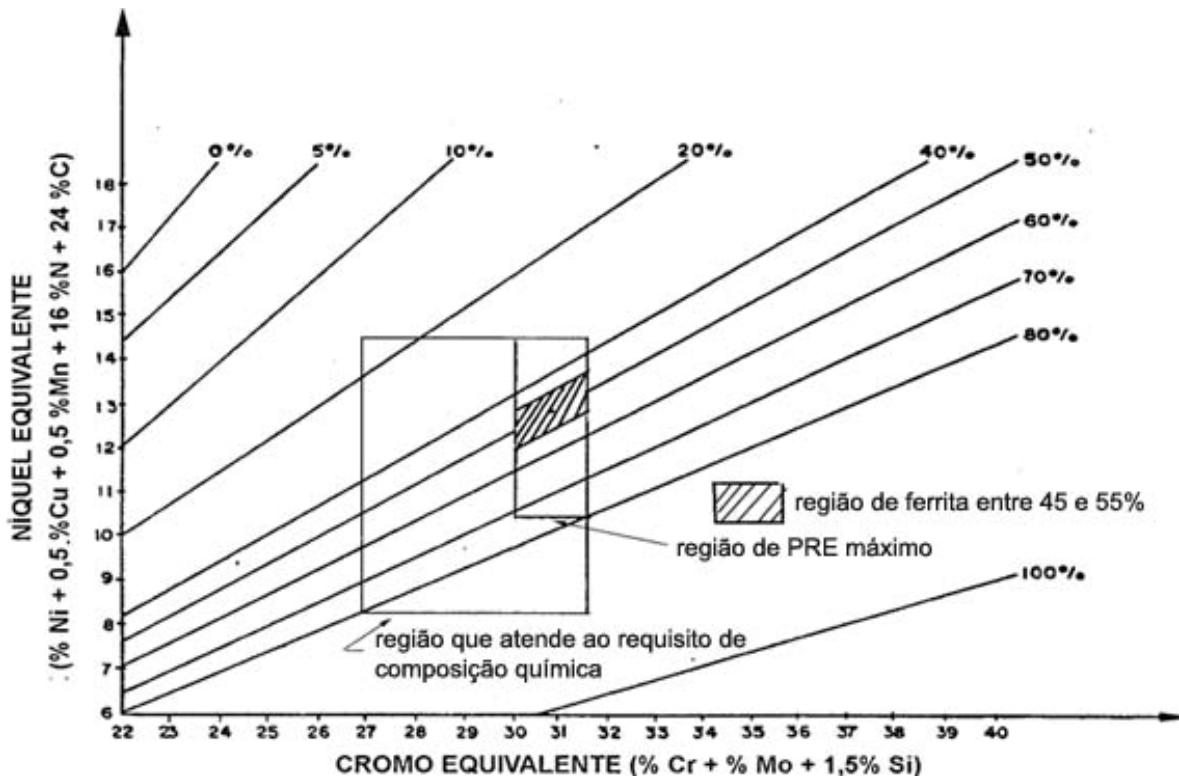


Figura 2.10 Diagrama WRC 1992 para determinação do *ferrite number* (FN) de juntas soldadas em aços dúplex [3]

Recentemente, métodos magnéticos têm sido utilizados no intuito de determinar com maior precisão o teor de ferrita nos aços superdúplex [24]. O desenvolvimento de ferritoscópios, que permitem a realização de medidas dos teores de ferrita tanto em cordões de solda como no metal de base, tem contribuído significativamente para um melhor controle de qualidade das soldas de aço superdúplex.

Historicamente, em operações de soldagem, a grande dificuldade é obter teores de austenita próximos a 50% e, ao mesmo tempo, prevenir a precipitação de fases intermetálicas durante e resfriamento e passes de enchimento. De acordo com Hsieh *et al.* [27], teores de austenita menores que 25% são inaceitáveis para a maioria das aplicações industriais. A norma Norsok [26] de soldagem e inspeção de tubulações determina que uma quantidade máxima de austenita de 70% no último passe e no passe de raiz seja obtida como um valor necessário para que se aceite a junta soldada. Desta forma estabelecendo-se limite inferior e superior na proporção austenita/ferrita.

2.5.3 Procedimento de Soldagem

Para se obter a microestrutura desejada, o aporte térmico deve ser muito bem controlado. Aportes térmicos muito baixos acarretam em altas quantidades de ferrita e precipitação intensa de nitretos de cromo. Por outro lado, aportes térmicos altos e/ou tempos de exposição excessivos a temperaturas na faixa de 1000 a 600°C podem provocar a precipitação de fases intermetálicas frágeis, como σ e χ [25]. Em geral, os aços superdúplex devem ser soldados com aportes térmicos na faixa de 0,5 a 2,0 kJ/mm, dependendo da espessura e da geometria da junta. Portanto, cuidados especiais devem ser tomados a fim de se obter tempos de resfriamento entre 4 e 15 s, em relação a temperaturas de resfriamento a partir de 1.200 até 800 °C (Δt_{12-8}) [1], que é um parâmetro chave na soldagem de aços superdúplex. A Tabela 2.3 apresenta a variação da composição química da zona fundida e na ZAC quando submetidas a variações de energia de soldagem em um aço dúplex UNS S31803.

A variação dos teores de elementos de liga na estrutura final, com relação à original, ocorre devido à transformação e difusão em faixas de temperaturas entre 1300 e 300°C. Devido ao aquecimento a temperaturas próximas da fusão, a ZAC apresenta uma estrutura altamente ferrítica na temperatura mais alta, mas, como consequência das transformações no estado sólido, a mesma é parcialmente austenitizada. Este fato também resulta na segregação de elementos de liga da mesma forma que ocorre no metal de solda. Reaquecimentos posteriores, ocasionados por passes de soldagem subsequentes, podem não somente formar mais austenita a partir da ferrita, (austenita secundária), como também precipitar outras fases intermetálicas como σ e χ [3].

Tabela 2.3 Composição química de soldas de aços dúplex UNS S31803 produzidas com eletrodos revestidos de alto teor de níquel, com variação da energia de soldagem [3].

Região da Solda	Fase	Cr	Ni	Mo
Raiz como-depositada*	ferrita	23.9	7.5	3.0
	austenita	23.7	7.8	2.8
Raiz reaquecida*	ferrita	23.7	7.2	3.0
	austenita	23.4	7.7	2.7
Raiz como-depositada**	ferrita	23.8	7.2	2.7
	austenita	23.7	7.7	2.5
Raiz reaquecida**	ferrita	25.1	6.2	3.7
	austenita	22.7	8.6	2.5
ZAC como soldada**	ferrita	21.3	5.6	2.9
	austenita	21.3	5.7	2.7
ZAC reaquecida**	ferrita	21.9	5.2	3.4
	austenita	20.9	5.9	2.9
Metal de base	ferrita	23.2	4.1	3.3
	austenita	19.5	4.7	2.4

* passes de raiz e enchimento a 0.7 kJ/mm

** passe de raiz 0.5 kJ/mm e passes de enchimento a 3.2 kJ/mm

Dependendo da aplicação e das condições econômicas, os seguintes métodos de soldagem podem ser realizados nos aços superdúplex [3]:

- ER (Soldagem por Eletrodo Revestido);
- TIG (*Tungsten Inert Gas*) ou GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*);
- MIG (*Metal Inert Gas*) ou GMAW (*Gas Metal Arc Welding*);
- Eletrodo Tubular ou FCAW (*Flux Cored Arc Welding*);
- Soldagem por Arco Submerso ou SAW (*Submerged Arc Welding*);
- Soldagem por Plasma ou PAW (*Plasma Arc Welding*).

Para a soldagem de tubos, normalmente, utiliza-se o método TIG na soldagem de raiz e MIG, ER ou TIG para realizar os passes de enchimento. Já para realização de reparos, normalmente, utiliza-se ER. As taxas de deposição podem variar bastante, desde zero, para TIG sem metal de deposição, até aproximadamente 6 kg/h para SAW. Entretanto, para os aços superdúplex, as soldas autógenas (sem metal de deposição) devem ser evitadas, inclusive no passe de raiz, a não ser que seja realizado posterior tratamento térmico de solubilização [3].

2.5.4 Metais de Adição

Uma questão importante a ser considerada na soldagem de aços superdúplex é a composição química do metal de adição, pois esta exerce grande influência na microestrutura e nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Normalmente, metais de adição apresentam teores de Ni de 2 a 4% superiores ao metal de base [1, 25]. Para a utilização de estruturas na condição como-soldada, ou seja, sem posterior tratamento térmico, o metal de solda deve apresentar teor de elementos de liga acima daquele encontrado no metal de base [3].

2.5.5 Gases de Proteção e Purga

Os gases de proteção e purga têm uma grande influência na quantidade de nitrogênio do metal de solda. A perda de N₂ da poça de fusão, devido à baixa pressão parcial de N₂ no gás de proteção, pode ocorrer, havendo uma diminuição de até 0,05% em sua concentração. Em situações críticas, gases de proteção e purga com até 5% de N₂ podem ser usados no intuito de prevenir a perda de nitrogênio a partir do metal de solda. Entretanto, considerando o processo de soldagem TIG, usualmente, obtém-se resultados satisfatórios quando se utilizam concentrações de 2% [3] ou até 3% [25] de N₂.

2.5.6 Tratamento Térmico Após a Soldagem

Normalmente, as estruturas soldadas são postas em serviço na condição como-soldada. Soldas altamente deformadas ou deterioradas devido à formação de fases deletérias, apresentando baixa resistência à corrosão e baixa ductilidade, devem ser tratadas termicamente. Os aços superdúplex requerem tratamento térmico de solubilização em temperaturas entre 1070 e 1120°C. Este patamar superior de temperatura deve ser escolhido quando são utilizados metais de adição com teores de Ni superiores (de 8 a 10%) aos do metal de base [3]. O aquecimento deve ser o mais rápido possível e um resfriamento em água deve ser realizado imediatamente após a solubilização. O aquecimento indutivo é o mais efetivo neste caso. O tempo de permanência na temperatura de solubilização deve ser de 5 a 30 minutos e deve ser suficiente para restaurar o equilíbrio das fases austenita/ferrita e também promover a solubilização das fases intermetálicas (σ e χ em particular).

2.5.7 Propriedades Mecânicas das Soldas

A Tabela 2.4 apresenta as principais propriedades de juntas soldadas, produzidas com diferentes consumíveis e processos de soldagem [3].

Tabela 2.4 Propriedades de juntas soldadas, de 13 e 50 mm de espessura, produzidas com diferentes consumíveis e processos de soldagem [3]

Tipo de Soldagem	Eletrodo Revestido	TIG	Arco Submerso
Consumíveis	25 9 4 CuW LB	25 9 4 CuW L	25 9 4 CuW L
Geometria da Solda	solda de topo	solda de topo	solda de topo
Comp. Quím. (% em peso)			
C	0,03	0,024	0,025
Cr	25,1	24,8	25,0
Ni	9,8	9,8	9,2
Mo	3,7	3,7	3,7
N	0,22	0,22	0,20
PRE _N	40,8	40,5	40,4
FN	40 - 50	40 - 50	50 - 60
Propriedades Mecânicas			
Condição	Como-soldado	Como-soldado	Como-soldado
σ_e (MPa)	740	680	715
σ_r (MPa)	920	885	895
Alongamento (%)	25	26	25
Tenacidade (J/-20°C)	57 - 68	78 - 96	44 - 52
(J/-40°C)	40 - 44	57 - 71	38 - 46
CTOD (mm/-10°C)	0,29 - 0,31	0,30 - 0,34	0,24 - 0,24
HV10	290 - 330	300 - 330	285 - 330
HRC	18 - 25	24 - 26	25 - 31
Resistência à Corrosão ASTM G48 A*			
CPT	> 40	> 40	> 40

* Superfície da solda limpa, seção transversal usinada e lixada até 500 *mesh*; seguido de decapagem e passivação.

Em 2000, Leonard e Gunn [8] analisaram a influência da quantidade de ferrita e da presença de hidrogênio na formação de trincas em soldas de aços dúplex e superdúplex. Neste estudo, é importante salientar, que o hidrogênio presente nas soldas é decorrente do processo de soldagem e não de proteção catódica. O método utilizado para a análise do teor de hidrogênio foi o *vacuum hot extraction* (VHE). O princípio do método consiste na remoção de uma amostra de 1cm³ do metal de solda (contendo hidrogênio confinado), aquecê-la em atmosfera de vácuo e medir a quantidade de

hidrogênio liberado. Os autores propõem que a formação de trincas em soldas produzidas com gás de proteção pode ser evitada mantendo-se a o teor de hidrogênio menor do que 18 ml/100g de metal (equivalente à medida em ppm). Os resultados obtidos foram ainda comparados a estudos de outros autores gerando o gráfico apresentado na Figura 2.11.

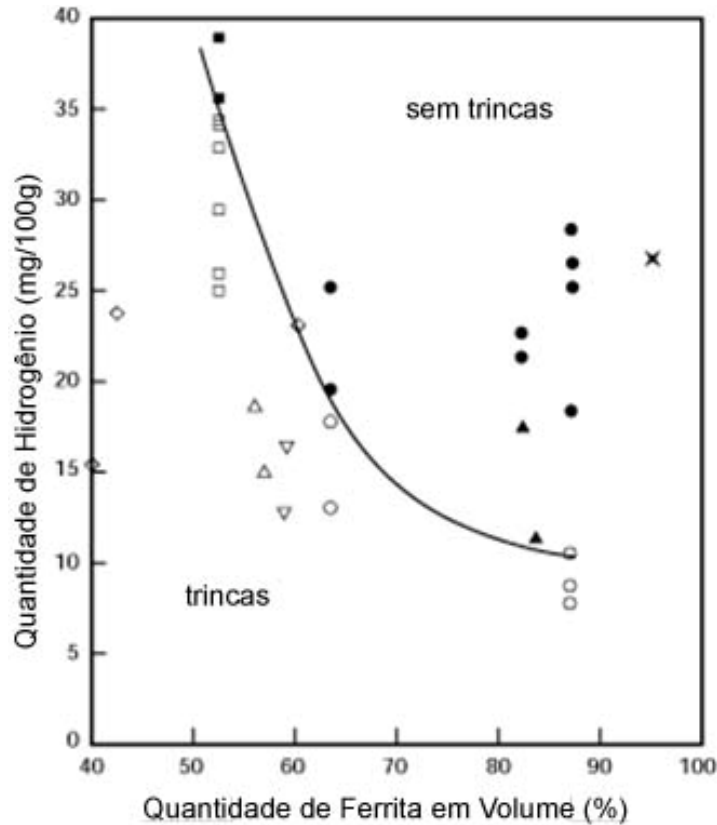


Figura 2.11 Relação entre a fração de ferrita e o teor de hidrogênio na formação de trincas em soldas de aços dúplex e superdúplex produzidas com gás de proteção [8]

A Figura 2.12 apresenta os resultados de tenacidade à fratura de corpos-de-prova de aços dúplex SAF 2205, soldados por diferentes métodos de soldagem. É possível observar que o processo TIG apresentou os maiores valores de tenacidade, enquanto que o processo por arco submerso foi o que apresentou os valores mais baixos. Segundo os autores [10], estas diferenças estão intimamente relacionadas à presença de hidrogênio, proveniente dos consumíveis utilizados nos processos de arco submerso e eletrodo revestido.

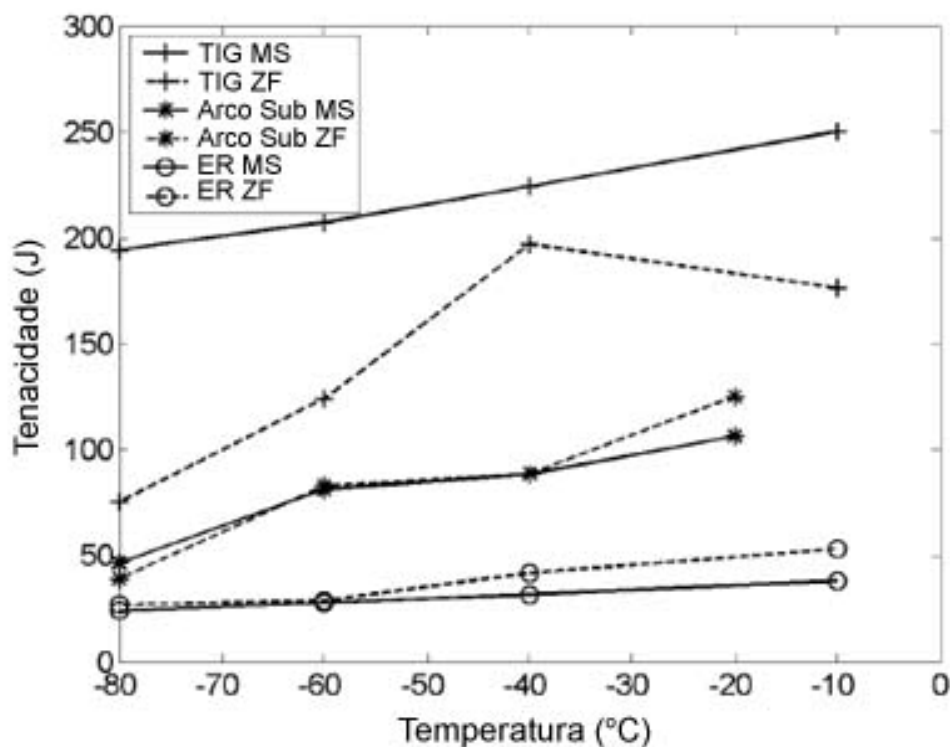


Figura 2.12 Tenacidade à fratura do metal de solda e zona fundida de um aço dúplex SAF 2205 em função de diferentes métodos de soldagem: TIG, arco submerso e eletrodo revestido [10]

2.5.8 Resistência à Corrosão das Soldas

A resistência à corrosão das soldas é, sem dúvida, uma das mais importantes áreas de pesquisa envolvendo os aços dúplex, atualmente. As resistências à corrosão generalizada e corrosão sob tensão das soldas se apresentam praticamente no mesmo nível do metal de base. Porém, a resistência à corrosão por pite e por fresta dependem muito mais da microestrutura local e, portanto, são menores nas juntas soldadas [14].

