

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

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

PPGE3M

EFEITO DA TAXA DO FATOR DE INTENSIDADE DE TENSÕES E DO POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA NA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX UNS S32750 SOLDADO POR TIG

**MARCELO SARTORI**

**TESE PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA**

PORTO ALEGRE  
2020

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

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

PPGE3M

EFEITO DA TAXA DO FATOR DE INTENSIDADE DE TENSÕES E DO POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA NA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX UNS S32750 SOLDADO POR TIG

**MARCELO SARTORI**

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

PORTO ALEGRE  
2020

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, 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. André Ronaldo Froehlich

Prof. Dr. Afonso Reguly

Dra. Joseane Ortiz Breitenbach Canterle

Prof. Dr. Afonso Reguly - Coordenador do PPGE3M

## **AGRADECIMENTOS**

À minha esposa Luciane e ao meu filho Vicente, que sempre estiveram ao meu lado, dando suporte e incentivo tornando possível mais esta importante conquista.

Ao Professor Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski pelo auxílio, orientação e incentivo durante a execução deste trabalho.

Ao Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF), pela estrutura disponível para realização deste trabalho. Em especial, ao Grupo de Ensaios em Corrosão (GECOR), pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa.

Aos meus colegas e amigos que me auxiliaram de diversas formas ao longo do planejamento e realização dos ensaios e na interpretação de dados, colaborando para a conclusão deste projeto.

## RESUMO

O desenvolvimento de ligas com maior resistência à corrosão (*Corrosion Resistant Alloys - CRA*) tem avançado consideravelmente nos últimos anos devido às condições críticas de serviço impostas pelas indústrias química e de óleo e gás. Deste modo, a razão fundamental pela qual o aço inoxidável superdúplex (AISD) tenha se tornado um material atraente para estas aplicações, diz respeito a sua resistência mecânica e à corrosão, que estão atreladas à presença de uma microestrutura bifásica composta por austenita e ferrita. No entanto, apesar das propriedades favoráveis, os AISD tendem a falhar quando expostos a ambientes sob proteção catódica, devido à fragilização pelo Hidrogênio. Neste sentido, é importante destacar que o processo de fragilização é dependente da quantidade de Hidrogênio gerada, que é função do potencial de proteção catódica empregado, da difusão e da concentração deste elemento na microestrutura. Ainda, aliado ao efeito do potencial de proteção catódica, a tendência à fragilização pelo Hidrogênio é dependente do tempo, parâmetro intimamente relacionado à taxa de carregamento. Portanto, nesta pesquisa, objetiva-se avaliar a interação entre a taxa de carregamento em termos do fator de intensidade de tensões (taxa de K) e do potencial de proteção catódica na fragilização pelo Hidrogênio do AISD UNS S32750. O estudo correlaciona dados de tenacidade à fratura ( $CTOD_{máx}$ ) e seus respectivos micromecanismos de falha. Além disso, para auxiliar no entendimento deste estudo, foram realizadas análises de dessorção térmica com objetivo de quantificar a presença do Hidrogênio difusível no material e correlacionar com os dados de tenacidade à fratura obtidos. Observou-se que a tenacidade à fratura depende principalmente do potencial catódico e diminui consideravelmente à medida que o potencial se torna mais negativo (mais catódico) e para menores taxas de K envolvidas. Os experimentos mostraram que a queda na tenacidade à fratura verificada a  $-650\text{ mV}_{ECS}$  é devido, principalmente, a clivagem da ferrita. A  $-850\text{ mV}_{ECS}$ , o controle da resistência à fratura é devido à extensão do microtrincamento em degraus da austenita ("Zig zag ou stepwise microcracking"). Finalmente, para o potencial catódico de  $-1.100\text{ mV}_{ECS}$ , o efeito do Hidrogênio sobre a tenacidade à fratura é muito intenso, sendo que ambas as fases apresentam comportamento frágil. Através das análises de dessorção térmica de Hidrogênio (TDA) foi possível verificar que a absorção deste elemento é dependente do potencial catódico empregado, evidenciando-se um maior carregamento em direção a potenciais mais catódicos. O ingresso de Hidrogênio no material prejudica a tenacidade à fratura, estimulando níveis mais severos de fragilização. A partir dos resultados obtidos, pode-se interpretar que a susceptibilidade do AISD UNS S32750 ao trincamento sob tensão induzido pelo Hidrogênio (HISC) é relativa. De fato, deve-se avaliar cuidadosamente os parâmetros de ensaio empregados, já que estes influenciam fortemente nos resultados produzidos.

Palavras chave: Taxa de K, Aço Inoxidável Superdúplex, UNS S32750, Trincamento sob tensão induzido pelo Hidrogênio.

## ABSTRACT

The development of alloys with higher corrosion resistance (Corrosion Resistant Alloys - CRA) has advanced considerably in recent years due to the critical service conditions imposed by the chemical and oil and gas industries. Thus, the fundamental reason why Superduplex Stainless Steels (SDSS) have become an attractive material for these applications resolves around its mechanical and corrosion resistance, which are linked to the presence of a biphasic microstructure composed of austenite and ferrite. However, despite the favorable properties, SDSS tend to fail when exposed to environments under cathodic protection, due to Hydrogen embrittlement. In this sense, it is important to highlight that the embrittlement process is dependent on the amount of Hydrogen generated, which is a function of the cathodic protection potential employed, on the diffusion and on the concentration of this element in the microstructure. Still, combined with the effect of the cathodic protection potential, the susceptibility to hydrogen embrittlement is dependent on exposure time, a parameter closely related to the loading rate. Therefore, in this research, the objective is to evaluate the interaction between the loading rate in terms of the stress intensity factor (K rate) and the cathodic protection potential in the Hydrogen embrittlement of SDSS UNS S32750. The study correlates data on fracture toughness ( $CTOD_m$ ) and their respective failure micromechanisms. In addition, to assist in the understanding of this study, thermal desorption tests were carried out in order to quantify the presence of diffusible hydrogen in the material and correlate with the obtained fracture toughness data. It was observed that the fracture toughness of a SDSS weld (evaluated on the base material, fusion zone and heat affected zone) has a strong dependency on the applied potential, decreasing as it becomes more negative, and on the K rate, also decreasing as lower rates area applied. The experiments showed that the drop in fracture toughness observed at  $-650 \text{ mV}_{SCE}$  is mainly due to the cleavage of ferrite. At  $-850 \text{ mV}_{SCE}$ , the control of fracture resistance is linked to the extent of austenite step microcracking ("Zig zag or stepwise microcracking"). Finally, for the cathodic potential of  $-1,100 \text{ mV}_{SCE}$ , the effect of Hydrogen on fracture toughness is very severe, with both phases showing a fragile behavior. Through the Hydrogen thermal desorption (TDA) analyses, it was possible to verify that the absorption of this element is dependent on the cathodic potential employed, as greater ammounts of Hydrogen were found for more negative potentials. The entry of Hydrogen into the material impairs fracture toughness, stimulating more severe levels of embrittlement. From the results obtained, it can be interpreted that the susceptibility of SDSS UNS S32750 to Hydrogen-induced stress cracking (HISC) is relative. In fact, one must carefully evaluate the test parameters used, as these strongly influence the results produced.

Keywords: K-Rate, Super Duplex Stainless Steel, UNS S32750, Hydrogen-Induced Stress Cracking

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Microestrutura do AISD UNS S32750. Reagente: Behara.....	24
Figura 3.2	Aspectos envolvendo a fragilização pelo Hidrogênio.....	26
Figura 3.3	Curvas esquemáticas de medidas de susceptibilidade à fragilização pelo Hidrogênio: (a) tempo para falha versus tensão aplicada (b) tensão de fratura a baixas taxas de deformação, (c) “ <i>threshold</i> ” do fator de intensidade de tensões e patamar de velocidades e (d) crescimento da trinca por fadiga versus delta K (Adaptado de RAJA e SHOJI 2011). ....	29
Figura 3.4	Alteração da energia livre de Gibbs e do potencial químico durante a difusão. ....	31
Figura 3.5	Esquema do perfil da concentração de Hidrogênio. ....	32
Figura 3.6	Representação esquemática dos sítios e aprisionadores de Hidrogênio nos materiais: (a) escala atômica e (b) escala microscópica.....	35
Figura 3.7	Ilustração esquemática das diferentes energias envolvidas na difusão e aprisionamento de Hidrogênio. ....	36
Figura 3.8	Ilustração do campo de tensões e deformações frente à ponta da trinca submetida ao modo I de carregamento. ....	41
Figura 3.9	Representação esquemática do mecanismo de propagação de trincas em aços bifásicos. ....	42
Figura 3.10	Microestrutura via MO mostrando a propagação de uma trinca na transição ferrita/austenita. ....	43
Figura 3.11	A imagem à esquerda representa um aço dúplex submetido a um ensaio de tração em baixa taxa de deformação, com 30 bar de pressão de Hidrogênio e Deutério, obtida via análise SIMS (Branco: Deutério). À direita, uma representação esquemática da imagem ao lado, detalhando a austenita enriquecida em Hidrogênio (Deutério) adjacente a propagação da trinca. ....	43
Figura 3.12	Diagrama esquemático ilustrando o mecanismo de formação de hidretos frente a uma descontinuidade.....	46
Figura 3.13	Representação esquemática do mecanismo HEDE considerando Hidrogênio em locais distintos: (i) Hidrogênio que migra para a região de maior tensão hidrostática (ii) Hidrogênio adsorvido na ponta de uma trinca e (iii) Decoção numa interface partícula-matriz.....	47
Figura 3.14	Representação esquemática mostrando o mecanismo HELP que envolvendo o processo de coalescência de microcavidades, com plasticidade localizada e facilitada em regiões com altas concentrações de tensões. ....	48

Figura 3.15 Representação esquemática de uma célula empregada nos ensaios de permeação eletroquímica. ....	50
Figura 3.16 Efeito do tamanho de grão nas curvas de permeação de Hidrogênio do aço Inoxidável dúplex 2205. Permeação de Hidrogênio: Solução 26 % em peso de NaCl, pH = 2, -1.500 mV <sub>ECS</sub> . ....	53
Figura 3.17 Ilustração do efeito da energia de ligação ( $E_b$ ) de um aprisionador na taxa de dessorção de Hidrogênio. ....	56
Figura 3.18 Diagrama de Pourbaix para o Ferro: Equilíbrio potencial-pH para o sistema: Fe-H <sub>2</sub> O a 25 °C. ....	59
Figura 3.19 Curvas tensão versus deformação das amostras avaliadas ao ar e em solução agressiva em diferentes potenciais catódicos ( $V_{ECS}$ ).....	64
Figura 3.20 Efeito da concentração média de Hidrogênio total em relação ao índice de fragilização do aço inoxidável dúplex 23Cr-5Ni-3Mo. ....	67
Figura 3.21 Estimativa do limiar de concentração do Hidrogênio total em termos do índice de fragilização $t_{f,H}/t_{f,ar}$ e $RA_H/RA_{ar}$ . ....	67
Figura 3.22 Curvas representativas de carga versus abertura da boca da trinca obtidas sob diferentes taxas de carregamento.....	69
Figura 3.23 Resistência à tração do corpo de prova entalhado versus temperatura para três diferentes taxas de deslocamento. ....	70
Figura 3.24 Relação entre a tensão máxima e taxa de deformação.....	72
Figura 3.25 Relação entre o alongamento uniforme e taxas de deformação.....	72
Figura 3.26 CTOD versus taxa de deslocamento. ....	74
Figura 3.27 Comparação entre as considerações tradicionais de resistência dos materiais (a) e as considerações da mecânica da fratura (b). ....	75
Figura 3.28 Modos de abertura da trinca. ....	76
Figura 3.29 Representação esquemática do afastamento das faces da trinca ( $\delta$ ) antes que ocorra a sua propagação. ....	78
Figura 3.30 Principais geometrias de corpos de prova: (a) corpo de prova compacto de tração C (T), (b) corpo de prova submetido à flexão em três pontos SE (B). ....	78
Figura 3.31 Ilustração esquemática da influência da geometria do corpo de prova nos dados de tenacidade à fratura. ....	79
Figura 3.32 Modelo para estimar o valor do CTOD para corpos de prova SE (B). ....	80
Figura 3.33 Procedimento para determinar o valor de $V_p$ . ....	81

Figura 4.1	Fluxograma de atividades realizadas neste estudo. ....	83
Figura 4.2	Dimensões dos corpos de prova de tração (Unidade: mm). ....	85
Figura 4.3	Realização da soldagem dos corpos de prova. ....	85
Figura 4.4	Geometria e dimensões da junta soldada (Unidade: mm). ....	86
Figura 4.5	Representação esquemática da abordagem adotada para a extração dos corpos de prova do segmento de tubo (a) e microestrutura na direção longitudinal (laminação) e no sentido transversal (b). ....	91
Figura 4.6	Dimensões dos corpos de prova tipo SE (B) utilizados nos ensaios de tenacidade à fratura. ....	91
Figura 4.7	Etapas para determinação do passe de soldagem principal. ....	93
Figura 4.8	Representação esquemática do sistema de proteção catódica. ....	96
Figura 4.9	Representação esquemática da extração das amostras para análise de Hidrogênio via TDA. ....	99
Figura 4.10	Dimensões da amostra para análise de Hidrogênio via TDA (Unidades: mm). ....	99
Figura 5.1	Curvas tensão versus deformação de engenharia do AISD UNS S32750. 106	
Figura 5.2	Macrografia da solda do AISD UNS S32750. Reagente: Behara. ....	107
Figura 5.3	Indicação da região da junta soldada mostrando a ponta da pré-trinca de fadiga na ZAC (indicado pelos círculos). Reagente: Behara. ....	108
Figura 5.4	Indicação da região da junta soldada mostrando o final da pré-trinca de fadiga no MS (indicado pelos círculos). Reagente: Behara. ....	108
Figura 5.5	Microestrutura do AISD UNS S32750 correspondente ao MB. Reagente: Behara. ....	109
Figura 5.6	Microestrutura do AISD UNS S32750 correspondente à ZAC, na região do quarto passe de soldagem. Reagente: Behara. ....	110
Figura 5.7	Microestrutura do AISD UNS S32750 correspondente ao MS, nos diferentes passes de soldagem. Reagente: Behara. ....	111
Figura 5.8	Microestrutura do AISD UNS S32750 na região do MB obtida via EBSD. Reagente: Groesbeck. ....	114
Figura 5.9	Perfil de microdureza realizado na região do 4º passe de soldagem. ...	115
Figura 5.10	Força versus CMOD para o MB do AISD avaliado ao ar e no meio à -650 mVECS, nas respectivas taxas de K (em N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s). ....	116