O teste de corrosão mais utilizado para avaliar as propriedades de resistência à corrosão de soldas de aços superdúplex também é o ASTM G48 A. Diversos outros testes de corrosão, à pressão ambiente e em autoclaves, com e sem medições de potencial eletroquímico tem sido executados em soldas de aço superdúplex. Substancialmente, altas resistências à corrosão têm sido observadas. Porém, alguns testes mais severos, onde soldas deformadas a frio, e soldas com baixos teores de nitrogênio, mostraram limitações quanto a resistências à corrosão sob tensão [3].

2.6 Proteção Catódica

No Brasil, o emprego da proteção catódica, em escala industrial, data da década de 60, com o desenvolvimento da Petrobras, para proteção dos seus oleodutos submarinos e instalações portuárias, estendendo-se depois às instalações terrestres, particularmente os oleodutos e gasodutos. Atualmente, a proteção catódica constitui um ramo da engenharia especializada, com seus métodos, seus equipamentos, materiais, instrumentos, sem os quais não seriam viáveis os milhões de quilômetros de tubulações enterradas e submersas, as grandes instalações portuárias em estrutura metálica e as embarcações de todos os portes, com casco em aço, desde os pequenos barcos até os super petroleiros [9].

2.6.1 Campo de Aplicação

O campo de aplicação da proteção catódica é vasto, porém, possui uma característica fundamental: a estrutura deve se encontrar em contato com um eletrólito, no qual se instala o anodo ou conjunto de anodos, por meio dos quais é provida a corrente necessária à proteção.

As instalações marítimas constituem uma gama ampla de estruturas onde a proteção catódica tem vasto emprego. É o caso das plataformas, dos mais variados tipos, usadas na exploração e na produção de petróleo. Aplica-se, ainda, à parte interna de equipamentos, como tubulações que transportam água e também câmaras internas de permutadores de calor, em contato com água de refrigeração, doce ou salgada.

2.6.2 Mecanismo Básico

Para o perfeito entendimento do mecanismo da proteção catódica, é necessário que se visualize o mecanismo da corrosão eletroquímica. A corrosão eletroquímica ocorre sempre que se tem uma estrutura metálica em contato com um eletrólito, na qual surgem pilhas ou células de corrosão (áreas anódicas e catódicas). As pilhas de corrosão sempre existem, sejam por razões pertinentes ao metal ou por razões pertinentes ao meio. Suas causas principais são as dissimilaridades de metais, impurezas, tensões internas, aeração diferencial, diferença na composição do eletrólito, etc. Com o aparecimento das áreas anódicas, em presença do eletrólito, tem-se um fluxo de corrente, que constitui, basicamente, o processo de corrosão eletroquímica. A Figura

2.13 apresenta uma ilustração do mecanismo de corrosão eletroquímica que ocorre na superfície do aço, fazendo uma analogia a uma célula eletroquímica.

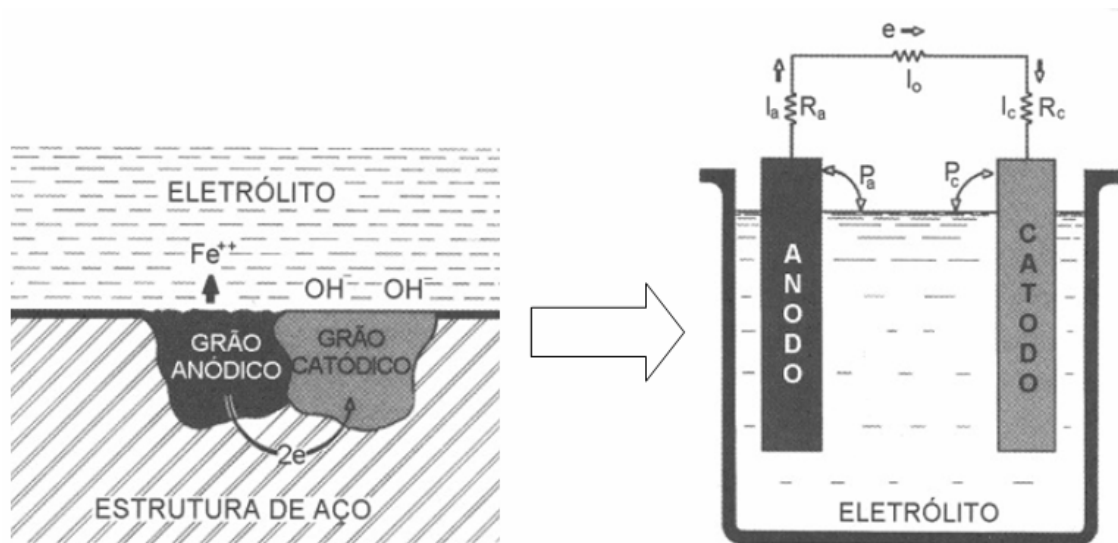
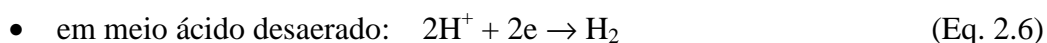
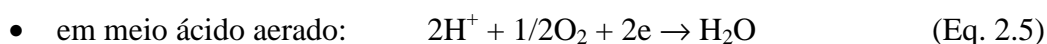
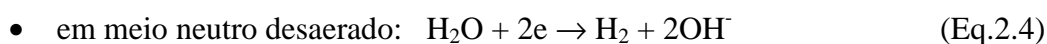
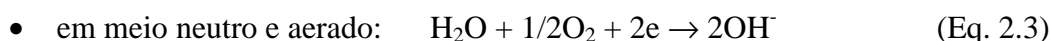


Figura 2.13 Micropilha de corrosão ampliada [9]

Se, por um processo artificial, ambas as áreas (inclusive a anódica) forem transformadas em catódicas, transportando-se a área anódica para uma nova superfície concebida para este fim, deixará de existir o fluxo de elétrons originado na área previamente anódica, eliminando-se, portanto, o processo corrosivo. A Figura 2.14 apresenta um esquema simplificado da aplicação de proteção catódica. Da célula eletroquímica criada, surgem as seguintes conseqüências que conduzem o metal à proteção, desde que a corrente seja suficiente:

- a superfície do metal é polarizada a um determinado nível, de tal forma que todas as áreas tornam-se catódicas;

- na superfície catódica, só ocorrem reações de redução, logo, jamais haverá a reação de dissolução do material metálico, $M \rightarrow M^{n+} + ne$, que é uma reação de oxidação. As reações de redução mais freqüentes são:



- há uma elevação do pH, em torno do catodo, o que favorece a imunidade do metal;

- inicia-se um processo de polarização da superfície metálica pelos seguintes meios: polarização por ativação, devido a sobretensão do hidrogênio que é liberado e parcialmente adsorvido no catodo e polarização por resistência, devido à precipitação de compostos insolúveis, tais como CaCO_3 e Mg(OH)_2 [9].

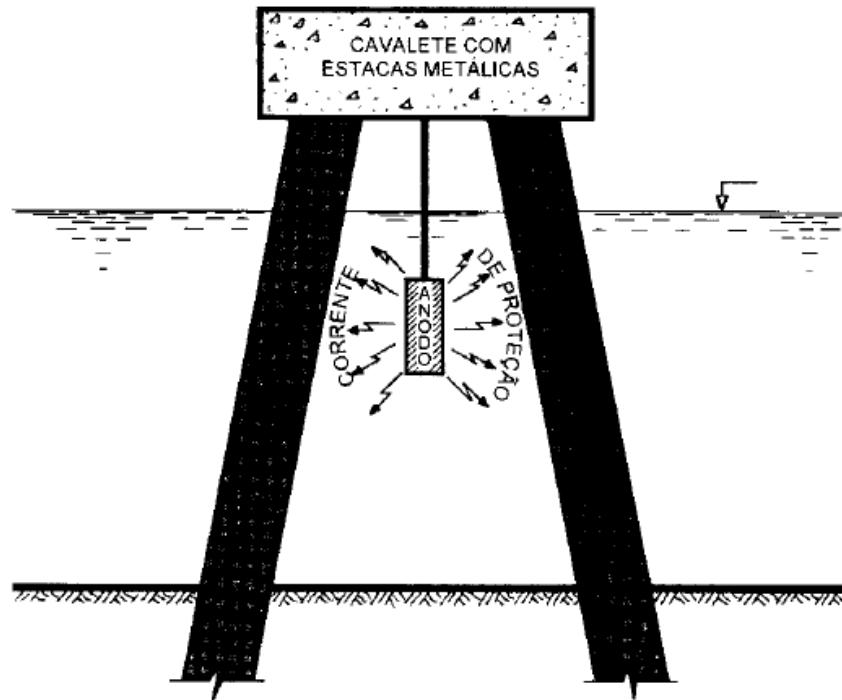


Figura 2.14 Esquema simplificado da aplicação de proteção catódica numa instalação marítima [9].

Em termos do diagrama E-pH, Figura 2.15, proteger catodicamente significa polarizar o material até seu potencial de eletrodo atingir a região de imunidade, ou seja, deslocar o ponto 1 para o ponto 2. Em virtude das reações eletroquímicas no catodo, há sempre a elevação do pH e o ponto final da proteção é o ponto 3. O diagrama de E-pH apresentado na Figura 2.15 é uma simplificação do diagrama de Pourbaix para o sistema Ferro-Água, e é apresentado neste capítulo no intuito de ilustrar o mecanismo da proteção catódica. O diagrama de Pourbaix para o sistema Ferro-Água detalhado será apresentado mais adiante.

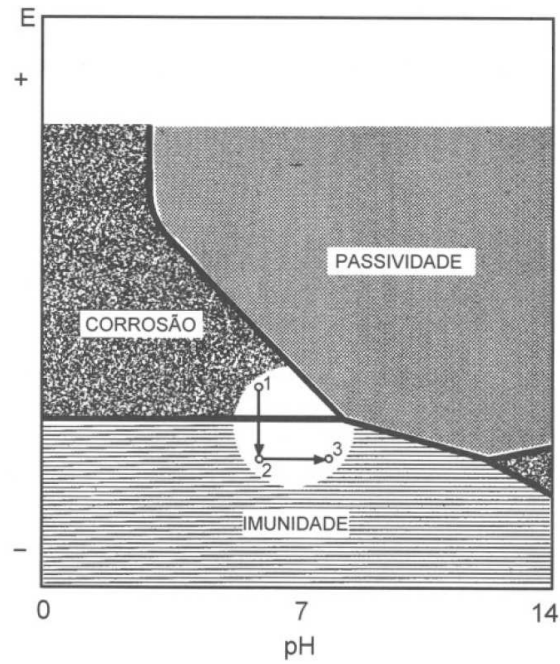


Figura 2.15 Esquema de proteção catódica do Fe lançada no diagrama simplificado de E-pH do sistema Fe – água [9].

Embora a termodinâmica dê o completo amparo à proteção catódica, conforme explicado acima, a sua forma de atuação, isto é, a passagem de ponto 1 para o ponto 3, na Figura 2.15, é um fenômeno regulado inteiramente pela cinética dos processos envolvidos. Do ponto de vista prático, o mecanismo de proteção catódica é de fácil compreensão, bastando que se analise o diagrama de polarização, onde se representa a curva de polarização anódica de um anodo e a curva de polarização catódica do ferro, conforme ilustrado na Figura 2.16.

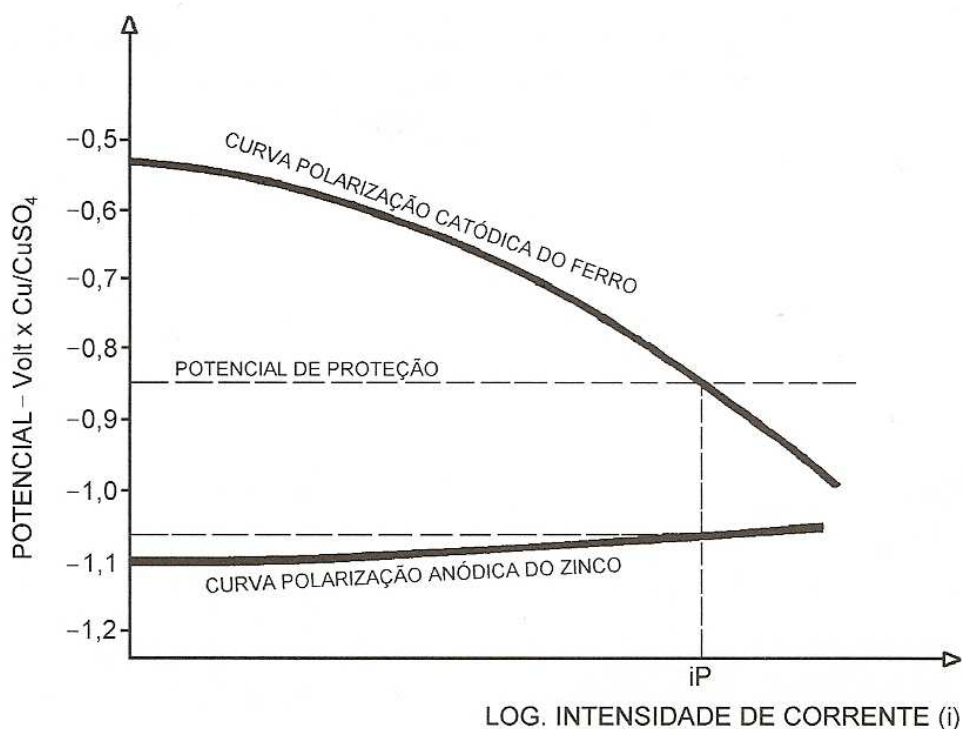


Figura 2.16 Mecanismo de proteção catódica visto pelas curvas de polarização [9].

Então, quando um anodo galvânico é conectado a uma estrutura de aço, vê-se que ele tem capacidade de liberar corrente suficiente para polarizar o aço até um valor além do mínimo de proteção integral, obviamente mantidas as devidas proporções entre a área do anodo e a área da estrutura, ambos em contato simultâneo com o mesmo eletrólito.

2.6.3 Tipos de Proteção

Existem dois processos pelos quais se pode aplicar proteção catódica, ambos fundamentados no mesmo princípio, ou seja, injeção de uma corrente elétrica na estrutura, através do eletrólito.

2.6.3.1 Proteção Catódica Galvânica

Na proteção catódica galvânica, a corrente elétrica é promovida pela força eletromotriz existente entre o metal a proteger e outro metal escolhido para anodo, como resultado de seus diferentes potenciais eletroquímicos. Na prática, os materiais metálicos empregados como anodos são ligas de Zn, Mg e Al, por estarem entre os que apresentam maior diferença de potencial em relação aos materiais metálicos comumente usados nas estruturas a serem protegidas, principalmente o aço,

Em virtude das diferenças de potenciais galvânicos serem relativamente pequenas (em geral não superior a 1,2V, dependendo naturalmente do par considerado), para que se tenha uma injeção de corrente capaz de proteger a estrutura, é necessário que a resistência global do circuito seja baixa. Deste fato, resulta que a proteção catódica galvânica só é eficaz em eletrólitos de baixa resistividade elétrica, como água do mar e solos até 6.000 ohm.cm, para anodos de magnésio. Para anodos de alumínio e de zinco, este limite é muito mais baixo, não devendo exceder 1.500 ohm.cm [9]. Uma desvantagem deste sistema é a necessidade de reposição dos anodos após seu consumo. Por outro lado, apresenta como vantagem ser menos sujeito a interrupções no seu funcionamento.

O sistema galvânico apresenta também, como limitação, não ser apropriado para estruturas sujeitas a fortes correntes de interferência e, praticamente, não permite uma regulação da corrente injetada.

2.6.3.2 Proteção Catódica por Corrente Impressa

Neste sistema, a corrente é produzida por uma força eletromotriz de uma fonte geradora de corrente contínua (retificador, bateria ou gerador), utilizando um conjunto dispersor de corrente no eletrólito, constituído de anodos inertes, chamado leito de anodos. A grande vantagem do sistema consiste no fato de que a fonte geradora poderá ter a potência que se deseje, bem como a força eletromotriz necessária, em função das condições de resistividade do eletrólito.

A proteção catódica por corrente impressa se aplica a estruturas situadas em eletrólitos de baixa, média, alta e altíssima resistividade. Entretanto, necessita de inspeção e manutenção nos retificadores, pois as demais partes são projetadas para um período longo de duração. Estes sistemas são apropriados para estruturas sujeitas a correntes de interferência e permitem, através dos retificadores, ampla regulação. São, pela própria natureza do equipamento elétrico, mais sujeitos a interrupções e descontroles no seu funcionamento.

As fontes de corrente contínua de uso mais frequentemente na prática, são os retificadores, os quais são alimentados em corrente alternada que, depois de retificada, é injetada nos sistemas. Outras fontes podem ser utilizadas, como termogeradores, baterias solares, baterias convencionais e cata-ventos. O leito de anodos para dispersão da corrente no eletrólito constitui-se, de um modo geral, de anodos inertes instalados numa configuração apropriada ao tipo de sistema.

2.6.4 Influência dos Revestimentos Protetores

De um modo geral, o processo de controle de corrosão por proteção catódica é empregado em associação com o uso de revestimentos protetores. O emprego de revestimento reduz, consideravelmente, a superfície exposta à corrosão, diminuindo, conseqüentemente, a intensidade da corrente necessária à proteção da estrutura. Para estruturas submersas, dependendo de suas características, o revestimento poderá ser usado ou não. As tubulações submarinas e o casco de embarcações são exemplos típicos de utilização de revestimentos.