Figura 5.11 Força versus CMOD para o MB do AISD avaliado ao ar e no meio à -850 mV <sub>ECS</sub> , nas respectivas taxas de K (em N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s). .....	116
Figura 5.12 Força versus CMOD para o MB do AISD avaliado ao ar e no meio à -1.100 mV <sub>ECS</sub> , nas respectivas taxas de K (em N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s). .....	117
Figura 5.13 Força versus CMOD para a ZAC do AISD avaliada ao ar e no meio à -650 mV <sub>ECS</sub> , nas respectivas taxas de K (em N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s). .....	118
Figura 5.14 Força versus CMOD para a ZAC do AISD avaliada ao ar e no meio à -850 mV <sub>ECS</sub> , nas respectivas taxas de K (em N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s). .....	119
Figura 5.15 Força versus CMOD para a ZAC do AISD avaliada ao ar e no meio à -1.100 mV <sub>ECS</sub> , nas respectivas taxas de K (em N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s). .....	119
Figura 5.16 Força versus CMOD para o MS do AISD avaliado ao ar e no meio à -650 mV <sub>ECS</sub> , nas respectivas taxas de K (em N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s). .....	121
Figura 5.17 Força versus CMOD para o MS do AISD avaliado ao ar e no meio à -850 mV <sub>ECS</sub> , nas respectivas taxas de K (em N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s). .....	121
Figura 5.18 Força versus CMOD para o MS do AISD avaliado ao ar e no meio à -1.100 mV <sub>ECS</sub> , nas respectivas taxas de K (em N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s). .....	122
Figura 5.19 Resultados da análise de Hidrogênio para o MB, nos potenciais catódicos estudados. ....	126
Figura 5.20 Análise de Hidrogênio do MS como recebido e submetido ao potencial catódico de -850 mV <sub>ECS</sub> . ....	127
Figura 5.21 Potencial catódico versus CTOD <sub>máx</sub> para o MB. ....	128
Figura 5.22 Concentração média de Hidrogênio difusível versus CTOD <sub>máx</sub> para o MB, nas condições estudadas. ....	129
Figura 5.23 Percentual de redução de CTOD <sub>máx</sub> no meio agressivo sob proteção catódica, em relação ao ar.....	130
Figura 5.24 Relação entre nº de mols de H reduzido e absorvido versus % de redução de CTOD <sub>máx</sub> , sem medida e com medida de corrente impressa durante hidrogenação da amostra via proteção catódica (PC). ....	131
Figura 5.25 Relação entre LOG (nº de mols de H reduzido - absorvido e total) versus LOG (% Redução CTOD <sub>máx</sub> ). ....	131
Figura 5.26 CTOD <sub>máx</sub> versus LOG (Taxa K) para o MB nos potenciais catódicos estudados. ....	135
Figura 5.27 CTOD <sub>máx</sub> versus LOG (Taxa K) para a ZAC nos potenciais catódicos estudados. ....	136

Figura 5.28 CTOD <sub>máx</sub> versus LOG (Taxa K) para o MS nos potenciais catódicos estudados. ....	136
Figura 5.29 Superfície de fratura na região do MB do AISD pós-ensaio de CTOD avaliado ao ar. ....	137
Figura 5.30 Superfícies de fratura na região do MB do AISD pós-ensaio de CTOD avaliado a -650 mV <sub>ECS</sub> , nas taxas de K avaliadas (em N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s)...	138
Figura 5.31 Detalhe do MB avaliado em altas taxas de K, confirmando a presença de clivagem da ferrita (meio agressivo no potencial catódico de -650 mV <sub>ECS</sub> ). 138	
Figura 5.32 Superfície de fratura na região do MB do AISD pós-ensaio de CTOD avaliado a -850 mV <sub>ECS</sub> , nas taxas de K avaliadas (em N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s)....	139
Figura 5.33 Detalhe do MB mostrando microtrincamento da austenita (Meio agressivo no potencial catódico de -850 mV <sub>ECS</sub> ).....	140
Figura 5.34 Superfície de fratura na região do MB do AISD pós ensaio de CTOD avaliado a -1.100 mV <sub>ECS</sub> , nas taxas de K avaliadas (em N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s).141	
Figura 5.35 Superfície de fratura na região da ZAC do AISD pós ensaio de CTOD avaliado ao ar. ....	142
Figura 5.36 Superfície de fratura na região da ZAC do AISD pós ensaio de CTOD avaliado a -650 mV <sub>ECS</sub> , nas taxas de K avaliadas (N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s).....	143
Figura 5.37 Detalhe da ZAC avaliada em altas taxas de K e potenciais menos catódicos, confirmando a presença de clivagem da ferrita. ....	143
Figura 5.38 Superfície de fratura na região da ZAC do AISD pós ensaio de CTOD avaliado a -850 mV <sub>ECS</sub> , nas taxas de K avaliadas (em N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s)....	144
Figura 5.39 Detalhe da superfície de fratura da ZAC mostrando microtrincamento da austenita, (indicado pelas setas) .....	145
Figura 5.40 Superfície de fratura na região da ZAC do AISD pós ensaio de CTOD avaliado a -1.100 mV <sub>ECS</sub> , nas taxas de K avaliadas. ....	146
Figura 5.41 Superfície de fratura na região do MS do AISD pós ensaio de CTOD avaliado ao ar. ....	147
Figura 5.42 Superfície de fratura na região do MS do AISD pós ensaio de CTOD avaliado a -650 mV <sub>ECS</sub> , nas taxas de K avaliadas (em N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s)....	148
Figura 5.43 Superfície de fratura na região do MS do AISD pós ensaio de CTOD avaliado a -850 mV <sub>ECS</sub> , nas taxas de K avaliadas (em N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s)....	149
Figura 5.44 Superfície de fratura na região do MS do AISD pós ensaio de CTOD avaliado a -1.100 mV <sub>ECS</sub> , nas taxas de K avaliadas (em N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s).150	

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Solubilidade e difusividade da ferrita e austenita à 293 K. ....	33
Tabela 3.2 Energia de ligação aprisionador-Hidrogênio para diferentes tipos de armadilhas. ....	38
Tabela 3.3 Exemplos de energia de ligação ( $E_b$ ) entre Hidrogênio-aprisionador em aços ferríticos. ....	57
Tabela 3.4 Relação entre teor de ferrita e quantidade de Hidrogênio. ....	65
Tabela 4.1 Composição química do material de acordo com o fabricante .....	84
Tabela 4.2 Propriedades mecânicas do material de acordo com o fabricante. ....	84
Tabela 4.3 Composição química do consumível. ....	86
Tabela 4.4 Propriedades mecânicas esperadas para o metal de solda (MS) na temperatura ambiente.....	86
Tabela 4.5 Parâmetros de soldagem dos corpos de prova. ....	87
Tabela 4.6 Componentes da água do mar sintética e respectivas concentrações. ...	94
Tabela 4.7 Matriz dos ensaios de tenacidade à fratura. ....	97
Tabela 4.8 Matriz de ensaios das análises de TDA.....	104
Tabela 5.1 Composição química (% em peso) do AISD UNS S32750.....	105
Tabela 5.2 Propriedades mecânicas do AISD UNS S32750. ....	106
Tabela 5.3 Quantificação de fases presentes no MB do AISD UNS S32750. ....	112
Tabela 5.4 Quantificação das fases presentes nos diferentes passes de soldagem do AISD UNS S32750. ....	112
Tabela 5.5 Valores médios de microdureza para cada perfil.....	115
Tabela 5.6 Efeito da taxa de K e do potencial catódico na tenacidade à fratura do AISD na região do MB. ....	117
Tabela 5.7 Efeito da taxa de K e do potencial catódico na tenacidade à fratura do AISD na região da ZAC. ....	120
Tabela 5.8 Efeito da taxa de K e do potencial catódico na tenacidade a fratura do AISD na região do MS. ....	122
Tabela 5.9 Resultados comparativos dos valores de tenacidade à fratura - $CTOD_{máx}$ ( $\delta_{máx}$ ).....	124

Tabela 5.10 Resultados da análise de TDA nas condições estudadas. ....	125
Tabela 5.11 Resultados comparativos entre concentração média de Hidrogênio difusível e $CTOD_{máx}$ para a região do MB e MS, nos potenciais catódicos estudados. ....	127

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AISD	-	Aço Inoxidável Superdúplex;
A	-	Área da secção transversal;
a	-	Tamanho da trinca;
a <sub>o</sub>	-	Tamanho real da trinca;
B	-	Espessura do corpo de prova;
BTD	-	Baixa taxa de deformação;
CFC	-	Estrutura cristalina cúbica de face centrada;
CCC	-	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado;
CMOD-		<i>Crack mouth opening displacement</i> (Abertura na boca da trinca);
CTOD-		<i>Crack tip opening displacement</i> (Abertura na ponta da trinca);
CTOD <sub>máx</sub>		Abertura na ponta da trinca referente a carga máxima suportada pelo corpo de prova;
CP	-	Corpo de prova;
C <sub>o</sub>	-	Concentração de Hidrogênio atômico;
C <sub>H</sub>	-	Concentração de Hidrogênio;
C <sub>k</sub>	-	Concentração crítica de Hidrogênio;
C <sub>∞</sub>	-	Concentração de equilíbrio do Hidrogênio em determinado sítio;
D	-	Coeficiente de difusão do Hidrogênio;
DCPD-		<i>Direct current potential drop</i> (Queda de potencial elétrico);
E	-	Módulo de elasticidade;
E <sub>a</sub>	-	Energia de ativação para dessorção de Hidrogênio de um aprisionador específico;
E <sub>d</sub>	-	Energia de ativação necessária para difusão do Hidrogênio de uma posição para outra na rede cristalina;
E <sub>t</sub>	-	Energia de ativação necessária para o Hidrogênio entrar em um sítio aprisionador;
E <sub>b</sub>	-	Energia de ligação entre o Hidrogênio e aprisionador;
ECS	-	Eletrodo de calomelano saturado;
F <sub>df</sub>	-	Força motriz da discordância;
F	-	Constante de Faraday;
f(a/w)	-	Fator de forma para a geometria do corpo de prova;
°C	-	Unidade de medida de temperatura - grau Celsius;

g	-	Unidade de medida de quantidade-gramas;
h	-	Unidade de medida de tempo - hora;
HC	-	Hexagonal compacta;
HV	-	Dureza vickers;
I	-	Corrente elétrica;
iss	-	Densidade de corrente de permeação no estado estacionário;
J	-	Fluxo de permeação;
Jss	-	Fluxo de permeação no estado estacionário;
k	-	Constantes de velocidade de aprisionamento de Hidrogênio;
K	-	Fator de intensidade de tensões;
K <sub>IC</sub>	-	Tenacidade à Fratura para o estado plano de deformação;
L	-	Espessura da amostra;
l	-	Comprimento do condutor;
L-R	-	Orientação longitudinal-radial;
M	-	Mobilidade da nuvem ou atmosfera de Hidrogênio;
MB	-	Metal de base;
MFLE	-	Mecânica da Fratura Linear-Elástica;
MFEP	-	Mecânica da fratura elastoplástica;
MEV	-	Microscopia eletrônica de varredura;
MMO	-	<i>Mixed metal oxide</i> ;
MS	-	Metal de solda;
MO	-	Microscopia ótica;
n	-	Número de elétrons;
p	-	Constantes de velocidade de desaprisionamento de Hidrogênio;
P	-	Carga aplicada;
P <sub>máx</sub>	-	Carga máxima aplicada;
QP	-	Queda de potencial;
R	-	Resistência elétrica do condutor;
SE (B)	-	<i>Single Edge Notch Bending</i> (Corpo de prova do tipo flexão três pontos);
U	-	Diferença de potencial;
V <sub>ECS</sub>	-	Potencial catódico em relação ao eletrodo de calomelano saturado;
V	-	Abertura do entalhe;
V <sub>p</sub>	-	Abertura do entalhe no regime plástico;
V <sub>D</sub>	-	Velocidade das discordâncias com a nuvem ou atmosfera de Hidrogênio;

ZAC	-	Zona afetada pelo calor;
$\alpha$	-	Microconstituente ferrita;
$\gamma$	-	Microconstituente austenita;
$\mu_A$	-	Potencial químico do componente A;
$\mu_B$	-	Potencial químico do componente B;
$\sigma_{YS}$	-	Tensão de escoamento efetiva;
$\nu$	-	Coefficiente de Poisson;
$r$	-	Fator rotacional;
$\delta$	-	Deslocamento de abertura na ponta da trinca (CTOD);
TDA		Thermal desorption analysis (dessorção térmica simples)
$\rho$	-	Resistividade elétrica do condutor;
$W$	-	Largura do corpo de prova.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	19
2. OBJETIVOS .....	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1 Aços Inoxidáveis Superdúplex.....	23
3.2 Soldagem de Aços Inoxidáveis Superdúplex .....	24
3.3 Fragilização pelo Hidrogênio.....	26
3.3.1 Difusão e aprisionamento de Hidrogênio	30
3.3.2 Mecanismos de fragilização pelo Hidrogênio	44
3.4 Técnicas experimentais para estudo do Hidrogênio .....	48
3.4.1 Permeação eletroquímica de Hidrogênio	49
3.4.2 Dessorção Térmica do Hidrogênio	54
3.5 Efeito do potencial de proteção catódica na fragilização pelo Hidrogênio .....	57
3.6 Efeito da taxa de carregamento na Fragilização pelo Hidrogênio.....	68
3.7 Mecânica da Fratura e Ensaio de Tenacidade a Fratura .....	74
3.7.1 Ensaio de tenacidade à fratura em regiões soldadas	82
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	83
4.1 Material .....	83
4.2 Caracterização química e mecânica do material .....	84
4.3 Soldagem dos tubos .....	85
4.4 Avaliação macrográfica da solda e análise microestrutural do material.....	88
4.5 Perfil de Dureza .....	90
4.6 Preparação dos corpos de prova para ensaios de tenacidade à fratura .....	90
4.6.1 Determinação do passe de soldagem principal	92
4.7 Ensaio de tenacidade à fratura ao ar .....	93
4.8 Ensaio de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente .....	94
4.9 Análise da superfície de fratura .....	97
4.10 Análise de dessorção térmica do Hidrogênio .....	98
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	105

5.1 Caracterização química e mecânica do material .....	105
5.2 Avaliação macrográfica e identificação do passe de soldagem principal para os ensaios de tenacidade à fratura.....	106
5.3 Perfil de Dureza .....	114
5.4 Ensaios de tenacidade à fratura do MB .....	115
5.5 Ensaios de tenacidade à fratura da ZAC .....	118
5.6 Ensaios de tenacidade à fratura do MS .....	120
5.7 Análise de dessorção térmica de Hidrogênio.....	124
5.8 Efeito do potencial catódico e da taxa de K na tenacidade à fratura .....	132
5.9 Efeito do potencial catódico e da taxa de K nos micromecanismos de fratura .	136
6. CONCLUSÕES.....	154
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	155
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	156

## 1. INTRODUÇÃO

De acordo com Kheradmand et. al. (2016), o desenvolvimento de ligas de elevada resistência mecânica e à corrosão tem avançado consideravelmente nos últimos anos devido às condições críticas de serviço impostas pelas indústrias química e de óleo e gás. Nesse sentido, Lage, Assis e Mattos (2015) comentaram que os aços inoxidáveis superdúplex (AISD) surgiram como materiais promissores para resistir a condições extremas de serviço, tais como aquelas encontradas em águas profundas e ultraprofundas do pré-sal brasileiro.

Para aumento da resistência à corrosão, são adicionados elementos de liga. Os mais importantes são: Cr, Mo, N e W. As adições desses elementos são realizadas dentro dos níveis necessários visando garantir as propriedades requeridas ao material. Estes elementos participam do cálculo de resistência equivalente ao pite, denominado  $PRE_N$ , que atua como forma de classificação destes aços (ASM SPECIALITY HANDBOOK). Cada liga possui um  $PRE_N$  específico. Neste estudo, o PRE do material foi de 42,88. Resultado semelhante de  $PRE_N$ , para o mesmo material, foi obtido por Nilsson (1992), obtendo valor igual a 42.

Os elevados teores de Cr e Mo garantem a resistência à corrosão. Já as adições de Ni e N, por outro lado, contribuem para o balanço microestrutural com proporções aproximadamente iguais de ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ). Conforme especificado pelo guia prático de fabricação de aços, estes materiais combinam, estrategicamente, as propriedades dos aços inoxidáveis ferríticos com as dos austeníticos, garantindo assim as propriedades mecânicas exigidas para aplicações específicas deste material (IMOA 2014).

Os AISD, de maneira geral, apresentam elevada resistência à corrosão em meios de trabalho como a água do mar (IMOA 2014; ZHENG e HARDIE 1991, SCHEID et al., 2017). No entanto, eventualmente, pode haver contato elétrico com estruturas menos nobres, as quais estão protegidos catodicamente como forma de garantir sua resistência a corrosão. Esse fato estimula uma condição de superproteção do AISD contra a corrosão. O efeito colateral desta superproteção catódica é a produção de Hidrogênio que, ao ser absorvido pelo material, favorece o fenômeno de fragilização.

Por este motivo, Lage, Assis e Mattos (2015) salientaram que, apesar das propriedades consistentes destes materiais, estes tendem a falhar em virtude da fragilização pelo Hidrogênio.

Zakroczymski et al. (2005) destacaram que a fragilização pelo Hidrogênio depende das características do material (composição química, estrutura cristalina e difusividade do Hidrogênio), do ambiente (presença de promotores ou inibidores da entrada de Hidrogênio, densidade de corrente catódica e potencial catódico empregado no processo de proteção contra a corrosão do material) e do carregamento mecânico.

Segundo Owczarek e Zakroczymski (2000), para compreender o processo de fragilização pelo Hidrogênio em aços inoxidáveis bifásicos, é necessário caracterizar a difusão deste elemento e a sua distribuição entre as fases ferrita e austenita, bem como os defeitos estruturais que atuam como aprisionadores de Hidrogênio.

Chou e Tsai (1999a) relataram que o processo de fragilização pelo Hidrogênio é um fenômeno dependente do tempo, sendo fortemente influenciado pela taxa de deformação. Para fins de pesquisa, pode-se relacionar esta dependência do tempo com a taxa de deformação ou com a taxa de carregamento (taxa de K). No entanto, o termo taxa de deformação não ocorre em condições reais de operação do componente.

Os pesquisadores mencionam que o efeito deste parâmetro no trincamento assistido pelo Hidrogênio se torna mais expressivo para taxas mais lentas de deformação. Assim, quanto menores as taxas de carregamento empregadas, maior o tempo para o Hidrogênio difundir em direção à ponta da trinca e então para a zona de processo de fratura. Consequentemente, mais intenso é o efeito prejudicial do Hidrogênio nas propriedades mecânicas do material.

O sinergismo entre o ingresso de Hidrogênio no material devido à proteção catódica e os elevados carregamentos empregados podem resultar em trincamento induzido pelo Hidrogênio. Há referências na literatura destacando que os aços inoxidáveis superdúplex apresentam severa fragilização pelo Hidrogênio quando expostos a potenciais catódicos inferiores a -850 mV (em relação ao eletrodo de prata/cloreto de prata - Ag/AgCl), equivalente a -895 mV (em relação ao eletrodo de calomelano saturado – ECS) (DNV-RP-F112:2008; NORSOK-M-WA-01:2005). Isso

ocorre, porque aumenta a tendência de formação de Hidrogênio em direção à potenciais catódicos mais negativos.

Badheshia (2016) comenta que o Hidrogênio, inicialmente, adsorve-se na superfície do material. Parte destes átomos adsorvidos se recombinarão para formar Hidrogênio gasoso (molecular) e outra parcela de átomos será absorvida pelo material, difundindo pela rede cristalina, causando a degradação das propriedades mecânicas que caracteriza o fenômeno de fragilização.

Assim, o objetivo desta investigação consiste em avaliar o efeito de três diferentes potenciais de proteção catódica (-650, -850 e -1.100 mV<sub>ECS</sub>) e três diferentes taxas de carregamento (taxas de K no valor de 0,02; 0,05 e 0,10 N.mm<sup>3/2</sup>/s) na tenacidade à fratura do AISD UNS S32750.

O enfoque da pesquisa será correlacionar a tenacidade à fratura, segundo a metodologia "*crack tip opening displacement*" (CTOD), com os respectivos micromecanismos de fratura. Ainda, empregou-se a técnica de dessorção térmica simples (TDA), numa determinada temperatura, para quantificar o Hidrogênio difusível em duas regiões específicas do material, isto é, metal base (MB) e metal de solda (MS). Para o MB, avaliou-se o efeito do pré-carregamento de Hidrogênio, considerando três potenciais de proteção catódica distintos. Já para o MS, avaliou-se apenas o potencial catódico de -850 mV<sub>ECS</sub>. Este potencial representa a condição mais catódica (mais negativa) de proteção contra a corrosão, recomendada pela norma DNV-RP-F112 para aços bifásicos empregados em instalações submarinas "offshore" (DNV-RP-F112:2008).

Assim, tendo em vista o cenário de fragilização, é fundamental a realização de estudos detalhados sobre a susceptibilidade do AISD UNS S32750 ao trincamento sob tensão induzido pelo Hidrogênio (HISC).

A correlação entre os resultados dos testes de tenacidade à fratura (CTOD) e aqueles de Hidrogênio difusível pode ampliar o conhecimento sobre os efeitos dos potenciais catódicos e das taxas de K aplicadas. Assim, deve-se selecionar cuidadosamente os parâmetros de ensaios, pois estes podem influenciar consideravelmente os resultados produzidos.

## 2. OBJETIVOS

- Avaliar a influência da taxa do fator de intensidade de tensões (taxa de K) e do potencial de proteção catódica na fragilização pelo Hidrogênio do AISD UNS S32750;
- Avaliar quantitativamente a tenacidade à fratura (CTOD) do AISD UNS S32750 em água do mar sintética sob diferentes taxas de K e potenciais de proteção catódica, para três regiões específicas do material: Metal de base (MB), Zona afetada pelo calor (ZAC) e Metal de solda (MS), simulando uma condição próxima a realidade de aplicação deste material;
- Correlacionar os dados de tenacidade à fratura das três regiões do material avaliadas (MB, ZAC e MS) e seus respectivos micromecanismos de falha;
- Correlacionar os dados de tenacidade à fratura do MB e MS com os dados de concentração de Hidrogênio difusível (dessorção térmica de Hidrogênio), visando investigar o efeito do Hidrogênio sobre a tenacidade à fratura.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERDÚPLEX

De acordo com Lima (2011), os aços inoxidáveis dúplex foram desenvolvidos na década de 30 e obtiveram grande destaque comercial na década seguinte. A associação brasileira do aço inoxidável (2017) destaca que o uso deste material na indústria de petróleo e gás vem crescendo nos últimos anos com a descoberta de novos campos de exploração (pré-sal). Estas áreas contêm elevadas concentrações de contaminantes, que derivam de elementos como enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais (ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto entre outras) (BARCZA, 2017), enquadrando-se numa nova fronteira tecnológica de produção. Assim, esse segmento produtivo tem criado grandes desafios ao mercado fornecedor de materiais, no sentido de desenvolver novos produtos que combinem alta resistência mecânica e à corrosão com excelente processabilidade.

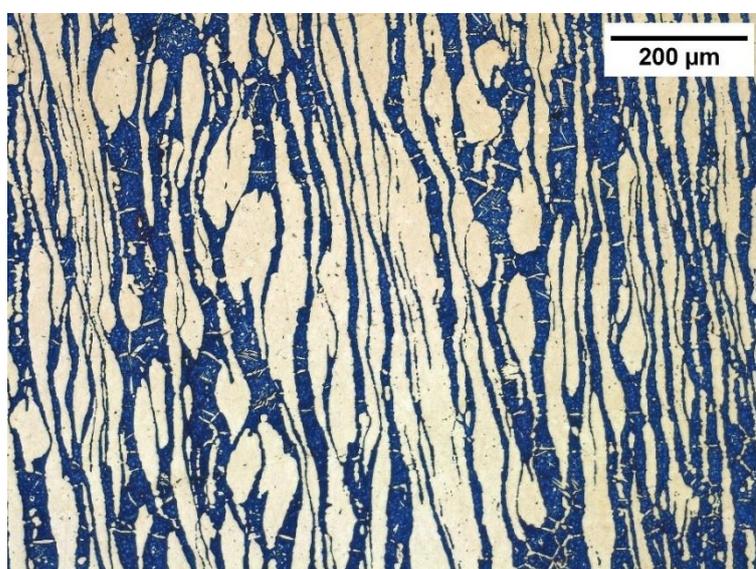
Conforme citado por Scheid et al. (2017), as ligas bifásicas denominadas no mercado por aços inoxidáveis superdúplex (AISD) apresentam as características necessárias para serem aplicados nestes ambientes agressivos de produção. De acordo com a literatura, estes materiais podem ser empregados com sucesso em sistemas submarinos na exploração de petróleo e gás, como é o caso da Árvore de natal molhada. Este sistema é constituído por um conjunto de grandes válvulas que permitem o fluxo de produção de petróleo e gás, do poço para a superfície, assim como a injeção de líquido e gás da superfície para o poço, “*flow lines*”, “*risers*”, válvulas de pressão e dutos em geral. Nestas aplicações submarinas, são requeridas propriedades mecânicas otimizadas visando garantir elevada resistência à corrosão em diferentes condições ambientais (SIEURIM, 2006; SILVA, SÁLVIO e SANTOS, 2011; CHOU e TSAI, 1999a).

A norma NORSOK M630:2004 destaca que os AISD apresentam uma microestrutura bifásica, constituída por ferrita ( $\alpha$ ), com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e austenita ( $\gamma$ ), com estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC), combinando, estrategicamente, as propriedades de dois tipos de aços: ferríticos e austeníticos. Com base nesta norma, considera-se aceitável quantidades de ferrita na faixa de 35 a 55% para a região do MB e 35 a 65 % para a região do MS. No entanto, Noble (1993) e Kjetil (2013) destacaram que a combinação ótima de propriedades apresentadas pelos AISD (tensão de escoamento, tenacidade ao

impacto e resistência à corrosão) é alcançada quando houver um balanço entre as fases em quantidades aproximadamente iguais. Para isso, tanto a composição química quanto os tratamentos térmicos são fatores críticos e devem ser monitorados.