Os principais revestimentos utilizados em combinação com proteção catódica nos diversos tipos de equipamento apresentam vários graus de eficiência média, ao longo da vida útil. No caso de revestimentos externos para tubulações submersas, considerando uma vida útil de 20 anos, os seguintes graus de eficiência são considerados:

- revestimentos tripla camada: eficiência usual de 99% inicial e 97% final;
- polietileno extrudado, polipropileno extrudado e epóxi em pó: eficiência usual de 99% inicial e 97% final;
- esmalte de piche com carvão: eficiência usual de 98% inicial e 95% final, com revestimento simples, e 99% inicial e 97% final, com revestimento duplo, recoberto com camada de concreto (tubulações submarinas);
- asfalto: eficiência usual de 94% inicial de 60% final, com revestimento simples, e 97% inicial e 70% final, com revestimento duplo (não recomendado para tubulações submersas);
- fitas plásticas: eficiência usual de 60% inicial e 50% final;
- espuma rígida de poliuretano: eficiência usual de 97% inicial e 90% final;
- tintas betuminosas: eficiência inicial de 60% inicial e 50% final (não recomendado para tubulações submersas).

O importante a considerar na seleção do revestimento a ser empregado em combinação com a proteção catódica é que ele resista bem às condições alcalinas que surgirão no catodo, bem como a sobrevoltagem resultante do processo.

2.6.5 Critério de Proteção

Vários critérios podem ser adotados para comprovar que uma estrutura se encontra isenta de riscos de corrosão, como por exemplo, baseando-se na densidade de corrente aplicada ou no potencial da estrutura. No entanto, o critério mais indicado e universalmente aceito é o potencial negativo mínimo entre a estrutura e o eletrólito vizinho, medido com um eletrodo de referência. O critério do potencial negativo mínimo estabelece que, utilizando um determinado eletrodo como referência, para que uma estrutura esteja protegida contra a corrosão, ela deverá estar sempre mais negativa do que aquele valor mínimo estabelecido para a estrutura, em relação ao eletrodo considerado. Por exemplo, o potencial negativo mínimo de proteção adotado para proteção do aço é de -0,80V, em relação a semicélula de Ag/AgCl; e -0,77V, em relação ao eletrodo de calomelano saturado (SCE). Para outros metais e ligas, são outros os potenciais mínimos de proteção, dependendo do potencial natural de cada um.

2.7 Efeito da Proteção Catódica nos Aços Superdúplex

Para evitar a corrosão generalizada em água do mar os aços superdúplex não necessitam de proteção catódica. Porém, em condições severas de salinidade, corrosão por pites e por fresta pode ocorrer. Para isto, considera-se que os aços superdúplex encontram-se bem protegidos em potenciais mais negativos que $-600 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. [35]. Entretanto, para garantir este potencial é requerido um isolamento elétrico completo dos outros elementos estruturais que estejam protegidos a $-1.050 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, decorrendo, na maioria das vezes, em um custo muito elevado para o projeto. Por este motivo, estruturas de aço superdúplex submersas em água do mar, muitas vezes, encontram-se sob proteção catódica a potenciais bem mais negativos do que o requerido. Na maioria dos casos, a proteção catódica do tipo galvânica é realizada por meio de anodos de ligas de alumínio, apresentando seu potencial em torno de $-1.050 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Neste potencial, hidrogênio é gerado pela reação catódica. Neste capítulo, serão abordadas as conseqüências da presença de hidrogênio para os aços superdúplex, desde a sua geração até a deterioração das propriedades mecânicas do material.

2.7.1 Geração de Hidrogênio Durante a Proteção Catódica

Conforme visto no Capítulo 2.6 – Proteção Catódica, para que haja uma corrente de proteção nas áreas anódicas da estrutura a ser protegida é necessário que reações de

redução ocorram nas áreas catódicas. Nestas reações, a água, dissociada em íons H^+ e OH^- (Eq. 2.3, 2.4 e 2.6) pode ser reduzida com liberação de hidrogênio [29]. A Figura 2.17 apresenta o diagrama E-pH de Pourbaix do sistema Ferro-Água que anteriormente (no Capítulo 2.6 – Proteção Catódica) foi representado de forma ilustrativa e simplificada. No diagrama detalhado da Figura 2.17, a região delimitada pelas linhas tracejadas e identificadas pelas letras (a) e (b) representam o domínio de estabilidade termodinâmica da água à pressão de 1 atm. Abaixo da linha (a), a água tenderá a se decompor por redução. Em outras palavras, quando a proteção catódica é aplicada, a produção de hidrogênio na superfície do metal é uma das reações catódicas possíveis. Se a proteção catódica for aplicada em água do mar, existem duas reações que podem levar à formação de hidrogênio atômico, conforme as Eq. 2.7 e 2.8, que são iguais às Eq. 2.4 e 2.6, podendo ser escritas de forma distinta:



Onde, ϵ significa uma superfície disponível para adsorção do hidrogênio.

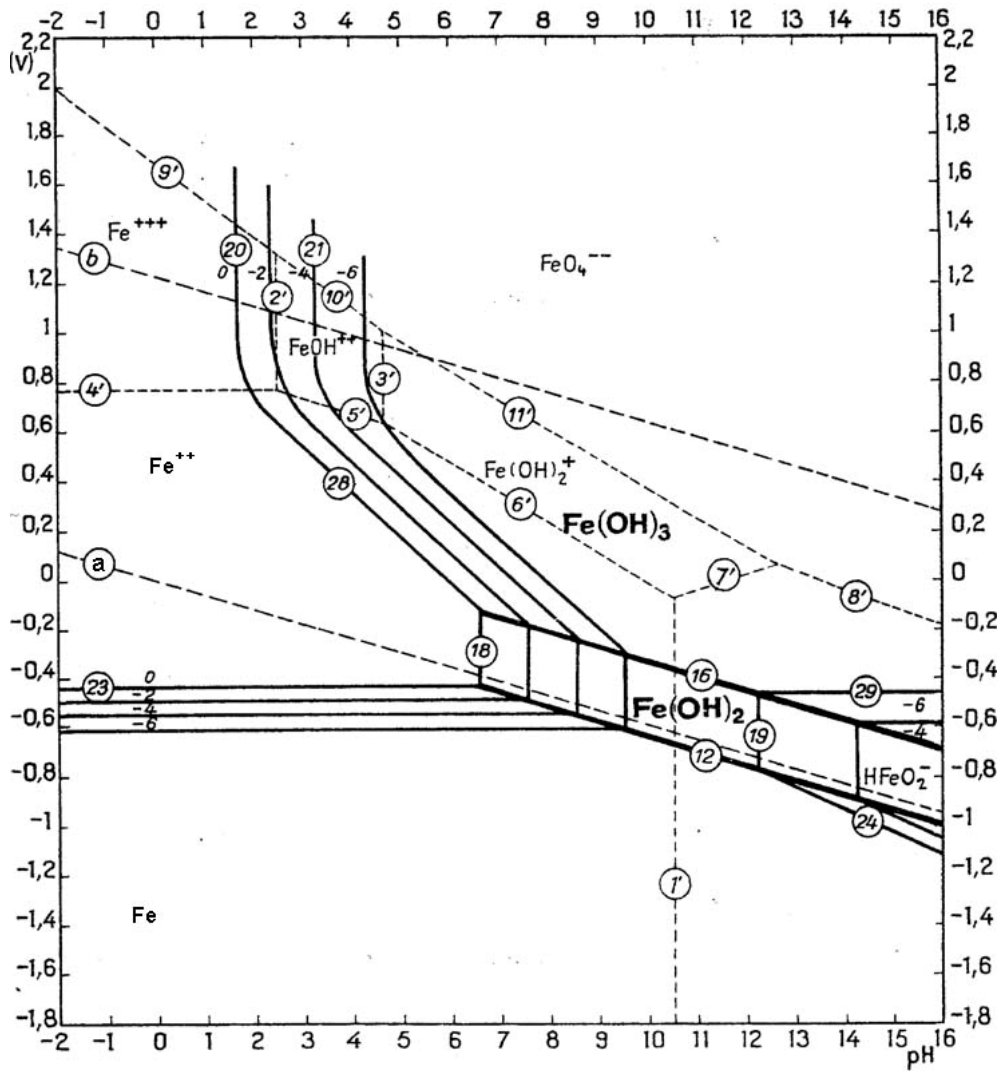
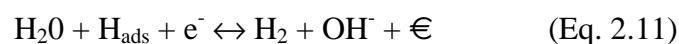


Figura 2.17 Diagrama de equilíbrio, E-pH para o sistema Ferro – Água a 25°C, mostrando a região de estabilidade da água entre as linhas tracejadas (a) e (b) [29].

Uma parte do hidrogênio produzido é então absorvida na superfície catódica, de modo a possibilitar sua difusão para o metal. Quando o hidrogênio passa da condição adsorvida para a absorvida, o processo pode ser descrito conforme a Eq. 2.9:



Entretanto, assim que é absorvido, o hidrogênio pode se recombinar, formando hidrogênio gasoso (H_2) e assim ser liberado na superfície, estabelecendo uma condição de equilíbrio através das seguintes reações:



2.7.2 Difusão de Hidrogênio nos Aços Superdúplex

O átomo de hidrogênio é o menor de todos os átomos e por isso apresenta alta mobilidade à temperatura ambiente. Sua mobilidade é facilmente influenciada por diversos parâmetros, tais como, temperatura, condições eletroquímicas, características microestruturais, tensões e deformações globais e localizadas [28].

De acordo com a literatura, os coeficientes de difusão nos aços superdúplex, considerando as condições de carregamento catódico, podem variar de $1,8 \times 10^{-12}$ a $4,6 \times 10^{-16}$ m²/s [22]. A difusão na fase austenítica tem uma influência insignificante no coeficiente de difusão efetivo neste aço. Entretanto, a difusão nos aços superdúplex é menor que nos aços ferríticos. Este comportamento é ocasionado pelos seguintes efeitos:

1. Aumento da distância a ser percorrida pelo hidrogênio na ferrita devido à presença dos grãos de austenita. Isto reflete em um caminho tortuoso a ser percorrido pelo hidrogênio e, portanto, maior;
2. Ocorrência de aprisionamento na fase austenítica e nos contornos da fase austenítica.

O principal mecanismo de difusão do hidrogênio através da rede cristalina ocorre por meio de saltos intersticiais. A estrutura ferrítica CCC permite uma alta taxa de difusão e uma baixa solubilidade devido a sua estrutura aberta. Em contraste, na estrutura austenítica CFC, a taxa de difusão é baixa e a solubilidade é alta devido a sua estrutura cristalina fechada [29]. Estudos recentes realizados por Olden et al. [22] mostram, através de análise por elementos finitos, o modo como o hidrogênio difunde no aço superdúplex. O modelo considerou primeiramente uma chapa grossa do material, de comprimento e largura infinitos, na qual em uma das superfícies há uma concentração de 30 ppm de hidrogênio e no seio do material uma concentração de 2 ppm. Foi considerado um coeficiente de difusão (D) igual a 1×10^{-13} m²/s, típico do aço superdúplex na condição ideal, ou seja, na ausência de defeitos. O resultado é apresentado na Figura 2.18.

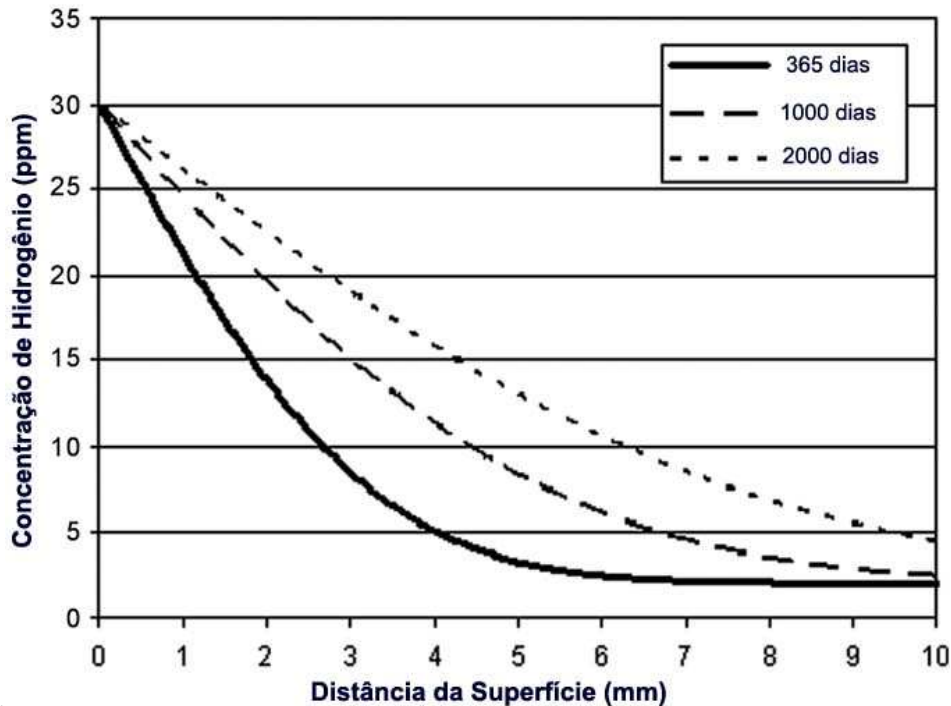


Figura 2.18 Distribuição de hidrogênio em um chapa grossa para diferentes tempos. Resultados obtidos assumindo-se uma concentração inicial de hidrogênio de 2 ppm, um coeficiente de difusão de $1,0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ e um teor de hidrogênio na superfície de 30 ppm [23].

Nota-se que o perfil de concentração de hidrogênio se altera com o passar do tempo. Porém, em distâncias a partir de 8 mm da superfície, este perfil é pouco alterado. Os autores apresentaram outra simulação. Foi considerada, neste caso, uma chapa fina de 20 mm de espessura, largura e comprimento infinitos. Utilizou-se o mesmo coeficiente de difusão (D), igual a $1,0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ e as mesmas concentrações de hidrogênio em uma das superfícies, isto é, 30 ppm e no seio do material, 2 ppm. A Figura 2.19 apresenta o gráfico resultante desta simulação. Nota-se que, neste caso, para a concentração no seio do material alcançar valores próximos ao da superfície, são necessários pouco menos de 6 anos.

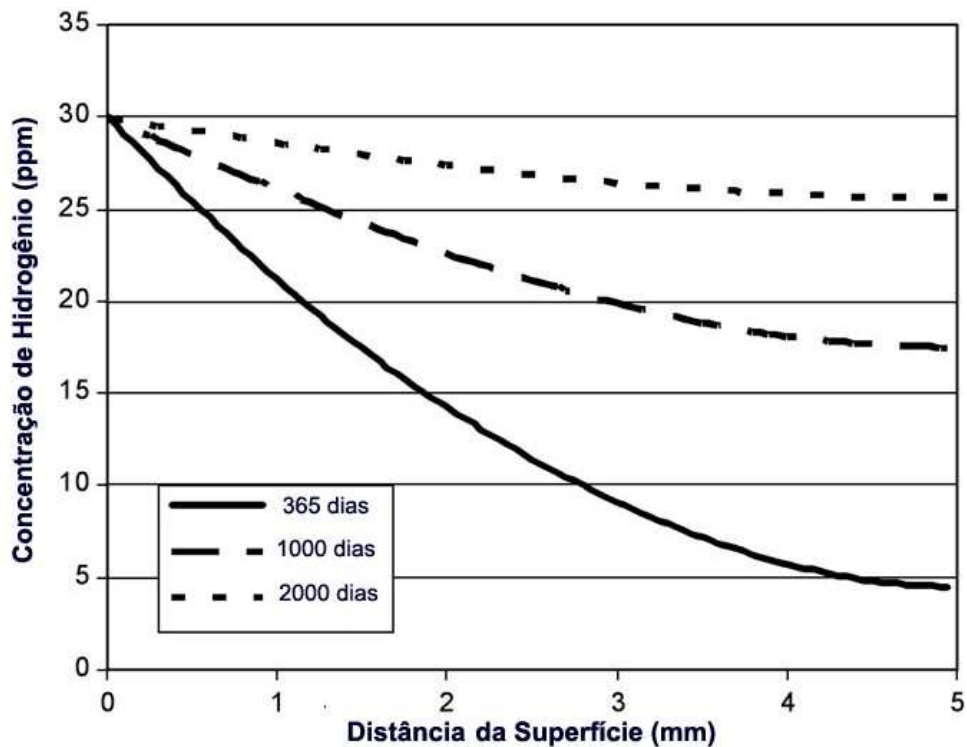


Figura 2.19 Difusão de hidrogênio em uma chapa fina para diferentes tempos. Calculada utilizando-se o modelo da chapa fina, assumindo-se uma concentração inicial de hidrogênio de 2 ppm no material, 30 ppm na superfície e um coeficiente de difusão de $1,0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ [23].

2.7.3 Efeito da Tensão e Deformação no Acúmulo de Hidrogênio

O efeito da tensão localizada e do gradiente de deformação na difusão do hidrogênio é um tema de grande interesse com relação às propriedades de mecânicas e de tenacidade à fratura. Uma trinca submetida à tensão trativa (no sentido da sua abertura), mecanicamente, pode ser descrita em termos de tensão localizada e gradiente de deformação à frente de sua ponta. O gradiente de deformação apresenta seu valor mais alto na ponta da trinca e passa a diminuir à medida que aumenta a distância. O gradiente de tensão, por sua vez, alcança seu valor máximo a uma pequena distância à frente da ponta da trinca, conforme observado na Figura 2.20. O hidrogênio que se difunde pela rede cristalina tenderá a se acumular nas regiões de mais alta tensão devido à dilatação da rede [22, 28]. Além destas regiões, o hidrogênio também tende a se acumular em armadilhas causadas pelo efeito da deformação plástica [28]. Um dos maiores desafios atuais é estabelecer uma relação entre os processos micromecânicos e de difusão, presentes na zona de fratura, com o comportamento à fratura global do componente ou da estrutura [22].