A Figura 3.1 apresenta a microestrutura bifásica do AISD 25% Cr. A fase clara corresponde a austenita e a fase escura se refere a ferrita. Estes materiais, segundo a NORSOK M630:2004, normalmente apresentam dureza máxima recomendada de 32 Rockwell C, resistência ao escoamento maior ou igual a 550 MPa e resistência máxima maior ou igual a 750 MPa.

Figura 3.1 Microestrutura do AISD UNS S32750. Reagente: Behara.



Fonte: O autor.

### 3.2 SOLDAGEM DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERDÚPLEX

A Sociedade americana de soldagem (AWS- *American Welding Society*), define soldagem como uma operação que busca obter a coalescência localizada produzida pelo aquecimento até uma temperatura adequada, com ou sem a aplicação de pressão e de metal de adição.

Os processos de soldagem, como técnica de união e reparo de componentes de AISD, adquiriram grande importância nas aplicações em grande escala destes materiais, sendo amplamente empregados na indústria de óleo e gás (KOZMINSKI, 2015).

Existem inúmeros processos de soldagem, dentre eles o processo GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*), também conhecido por TIG (*Tungsten inert gas*), que é uma técnica de soldagem a arco com eletrodo de Tungstênio, juntamente com proteção

gasosa. Este pertence ao grupo de processos de soldagem por fusão, tendo em vista que a união das partes metálicas ocorre por aquecimento, através do arco elétrico estabelecido entre o eletrodo de Tungstênio não consumível e as peças a serem unidas.

No processo GTAW, a fim de se evitar a contaminação pela atmosfera, é feita a proteção da poça de fusão e do arco elétrico, através de uma “nuvem” de gás inerte ou mistura de gases inertes, podendo ou não ser empregados metais de adição que, quando utilizados, são adicionados diretamente na poça de fusão. O controle da energia transferida para a peça é a principal vantagem deste processo, pois há um controle independente da fonte de calor e dos metais de adição. Assim, é possível se obter ótimos resultados, mesmo para os materiais considerados de difícil soldabilidade (FAGUNDES, 2014).

Vasconcelos et al. (2010) mencionaram que os AISD apresentam boa soldabilidade, ainda que a fusão e a solidificação associadas aos métodos de soldagem convencionais podem afetar o balanço microestrutural, podendo inclusive estimular a formação de fases intermetálicas, como as fases sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ ) e epsilon ( $\epsilon$ ). De acordo com os autores, a presença destes precipitados induz uma intensa degradação das propriedades tanto mecânicas quanto em resistência à corrosão. Assim, é fundamental a busca por juntas soldadas isentas de precipitados e com maior equilíbrio possível entre as fases. Para alcançar este objetivo, deve-se monitorar a composição química na poça de fusão e os ciclos térmicos durante o processo de soldagem. Por isso, Ferreira (2012) cita que os parâmetros de soldagem e os metais de adição utilizados nos processos de soldagem devem ser rigorosamente especificados e monitorados.

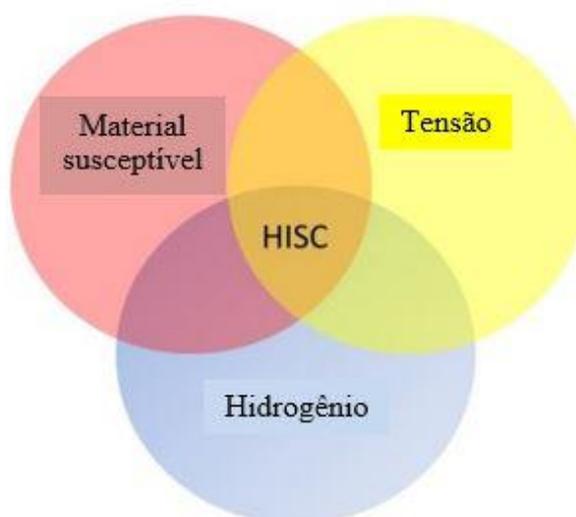
Reick, Pohl e Padilha (1990) e Ferreira (2012) frisaram que, no caso da soldagem por TIG, é possível evitar os desequilíbrios microestruturais por meio da utilização de metais de adição enriquecidos em Ni (2 a 4 % a mais de Ni do que na região do MB), gás de adição contendo 1 a 3% de Nitrogênio e controle adequado do aporte de calor. Em relação a este último fator, Gunn (1997 citado por Garcia, 2014) menciona que a energia térmica deve ser alta o suficiente para promover a formação de ferrita, porém baixa o suficiente para prevenir a precipitação de fases deletérias.

### 3.3 FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO

Lage, Assis e Mattos (2015) destacaram que o excelente comportamento mecânico, associado à boa resistência à corrosão localizada e à corrosão sob tensão do AISD (UNS S32750), são fatores fundamentais para a indústria de petróleo e gás. Contudo, o material pode falhar quando submetido a proteção catódica em água do mar, por exemplo. Estas falhas tendem a ocorrer quando o AISD fica superprotegido catodicamente, fato que estimula a produção e incorporação de Hidrogênio no material, estimulando os fenômenos de fragilização.

Kjetil (2013) e Lynch (2012) relataram que, apesar das diversas pesquisas envolvendo a fragilização pelo Hidrogênio em AISD, este mecanismo ainda não é bem compreendido. Isso porque o fenômeno de fragilização é influenciado por diversas variáveis, uma vez que a fratura do material está associada à microestrutura, resistência mecânica, difusão do átomo, efeito de tensões locais, interação com armadilhas e deformação e as próprias condições de teste (Figura 3.2). Outra variável, não destacada pelos autores, mas que exerce fundamental influencia neste estudo é o tempo, pois se não há tempo envolvido, não há difusão e, conseqüentemente, o processo de fragilização pelo Hidrogênio não acontece.

Figura 3.2 Aspectos envolvendo a fragilização pelo Hidrogênio.



FONTE: Adaptado de KJETIL, 2013.

É amplamente conhecido que o Hidrogênio pode fragilizar severamente os materiais. Assim, para se ter um melhor controle do processo de fragilização é

importante conhecer as propriedades de difusão e da distribuição de Hidrogênio pela microestrutura (SEQUEIRA, 2016).

Diversos pesquisadores salientaram que a fragilização pelo Hidrogênio continua sendo um dos principais problemas do setor petrolífero nas áreas de exploração, produção e transporte de petróleo e gás natural (TROIANO, 1959; DELAFOSSE e MAGNIN, 2001; ZAKROCZIMSKI, 2006; OLDEN et al., 2009; TURNBULL, 2015; BADHESHIA, 2016; KHERADMAND et al., 2016).

Nesse aspecto, Raymond (1992) destacou que as indústrias de processamento químico e petroquímico se deparam com várias situações de falha relacionadas ao Hidrogênio. Destas, é importante destacar que, na maior parte das vezes, a ocorrência deste fenômeno está relacionada ao crescimento subcrítico de trincas provocado pelo Hidrogênio, onde o fator tempo exerce papel fundamental no processo de difusão do Hidrogênio e, portanto, na fragilização do material.

Raja e Shoji (2011) comentaram que, normalmente, a fragilização pelo Hidrogênio não ocorre sob carregamento de alto impacto, ao menos que uma elevada concentração de Hidrogênio e impurezas estejam presentes em contornos de grão ou pelo menos hidretos estejam presentes no material.

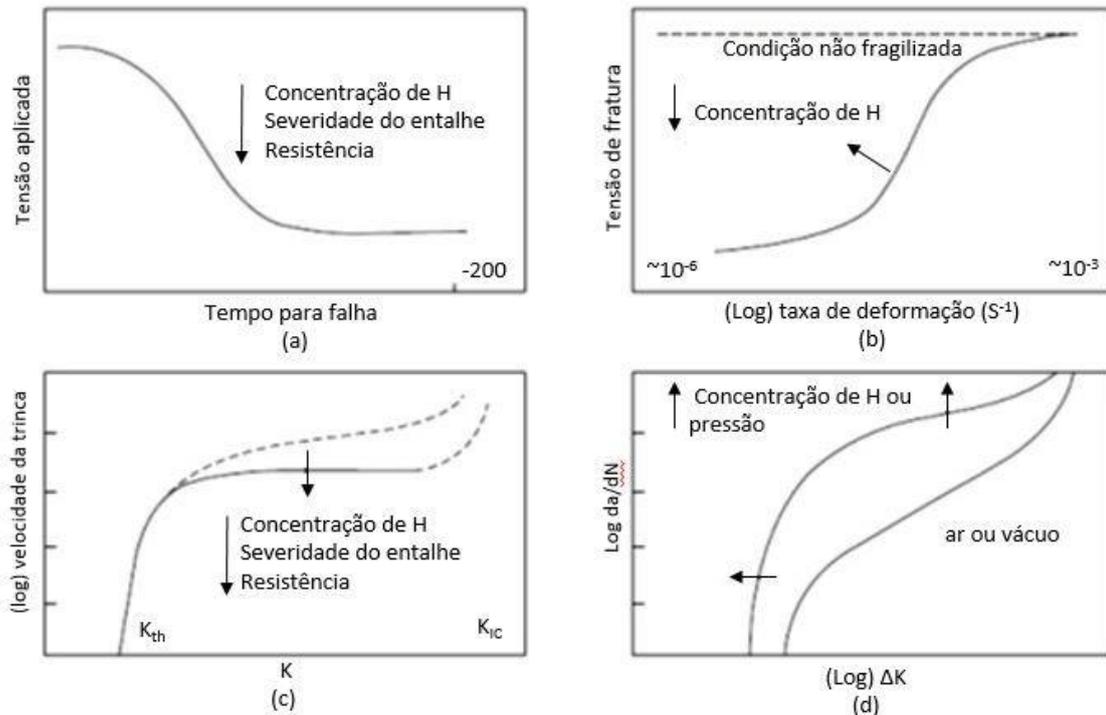
Gentil (2011) e Almeida (2014) salientaram que o Hidrogênio nos materiais pode ser gerado durante os processos de fabricação do aço (como por exemplo, soldagem e deposição eletrolítica de revestimentos protetores), em tratamentos superficiais (como por exemplo, decapagem química) e também devido a fontes ambientais, como a exposição a ambientes ácidos e a utilização de proteção catódica.

Sofronis e Robertson (2006) e Almeida (2014) destacaram que, após o Hidrogênio atômico ser formado por algum dos processos citados anteriormente, este passará pelas etapas de adsorção, absorção, difusão e concentração em locais específicos. A presença do Hidrogênio nos materiais é capaz de reduzir drasticamente as suas propriedades mecânicas, tais como o alongamento até a falha, redução de área, resistência à tração e, especialmente, a tenacidade à fratura. A redução de qualquer um destes parâmetros é suficiente para que haja fragilização pelo Hidrogênio, não havendo a necessidade de fratura por clivagem para que o fenômeno se manifeste.

Raja e Shoji (2011) salientaram também a existência de diversos fatores de influência no fenômeno de fragilização pelo Hidrogênio. Entre estes, destacam-se as

tensões/fator de intensidade de tensões, quantidade de Hidrogênio, pressão, temperatura, taxas de carregamento (taxas de deformação), resistência da liga, microestrutura e nível de impurezas no material. As curvas esquemáticas apresentadas na Figura 3.3 representam algumas medidas da susceptibilidade à fragilização pelo Hidrogênio. Na Figura 3.3a, observa-se a tendência de aumento do tempo para falha à medida que são reduzidos pelo menos um dos seguintes fatores: a concentração de Hidrogênio, a severidade do entalhe e a resistência mecânica do material. Na Figura 3.3b, à medida que aumenta a taxa de deformação e diminui-se a concentração de Hidrogênio, a tensão de fratura tende a uma condição não fragilizada. Na Figura 3.3c, relaciona-se o fator de intensidade de tensões com a velocidade de trincamento. Observa-se uma tendência de abaixamento da curva que relaciona o fator de intensidade de tensões e a velocidade de crescimento de trinca à medida que são reduzidas a concentração de Hidrogênio, a severidade do entalhe e a resistência mecânica do material. Em (d), relaciona-se a taxa de crescimento de trinca com delta K. Observa-se que maiores concentrações de Hidrogênio ou pressões tendem a acelerar a taxa de crescimento de trinca, quando comparados com a condição de ensaio ao ar.

Figura 3.3 Curvas esquemáticas de medidas de susceptibilidade à fragilização pelo Hidrogênio: (a) tempo para falha versus tensão aplicada (b) tensão de fratura a baixas taxas de deformação, (c) “*threshold*” do fator de intensidade de tensões e patamar de velocidades e (d) crescimento da trinca por fadiga versus delta K (Adaptado de RAJA e SHOJI 2011).



FONTE: Adaptado de RAJA e SHOJI, 2011.

É importante complementar que a fragilização pelo Hidrogênio se manifesta através da perda de ductilidade e da diminuição da resistência mecânica do material, as quais podem ser observadas pela alteração no modo de fratura de dúctil para frágil. Isso porque quando o Hidrogênio se difunde para os sítios preferenciais, prejudica a deformação da estrutura cristalina e, como consequência, reduz a capacidade do material de acomodar a deformação plástica e, portanto, conduzindo em perda de ductilidade (FERREIRA, 2013).

Badheshia (2016) comenta que os aços de maior resistência mecânica são mais susceptíveis ao Hidrogênio quando comparados aos aços de menor resistência, evidenciando-se fratura frágil mesmo em baixas concentrações de Hidrogênio. Para exemplificar esta situação, convém mencionar as pesquisas realizadas por Raja e Shoji (2011). Estes autores destacaram que os aços de alta resistência mecânica, da ordem de 1.400 MPa (com durezas maiores do que 38 Rockwell C), são extremamente susceptíveis ao Hidrogênio, causando trincamento mesmo em baixas concentrações de Hidrogênio (0,5 a 1 ppm). Para aços ferríticos, com resistências mecânicas menores do que aproximadamente 750 MPa, são necessárias concentrações

relativamente elevadas de Hidrogênio para que o fenômeno de fragilização por Hidrogênio seja significativo (aproximadamente 10 ppm).

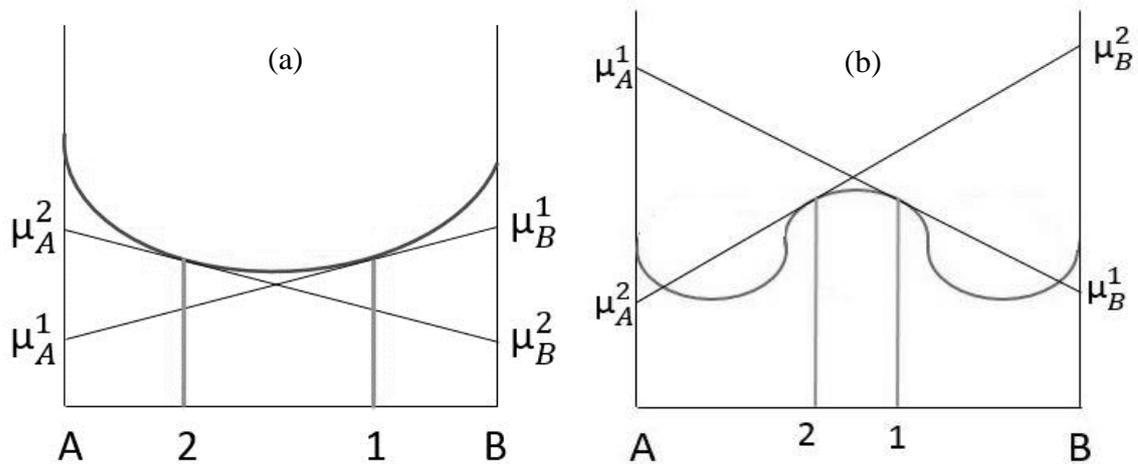
Eliaz et al. (2002) comentaram que o grau de fragilização é influenciado pela quantidade de Hidrogênio envolvida, pela habilidade deste Hidrogênio ser adsorvido na superfície metálica e pela taxa de difusão deste elemento na estrutura cristalina do material.

### 3.3.1 Difusão e aprisionamento de Hidrogênio

Segundo Porter e Easterling (2009), a razão principal pela qual a difusão ocorre é sempre a de minimizar a energia livre de Gibbs do sistema. O processo de difusão de átomos ocorre de uma região de alta concentração para uma de baixa concentração, reduzindo os gradientes de concentração e favorecendo a diminuição da energia livre do sistema. Velasco (2007) comenta que o transporte de Hidrogênio no metal ocorre devido ao gradiente de concentração, ainda que, de um modo geral, a força motriz para difusão é o gradiente de potencial químico.

Porter e Easterling (2009) exemplificaram esta situação através da Figura 3.4 que mostra um sistema com diferentes composições, representadas pelas soluções sólidas A e B. A Figura 3.4a mostra um sistema na qual as soluções sólidas A e B, em dois pontos específicos da curva, encontram-se em desequilíbrio ( $\mu_A \neq \mu_B$ ). Nesta situação, os átomos tendem a se difundir de potenciais químicos maiores para menores. Quando ocorrer a igualdade dos potenciais químicos entre estas soluções ( $\mu_A = \mu_B$ ), o sistema atinge o equilíbrio e, portanto, a difusão deixa de acontecer (Figura 3.4b).

Figura 3.4 Alteração da energia livre de Gibbs e do potencial químico durante a difusão.



FONTE: Adaptado de PORTER e EASTERLING, 2009.

Callister (2010) destacou que o processo de difusão é um fenômeno dependente do tempo. Em muitas situações envolvendo este processo, é importante saber a taxa de difusão ou de transferência de átomos, através de uma determinada área do material por unidade de tempo (fluxo de difusão).

Nesse sentido, existem duas condições de fluxo de difusão. De acordo com Porter e Easterling (2009) e Callister (2010), existe uma condição denominada de estado estacionário na qual o fluxo difusivo não varia ao longo do tempo numa determinada direção. Assim, este fluxo é proporcional ao gradiente de concentração, seguindo a primeira lei de Fick (Equação 1).

$$dC/dt = -D (dC/dx) \quad (1)$$

No entanto, a maioria das situações práticas envolvendo difusão, ocorre em condições transientes (não-estacionário), na qual o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um ponto específico no interior do material variam com o tempo. Deste modo, a Equação 1 passa a não mais representar o comportamento espacial e temporal da concentração de Hidrogênio com o tempo, sendo então necessário empregar a segunda lei de Fick, que prevê um perfil de concentração com o tempo (Equação 2). A solução desta lei é a base principal para os cálculos de distribuição de Hidrogênio em metais.

$$dC/dt = D (d^2C/dx^2) \quad (2)$$

Como exemplo de aplicação da segunda lei de Fick, pode-se mencionar os cálculos de distribuição de Hidrogênio envolvendo amostras com paredes grossas, na qual considera-se que apenas um dos lados da amostra terá influência na concentração do Hidrogênio. Esta solução é dada pela Equação 3, onde:  $C(x,t)$  consiste na variação da concentração de Hidrogênio com a profundidade da parede e com o tempo; " $C_0$ " é a concentração do Hidrogênio no estado estacionário uniforme e " $C_i$ " consiste na concentração constante de Hidrogênio na superfície (OLDEN, THAULOW e JOHNSEN, 2008).

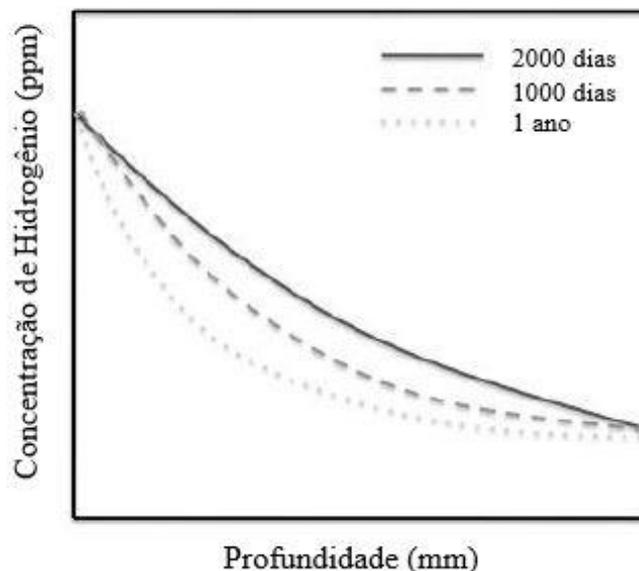
$$(C(x,t) - C_0) / (C_i - C_0) = 1 - \text{erf}(x / (4Dt)^{0.5}) \quad (3)$$

Olden, Thaulow e Johnsen (2008) destacaram ainda que, no reticulado cristalino dos materiais, o coeficiente de difusão ( $D$ ) pode ser descrito pela Equação de Arrhenius (Equação 4), onde  $E_A$  é a energia de ativação (J/mol),  $R$  é a constante dos gases (8,314 J/mol.K),  $T$  representa a temperatura em Kelvin e  $D_0$  é a constante pré-exponencial independente da temperatura ( $m^2/s$ ).

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_A/R.T) \quad (4)$$

A Figura 3.5 mostra um gráfico esquemático do perfil da distribuição da concentração de Hidrogênio em relação à profundidade e o tempo.

Figura 3.5 Esquema do perfil da concentração de Hidrogênio.



FONTE: Adaptado de OLDEN, THAULOW e JOHNSEN, 2008.

Porter e Easterling (2009) destacaram que existem dois mecanismos comuns de difusão através dos sólidos, isto é, o de difusão substitucional (ou por lacunas) e aquele que envolve a difusão intersticial. No primeiro mecanismo, os átomos podem se mover de uma posição atômica para outra, quando a energia fornecida pela vibração térmica dos átomos for suficiente e se existirem na estrutura lacunas ou outros defeitos cristalinos. Já a difusão intersticial envolve átomos pequenos o suficiente para ocuparem posições intersticiais, tais como o Hidrogênio, Carbono, Nitrogênio e Oxigênio.

Segundo Porter e Easterling (2009) e Callister (2010), para a grande maioria das ligas metálicas, a difusão intersticial ocorre muito mais rapidamente do que a difusão substitucional ou por lacunas, uma vez que os átomos intersticiais são menores e apresentam maior mobilidade.

Fukai (2005) destaca que a difusividade do Hidrogênio pela estrutura cristalina é maior quando comparada a de outros elementos, porque de fato o Hidrogênio possui uma massa pequena e raio atômico menor do que todos os demais átomos.

Fukai (2005) salienta ainda que a distância entre os sítios cristalinos influencia na difusividade do Hidrogênio. Estruturas cristalinas CCC apresentam menores distâncias entre sítios, quando comparadas às estruturas CFC, resultando em maior difusão e menor barreira de potencial (energia de ativação) para a mobilidade de átomos de Hidrogênio na estrutura CCC. Todavia, esta difusão no interior do material pode ser retardada pela presença de aprisionadores ou armadilhas.

Turnbull e Hutchings (1994) mostraram que a solubilidade do Hidrogênio na austenita é da ordem de 2500 vezes maior do que na ferrita (Tabela 3.1). Todavia, o coeficiente de difusão na austenita é  $5,5 \times 10^{-5}$  menor. Deste modo, os autores classificaram a ferrita como responsável pelo transporte e a austenita pelo alojamento de Hidrogênio.

Tabela 3.1 Solubilidade e difusividade da ferrita e austenita à 293 K.

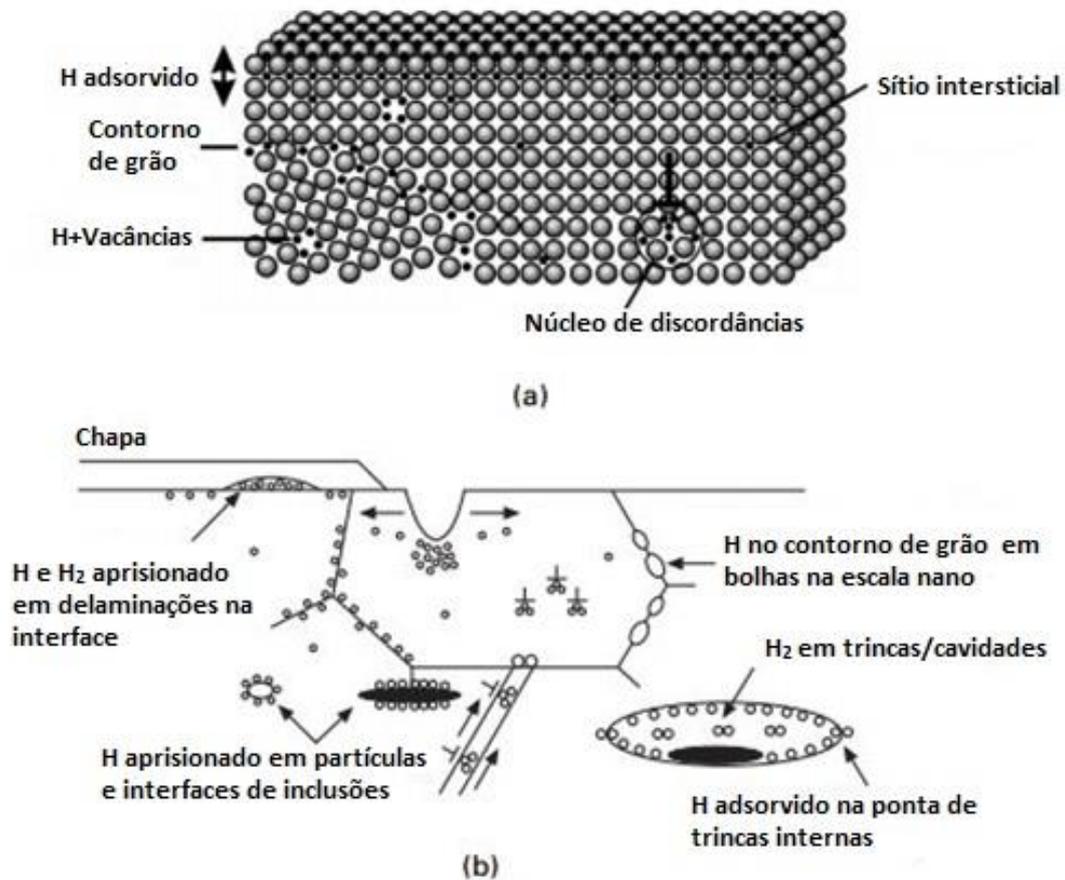
	Solubilidade (S) (átomos H/Fe)	Difusividade (D) (m <sup>2</sup> /s)	S <sub>γ</sub> /S <sub>α</sub>	D <sub>γ</sub> /D <sub>α</sub>
<b>Ferrita</b>	$2,8 \times 10^{-8}$	$6,0 \times 10^{-12}$	$2,5 \times 10^3$	$5,5 \times 10^{-5}$
<b>Austenita</b>	$7,0 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-16}$		

FONTE: Adaptado de TURNBULL e HUTCHINGS, 1994.

Na literatura, encontram-se diferentes classificações para o Hidrogênio nos aços, tais como Hidrogênio difusível, residual e total. Basicamente, Smith (2001) classifica como difusível o Hidrogênio que é considerado móvel quando em temperatura ambiente (ou próximo desta temperatura). No entanto, cabe salientar que o fenômeno da difusão é fortemente influenciado pela temperatura, sendo a difusão facilitada em temperaturas mais elevadas. Outras formas de classificação é o Hidrogênio residual, ou seja, quando este se encontra no estado aprisionado no material, em sítios reversíveis e irreversíveis e, ainda, o Hidrogênio total que consiste essencialmente no somatório destas duas frações.