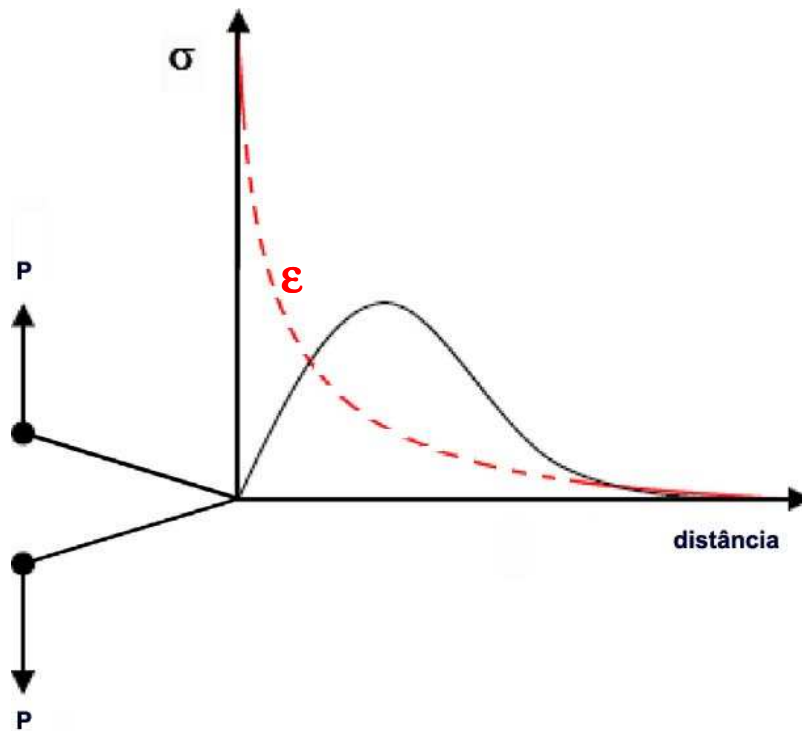


Figura 2.20 Ilustração da tensão e do campo de deformação à frente da ponta de um entalhe pela condição de tensão trativa [23]

A tensão é tradicionalmente vista como a principal força que governa a direção da difusão do hidrogênio do seio do material até a ponta de uma trinca. Adotando-se alguns parâmetros específicos para o aço superdúplex, o exemplo a seguir pode ser utilizado para demonstrar tal comportamento. Um corpo-de-prova apresentando um entalhe de 12 mm e uma trinca de 2 mm (SENT) é carregado em tração. A concentração de hidrogênio na superfície é de 30 ppm, o coeficiente de difusão (D) é $2,9 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ e a temperatura 4°C . A Figura 2.21 mostra a distribuição do hidrogênio na ponta da trinca, após períodos de 20 horas a 11 anos.

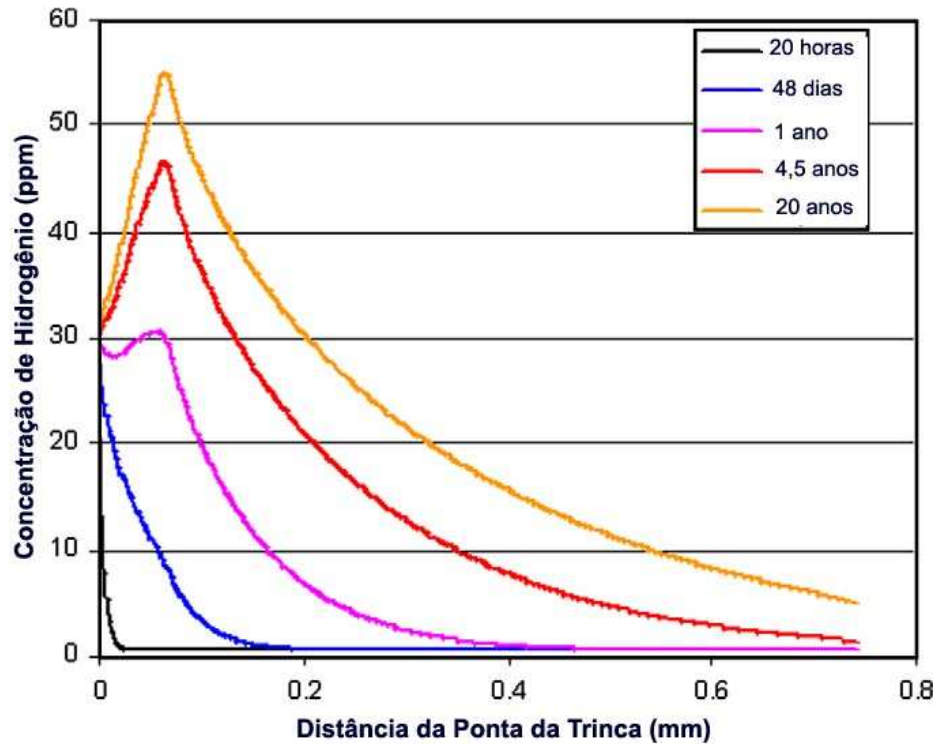


Figura 2.21 Distribuição da concentração de hidrogênio à frente da trinca em um corpo de prova entalhado. Considerando uma tensão de escoamento de 600 MPa, tensão aplicada de 510 MPa, concentração de hidrogênio na superfície 30 ppm, no metal 0,5 ppm, coeficiente de difusão $2,9 \times 10^{-16}$ m²/s e temperatura 4°C [23].

Pode-se observar claramente que o acúmulo máximo de hidrogênio se localiza na região de máxima tensão e seus valores ultrapassam o valor de concentração inicial de 30 ppm.

2.7.4 Aprisionamento do Hidrogênio (*Trapping*)

Além dos átomos de hidrogênio que se difundem, o hidrogênio pode ser aprisionado ao longo da estrutura cristalina. Regiões típicas de aprisionamento são discordâncias, vazios, contornos de grão, contornos de fase, inclusões e precipitados. O aprisionamento diminui a quantidade de hidrogênio móvel e então atrasa o seu transporte.

As armadilhas são normalmente divididas em duas categorias, armadilhas reversíveis e irreversíveis. Nas armadilhas reversíveis, o hidrogênio normalmente pode ser libertado por meio de tratamento térmico de revenimento. Nas armadilhas irreversíveis, a barreira de energia para tornar o hidrogênio móvel é muito alta e impossível de ser alcançada com procedimentos usuais de revenimento. Armadilhas irreversíveis típicas para o hidrogênio são interfaces entre precipitados e inclusões não-

metálicas do tipo MnS, Al₂O₃ e TiC [22]. A austenita, devido ao seu baixo coeficiente de difusão, é considerada uma armadilha irreversível [22].

Conforme visto anteriormente, a abordagem adotada para estudar os efeitos da concentração de hidrogênio na ponta de trincas tem sido tradicionalmente baseada na acumulação do hidrogênio nas áreas de maior tensão. Estudos realizados por Sofronis e McMeeking [22] descrevem modelos que refletem uma competição entre os gradientes de tensão e de deformação na ponta da trinca com relação à difusão do hidrogênio e sua concentração nesta região. Seus modelos são baseados no princípio de que as populações de hidrogênio nas armadilhas e na rede cristalina estão sempre em equilíbrio e o número de armadilhas é dependente do nível de deformação plástica.

Aspectos como forma, tamanho e espaçamento entre os grãos austeníticos influenciam tanto o caminho livre, a tendência de aprisionamento do hidrogênio e a capacidade de suprimir a propagação de trincas do material. Grãos de austenita finamente dispersos promovem caminhos longos para a difusão e também mais armadilhas quando comparados a uma estrutura de grãos austeníticos grosseiros e imersos em grandes regiões da matriz ferrítica. Considerando a resistência à fratura, espaçamentos pequenos entre os grãos austeníticos são normalmente preferíveis devido às suas propriedades de parar as trincas. Este comportamento é atribuído à alta ductilidade desta fase. Entretanto, isto também depende do formato dos grãos austeníticos [23].

2.7.5 Mecanismos de Fragilização pelo Hidrogênio

De acordo com a literatura [6, 22, 23, 28] quatro mecanismos são propostos para descrever a fragilização causada pelo hidrogênio nos materiais: 1) formação de hidretos, 2) decoesão interfacial aumentada pelo hidrogênio (*HEDE* – *hydrogen enhanced decoesion*), 3) plasticidade local aumentada pelo hidrogênio (*HELP* – *hydrogen enhanced local plasticity*) e 4) empolamento pelo hidrogênio. Porém, os mecanismos relevantes para a ocorrência de trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio (TTIH), os quais podem ocorrer nos aços superdúplex submetidos à proteção catódica são apenas *HELP* e *HEDE* [22, 28].

HEDE é baseado na hipótese de que o hidrogênio intersticial diminui a força coesiva do material devido à dilatação da rede cristalina, resultando na diminuição da energia para que ocorra a fratura. Isto implica que o hidrogênio diminua a barreira de energia tanto dos contornos de grão como dos planos de clivagem. Considera-se que a

fratura irá iniciar na região de maior tensão a uma pequena distância à frente da ponta da trinca.

O mecanismo *HELP*, por outro lado, supõe que a presença de hidrogênio provoca um aumento da mobilidade das discordâncias próximas à ponta da trinca em planos cristalográficos preferenciais. Este aumento de mobilidade local de discordâncias (amacramento local) resulta em trincamento devido a coalescência de microvazios ao longo destes planos. O mecanismo pode ser descrito como uma plasticidade local que torna o material macroscopicamente frágil. Uma trinca por *HELP* tenderá a iniciar a partir de planos de escorregamento próximos à ponta da trinca [23].

Para ocorrer o trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio, provavelmente tanto o mecanismo *HEDE* como *HELP* atuem simultaneamente [22, 23, 28]. O fato é que o resultado destes mecanismos se manifesta no decréscimo da tensão para falha (ou deformação para falha). Os seguintes fatores são necessários para que ocorra o TTIH:

- Presença de uma fonte de hidrogênio;
- Presença de tensão aplicada acima de um valor crítico (ainda que o material seja susceptível e estiver saturado de hidrogênio, a falha não vai ocorrer a menos que a tensão crítica mínima seja atingida);
- Presença de material susceptível.

2.7.6 Conseqüências da Fragilização pelo Hidrogênio

Não existe efeito benéfico do hidrogênio no aço. Macroscopicamente, a fragilização pelo hidrogênio se reflete na deterioração das propriedades mecânicas do material, tornando-se mais pronunciada na perda de tenacidade. Testes realizados a baixas taxas de deformação e sob variação de carregamento catódico mostraram que a razão de alongamento (quantidade de alongamento no meio dividida pela quantidade de alongamento ao ar) cai em potenciais negativos [31], conforme apresentado na Figura 2.22. Considerando que uma razão de alongamento de 75% não represente uma perda considerável das propriedades mecânicas, o potencial crítico para o início de uma fragilização relevante seria em torno de $-900 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ ($-870 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$), considerando um material trabalhado a frio.

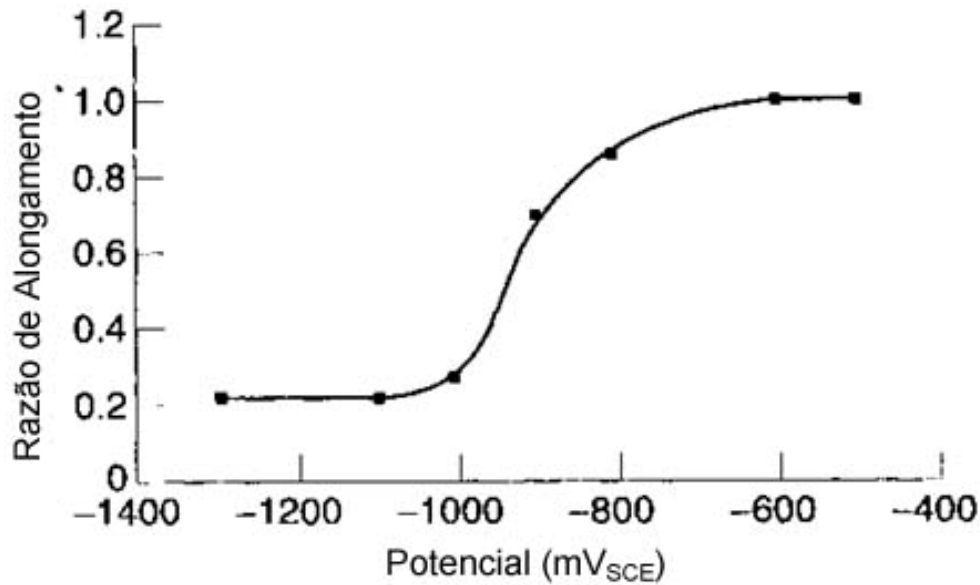


Figura 2.22 Efeito do potencial aplicado na taxa de alongamento do aço superdúplex S32760 trabalhado a frio (43 – 35 HRC) [31]

Resultados obtidos por ensaios de tenacidade à fratura em soldas de aços superdúplex, no intuito de avaliar a susceptibilidade ao dano pelo hidrogênio [20], evidenciaram que, mesmo em potenciais considerados baixos (em torno de -800 mV_{SCE}), os danos pelo hidrogênio são pronunciados. Neste trabalho, regiões das soldas de aços superdúplex UNS S32760 e UNS S32750 foram usinadas em corpos-de-prova de mecânica da fratura e polarizadas em potenciais de -1.100 mV, -1.000 mV, -900 mV e -800 mV_{SCE}, sendo posteriormente submetidas ao ensaio de *step loading* sob carga prescrita nestes mesmos potenciais. O meio utilizado nestes ensaios foi água do mar sintética.

Os resultados evidenciaram que todos os corpos-de-prova de aços superdúplex foram susceptíveis à fratura catastrófica em todos os potenciais catódicos executados. Os materiais UNS S32760 e UNS S32750, quando ensaiados em tenacidade à fratura na ausência do meio fragilizante, apresentaram fratura do tipo dúctil, com coalescimento de microcavidades, para todas as regiões da junta soldada e metal de base. Porém, quando os ensaios de tenacidade à fratura foram realizados com proteção catódica, independente do potencial catódico aplicado e a técnica de *step loading*, todas as regiões estudadas de ambos os materiais apresentaram uma fratura do tipo frágil, caracterizada por facetas de clivagem logo após a trinca de fadiga.

Por outro lado, potenciais menos catódicos, como o de -800 mV_{ECS}, apresentaram valores maiores em tenacidade à fratura tanto para o material UNS S

32760 como para o material UNS S32750. Isto fica evidente quando são comparados os valores de K_{EAC} das amostras polarizadas no potencial menos negativo (-800 mV_{ECS}), em torno de $105 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, com os valores de K_{EAC} em torno de $75 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, das amostras polarizadas no potencial mais negativo (-1.100 mV_{ECS}), correspondendo às regiões do metal de solda.

2.8 Histórico de Falhas

Há registros de que os aços dúplex são utilizados há mais de 25 anos em aplicações submersas. Com base nestas informações, torna-se possível investigar o desempenho destas estruturas ao longo do tempo. Os casos de falha reportados até o momento servem de ferramenta para o melhor entendimento do comportamento do material em situações reais. Na maioria dos casos, as falhas ocorreram devido à combinação indevida de carregamentos/tensões, presença de microestrutura susceptível e ingresso de hidrogênio pela superfície do aço devido à proteção catódica [12]. O texto a seguir apresenta as principais falhas em campo de estruturas submersas fabricadas em aço dúplex e superdúplex [15].

2.8.1 Experiência até 1997

Em 1997, foi publicado pela DNV um estudo sobre o comportamento do aço dúplex submetido à proteção catódica [30]. O objetivo deste estudo foi avaliar a necessidade de adotar um limite superior de temperatura para os aços dúplex (que era esperado em torno de 120°C), considerando que altas temperaturas poderiam aumentar a absorção de hidrogênio gerado pela proteção catódica. Esta preocupação foi resultado de uma falha reportada pela empresa Marathon Oil de uma tubulação de pequeno diâmetro de aço superdúplex UNS S31260, produzida por deformação a frio, com tensão de escoamento entre 1.000 e 1.100 MPa e baixa tenacidade. A falha foi ocasionada devido ao contato com uma estrutura de aço-C protegida catodicamente, gerando uma concentração de hidrogênio acima de 30 ppm na tubulação de aço dúplex. Na época, acreditou-se que a temperatura relativamente alta de operação ocasionou um aumento na absorção de hidrogênio, mas preveniu a falha em serviço, levando ao TTIH em temperatura ambiente após a tubulação ser tirada de serviço. Aparentemente, a tensão residual originada durante a fabricação da tubulação promoveu a tensão necessária para a formação de trincas. Quando o estudo foi iniciado, o único outro caso

de falha por TTIH em aços dúplex, reportado na literatura, havia sido em estojos fabricados em aço UNS S32550, que foram tratados termicamente no intuito de alcançar uma tensão de escoamento de 700 MPa. Esta prática, contudo, provocou a precipitação de uma grande quantidade de fase α' (fragilização a 475 °C). Investigações mais detalhadas indicaram que a temperatura na qual se iniciou o trincamento e se propagou a fratura não foi superior a temperatura do leito marinho (em torno de 5°C). A principal conclusão do relatório foi que não é necessário se adotar uma temperatura limite para a utilização de aços dúplex. Adicionalmente, afirmou-se que “Na condição solubilizada, os aços dúplex ($\sigma_e \geq 450$ MPa) e aços superdúplex ($\sigma_e \geq 550$ MPa) apresentam, em geral, uma intrínseca resistência ao TTIH e superior ao dos aços ferríticos, martensíticos, e ligas a base de Fe e Ni, endurecidas por precipitação, de resistência similar”. Enquanto a primeira conclusão permaneceu válida, a segunda teve de ser reavaliada a partir das experiências operacionais após 1997.

É válido lembrar que antes das ocorrências de TTIH relacionadas à proteção catódica ocorrerem, já se sabia que o aço dúplex era susceptível ao TTIH durante a soldagem (também referenciado como ‘trincas induzidas pelo hidrogênio’ ou ‘trincas a frio’), devido à utilização de baixo aporte térmico, provocando alto teor de ferrita no metal de solda, especialmente em soldas autógenas.