Em termos de aprisionamento de Hidrogênio, Raja e Shoji (2011) comentaram que os materiais apresentam uma grande variedade de defeitos como discordâncias, contornos de grão, precipitados e interfaces entre diferentes fases e inclusões. Estes defeitos podem diminuir as tensões induzidas pelo Hidrogênio na rede cristalina, fazendo com que este elemento permaneça nestes locais ao invés de se difundir através do material. Os diferentes sítios aprisionadores são mostrados na Figura 3.6 na escala atômica (a) e na escala microscópica (b). Também é possível observar na imagem “b” a presença de um entalhe. Este pode atuar como concentrador de tensões, favorecendo o acúmulo de Hidrogênio na região de máxima tensão hidrostática.

Figura 3.6 Representação esquemática dos sítios e aprisionadores de Hidrogênio nos materiais: (a) escala atômica e (b) escala microscópica.



FONTE: Adaptado de RAJA e SHOJI, 2011.

Para que ocorra a difusão do átomo de Hidrogênio na rede cristalina, segundo Oriani (1970 citado por Santos, 2019), deve haver uma certa quantidade de energia envolvida no processo. Esta, dependendo do nível energético envolvido, apresenta diferentes denominações, conforme mostra o diagrama esquemático da Figura 3.7.

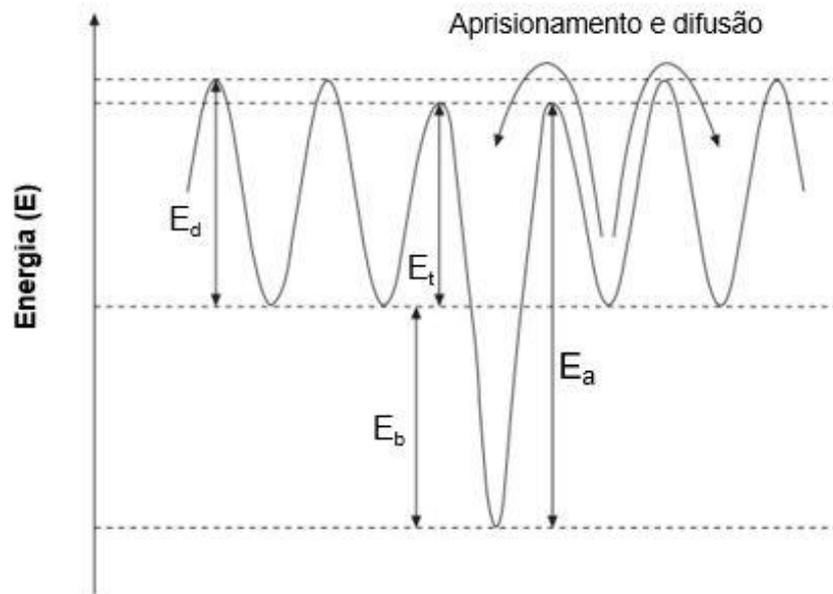
“ $E_d$ ”: Energia de ativação necessária para difusão do Hidrogênio de uma posição para outra na rede cristalina;

“ $E_t$ ”: Energia de ativação necessária para o Hidrogênio entrar em um sítio aprisionador;

“ $E_b$ ”: Energia de ligação entre o Hidrogênio e aprisionador

“ $E_a$ ”: Energia de ativação necessária para dessorção do Hidrogênio de um aprisionador específico.

Figura 3.7 Ilustração esquemática das diferentes energias envolvidas na difusão e aprisionamento de Hidrogênio.



Fonte: Adaptado de VERBEKEN, 2012.

Nozari (2002) salienta que as armadilhas podem incentivar a nucleação de fissuras, quando a concentração de Hidrogênio ( $C_H$ ) no interior destas atingir um valor crítico ( $C_k$ ). Assim, tendo-se em vista essa concentração crítica, quanto maior a concentração de Hidrogênio dentro das armadilhas, maior será o efeito “fragilizante” sobre o material. Vale destacar que a velocidade com que as armadilhas absorvem Hidrogênio diminui, tendendo a saturação. Todavia, tanto  $C_H$  quanto  $C_k$  dependem da natureza da armadilha, da tensão sobre o defeito e da temperatura.

De acordo com a norma ASTM G148 (2011), os aprisionadores podem ser classificados como reversíveis (fracos) ou irreversíveis (fortes). Os aprisionadores de Hidrogênio reversíveis ou de curta duração são os que apresentam tempo de ocupação limitado. Quando o tempo de residência do Hidrogênio em determinado sítio for elevado, caracterizado por uma forte energia de ligação, denomina-se de aprisionadores irreversíveis. Ademais, a norma sugere que habilidade de um sítio manter o átomo de Hidrogênio aprisionado está associada à energia de ligação e a energia de ativação para liberar o Hidrogênio (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2011).

Miranda (1987) salienta que os aprisionadores reversíveis representam um grande perigo ao material, pois podem atuar liberando mais Hidrogênio tanto em altas quanto em baixas temperaturas, incentivando o fenômeno de fragilização do material.

O autor ainda comenta que a classificação de aprisionador fraco e forte é relativa, tendo em vista que a capacidade de aprisionamento do Hidrogênio por parte dos defeitos na estrutura é fortemente influenciado pela temperatura. Badheshia (2016) destaca que quando o material for aquecido a temperaturas mais elevadas, os aprisionadores antes irreversíveis podem se tornar reversíveis, disponibilizando mais Hidrogênio para difusão no material e, desta forma, contribuindo no processo de fragilização. Por esse motivo, Badheshia (2016) e Kjetil (2013) alertam que o Hidrogênio classificado como difusível é o mais perigoso para o processo de fragilização e não aquele preso nas armadilhas irreversíveis.

Existem referências na literatura classificando os aprisionadores de Hidrogênio considerando pontos de vista diferentes.

Craig (2003) classifica os aprisionadores de Hidrogênio no material sob o ponto de vista da mobilidade, definindo-os como aprisionador móvel (discordâncias e falhas de empilhamento) e aprisionadores estacionários ou estáticos (contorno de grão, partículas de carbonetos ou átomos de soluto individuais).

Simoni (2016) cita o trabalho de McNabb e Foster (1963). Neste estudo, os autores classificaram os aprisionadores quanto aos seguintes aspectos: localização do aprisionador, tipos de interações (eletrônicas, químicas ou elásticas), tamanho das armadilhas, existência ou não de interações a longa distância (entre a armadilha e o Hidrogênio intersticial) e profundidade da armadilha ou valor da energia de interação Hidrogênio-armadilha.

Iino (1982a e 1982b) estudou a influência dos aprisionadores de Hidrogênio em termos cinéticos. Em seus estudos, classificou as armadilhas com base na energia de ligação Hidrogênio-armadilha, densidade de armadilhas por unidade de volume, pelas constantes de aprisionamento ( $k$ ) e “desaprisionamento” ( $p$ ) de Hidrogênio e taxas de ocupação. O autor constatou que quanto maior a barreira energética no sentido armadilha-rede cristalina, maior é o prejuízo à difusão do Hidrogênio. A Tabela 3.2 apresenta alguns valores de energia de aprisionamento e a respectiva classificação quanto a sua natureza. De uma maneira geral, pode-se classificar os aprisionadores com energia de ligação menor que 60 KJ/mol como reversíveis e os que apresentam energia de ligação maior que 60 KJ/mol são classificados como irreversíveis.

Tabela 3.2 Energia de ligação aprisionador-Hidrogênio para diferentes tipos de armadilhas.

Principais aprisionadores microestruturais	Natureza dos aprisionadores
Átomos de soluto	Reversível Energia de ligação < 60 KJ/mol Fraca/Moderada
Contornos de grão de baixo ângulo	
Discordâncias	
Precipitados coerentes	
Vacâncias	
Contorno de grão de alto ângulo	Irreversível Energia de ligação > 60 KJ/mol Forte
Microtrincas	
Precipitados e interfaces incoerentes	

FONTE: Adaptado de CRAIG, 2003.

Olden, Thaulow e Johnsen (2008), assim como Turnbull e Hutchings (1994), destacaram que a austenita age como um sítio aprisionador de Hidrogênio, devido a sua baixa difusividade e alta solubilidade. Os autores comentaram que este efeito é caracterizado por um fator de tortuosidade, sendo este influenciado pelas particularidades da austenita, tais como: fator de forma, tamanho, orientação, espaçamento entre ilhas e fração em volume, pois influenciam diretamente na difusão de Hidrogênio.

Silva, Sálvio e Santos (2011) citaram que os materiais submetidos ao processo de fabricação por laminação servem de exemplo para explicar o fator de tortuosidade. Nestes casos, quando as ilhas de austenita são orientadas paralelamente ao fluxo de Hidrogênio, o transporte deste elemento será facilitado. Caso contrário, para um fluxo de Hidrogênio transversal à orientação das ilhas de austenita, a difusividade será reduzida, devido ao trajeto tortuoso a ser percorrido pelo Hidrogênio.

Contudo, vale complementar que, de modo geral, independente do sentido de observação das ilhas de austenita, é possível notar o alongamento destas. Porém, o maior alongamento das ilhas de austenita ocorre na direção de laminação do componente. Esta particularidade é melhor definida através do parâmetro fator de forma, o qual é determinado pela razão entre o comprimento da ilha de austenita e a largura da mesma. Usualmente observa-se um fator de forma de maior valor na direção de laminação. Ainda, é importante ressaltar, que os grãos do material propriamente ditos, não se encontram necessariamente alinhados na direção de laminação. Estes grãos, provavelmente, apresentam formas equiaxiais, devido ao fenômeno da recristalização dinâmica que ocorreu durante o processo de laminação.

Por este motivo, Olden et al. (2009) citaram que é muito importante considerar os efeitos do Hidrogênio no caso de aços bifásicos (ferrita-austenita). Os autores destacaram que as ilhas de austenita finamente dispersas irão promover um caminho mais longo para a difusão e também um maior aprisionamento de Hidrogênio, quando comparados com estruturas compostas por ilhas de austenita grosseiras e bandas de ferrita intermediárias.

Além disso, a autora comenta que, em termos de resistência à fratura, normalmente é desejável haver pequeno espaçamento interaustenítico, devido à estrutura apresentar melhores propriedades de “bloqueio” de trincas.

Gesnouin et al. (2004) apresentaram um modelo baseado na microestrutura do aço martensítico 13CrNiMo. Neste estudo, foram analisadas as características de aprisionamento de Hidrogênio do aço martensítico, com diferentes teores de austenita, os quais são provenientes de diferentes tratamentos térmicos pós-soldagem. Este modelo, também pode ser utilizado no caso de aços inoxidáveis bifásicos (por exemplo, dúplex), fornecendo uma boa estimativa do coeficiente de difusão. Assim, os autores destacaram que para permeações de Hidrogênio com configuração paralela as ilhas de austenita, o Hidrogênio se move ao longo da ferrita e entre as ilhas de austenita. Neste caso, o coeficiente de permeação pode ser determinado através da Equação 5. Já no caso da permeação de Hidrogênio perpendicular às ilhas de austenita, o coeficiente de permeação pode ser determinado através da Equação 6. Nestas equações,  $\phi$  representa o coeficiente de permeação global do material bifásico,  $\phi_{\gamma}$  e  $\phi_{\alpha}$  representam os coeficientes de permeação da austenita e ferrita, respectivamente, e  $X_{\gamma}$  representa a fração em volume global da austenita.

$$\phi = \phi_{\gamma} \times X_{\gamma} + \phi_{\alpha} \times (1 - X_{\gamma}) \quad (5)$$

$$\phi = 1 / ((X_{\gamma}/\phi_{\gamma} + (1 - X_{\gamma}) / \phi_{\alpha}) \quad (6)$$

Outro estudo similar envolvendo testes de permeação de Hidrogênio foi realizado por Zakroczymski e Owczarek (2002), empregando o aço inoxidável dúplex (SAF 2205). Os pesquisadores utilizaram uma célula eletroquímica similar à de Devanathan e Stachurski (1962), visando avaliar o coeficiente de difusão. Neste

estudo, os pesquisadores obtiveram valores para o coeficiente de difusão na faixa de  $1,8 \times 10^{-12}$  a  $1,0 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s. Os resultados obtidos foram na ordem de 10 a 20 vezes maiores do que aqueles reportados por Turnbull, Beylegaard e Hutchings (1994). Este fato pode estar associado ao fluxo de Hidrogênio ser paralelo à direção de laminação do aço, promovendo um caminho mais curto para a difusão e, conseqüentemente, mais rápido ao longo dos grãos ferríticos.

Turnbull, Beylegaard e Hutchings (1994) e Beylegaard (1996) realizaram medidas de permeação de Hidrogênio em amostras de aços inoxidáveis dúplex (SAF 2205) e superdúplex (SAF 2705) com base na norma BS 7886 (2004) intitulada "*Method of measurements of hydrogen permeation and the determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique*". Os experimentos foram realizados em amostras com 0,1 mm de espessura e em diferentes temperaturas de ensaio. A direção de permeação de Hidrogênio foi perpendicular à direção de laminação do aço, evidenciando um fator de tortuosidade de 0,24.