2.8.2 Experiência após 1997

A partir de 1997, ocorreram várias falhas por TTIH relacionadas à proteção catódica em aços martensíticos de baixa liga ($\sigma_e \geq 550$ MPa), aços dúplex ($\sigma_e \geq 450$ MPa) e ligas a base de Ni endurecidas por precipitação ($\sigma_e \geq 700$ MPa). Por outro lado, após 1997, uma grande quantidade de aço dúplex foi instalada em estruturas marinhas. Isto inclui aplicações em dutos submarinos, árvores de natal, sistemas de *manifolds* associados à produção e injeção, assim como tubulações e umbilicais para controle de sistemas de injeção/produção. Cerca de 400 km de dutos de aço dúplex foram instalados até 1999. A quantidade de tubulações de aço dúplex de pequeno diâmetro, instalada em umbilicais deve ultrapassar este valor em uma ou duas ordens de grandeza [15]. Os perfis de aço dúplex utilizados incluem tubos soldados de grande diâmetro (acima de 36 polegadas), médios e pequenos diâmetros, tubos sem costura, fundidos, forjados e componentes usinados. O tempo de vida destas primeiras estruturas de aço dúplex, atualmente, ultrapassa 25 anos.

Os aços martensíticos 13Cr ($\sigma_e \geq 550$ MPa) também foram utilizados como materiais para dutos, resultando em algumas falhas prematuras por TTIH. Por outro lado, aparentemente não existem registros de falhas por TTIH ocasionadas em estruturas de aço ferrítico com $\sigma_e \leq 450$ MPa, como por exemplo, o aço C-Mn API 5L grau X65 e outras séries de menor resistência.

2.8.2.1 Falha 1: BP Foinaven

Embora esta falha tenha ocorrido em 1996, as informações detalhadas somente foram publicadas em 1999. As conclusões sobre o caso foram as seguintes: a falha ocorreu em 2 *hubs* de um total de 181 instalados e foi detectada durante o teste hidrostático. O trincamento ocorreu transversalmente em uma área usinada, adjacente a um bocal de pequeno diâmetro e próximo à solda entre o *hub* e a tubulação, entretanto, longe da ZAC. A região onde o trincamento ocorreu era a área de maior tensão nestes *hubs*. A causa do trincamento foi identificada como TTIH, devido à combinação de hidrogênio proveniente da proteção catódica e alto nível de deformação localizada. Esta grande deformação localizada foi ocasionada pela combinação de deformação residual de soldagem/instalação com a deformação aplicada durante o teste hidrostático. As trincas iniciaram e se propagaram em uma microestrutura grosseira, na qual os grãos de ferrita estavam orientados na direção da espessura da peça (ou seja, na direção da trinca). A quantidade de ferrita era normal (em torno de 50%), porém a microestrutura apresentava quantidade relativamente alta de nitretos precipitados (confirmados por microscopia eletrônica de transmissão). Não foi aplicado nenhum revestimento na estrutura.

2.8.2.2 Falha 2: AmeradaHess Scott

Esta falha ocorreu nos anos 90 em uma solda de campo (*tie-in*) de uma tubulação de 6 polegadas de diâmetro com espessura de parede de 14 mm, fabricada em aço dúplex UNS S31808. O trincamento ocorreu na região da solda de um anodo tipo dupla cana quando a tubulação já se encontrava em serviço há aproximadamente 4 anos. A temperatura de operação era de 100 °C e, devido a tensões térmicas, a tubulação se encontrava parcialmente suspensa do leito marinho. A microestrutura do metal de base e das soldas estava normal, de forma que a formação da trinca na solda foi aparentemente mais relacionada a uma concentração de tensão do que um alto teor de ferrita. Foi

estimado que a região onde se formou a trinca acomodou uma deformação de 2 a 3%. O revestimento epóxi-fenólico se apresentava severamente empolado, aparentemente devido à alta temperatura de operação. Uma posterior análise química revelou uma quantidade de hidrogênio de 29 ml por 100g de metal (similar à quantidade em ppm) em uma amostra próxima à superfície.

2.8.2.3 Falha 3: ChevronTexaco – Conoco Britania

Assume-se que esta falha tenha ocorrido no início dos anos 2000. As únicas informações disponíveis sobre esta falha foram disponibilizadas pela STATOIL durante uma apresentação e são as seguintes: a falha ocorreu em uma solda de campo (*tie-in*) de um duto de 5 polegadas de aço dúplex 22Cr. O recalque do leito marinho devido à excessiva movimentação provocou uma grande deformação plástica no duto (estimada em mais que 3,5%). O isolamento térmico se encontrava danificado e parcialmente removido devido à distorção.

2.8.2.4 Falha 4: ExxonMobil Balder

A falha ocorreu em 1999, quando 4 terminais de umbilicais foram testados hidrosticamente em condição submersa. Cada um dos terminais (estruturas cilíndricas abertas para a água do mar com anodos instalados internamente) continha 5 coletores soldados com 4 soldas em ângulo e 14 soldas de topo. O tubo coletor era de aço dúplex 22Cr (UNS S31803) e havia sido testado hidrosticamente com sucesso por 3 vezes (a 1,5 vezes a máxima pressão de projeto), antes da instalação submersa e 1 vez imediatamente após a instalação. Uma das razões para escolher o aço dúplex 22Cr, ao invés do aço inoxidável AISI 316, foi devido a sua resistência mecânica, particularmente pelo fato de que a solda em ângulo do conector seria submetida a um alto nível de tensão. Cálculos mostraram que a espessura do pescoço requerida era de 3,5 mm, mas a análise de falha revelou que a espessura era menor que 2 mm. O teste hidrostático final, 20 meses após a instalação, provocou o TTIH. Vazamentos ocorreram em 2 terminais, afetando 7 soldas no total, todas em ângulo. Exames realizados nas soldas confirmaram um teor alto de ferrita (cerca de 80%) e uma microestrutura de grãos grosseiros. A quantidade de hidrogênio na face externa no material, medida pela técnica de *melt extraction*, foi de 1.000 a 4.000 ppm. Os valores obtidos por *hot extraction* (a 950 °C por 15 min) foram bem menores, isto é, 40 a 80 ppm.

2.8.2.5 Falha 5: Shell Garn West

A falha ocorreu em 2003, quando um *hub* interno de 12 polegadas de um *manifold* de produção de aço superdúplex UNS S31760 fraturou. O *manifold* havia sido instalado em 2001. A análise de falha realizada pela DNV concluiu que os carregamentos de linha de produção excederam os limites estabelecidos pelo projeto. O carregamento foi causado principalmente pela movimentação do leito marinho e ausência de flexibilidade da linha. Devido à configuração da conexão entre o *hub* e a linha, as tensões geradas também provocaram momento fletor. A falha foi atribuída ao TTIH causado pelas altas tensões combinadas à geometria dos componentes que geraram concentradores de tensão. As trincas se iniciaram em diversos pontos e com diferentes intensidades. Visualmente, a superfície de fratura não apresentava área dúctil (< 1%). A microestrutura era relativamente grosseira, porém normal para uma peça forjada em aço superdúplex. Posteriormente, a análise química e os testes mecânicos mostraram que as propriedades do material estavam praticamente de acordo com as especificações dos certificados. Embora alguns desvios tivessem sido encontrados, concluiu-se que eles não haviam relação com a falha. A análise do hidrogênio mostrou uma concentração em torno de 300 ppm a 1,7 mm da superfície externa, que foi caracterizado como “difusível”. A uma profundidade de 4 mm, apenas uma quantidade normal de poucos ppm de hidrogênio “residual” foi encontrada. Nenhum revestimento havia sido aplicado.

2.8.2.6 Falha 6: ChevronTexaco Kuito

As 5 fraturas ocorreram em soldas em ângulo de conexões em T de diâmetros de 120 mm e 76 mm e espessuras de parede de 36 mm e 19 mm, respectivamente. Estas conexões eram associadas a conectores de um sistema submerso de *gas lift*. Os componentes foram instalados em 1999 e as falhas ocorreram em 2003 e 2004. A espessura da garganta da solda era menor do que 2 mm, enquanto que a especificação de projeto (ASME B31.3) pedia uma espessura mínima de 6 mm para soldas de conexões deste tipo. A quantidade de ferrita na área onde se iniciou a trinca era maior do que 80% e a propagação da trinca ocorreu pelo contorno de fases austenita/ferrita e ao longo de contornos de grandes grãos ferríticos orientados no sentido transversal da superfície da solda. Aparentemente, o aporte térmico durante a soldagem foi baixo e, devido à alta espessura de parede do componente, a alta taxa de resfriamento não permitiu a transformação da ferrita em austenita. Não havia sido aplicado revestimento em nenhum

dos componentes que falharam. A análise de hidrogênio confirmou uma concentração de 50 ppm na região da solda.

2.8.3 Resumo dos Casos de Falha

Neste capítulo, os casos de falha apresentados são avaliados a fim de se identificar semelhanças (ou características especiais) associadas ao TTIH.

Tabela 2.5 Resumo dos casos de falha em serviço em estruturas de aço dúplex [15]

Falha	Localização / Componente	Material	Características do Material	Revestimento	Carregamento
Foinaven	2 Hubs Forjados	25Cr	- grãos grosseiros - precipitados - textura ruim	não	- solda de <i>tie-in</i> ; - carregamento excessivo;
Scott	Solda em ângulo / Anodo	22Cr	- normal	não	- solda de <i>tie-in</i> ; - 2 a 3% de deformação;
Britannia	Solda em ângulo/ Anodo	22Cr	-	danificado	- solda de <i>tie-in</i> ; - carregamento excessivo
	Próximo a solda de topo na tubulação	22Cr	- grãos pequenos - solda ok	danificado	- solda de <i>tie-in</i> - carregamento excessivo;
Balder	Solda em ângulo / socket weld	22Cr	~ 80% de ferrita	não	-
Gam West	Hub Forjado	25Cr	- grãos grosseiros	não	- solda de <i>tie-in</i> ; - carregamento excessivo;
Kuito	5 soldas em ângulo/ Socket welds	22Cr/ 25Cr	~ 100% ferrita	não	- garganta da solda insuficiente; - carregamento excessivo;

- As falhas (1, 5 e possivelmente 3) envolveu grande peças forjadas com microestruturas grosseiras. 2 falhas (2 e 3) são relacionadas a tubos sem costura de médio diâmetro e 3 falhas são totalmente (4 e 6) ou parcialmente (3) exclusivas nas soldas.

- Pelo menos 4 falhas (1, 2, 4 e 5) ocorreram próximas a anodos galvânicos (1 m ou menos).

- 4 falhas (1, 4, 6 e 5) são relacionadas a componentes que não foram revestidos. Nos outros 2 casos (2 e 3), falhas severas dos revestimentos foram observadas.

- Aparentemente, em nenhum dos casos se tomou precauções especiais a fim de prevenir TTIH.

- Análises em laboratório confirmaram altos teores de hidrogênio (entre 30 e 300 ppm) na camada superficial, embora a localização de retirada da amostra não tenha sido claramente definida (2 e 4).
- Em 2 casos (4 e 6), possivelmente 3 (3, 4 e 6), uma fabricação deficiente (ou seja, inadequado dimensionamento da solda e/ou microestrutura) foi a causa principal da falha.
- Em 5 casos (exceto no 2), o trincamento foi associado a transições de espessura na tubulação, ou seja, transições de tubo para *hub*, flange ou conector.
- Análises estruturais confirmaram condições de escoamento localizado em 4 casos (1, 2, 3 e 5).
- Em pelo menos 3 casos (1, 2 e 5), a tensão total foi provavelmente superior à assumida no projeto. Por outro lado, na ausência de TTIH, a falha muito provavelmente não teria ocorrido.

Considerando a inexistência de outros relatos de falha de componentes específicos e produtos laminados, as seguintes observações adicionais podem ser mencionadas:

- Nenhuma falha foi reportada para materiais de base ou tubos sem costura de pequeno diâmetro (< 4 polegadas) ou tubos soldados de pequeno, médio ou grande diâmetro.
- Nenhuma falha foi reportada sobre estruturas de aços dúplex revestidas e em boas condições.

2.9 Prevenção e Controle da Fragilização pelo Hidrogênio

Ao projetar uma estrutura, seja ela de aço superdúplex ou não, deve-se realizar uma análise das condições nas quais esta será submetida durante toda sua vida útil, a fim de se garantir sua integridade estrutural. No caso específico de uma estrutura submersa em água do mar feita de aço superdúplex e submetida à proteção catódica, torna-se necessário adotar critérios que visem proteger a mesma dos danos que venham a ser causados pela inerente geração de hidrogênio. Com relação a isto, as principais entidades regulamentadoras no assunto, DNV [17] e Norsok [35], têm publicado normas e recomendações técnicas no intuito de estabelecer critérios seguros a serem adotados

desde as fases de projeto destas estruturas. Da mesma forma, propõe medidas operacionais no intuito de evitar possíveis falhas em operação.

A seguir, serão apresentados alguns dos critérios e medidas a serem adotados no intuito de mitigar o TTIH em aços superdúplex submetidos à proteção catódica. É importante ressaltar que, para aplicar estas medidas de controle, assume-se que não existam trincas presentes no material. Caso existam, uma abordagem mais detalhada deve ser realizada.

2.9.1 Detalhes de Projeto

Devem se identificados os pontos críticos da estrutura, ou seja, os componentes que venham a apresentar maior risco de falha. Exemplos destes pontos são:

- Peças forjadas, fundidas e itens que possam apresentar grandes espaçamentos entre grãos austeníticos;
- Interfaces de conexões, com *hubs*;
- Trechos do sistema expostos a grandes cargas externas ou aqueles em que as cargas aplicadas não são conhecidas;
- Soldas em ângulo.

As soldas em ângulo devem ser evitadas, pois são mais susceptíveis a apresentar alta quantidade de ferrita que no caso de soldas de topo. Isto ocorre devido ao baixo aporte térmico e rápido resfriamento causado por este tipo de geometria de solda [15]. Conforme foi visto nos casos de falha, grande parte das falhas relativas a TTIH estavam relacionadas à presença de soldas em ângulo.

2.9.2 Aplicação de Revestimentos Orgânicos

Os revestimentos orgânicos normalmente são utilizados em concomitância com a proteção catódica. O objetivo inicial de sua aplicação é de preservar o consumo de anodos, de forma que, somente nas áreas nas quais o revestimento venha a falhar, a proteção catódica venha a atuar. Portanto, não se espera que o efeito barreira proporcionado pelo revestimento apresente uma eficiência de 100%. Mesmo em pequenas frestas, onde o revestimento foi removido ou está deteriorado, pode ocorrer uma produção local de hidrogênio e, coincidentemente, caso seja uma região tensionada, poderá ocorrer o TTIH. Os revestimentos normalmente aplicados em

estruturas submersas dependem do tipo e tamanho do componente e também das características do meio (principalmente temperatura) [17].

O revestimento não deve ser utilizado como o único meio de prever o TTIH por proteção catódica. A combinação da seleção do material e projeto deve considerar as tensões/deformações máximas admissíveis de modo que o TTIH não ocorra mesmo que o revestimento tenha sido removido ou deteriorado.

Conforme visto no Capítulo 2.8 - Histórico de Falhas, muitas das falhas por TTIH foram de fato causadas pelo carregamento excessivo (além dos valores admissíveis). Na prática, componentes em aço superdúplex, que venham a ser submetidos a altos níveis de tensão durante as fases de fabricação/instalação e operação, devem ser protegidos com um sistema de pintura qualificado e testado, de modo a garantir a resistência ao descolamento, deterioração e temperaturas de operação, assim como os procedimentos para a aplicação dos mesmos. Os tempos de vida útil e possíveis degradações devem ser, da mesma forma, considerados [17].

Tratando-se de tubulações, os pontos fracos em um esquema de pintura, normalmente, são as juntas de campo e as regiões onde a tinta tende a penetrar mais (por exemplo, nas áreas de fixação dos anodos). Na maioria dos casos, estas regiões coincidem com áreas altamente tensionadas.

2.9.3 Proteção Catódica Controlada por Diodos

A corrente de saída dos anodos de sacrifício e, conseqüentemente, o potencial da estrutura, podem ser controlados utilizando-se diodos de Schottky [16], os quais permitem que a corrente passe somente quando a voltagem sobre o diodo ultrapasse certo limite. No caso de anodos de alumínio, aplica-se um potencial negativo controlado na estrutura de $-800, \text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, com um limite de $300, \text{mV}$ entre a estrutura e os anodos. Uma vez que a diferença de potencial entre o anodo e a estrutura diminui para abaixo deste nível, o diodo Schottky passa a operar em circuito aberto e logo a corrente passa a fluir entre os anodos e a estrutura até a diferença de 300 mV ser restabelecida. Para obter um bom resultado no controle do potencial de toda a estrutura contra o risco de TTIH, todos os anodos devem ser conectados a estrutura através de diodos de Schottky. A estrutura deve se eletricamente isolada de outras estruturas protegidas por sistema de proteção catódica convencional, caso contrário o mesmo irá suprimir o controle imposto pelos diodos. A instalação de isolamento elétrico permanente é geralmente difícil em plantas marítimas, especialmente em estruturas submersas de alta complexidade,

tornando-se muitas vezes inviável a utilização de sistemas de proteção catódica controlados por diodos.

Entretanto, existem inúmeras circunstâncias em que a utilização de sistemas de proteção catódica, controlados por diodos, diminuem os riscos de fragilização pelo hidrogênio em aços de alta resistência, como em sistemas simples de tubulações ou em estruturas isoladas. Alguns relatos [16] indicam que juntamente com a aplicação de revestimentos protetores, os anodos acoplados a diodos têm apresentado desempenhos bastante satisfatórios.

Por outro lado, os projetos de anodos acoplados a diodos devem ainda ser qualificados por testes, a fim de comprovar sua confiabilidade sob as condições de operação as quais se destinam, particularmente em condições de projeto de altas pressões hidrostáticas (águas profundas).

2.9.4 Controle das Tensões Atuantes

Em agosto de 2008, a DNV publicou na forma de uma recomendação técnica as principais preocupações relacionadas ao TTIH em equipamentos submersos feitos de aços dúplex. Nesta recomendação técnica, é apresentado o Critério de Tensão Linear Elástica [17]. Este critério é estabelecido como uma fração da tensão mínima de escoamento do material. Alguns fatores como: grandes espaçamentos entre grãos austeníticos, regiões próximas a soldas, regiões que apresentem puramente tensões de membrana e concentradores de tensão influenciam este critério. Caso todos estes fatores estejam atuando simultaneamente, de modo a favorecer o TTIH, uma tensão de 60% do valor da tensão mínima de escoamento do material ainda pode ser aplicada sem que ocorra a falha. O critério completo é apresentado na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 Critério da Tensão Linear Elástica para aços dúplex submetidos a proteção catódica [17].