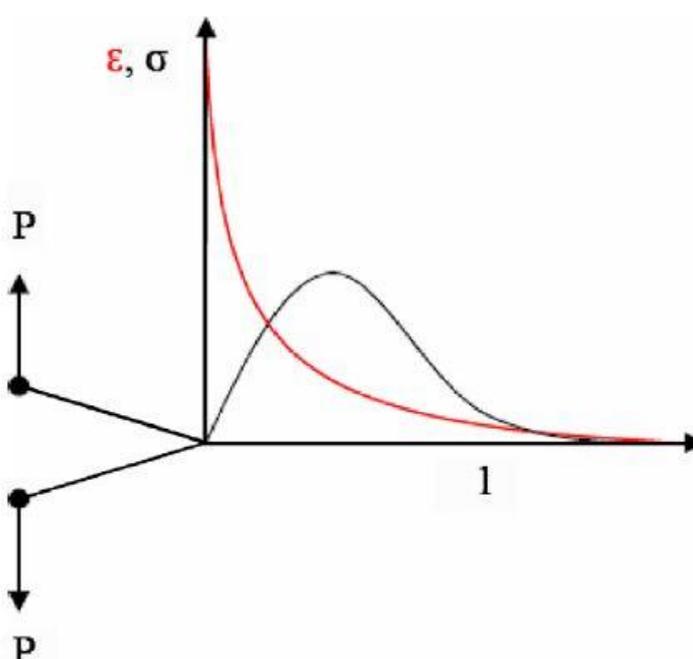
A partir destes experimentos, os autores reportaram valores dos coeficientes de difusão de Hidrogênio para aços inoxidáveis ferríticos e superdúplex na ordem de  $4,9-5,5 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s e  $1,1 \times 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s, respectivamente. Esses dados de difusão foram obtidos considerando um carregamento de hidrogênio de 1 mA/cm<sup>2</sup> na solução de 0,1 M de NaOH, na temperatura ambiente.

Raja e Shoji (2011) ressaltaram que os gradientes responsáveis pela difusão do Hidrogênio através da estrutura envolvem campos de tensões hidrostáticas, concentração de Hidrogênio e temperatura. Em consequência do seu volume molar relativamente elevado, a solubilidade ou a permeação de Hidrogênio se apresenta de maneira bastante sensível às tensões elásticas trativas, em particular o campo de tensões desenvolvido frente à ponta de uma trinca. Huang et al. (2003 citado por Almeida, 2014) frisaram que, em uma situação elastoplástica, a presença de deformação plástica na frente de uma trinca provoca altas taxas de concentração de Hidrogênio, como consequência do seu arraste devido ao movimento de discordâncias.

Dayal e Parvathavarthini (2003) e Olden et al. (2009) estudaram o efeito do campo de tensões e deformações em relação à difusão de Hidrogênio. Os autores mencionaram que os gradientes de tensões hidrostáticas são vistos tradicionalmente como a principal força motriz para difusão de Hidrogênio e, conseqüentemente,

influenciam diretamente nas propriedades mecânicas dos materiais. Este fenômeno pode ser descrito através da Figura 3.8, onde a presença de trincas submetidas ao modo I de abertura (tensão plana) são, em termos mecânicos, descritas por campos de tensões e deformações locais à frente da ponta da trinca. A dilatação do reticulado e concentração de tensões ocorre em um ponto de máxima tensão hidrostática à frente da ponta da trinca, região na qual ocorre maior concentração de Hidrogênio.

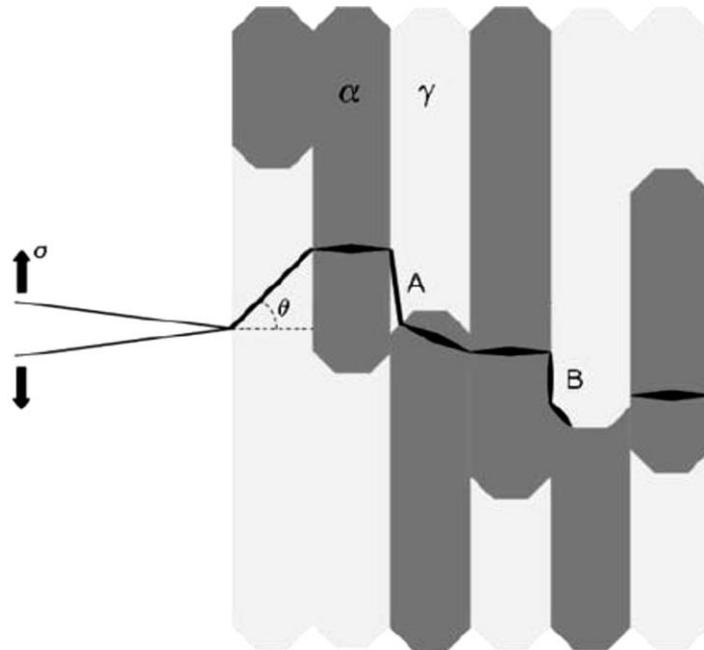
Figura 3.8 Ilustração do campo de tensões e deformações frente à ponta da trinca submetida ao modo I de carregamento.



FONTE: Adaptado de OLDEN et al., 2009.

Marchi et al. (2007) explicaram o mecanismo de propagação de trincas em aços bifásicos, conforme apresentado na Figura 3.9. Os autores descreveram que as microtrincas por clivagem da ferrita são formadas em regiões adjacentes à trinca principal, à medida que aumenta a tensão na ponta da trinca. Como as trincas surgem na ferrita, toda a tensão se concentra na austenita, provocando a fratura por um modo transgranular (Região A da Figura 3.9). No entanto, como a tensão se concentra na austenita, a deformação local desta fase pode reduzir a velocidade de propagação da trinca, propagando-se pela interface austenita-ferrita (Região B da Figura 3.9). Por fim, quando a propagação ao longo das interfaces encontra as microtrincas por clivagem da ferrita, forma-se a superfície ou plano de fratura.

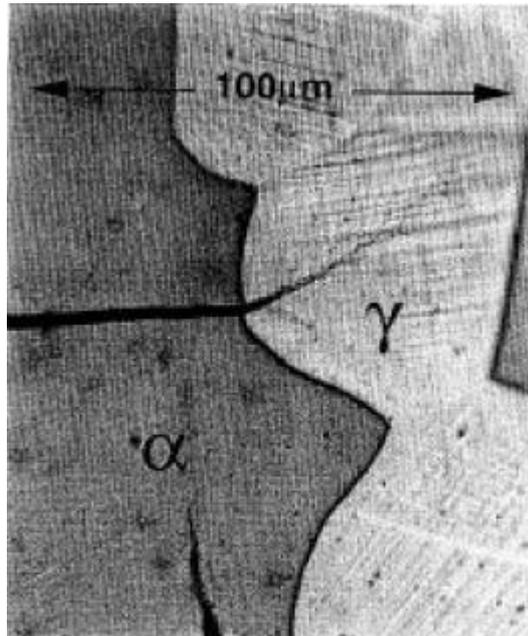
Figura 3.9 Representação esquemática do mecanismo de propagação de trincas em aços bifásicos.



FONTE: Adaptado de MARCHI et al., 2007.

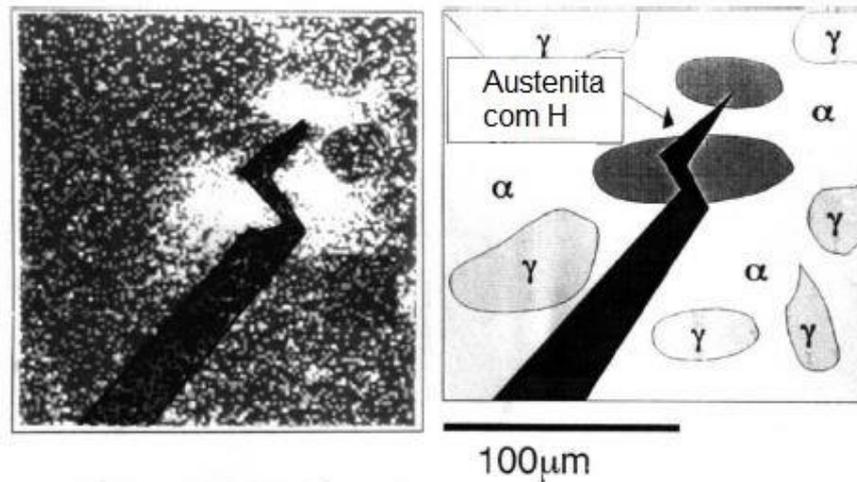
Delafosse e Magnin (2001) estudaram um aço bifásico através de ensaios de tração e de espectrometria de massa iônico secundário (SIMS). Os autores observaram que existe uma transição nos modos de fratura entre a ferrita (fratura tipicamente frágil por clivagem) e austenita (propagação de trincas em “zig-zag” ao longo dos planos de deslizamento). Esta transição ocorre via formação de uma microtrinca na ferrita (trinca embrionária) e eventual penetração no domínio da austenita (interface ferrita/austenita). Estas observações evidenciam que a propagação de trincas nas interfaces ferrita/austenita governa a resistência do material bifásico (Figura 3.10). De acordo com os autores, pode-se interpretar que a austenita atua como reservatório de Hidrogênio para a ferrita, e que esta somente receberá os átomos de Hidrogênio quando do surgimento de um defeito crítico. Ainda, evidenciaram que distribuição do isótopo de Hidrogênio (Deutério) foi bastante homogênea na ferrita (Figura 3.11-área escura da imagem esquerda), onde o coeficiente de difusão é elevado. Já no domínio da austenita, a segregação deste isótopo (Deutério) foi evidenciada, principalmente, adjacente à propagação da trinca (Figura 3.11-área clara da imagem esquerda).

Figura 3.10 Microestrutura via MO mostrando a propagação de uma trinca na transição ferrita/austenita.



FONTE: Adaptado de DELAFOSSE e MAGNIN, 2001.

Figura 3.11 A imagem à esquerda representa um aço dúplex submetido a um ensaio de tração em baixa taxa de deformação, com 30 bar de pressão de Hidrogênio e Deutério, obtida via análise SIMS (Branco: Deutério). À direita, uma representação esquemática da imagem ao lado, detalhando a austenita enriquecida em Hidrogênio (Deutério) adjacente a propagação da trinca.



FONTE: Adaptado de DELAFOSSE e MAGNIN, 2001.

Ainda, convém destacar os estudos realizados por Olden et al. (2009), Luu, Liu e Wu (2002) e Oltra, Bouilott e Magnin (1996), os quais avaliaram o efeito do Hidrogênio em termos dos micromecanismos de falha envolvidos no processo de fratura.

Segundo Olden et al. (2009), a avaliação dos fenômenos de difusão associados ao trincamento induzido pelo Hidrogênio (HISC) ainda é um grande desafio, tendo em vista que existe certa dificuldade em avaliar com precisão o efeito do Hidrogênio no comportamento micromecânico do material frente à ponta da trinca, na região denominada de zona de processo de fratura.

Luu, Liu e Wu (2002) e Olden et al. (2009) evidenciaram que os materiais bifásicos, como o AISD estudado nesta pesquisa, apresentam coeficientes de difusão e solubilidade bastante distintos. Assim, os autores acreditam que a ferrita, em relação à austenita, fratura prontamente de maneira frágil por micromecanismos de clivagem, tendo em vista que a difusão de Hidrogênio neste microconstituente é intensa e o limiar de concentração de Hidrogênio para ocorrer trincamento frágil é baixo.

Oltra, Bouilott e Magnin (1996), no entanto, estudaram a morfologia de fratura da austenita. Os autores destacaram que a fratura da austenita é complexa, podendo ocorrer em diversas etapas. De acordo com os autores, este processo pode envolver um mecanismo frágil de fratura denominado de microtrincamento em “*zig-zag*” ou “*stepwise*”, indicando que a austenita é a fase responsável por definir o comportamento geral da fratura do material.

### 3.3.2 Mecanismos de fragilização pelo Hidrogênio

Segundo Dayal e Parvathavarthini (2003), a complexidade em se identificar e quantificar as causas da fragilização dos metais pelo Hidrogênio ainda é um grande desafio para a comunidade científica. Isto porque, de acordo com o pesquisador, existem diversas variáveis que podem facilitar os fenômenos de fragilização pelo Hidrogênio. Dentre elas, pode-se citar parâmetros como a temperatura, fonte de Hidrogênio, nível e tipos de tensões, ambiente, microestrutura, propriedades físicas e mecânicas dos materiais, tipos de impurezas e suas concentrações, histórico termomecânico, taxa de difusão de Hidrogênio, taxa de deformação e condições superficiais.

Devido à grande importância e complexidade destes fenômenos, há um vasto material na literatura a respeito da fragilização pelo Hidrogênio. Contudo, não há um consenso nem um único mecanismo de fragilização atuante que explique satisfatoriamente todas as situações envolvidas. As teorias mais consolidadas e aceitas serão brevemente descritas a seguir, dentre as quais é importante destacar: a teoria das pressões internas, teoria da formação de hidretos, teoria da decoesão

interfacial acentuada pelo Hidrogênio (*hydrogen enhanced decohesion* - HEDE) e teoria da plasticidade local acentuada pelo Hidrogênio (*hydrogen enhanced local plasticity* - HELP).

### 3.3.2.1 Teoria das Pressões internas

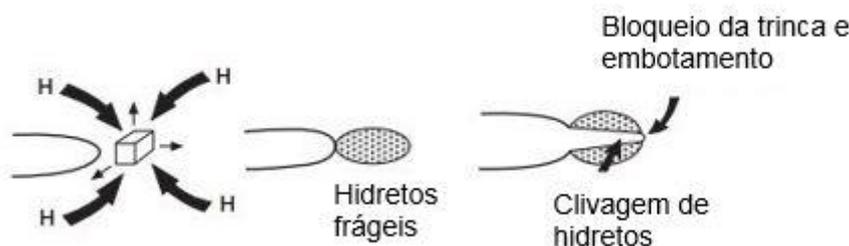
É uma das mais antigas teorias para caracterizar o fenômeno de fragilização pelo Hidrogênio. O mecanismo se baseia na recombinação do Hidrogênio atômico para formar uma molécula de Hidrogênio ( $H_2$ ) no interior de defeitos presentes nos materiais, tais como vazios, trincas e inclusões não metálicas. A formação de Hidrogênio molecular, no interior destas descontinuidades, dá origem a pressões internas elevadas que promovem uma expansão da cavidade do defeito e/ou iniciação de microtrincas (CRAIG, 2003; VIYANIT, 2005).