Caso considerado	Limite, % da σ_e
Tensão global	60%
Espaçamento austenítico fino	+10%
Longe das soldas	+10%
Tensão de dobramento	+10%
Região sem concentrador de tensão ou solda	+10%
<u>Observações:</u>	
- os valores de tensão mínima de escoamento devem ser ajustados para efeitos de temperaturas elevadas;	
- os incrementos na tensão admissível podem ser aplicados independentemente uns dos outros.	

Os fatores que influenciam este critério são: distância das soldas, microestrutura e perfil de tensão. Os incrementos nos limites de tensão admissível podem ser aplicados independentemente uns dos outros. Uma microestrutura com espaçamento austenítico fino tem um limite de tensão 10 pontos percentuais superior que no caso de espaçamento austenítico grosseiro. O material deve ser considerado como tendo espaçamento austenítico grosseiro a partir de 30 μm . Nas áreas longe de soldas, o limite de tensão é 10% superior que nas áreas próximas às soldas. Na presença de tensão de dobramento, ou seja, quando a tensão global não é definida unicamente pela tensão de membrana e, portanto, decompõe-se em tensão de membrana e tensão de dobramento, a tensão limite é 10% maior. A tensão limite para regiões que não configurem concentradores de tensão e/ou soldas também é 10% maior.

2.10 Inspeção de Aços Superdúplex

Neste capítulo, serão abordadas questões específicas sobre Ensaio Não-destrutivo (END's) aplicáveis a aços superdúplex, direcionados para as regiões das soldas. Testes de mecânica da fratura em aços dúplex, expostos a proteção catódica, tem apresentado valores de CTOD tão baixos quanto 0,05 mm [17] (enquanto que materiais com boa tenacidade à fratura apresentam valores de CTOD entre de 0,2 e 0,3 mm). Estes baixos valores de CTOD configuram uma grande vulnerabilidade a defeitos em geral e, mais especificamente, a defeitos como trincas superficiais ou internas. Portanto, torna-se importante uma boa capacidade de detecção e medição de defeitos que possam estar presentes nestas estruturas.

2.10.1 Inspeção de Fabricação

De acordo com as recomendações técnicas e normas de projeto [12, 17, 19], recomenda-se que, no caso de equipamentos e tubulações, 100% das superfícies das soldas e componentes sejam inspecionadas antes da entrada em operação. O objetivo disto é assegurar que defeitos acima do critério de aceitação não estejam presentes. No caso de defeitos planares tipo trincas, o critério de aceitação é o mínimo, ou seja, nenhuma trinca superficial ou interna deve estar presente.

As técnicas de inspeção por ensaios não-destrutivos mais utilizadas em aços superdúplex são: líquidos penetrantes, correntes parasitas, radiografia e ultra-som [31].

Para a realização de inspeção pelos ensaios de líquidos penetrantes, correntes parasitas e radiografia, em estruturas de aço superdúplex, nas etapas de fabricação e soldagem, não são esperadas maiores dificuldades. Porém, considerando individualmente o ensaio por ultra-som como técnica de inspeção de soldas de aço superdúplex, ainda atualmente, algumas limitações são encontradas. A dificuldade de inspeção está intimamente relacionada com o tipo de microestrutura de grãos grosseiros e alto grau de anisotropia, resultado do crescimento colunar dos grãos nas regiões das soldas. A presença de grãos alongados e anisotrópicos influencia a velocidade e a divergência das ondas, provocando incertezas na determinação da posição e do tamanho dos defeitos. Como resultado, são geradas indicações falsas que acabam por mascarar os verdadeiros sinais dos defeitos [11, 31]. Tanto a técnica de ultra-som, assim como a de raios X, apresenta suas vantagens e limitações. Como regra geral, os melhores resultados são obtidos quando se utilizam as duas técnicas de forma complementar uma a outra.

Por outro lado, o desenvolvimento da técnica de ultra-som por meio dos avanços na área de microeletrônica, tem mostrado ótimos resultados através da técnica de *Phased Array*.

2.10.1.1 Phased Array

O *Phased Array* é uma tecnologia nova de ensaio por ultra-som, que tem sido usada com sucesso na detecção e medição de defeitos em soldas austeníticas de difícil inspeção. A técnica *Phased Array* é baseada na capacidade de focalização do defeito, através da emissão e detecção de ondas sincronizadas de forma defasada emitidas por um transdutor de múltiplos cristais, conforme apresentado na Figura 2.23. O ângulo, a distância focal e a amplitude do ponto focal de um feixe de ondas geradas por transdutores convencionais de ultra-som são normalmente fixos pela geometria do cabeçote. Para gerar diferentes angulações do feixe, devem ser utilizados diferentes transdutores ou lentes. A tecnologia de *Phased Array* permite a geração de vários feixes de onda pelo mesmo transdutor, controlado eletronicamente e em tempo real [11, 34].

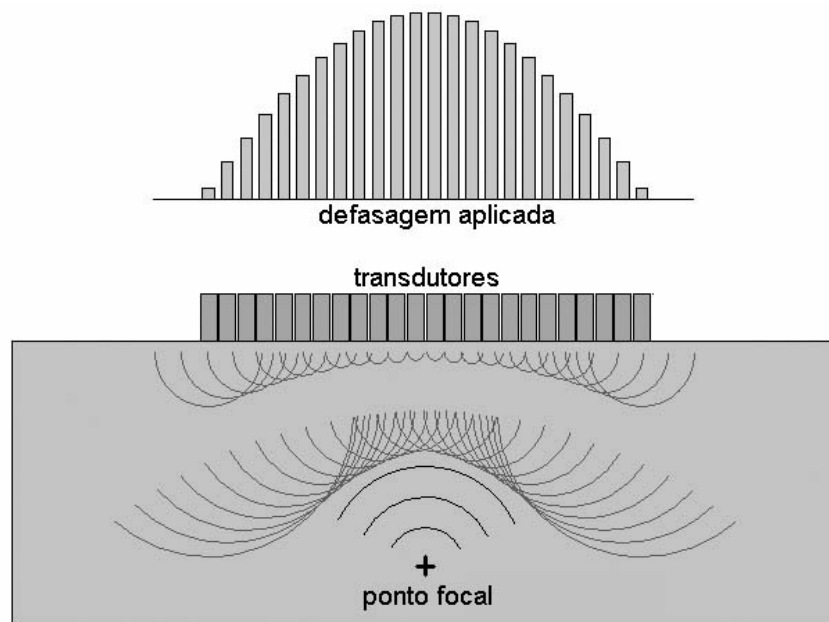


Figura 2.23 Esquema de focalização utilizado no método *Phased Array* como resultado das ondas emitidas de forma defasada pelos transdutores individuais [11].

O *Phased Array* é um conjunto de elementos transdutores posicionados de modo a formar um mosaico. Cada transdutor, controlado individualmente, tem a capacidade de emitir ondas defasadas do transdutor subsequente, produzindo certos efeitos desejados, como o direcionamento e a focalização do feixe. Uma das vantagens desta técnica é que pode ser realizada a varredura transversal (S-scan) de uma solda sem realizar qualquer movimento no cabeçote contendo os transdutores. A relação direta entre a localização e o tamanho do defeito na seção transversal da solda são facilmente observados e interpretados. Outra vantagem da técnica em relação ao ultra-som convencional é o ganho na relação sinal-ruído, permitindo uma melhor interpretação dos sinais. Os resultados mostram que resoluções entre 1 e 2 mm são obtidas [11].

2.10.2 Inspeção Submarina

Neste capítulo, serão abordadas as principais técnicas de inspeção realizadas em estruturas submersas, mais especificamente, soldas de tubulações. O objetivo das técnicas abordadas é a detecção de trincas superficiais e subsuperficiais, provocadas pelo hidrogênio proveniente da proteção catódica. Estas trincas tendem a ser originadas na superfície do material, pois o hidrogênio é difundido através da superfície externa da estrutura e cria um gradiente de concentração ao longo da espessura, Figura 2.18. Devido à presença deste gradiente, a suscetibilidade ao trincamento é mais pronunciada

na região de maior concentração de hidrogênio, a qual se localiza próxima à superfície externa.

Este tipo de inspeção submarina é realizado por mergulhadores que, por meio de técnicas convencionais e não-convencionais de END's, tem como finalidade identificar a presença de defeitos. Para a detecção de trincas superficiais, a técnica mais utilizada, durante muitos anos, foi a de partículas magnéticas. Este ensaio, embora permita a detecção e medição de trincas, apresenta algumas desvantagens por ser um ensaio demorado e bastante trabalhoso. Nos últimos anos, a técnica de ACFM (*Alternating Current Field Measurement*) tem sido cada vez mais utilizada para esta aplicação [32].

2.10.2.1 ACFM

A técnica ACFM foi desenvolvida a partir da técnica de queda de potencial por corrente alternada (ACPD) e foi empregada inicialmente para a detecção, dimensionamento e monitoração do crescimento de trincas em estruturas marítimas, tanto na região submersa como na emersa. Como vantagem, a técnica ACFM é operacionalmente mais simples, já que não requer contato elétrico com a peça a ser inspecionada, pois a medição dos campos magnéticos é feita próxima à superfície.

Na técnica ACFM, são medidas duas componentes de um campo magnético induzido por meio de corrente elétrica alternada na peça a ser inspecionada. A componente B_x é relacionada com a profundidade da trinca, enquanto que a componente B_z com o comprimento. O comportamento das componentes B_x e B_z , na presença de uma trinca, pode ser observado na Figura 2.24.

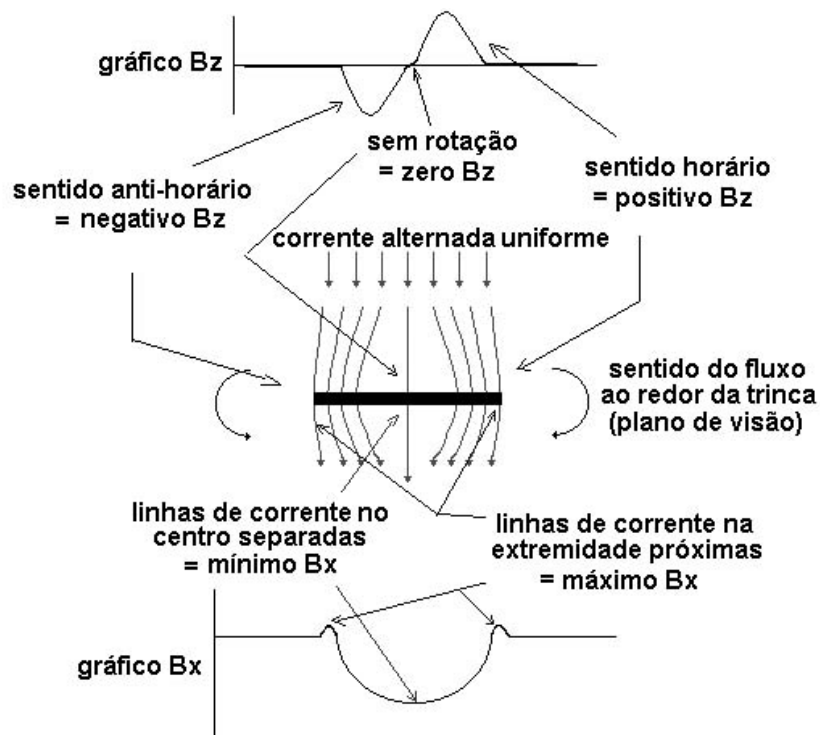


Figura 2.24 Distribuição dos campos elétrico e magnético no ensaio ACFM [33].

A capacidade de dimensionar trincas abertas para a superfície, sem limpar a região da solda até o metal branco ou remover a pintura, oferece benefícios potencialmente significativos sobre a inspeção por partículas magnéticas.

Resultados apresentados por Carneval et al [34], onde foram comparadas as técnicas de ACFM, *Phased Array* e Partículas Magnéticas pela metodologia de probabilidade de detecção, mostraram que a técnica de ACFM foi a que apresentou os melhores resultados na medição de comprimento e altura de trincas superficiais. As Figuras 2.25 e 2.26 apresentam as probabilidades de detecção de trincas em função de seus comprimentos e profundidades, respectivamente. Ambos os gráficos foram obtidos através de medidas por ACFM.

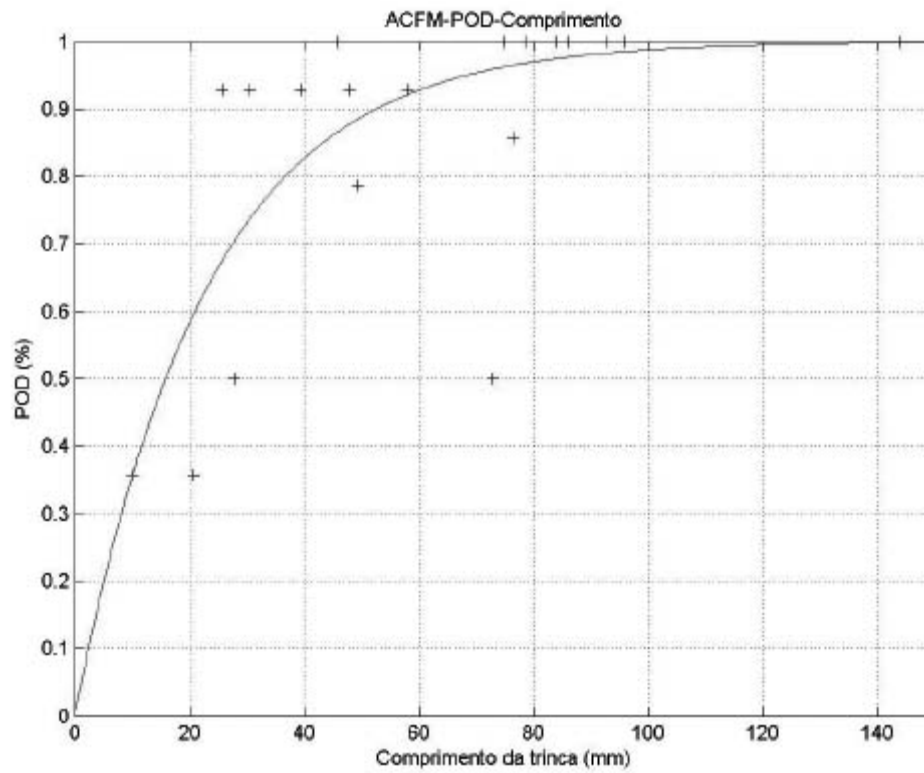


Figura 2.25 Probabilidade de detecção de trincas superficiais por ACFM em função do comprimento da trinca [34]

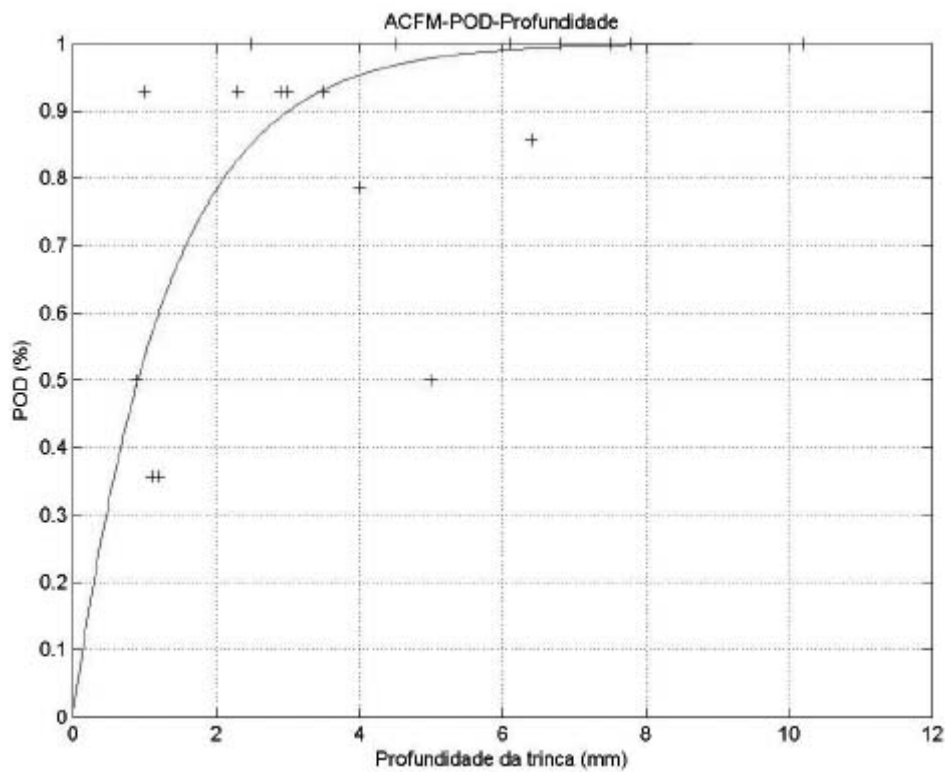


Figura 2.26 Probabilidade de detecção de trincas superficiais por ACFM em função da profundidade da trinca [34]

A partir dos gráficos acima, é possível se observar que trincas de 40 mm de comprimento e 2 mm de profundidade, por exemplo, apresentam 80% de probabilidade de detecção pelo ensaio de ACFM.

3 ESTUDO DE CASO

3.1 Tubulação de Superdúplex Submetida à Proteção Catódica

O objeto deste estudo de caso são tubulações de produção de petróleo fabricadas em aço superdúplex. Estas tubulações, também conhecidas como *hardpipes*, se localizam parcialmente submersas, próximo à região dos flutuadores de uma Unidade de Produção de petróleo e gás natural, conforme apresentado na Figura 3.1. Sua função é receber o óleo bruto que chega pelos *risers* de produção e também levar água até os *risers* de injeção que se estendem até o poço produtor.



Figura 3.1 Disposição dos *hardpipes* no flutuador da Unidade de Produção.

A foto apresentada na Figura 3.1 foi tirada antes da entrada em operação da unidade, quando os *hardpipes* ainda se encontravam emersos. Esta Unidade de Produção processa, em média, 180 mil barris de petróleo por dia, sendo este então o volume médio diário transportado pela tubulação. Cada *hardpipe* apresenta em média 120 m de comprimento. A Tabela 3.1 apresenta as características de projeto dos *hardpipes*.

Tabela 3.1 Características de projeto dos *hardpipes*.

Produto Transportado	Petróleo	Petróleo	Água
Diâmetro (pol)	6	8	8
Nº de Hardpipes	3	2	13
Temp. Mín. Proj. (°C)	11	11	N/A
Temp. Máx. Proj. (°C)	43	43	70
Pressão Proj.(kgf/cm ²)	220	220	240

A partir destas informações, é possível calcular as espessuras mínimas requeridas para os *hardpipes*, de acordo com o código de projeto de tubulações adotado, ASME B31.3 [19]. As espessuras mínimas requeridas pelo projeto são determinadas pela seguinte equação:

$$t = \frac{PD_e}{2(SEW + PY)} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Onde:

t = espessura requerida de projeto;

P = pressão de projeto

D_e = diâmetro externo do tubo;

S = tensão admissível do material (=2721 kg/cm²);

E = fator de qualidade (=1);

W = fator de junta soldada (=1);

Y = coeficiente de temperatura válido para $t < D/6$ (=0,4);

Os valores de S , E , W e Y são especificados pelo ASME B31.3 [19]. O valor de pressão P , utilizado para os cálculos das espessuras mínimas requeridas, foi o valor especificado pelo SPEC G32 do material ($P = 258,6 \text{ bar} = 263,7 \text{ kgf/cm}^2$). Este valor abrange todas as pressões requeridas pelo projeto.

A Tabela 3.2 apresenta os dados técnicos dos *hardpipes*, onde se pode observar que as espessuras mínimas requeridas para os *hardpipes* de 6 pol e 8 pol. foram 7,85 mm e 10,22 mm, respectivamente. No caso de ligas de alta resistência a corrosão, como é o caso dos aços inoxidáveis superdúplex, não é adicionada sobre espessura de corrosão. Conforme pode ser observado na Tabela 3.2, embora as espessuras mínimas requeridas (t_r) tenham sido respeitadas, foram adotadas 2 espessuras nominais (t_{a1} e t_{a2}) para cada espessura mínima requerida. A presença de tubos com diferentes espessuras em alguns trechos foi evidenciada pela análise dos isométricos dos *hardpipes*. A designação ASTM A 790 UNS S32750 é a norma de especificação para tubos de aços superdúplex soldados e sem costura (*seamless*).

Tabela 3.2 Características das tubulações de produção de óleo e injeção de água dos *hardpipes*.

Material	ASTM A 790 UNS S32750	ASTM A 790 UNS S32750
D_n (pol)	6	8
D_{ext} (pol)	6,625	8,625
t_r (mm)	7,85	10,22
t_{a1} (mm)	18,2	22,2
t_{a2} (mm)	10,97	12,7

3.2 Soldagem dos Tubos dos *Hardpipes*

Conforme a especificação do código de projeto, as soldas de fabricação passaram por uma Qualificação de Procedimento de Soldagem (*Welding Procedure Qualification*). Nesta qualificação, foram realizadas soldas de teste com as mesmas condições a serem utilizadas na fabricação. As amostras foram submetidas a ensaios para comprovação de qualidade requerida. No caso da Qualificação do Procedimento de Soldagem de tubos de 6 pol e 8 pol de aço superdúplex ASTM 790 UNS S32750, os testes realizados estão apresentados na Tabela 3.2:

Tabela 3.3 Testes realizados na qualificação dos procedimentos de soldagem dos tubos dos *hardpipes*.

Teste Realizado	Critério de Aceitação
Inspeção Visual	ausência de trincas ⁽¹⁾
Radiografia	ausência de trincas ⁽¹⁾
Líquido Penetrante	ausência de trincas ⁽¹⁾
Dobramento	ausência de descontinuidade ≥ 3 mm no MS e ZAC na região convexa após dobramento

Tração	ruptura fora do metal de solda
Dureza	≤ 360 HV10
Impacto Charpy-V à -50°C	≥ 27 J
Resistência a Pite (ASTM G48 A)	- nenhuma evidência de pite - perda de massa inferior a 4 g/m ² ;
Metalografia (500X)	ausência de precipitados no MS, ZAC e MB
Teor de Ferrita	entre 30 e 70% no MS e 35 e 55% na ZAC

(1) Existem outros critérios de aceitação destinados a defeitos de outra natureza, como falta de fusão, penetração incompleta, porosidade interna e externa, inclusão de escória, mordedura, excesso de reforço e seus respectivos critérios de aceitação, porém estes não são objeto de estudo deste trabalho.

3.3 Esquema de Pintura dos Hardpipes

Conforme os dados de *as-built*, o esquema de pintura adotado para os *hardpipes* foi realizado de acordo com a Especificação Técnica de Pintura I-ET-3010.64-1300-140-PPC-001 [18], destinado a tubulações provenientes das conexões dos *risers* até o limite inferior da zona de variação de maré (ZVM). A ZVM é definida pela região entre 4 metros abaixo e 5 metros acima da *Operational Draught* (faixa listrada em amarelo e preto na parte superior dos *Hardpipes*, ver Figura 3.1). A descrição do esquema de pintura adotado segue abaixo:

- Preparação da Superfície: aplicação de jato de areia de modo a obter perfil de rugosidade nível Sa 2½, seguido de hidrojateamento com pressão de 10.000 psi;
- Tinta a base de Alumínio: 1 demão, espessura seca de 20 µm aplicada por rolo e pincel;
- Tinta Epóxi: 2 demãos de Tinta Epóxi (*Surface Tolerant*) sem solvente curada com poliamina, com espessura seca mínima de 150 µm por demão, aplicada por *Airless Spray*;
- Tinta Selante: 1 demão de Tinta Selante Epóxi Vinílica *Coal-Tar*, com espessura seca mínima de 80 µm, aplicada por *Airless Spray*;
- Tinta Anti Incrustação Livre de Sn: 3 demãos de Tinta Copolimérica Anti Incrustação, resistente a 5 anos de imersão em corrente máxima de 5 nós, com espessura seca mínima de 150 µm por demão, aplicada por *Airless Spray*.

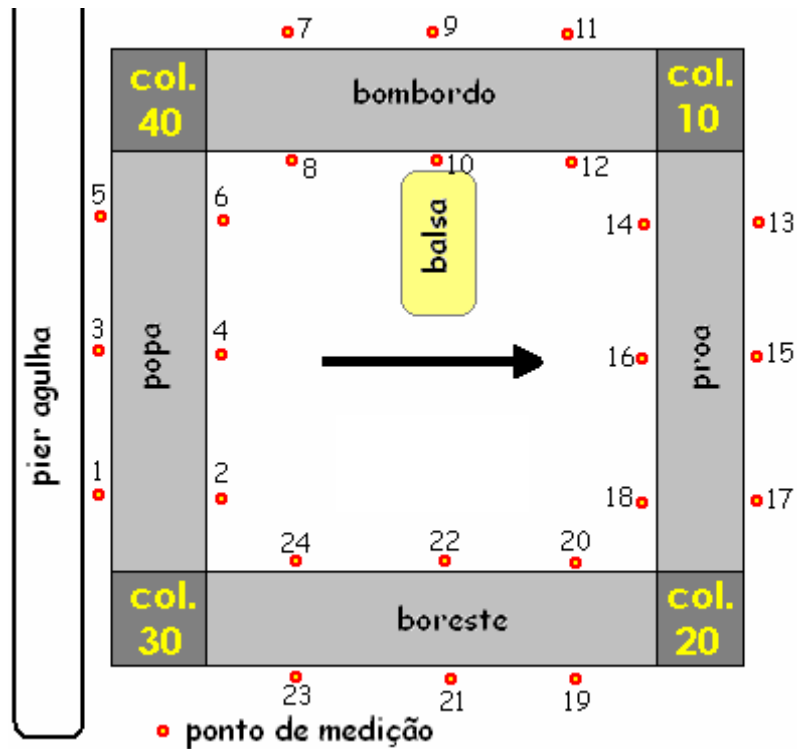
De acordo com a Especificação Técnica de Pintura I-ET-3010.64-1300-140-PPC-001, o esquema adotado é recomendado para aço-C (material do casco) na condição submersa. Embora exista a possibilidade de que o esquema de pintura adotado seja efetivo para o aço superdúplex, não existem evidências que comprovem tal fato. Pelo menos duas considerações podem ser propostas neste sentido:

- 1) A abertura do perfil de ancoragem por jato de areia à pressão de 10.000 psi é comprovadamente eficiente para o aço-C, porém para o aço superdúplex, que apresenta resistência mecânica bastante superior, o mesmo tratamento pode não ser eficiente.
- 2) O mecanismo de adesão de revestimento proposto no esquema de pintura de aço-C é baseado na interação entre o *primer* e camada de óxido de ferro presente na superfície. No caso do aço superdúplex a camada de óxido superficial apresenta uma composição predominante de óxido de cromo, e que, a princípio, não garante que ocorra a mesma interação.

3.4 Perfil de Potencial Eletroquímico

O casco desta Unidade de Produção é protegido catodicamente por anodos de sacrifício. A escolha por este tipo de sistema ocorreu devido à preocupação em se garantir um limite definido de potencial eletroquímico, diferentemente do que ocorre em sistemas de proteção catódica por corrente impressa, os quais são sujeitos a eventuais descontroles operacionais devido à instabilidade da corrente. Estas instabilidades podem levar a uma condição de superproteção, e conseqüentemente a uma geração deliberada de hidrogênio, o que pode acarretar em um risco ainda maior de falha por TTIH das estruturas de aço superdúplex. Devido à possibilidade de TTIH pela proteção catódica, os *hardpipes* foram isolados eletricamente nas regiões dos suportes por meio de mantas de 3 mm de espessura de *neoprene*, porém não há indícios de que tenha sido utilizadas juntas de isolamento nos flanges de conexão com os *riser*, que são protegidos catodicamente. Desta forma, embora os *hardpipes* tenham sido isolados eletricamente nas regiões dos suportes, é possível que a corrente de proteção catódica chegue nos mesmos através dos *risers*.

De acordo com o Comunicado Técnico CT – EMI n° 09/2007, em 08/06/2007, foi realizado um levantamento do perfil de potencial eletroquímico ao qual o *hardpipe* está submetido. Foram tomados potenciais eletroquímicos em 23 pontos ao longo dos costados externo e interno do flutuador. A Figura 3.2 apresenta a localização e os resultados das medidas.



Ponto de medição	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Potencial (mV)	-990	-1016	-997	-1008	-997	-1008	-1012	-1022	-1008	-1017	-1010	-1019	-1022	-1022	-1014	-1018	-1016	-1022	-1013	-1022		-979	-1006	-1016
Média (mV)	-1013																							

Figura 3.2 Arranjo dos pontos de medição do potencial eletroquímico do *hardpipe*.

Pode-se observar que os potenciais, de uma forma geral, encontram-se mais negativos que $-1.000 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, apresentando uma média de $-1.013 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Observa-se ainda que o ponto 21 não pôde ser medido pelo fato da área estar interdita no momento da medição, e que a medição do ponto 22 foi descartada, por se desviar muito da média. A partir destes dados foi comprovado que os *hardpipes* encontram-se sob proteção catódica, seja pela entrada de corrente pelos *risers* e/ou pelo casco devido à ineficiência do isolamento elétrico das mantas de *neoprene* aplicadas nos suportes.

3.5 Inspeção Visual Submarina

No intuito de avaliar a integridade do revestimento aplicado nos *hardpipes* e comprovar a realização de esmerilhamento das soldas durante etapa de fabricação, foi executada, em setembro de 2008, uma inspeção visual submarina. O motivo de verificar se houve ou não esmerilhamento das soldas se deve ao fato de que a presença de reforço

nos cordões das soldas promove um concentrador de tensão devido à mudança de geometria, configurando assim a possibilidade de existirem tensões/deformações localizadas e acima dos valores previstos em projeto. Os resultados, conforme apresentados nas Figuras 3.3 e 3.4, mostram que:

- A integridade da pintura foi comprometida em todas as linhas avaliadas;
- O revestimento aplicado se mostrou de baixa adesão;
- As soldas não sofreram esmerilhamento;
- Em alguns trechos o revestimento apresenta-se conforme *as-built* (para aço-C, condição submersa, espessura em torno de 900 μm), porém na maioria dos trechos o esquema de pintura adotado encontra-se conforme especificação para aço inoxidável na condição emersa, com espessura de 70 μm .
- Foi confirmado o perfil de potencial eletroquímico dos hardpipes em torno de -1020 $\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$.



Figura 3.3 Foto da tubulação mostrando a ausência de revestimento na região da solda devido à deterioração.



Figura 3.4 Foto da tubulação mostrando que não foi realizado esmerilhamento das soldas durante etapa de fabricação e a presença de incrustações.

3.6 Análise Estrutural dos *Hardpipes*

Com base nos dados apresentados, é possível aplicar o Critério da Tensão Linear Elástica proposto pela DNV [19]. Para aplicar este critério, devem ser calculadas as principais tensões atuantes no sistema. As principais tensões a serem consideradas em tubulações de pequena espessura ($t < D/6$) e submetidas à pressão interna são as tensões de membrana (*hoop stress*). Estas tensões podem ser decompostas nos sentidos longitudinal e circunferencial, porém a tensão no sentido circunferencial é sempre maior e, portanto, somente esta será considerada. O valor da tensão circunferencial em um cilindro submetido à pressão interna é definida por:

$$\sigma = \frac{P_i D_i}{2t} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Onde,

σ é o valor da tensão;

P_i é a pressão interna no tubo;

D_i é o diâmetro interno do tubo;

t é a espessura do tubo.

Os valores das tensões principais atuantes nos *hardpipes* são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Tensões principais atuantes nos *hardpipes* de 6 pol ($t_{a1} = 18,2$ mm e $t_{a2} = 10,97$ mm) e 8 pol ($t_{a1} = 22,2$ mm e $t_{a2} = 12,7$ mm).

D_n (pol)	6	6	8	8
t (mm)	18,2	10,97	22,2	12,7
D_i (mm)	131,8	146,3	174,6	193,7
P (kgf/cm ²)	263,7	263,7	263,7	263,7
σ (kgf/cm ²)	955	1758	1037	2011
σ (MPa)	94	172	102	197
%, σ_e	17	31	19	36

Os resultados acima não devem ser generalizados, mas a tendência é que esses *hardpipes* possuam tensões atuantes reduzidas, decorrente da espessura mínima adotada para os mesmos. Como o material superdúplex possui tensão admissível elevada, as espessuras mínimas requeridas são reduzidas e a definição de uma espessura de parede superior ao valor requerido diminui consideravelmente as tensões atuantes. Observa-se que a tensão máxima na qual os *hardpipes* estão submetidos é igual a 197 MPa. Considerando uma tensão de escoamento mínima para o aço superdúplex UNS S32750 igual a 550 MPa, este valor representa 36% desta tensão, ou seja, um valor abaixo do limite de 60% da σ_e estabelecido pela DNV na condição mais crítica. Em outras palavras, mesmo em possíveis regiões nas quais os *hardpipes* venham a apresentar susceptibilidade ao TTIH devido a grandes espaçamentos entre grãos austeníticos, regiões das soldas ou próximas a soldas, ou regiões que apresentem concentradores de tensão, as tensões atuantes não são suficientes para provocar o TTIH, de acordo com o Critério da Tensão Linear Elástica estabelecido pela DNV. Vale lembrar que este critério somente é válido na ausência de trincas.

As tensões consideradas até aqui representam somente tensões estáticas. Porém, em situações reais, os *hardpipes* encontram-se sujeitos a esforços dinâmicos, provenientes de correnteza, vento e movimentações do solo. Em dezembro de 2004, antes da entrada em operação da Unidade, foi realizada uma análise estrutural dos *hardpipes* de 6 pol e 8 pol, nos trechos com espessuras de 18,2 mm e 12,7 mm, respectivamente. Esta análise gerou o relatório: *Piping Stress Report – External Piping on pontoons and Columns*. Este trabalho teve como objetivo assegurar uma adequada

flexibilidade do sistema, ou seja, verificar que nenhum componente da tubulação estivesse tensionado acima da tensão admissível, conforme o critério estabelecido pelo código de projeto. Porém, os trechos de maior carregamento ($t = 10,97$ mm nos tubos de 6 pol) não foram considerados.

Os carregamentos considerados nesta análise abordaram as características de pressão de projeto, temperatura de projeto, movimentação do leito marinho, carregamentos dinâmicos provocados por correnteza e vento e carregamentos devido ao peso próprio da estrutura completa de fluido. Para a realização desta análise, contudo, não foram consideradas as tensões residuais de soldagem provenientes das etapas de fabricação e instalação. Tensões localizadas devido a efeitos de concentradores de tensão, como por exemplo, reforços em cordões de solda, também não foram considerados. As Tabelas 3.5 e 3.6 apresentam os resultados desta análise estrutural.

Tabela 3.5 Análise estrutural dos *hardpipes* de 6 pol de diâmetro e espessura de 18,26 mm.

Tensões Avaliadas	Tipo de Tensão	Tensão Máxima (MPa)	%, SMYS⁽¹⁾
Wt+P1	Sustentação	51	9,3
Wt+P1+U1	Ocasional	67	12,2
Wt+P1+WIN1	Ocasional	93	16,9
Wt+P1+WIN2	Ocasional	83	15,1
T1-T2	Ocasional	51	9,3

Tabela 3.6 Análise estrutural dos *hardpipes* de 8 pol de diâmetro e espessura de 12,70 mm.

Tensões Avaliadas	Tipo de Tensão	Tensão Máxima (MPa)	%, SMYS⁽¹⁾
Wt+P1	Sustentação	107	19,5
Wt+P1+U1	Ocasional	144	26,2
Wt+P1+WIN1	Ocasional	143	26,0
Wt+P1+WIN2	Ocasional	165	30,0
T1-T2	Ocasional	127	23,1

(1) tensão mínima de escoamento considerada= 550,0 MPa.

Onde:

Wt é o peso da estrutura;

P1 é a pressão de projeto;

WIN 1 e WIN 2 são condições de vento;

T1 e T2 são condições de movimentação do leito marinho.

Os resultados desta simulação mostram que, de acordo com o Critério da Tensão Linear Elástica, as tensões estáticas e dinâmicas atuantes também se encontram abaixo do limite estabelecido para a condição mais crítica. Além disto, de acordo com a Recomendação Técnica da DNV [17], carregamentos dinâmicos, como carga de vento, movimentações do leito marinho, e correnteza não precisam ser considerados para o cálculo das tensões limites, responsáveis pelo TTIH. A justificativa para isto está no fato de que o fenômeno depende da difusão do hidrogênio, a qual depende do tempo, portanto ocorre mediante carregamentos constantes.

3.7 Recomendações Imediatas

- Reestruturar a condição barreira nas regiões das soldas (principalmente naquelas onde há mudança de espessura devido à quebra de SPEC). Como alternativa aplicar revestimento de cura submersa. Determinar prazos de validade para condição de integridade do revestimento;
- Adotar procedimento de inspeção submarina por ACFM e inspeção visual do revestimento com periodicidades máximas de 24 meses;
- Analisar e quantificar o fator do concentrador de tensão criado nas soldas entre os tubos de diferentes espessuras e também devido à presença de reforço nas soldas. Verificar se as tensões atuantes encontram-se dentro dos limites estipulados pela recomendação técnica da DNV.

3.8 Recomendações Futuras

- Criar procedimento e realizar qualificação para esquema de pintura de aço superdúplex em condição submersa;
- Avaliar a viabilidade e a eficiência no desempenho da proteção catódica considerando os seguintes aspectos: utilização de juntas de isolamento nos flanges e conexões, utilização de mantas de isolamento nos suportes, utilização de sistema controlado por diodos e utilização de anodos de baixo potencial eletroquímico (Al-Ga).

4 DISCUSSÃO

Não há dúvidas de que os aços superdúplex sejam materiais com excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão sendo, por isso, muitas vezes, selecionados em detrimento aos aços-C e aos aços inoxidáveis austeníticos. Porém, não somente estas propriedades devem ser levadas em consideração como critério de seleção do material para uma determinada aplicação. Devido a sua complexidade microestrutural, os aços superdúplex requerem um controle dos parâmetros de fabricação muito acurado, o qual tende a impactar no custo de projetos, devido aos requisitos adicionais que devem ser impostos aos fabricantes. Como exemplos destes requisitos, podem ser citados: controle do balanço ferrita/austenita, controle da precipitação de fases intermetálicas e controle do espaçamento entre grãos austeníticos. Devido à cinética de precipitação de fases intermetálicas ser muito rápida e o balanço ferrita/austenita ser muito dependente da temperatura, tempos de exposição muito curtos são suficientes para ocorrer tanto a precipitação de fases intermetálicas, como o desbalanço microestrutural. Da mesma forma, estas duas transformações podem ocorrer durante as etapas de soldagem, nas quais o material é submetido a ciclos térmicos críticos e, dependendo de parâmetros como aporte térmico e composição dos consumíveis (gases de proteção e eletrodos), até mesmo a difusão de hidrogênio para o material pode ocorrer. Devido à necessidade de um controle muito rigoroso de composição química e temperatura, a janela operacional de soldagem, ou seja, a liberdade de variar parâmetros de soldagem se torna muito restrita. Algumas conseqüências destas restrições se refletem em maiores custos de projeto devido à exigência de controles rígidos dos parâmetros de soldagem, necessidade de treinamento mais qualificado de soldadores e possivelmente prazos mais extensos para a conclusão de obras e reparos.

Assim como a deterioração das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, as características microestruturais irão influenciar outra questão que vêm se mostrando crítica acerca dos aços superdúplex: a vulnerabilidade aos danos pelo hidrogênio. Os danos gerados pela presença de hidrogênio nos aços superdúplex dependem de parâmetros que são definidos desde a fabricação do material, passando pelas etapas de soldagem e posteriormente durante a vida em operação do material. Para ocorrer o trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio, três condições devem estar

presentes: material susceptível, hidrogênio difusível e tensões elevadas. Caso uma destas condições não seja estabelecida, a falha não ocorrerá.

Considerando somente a susceptibilidade do material ao dano pelo hidrogênio, conforme comentado anteriormente, as etapas de fabricação e soldagem exercem uma enorme influência neste contexto. A microestrutura exerce um papel fundamental no comportamento à fratura dos aços superdúplex quando na presença de hidrogênio, pois influenciam tanto a difusão do hidrogênio como no trajeto por onde a trinca irá percorrer. Uma microestrutura de grãos austeníticos finos e pouco espaçados uns dos outros dificulta a propagação das trincas quando comparada a uma microestrutura de grãos austeníticos grosseiros contendo grandes espaçamentos. Obviamente, este comportamento irá depender também de outros fatores, como o nível de carregamento e quantidade de hidrogênio presente, porém estes fatores não dependem do material.

Com relação à proteção catódica, viu-se que o método de proteção galvânica por anodos de alumínio provoca, invariavelmente, a geração de hidrogênio através de reações catódicas e conseqüentemente sua difusão para o material. Embora uma quantidade relativamente alta de hidrogênio seja gerada devido ao baixo valor de potencial eletroquímico imposto à estrutura ($-1.050 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ em comparação aos $-850 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ requeridos para proteção do aço-C), a proteção galvânica apresenta, devido a sua natureza, a vantagem de não ser susceptível a eventuais descontroles operacionais (que podem ocorrer pelo método de corrente impressa), o que poderia produzir potenciais ainda mais negativos, provocando a geração e difusão de quantidades muito maiores de hidrogênio para o interior do metal.

Existem várias teorias propondo mecanismos para a fragilização e trincamento sob tensão induzidos pelo hidrogênio em aços superdúplex. Porém, no caso de estruturas submersas em água do mar e protegidas catodicamente, dois deles (*HEDE* e *HELP*) são os mais aplicáveis. Os estudos indicam que há uma tendência de que os dois mecanismos atuem simultaneamente, influenciando tanto na força de coesão entre os átomos da rede cristalina como na mobilidade das discordâncias próximas à ponta da trinca. Embora ainda exista uma lacuna de conhecimento que venha a correlacionar estes micromecanismos com o comportamento macroscópico à fratura do material, algumas características importantes tem sido identificadas, como por exemplo, a influência da tensão. Estudos baseados em simulações por elementos finitos mostram que há uma grande influência da tensão localizada na difusão do hidrogênio, indicando uma tendência de acúmulo nas regiões mais tensionadas. Com base nesta constatação,

torna-se importante avaliar as características estruturais para as quais os aços superdúplex são projetados. De acordo com as últimas recomendações técnicas da DNV e Norsok, para estruturas em aço superdúplex sob proteção catódica que apresentem simultaneamente características geométricas, microestruturais e de projeto desfavoráveis, a tensão limite (ou seja, tensão máxima na qual a estrutura poderá estar submetida) deve ser igual a 60% da tensão de escoamento do material. Em outras palavras, considerando uma tensão mínima de escoamento de 550 MPa do aço superdúplex UNS S32750, a tensão máxima para que não ocorra a falha por TTIH será de 330 MPa. Considerando este cenário, as propriedades mecânicas do aço superdúplex não se revelam tão mais superiores quando comparadas as de aço inoxidável austenítico AISI 304, por exemplo, que apresenta tensão de escoamento em torno de 210 MPa. Por outro lado, a escolha de um aço austenítico implicaria em uma diminuição da resistência à corrosão por pites e por fresta a níveis muito inferiores daqueles apresentados pelos aços superdúplex. Neste sentido, os aços superdúplex se mantêm como uma excelente alternativa para ambientes corrosivos característicos da indústria *offshore*. Porém, conforme foi discutido anteriormente, uma série de cuidados deve ser tomada desde as etapas de fabricação para que o material apresente um comportamento satisfatório.

A experiência prática a partir dos últimos 25 anos de operação tem demonstrado que, embora tenham ocorrido algumas falhas em operação, de um modo geral, a utilização extensiva de aços dúplex em aplicações submersas vem sendo bem sucedida e que o TTIH pela proteção catódica raramente ocorre. Na maioria dos casos, outro fator, como uma microestrutura de grãos grosseiros, ou de outra forma, um material mais susceptível, é um requisito para que a falha ocorra. Além disto, as falhas ocorridas em serviço ajudam a elucidar algumas medidas práticas que, se tomadas, tendem a minimizar consideravelmente a probabilidade de ocorrência de outros incidentes. Exemplos destas ações são: aplicação de revestimentos orgânicos que impeçam a entrada de hidrogênio pela superfície do aço, utilização de geometrias favoráveis de modo que a estrutura não esteja submetida a efeitos de concentradores de tensão, utilização de soldas de topo que permitam um balanço de fases adequado devido às características de resfriamento e controle dos níveis de tensão/deformação da estrutura.

Um fator que também deve ser considerado de maior importância na utilização de aços superdúplex é com relação à sua inspeção. A maioria dos códigos de projeto determina que a inspeção, no intuito de detectar trincas internas, seja realizada por ensaio de raios X e ultra-som convencional. Com relação ao ensaio de raios X, a

limitação na detecção de trincas é muito grande, dependendo do posicionamento das mesmas em relação à fonte e ao filme. Da mesma forma, a dificuldade de inspeção por ultra-som convencional nos aços superdúplex, assim como nos aços inoxidáveis austeníticos, também é bastante considerável. Estas limitações muitas vezes determinam a necessidade de utilização de END's não-convencionais, refletindo em custos adicionais de inspeção. Com o recente desenvolvimento de novas técnicas, como a de *Phased Array*, as capacidades de resolução e detecção de defeitos cada vez menores tem possibilitado um melhor controle de qualidade, de modo que as incertezas, quanto à presença de defeitos não detectáveis nos aços superdúplex, vêm sendo minimizadas. Com relação à inspeção de estruturas submersas, com o objetivo de detecção de trincas superficiais, a técnica de ACFM tem mostrado grandes vantagens em relação ao tradicional ensaio por partículas magnéticas. Considerando as dificuldades intrínsecas da inspeção submarina (realizada por mergulhadores), a praticidade do ensaio por ACFM é um diferencial a ser considerado. As principais vantagens do ensaio por ACFM em relação ao de partículas magnéticas são: não requer remoção do revestimento, facilidade de manuseio do equipamento pelo mergulhador e capacidade de detecção e quantificação de trincas superficiais e subsuperficiais.

5 CONCLUSÕES

- As características microestruturais peculiares dos aços superdúplex se refletem diretamente nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do material. Portanto, os restritos parâmetros de fabricação e soldagem devem ser respeitados para que o material apresente um comportamento satisfatório quando em serviço.
- Para a ocorrência do trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio, três condições devem estar presentes: material susceptível, hidrogênio difusível e nível elevado de tensões. Caso uma destas condições não seja estabelecida, a falha não ocorrerá.
- A experiência adquirida, através de falhas em operação reportadas na literatura por diversas companhias, mostrou que a falta de controle e de medidas de segurança, tais como, não utilização de revestimentos orgânicos, negligência sobre os níveis de tensão/deformação e descontrole sobre a qualidade do material e das soldas, implica na adoção de riscos de falha por trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio.
- O desenvolvimento e evolução de ensaios não-destrutivos por técnicas não-convencionais de inspeção possibilitaram um ganho de qualidade tanto nas inspeções de fabricação quanto nas inspeções em serviço.

BIBLIOGRAFIA

- [1] **ASM Metals Handbook**, Volume 1, Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys, 10th Ed., 1990.
- [2] Davison, R. M.; Redmond, J. D. **Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels**. Materials Performance, Vol. 29, No 1. Houston, 1990
- [3] Nassau, L.; Meelker, H.; Hilkes, J., **Welding Duplex and Super Duplex Stainless Steels**, Pergamon Press Ltd, 1993
- [4] Pardal, J. M. et al. **Influence of the Grain Size on Deleterious Phase Precipitation in Superduplex Stainless Steel UNS S32759**, Materials Characterization, 2008
- [5] Vitiello, R., P.; **Estudo da Oxidação e Decapagem de Aços ao Carbono**. Dissertação de Mestrado. PPGEM: UFRGS. Porto Alegre, 2004
- [6] Di Cocco, V.; et al. **22Cr 5Ni Duplex and 25Cr 7Ni Superduplex Stainless Steel: Hydrogen Influence on Fatigue Crack Propagation Resistance**. Engineering Fracture Mechanics, 75. 2008
- [7] Tsai, W.; Chou, S-L., **Environmentally Assisted Cracking Behaviour of Duplex Stainless Steel in Concentrated Sodium Chloride Solution**. Corrosion Science, 42, 2000.
- [8] Leonard, A. J.; Gunn, R. N. **Hydrogen Cracking of Ferritic-Austenitic Stainless Steel Weld Metal**. Stainless Steel World Duplex America 2000 Conference.
- [9] Dutra, A. C.; Nunes, de Paula Nunes, L. **Proteção Catódica – Técnica de Combate à Corrosão**. 4^a Ed, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2006.
- [10] Sieurin, H.; **Fracture Toughness Properties of Duplex Stainless Steels**. Tese de Doutorado. Royal Institute of Technology. Stockolm, Sweden, 2006.
- [11] Lozev, M. et al. **Inspection of Superaustenitic Stainless Steel Welds Using Phased-Array Ultrasonic Testing**. EWI Members Organization. Columbus, 2003.
- [12] **DNV - RP – F112 - Recommended Practice (DRAFT) – August 2008**

- [13] Olsson, J.; Snis, M. **Dúplex – A New Generation of Stainless Steels for Desalination Plants**. Desalination 205, 2007
- [14] Smuk, O.; **Microstructure and Properties of Modern Super Duplex Stainless Steels**. Tese de Doutorado, Royal Institute of Technology. Sweden, 2004
- [15] **Duplex Stainless Steel – Field Failures and Acceptance Criteria Data**. DNV – Technical Report No. 2004 – 3471
- [16] **Guidelines for Materials Selection and Corrosion Control for Subsea Oil and Gas Production Equipment** – EEMUA – 2nd Edition, Publication n° 194, 2004
- [17] **Design of Duplex Stainless Steel Subsea Equipment Exposed to Cathodic Protection**. Recommended Practice DNV - RP – F112. Draft Issue April 2006
- [18] **Especificação Técnica de Pintura I-ET-3010.64-1300-140-PPC-001**, Petrobras.
- [19] Process Piping – Code for Pressure Piping, B31 – **ASME B31.3** – 2008
- [20] **Avaliação dos Aços Inoxidáveis Super Duplex Quanto à Resistência à Corrosão por Pites e Frestas, Corrosão Sob Tensão e Fragilização pelo Hidrogênio**. Relatório Final do Projeto – PD-11502 PESQUISA, DESENVOLVIMENTO DE PRODUÇÃO. Tecnologia de Materiais, Equipamentos e Corrosão. Petrobras, Julho de 2008.
- [21] **Use of Duplex Stainless Steels in the Oil Refining Industry**. API Technical Report 938-C. 1st Ed. May 2005.
- [22] Olden, V.; Thaulow, C.; Johnsen, R.; **Modelling of Hydrogen Diffusion and Hydrogen Induced Cracking in Supermartensitic and Duplex Stainless Steels**. Materials and Design, 29. April 2008.
- [23] Johnsen, R.; Birkelandsvei, R. **New Improved Method for HISC Testing of Stainless Steels Under Cathodic Protection**. Nace International Corrosion Conference. Norway, 2007.

- [24] Lundin, C. D; Rprecht, W.; Zhou, G. **Ferrite Measurement in Austenitic and Duplex Stainless Steel Castings**. Literature Review. Materials Joining Research Group. Tennessee, 1999.
- [25] Tavares, S. S. M.et al. **Characterization of Microstructure, Chemical Composition, Corrosion Resistance and Toughness of a Multipass Weld Joint of Superduplex Stainless Steel UBS S32750**. Materials Characterization, 56. 2007.
- [26] Norsok Standard M601-94. **Welding and Inspection of Piping**. Lysaker, Norway: Standards Norway. 2004
- [27] Hsieh, R. I.; Liou, H. Y.; Pan, Y. T. **Effects of Cooling Time and Alloying Elements on the Microstructure of the Gleeble-Simulates Heat Affected Zone of 2% Cr Duplex Stainless Steels**. Journal of Materials Science Performance, 2001
- [28] Johnsen, R.; **New Improved Method for HISC Testing of Stainless Steels Under Cathodic Protection**. NACE Corrosion Conference 2007, paper 07496. Norway, 2007.
- [29] Pourbaix, M.; **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. NACE International Cebelcor. Houston, USA, 1974.
- [30] **Application Limits for Duplex Stainless Steels: Hydrogen Embrittlement Associated with Cathodic Protection**, DNV Report No. 97-1406, 2008.
- [31] Gunn, R. N. **Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications**. Cambridge Abington, 1997.
- [32] Lugg, M. C. **Inspection of Duplex Material Using ACFM**. United Kingdom. 2005.
- [33] Martins, M. V. M. et al. **Aplicação da Técnica ACFM na Inspeção de Equipamentos Industriais**. XXI Congresso Nacional de Ensaio Não Destrutivos. Salvador, 2002.
- [34] Carneval, R. O. et al. **Uso das Técnicas de END: Ultra-som (TOFD e Phased Array), Radiografia, Partículas Magnéticas e ACFM na Avaliação de Juntas Soldadas com Trincas de Fadiga**. IV Conferência Panamericana de END. Buenos Aires, 2007.

[35] **Design Guideline to Avoid Hydrogen Induced Stress Cracking in Subsea Dúplex Stainless Steels.** Norsok Workshop, October 2005.