### 3.3.2.2 Formação de Hidretos

O mecanismo baseado na formação e fratura de hidretos na ponta de uma trinca foi inicialmente proposto por Westlake em 1969 (LYNCH 2012). Esta teoria ocorre nos materiais em que a formação de hidretos é termodinamicamente favorável. Elementos como o Vanádio, Zircônio e Titânio e suas ligas, por exemplo, são responsáveis pela ocorrência deste tipo de fragilização. Os hidretos são formados preferencialmente em regiões de alta tensão hidrostática (frente à ponta de uma trinca), onde a difusão de Hidrogênio é favorecida. Quando estes compostos nucleiam e crescem produzem um avanço de trinca e fratura por clivagem (BARNOUSH, 2007; LYNCH, 2012).

A Figura 3.12 apresenta um diagrama esquemático do mecanismo de fragilização por formação de hidretos.

Figura 3.12 Diagrama esquemático ilustrando o mecanismo de formação de hidretos frente a uma descontinuidade.



FONTE: Adaptado de LYNCH, 2012.

### 3.3.2.3 Teoria da decoesão facilitada pelo Hidrogênio (*Hydrogen Enhanced decohesion* - HEDE)

Este modelo foi proposto inicialmente por Troiano (1959). A ideia deste mecanismo é que a presença do Hidrogênio atômico no interior de um material diminui a força de coesão interatômica da rede cristalina.

Viyanit (2005) e Almeida (2014) complementaram que a presença do átomo de Hidrogênio no retículo cristalino dos metais ou em sítios aprisionadores provoca grandes deformações na rede, reduzindo, assim, a força de coesão e, conseqüentemente, facilitando o rompimento de ligações interatômicas.

Barnoush (2007) explicou que o mecanismo é baseado no aumento da solubilidade de Hidrogênio no campo triaxial de tensões (zona de processo de fratura frente à ponta de uma trinca) ou, ainda, em regiões de interfaces como em contornos de grão. Assim, a presença do Hidrogênio nestes locais promove um enfraquecimento das ligações interatômicas, devido às modificações do ambiente eletrônico dos átomos. Oriani (1978) descreve que a menor coesão atômica resulta na separação dos planos cristalinos com esforços menores que os usuais.

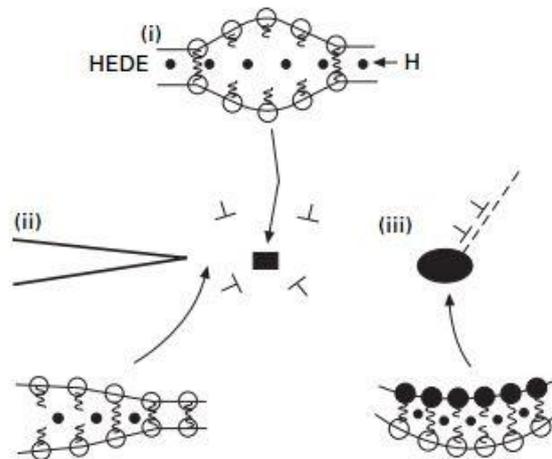
Troiano (1959) e Lynch (2012) explicaram que esta fragilização está relacionada à diminuição da força interatômica dos átomos de Ferro (ou, ainda, entre uma partícula com a matriz metálica), promovida pela doação do elétron da camada 1s do Hidrogênio para a camada 3d incompleta da nuvem eletrônica do Ferro.

Brass, Chenê e Coudreuse (2000 citado por Simoni, 2016) mencionaram que a redução da coesão interatômica promove uma diminuição local da resistência mecânica do material, permitindo a separação dos átomos e, conseqüentemente,

incentivando a propagação de uma trinca. Este mecanismo é frequentemente utilizado na literatura para explicar a fragilização e a ruptura de diferentes aços de alta resistência mecânica.

Na Figura 3.13, está ilustrado o processo de fragilização considerando o Hidrogênio em locais distintos, ou seja, em uma matriz metálica sem defeito, com defeito do tipo trinca e, ainda, numa interface partícula-matriz.

Figura 3.13 Representação esquemática do mecanismo HEDE considerando Hidrogênio em locais distintos: (i) Hidrogênio que migra para a região de maior tensão hidrostática (ii) Hidrogênio adsorvido na ponta de uma trinca e (iii) Decoação numa interface partícula-matriz.



FONTE: Adaptado de LYNCH, 2012.

#### 3.3.2.4 Teoria da plasticidade localizada facilitada pelo Hidrogênio (*Hydrogen-enhanced localised plasticity* - HELP)

Semelhante ao mecanismo da decoação (HEDE), a teoria HELP também envolve a difusão de Hidrogênio para regiões de máxima tensão hidrostática (como é o caso da região frente à ponta de uma trinca) (RAJA e SHOJI, 2011). No entanto, o mecanismo HELP sugere que os efeitos de fragilização estão associados à interação do átomo de Hidrogênio com as discordâncias, acomodando-se preferencialmente no núcleo das discordâncias e no campo de deformação que as envolve (GANGLOFF, 2003; LYNCH, 2012).

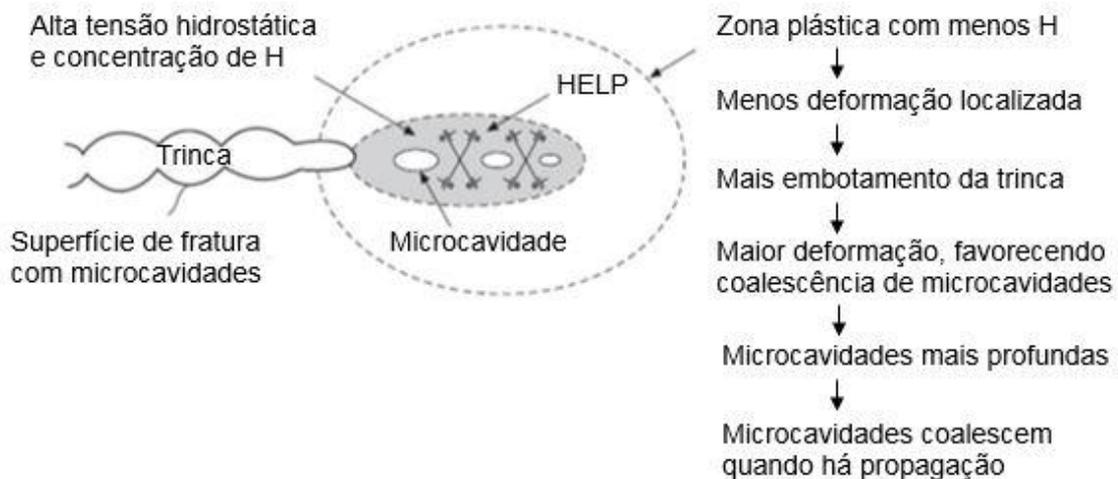
Esta localização preferencial do Hidrogênio, promove a redução da energia elástica de interação entre discordâncias e obstáculos (por exemplo, contorno de grão e carbonetos). Assim, menor será a tensão necessária para movimentar as discordâncias, favorecendo a mobilidade destas e incentivando a plasticidade local

(SIROIS e BIRNBAUN (1992 citado por Simoni, 2016), GANGLOFF, 2003 e BARNOUSH, 2007).

Segundo Barnoush (2007), Lynch (2012) e Song (2015), a teoria HELP se manifesta principalmente quando a difusão do Hidrogênio acompanhar o movimento da discordância e, portanto, acredita-se que este mecanismo é bastante sensível em relação às taxas de deformação empregadas nos testes.

A Figura 3.14 apresenta uma representação esquemática do mecanismo HELP atuando na região frente à ponta de uma trinca. Neste local, devido a máxima tensão hidrostática, ocorre uma maior concentração de Hidrogênio. Regiões mais afastadas da ponta da trinca apresentam menores teores de hidrogênio. Essa diferença na concentração de Hidrogênio faz com que haja uma deformação menos localizada, favorecendo o embotamento da trinca e a formação de cavidades mais profundas por causa da alta tensão hidrostática. Assim, quando houver propagação da trinca, o Hidrogênio se difunde em direção a estas cavidades, promovendo a sua coalescência.

Figura 3.14 Representação esquemática mostrando o mecanismo HELP que envolvendo o processo de coalescência de microcavidades, com plasticidade localizada e facilitada em regiões com alta concentrações de tensões.



FONTE: Adaptado de LYNCH, 2012.

### 3.4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA ESTUDO DO HIDROGÊNIO

Existem diversas metodologias que permitem detectar e quantificar a presença do Hidrogênio nos materiais. Dentre as principais metodologias, podemos citar a de permeação eletroquímica de Hidrogênio e a análise de dessorção térmica. Ambas as

técnicas permitem um melhor entendimento dos fenômenos de fragilização do material pelo Hidrogênio, sendo que, neste estudo, será empregada a análise de dessorção térmica (TDA).

#### 3.4.1 Permeação eletroquímica de Hidrogênio

O processo de permeação eletroquímica de Hidrogênio consiste no transporte de Hidrogênio de uma região do material para outra, permitindo investigar a influência do Hidrogênio como elemento fragilizante dos materiais (DICK, 1986).

Os experimentos de permeação eletroquímica de Hidrogênio são regidos pelas normas ISO 17081:2014 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2014) e ASTM G148:2011 (AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS, 2011).

Segundo Oliveira et al. (2015) e Velasco (2007), os testes de permeação eletroquímica de Hidrogênio possibilitam determinar a solubilidade, a difusividade e a permeabilidade deste elemento nos materiais. De acordo com os autores, a solubilidade consiste na concentração máxima de Hidrogênio absorvida pelo material. A difusividade, também conhecida como coeficiente de difusão (D), identifica a velocidade com que o Hidrogênio se movimenta no interior dos materiais, enquanto que a permeabilidade é a quantidade máxima deste elemento que atravessa uma membrana metálica de espessura conhecida em um determinado tempo. A relação entre o coeficiente de permeação ( $\phi$ ) e o coeficiente de difusão (D) é descrito pela Equação 7, onde S (mol H/m<sup>3</sup>.bar<sup>1/2</sup>) corresponde à solubilidade do Hidrogênio em diferentes fases.

$$\phi = S \times D \quad (7)$$

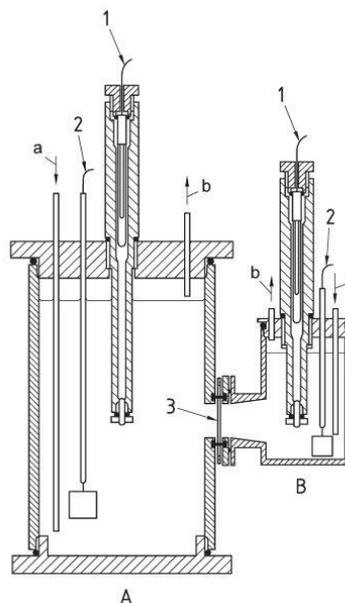
Velasco (2007) menciona ainda que a técnica de permeação eletroquímica apresenta algumas vantagens em termos de aplicação por ser uma técnica de ensaios de baixo custo e de baixo nível de risco para operar a célula eletroquímica. No entanto, de acordo com o autor, um fator negativo a ser considerado é a baixa reprodutibilidade dos resultados.

Zakroczymski e Stroe (2006) ressaltaram que os testes de permeação eletroquímica de Hidrogênio permitem avaliar a susceptibilidade aos mecanismos de fragilização por Hidrogênio. O processo de fragilização depende do estado físico do

Hidrogênio (atômico, molecular), da fonte do Hidrogênio (ambiental, eletroquímica), da condição metalúrgica do material e da existência ou não de tensões aplicadas ou residuais.

A técnica clássica de permeação de Hidrogênio foi desenvolvida inicialmente por Devanathan e Stachurski (1962). A célula eletroquímica é composta por dois compartimentos, um anódico e outro catódico. De acordo com a literatura, o princípio da técnica é baseado na difusão de Hidrogênio através de uma fina membrana metálica, geralmente atuando como eletrodo de trabalho, posicionada entre os dois compartimentos. A Figura 3.15 apresenta uma representação esquemática de uma célula empregada nos ensaios de permeação eletroquímica, segundo a Norma ISO 17081:2014 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2014). Na figura, “A” corresponde à célula de carregamento; “B” à célula de oxidação; “1” o eletrodo de referência; “2” o contra eletrodo e “3” a amostra. As letras “a” e “b” identificam a entrada e a saída de gás, respectivamente.

Figura 3.15 Representação esquemática de uma célula empregada nos ensaios de permeação eletroquímica.



FONTE: Adaptado de NORMA ISO 17081:2014.

No lado de entrada da célula eletroquímica, o Hidrogênio é produzido por polarização da amostra, adsorvendo-se na superfície do metal. Este Hidrogênio adsorvido pode formar Hidrogênio molecular ( $H_2$ ) e deixar a superfície do metal ou ser

absorvido pelo material (OLDEN, THAULOW e JOHNSEN, 2008; OLIVEIRA et al., 2015; ASTM G 148:2011).

No lado de saída da célula, a amostra é submetida a uma polarização anódica, oxidando o Hidrogênio na forma de íons  $H^+$  e elétrons, através da seguinte reação ( $H \rightarrow H^+ + e^-$ ). Esta oxidação instantânea do Hidrogênio é obtida ao ser mantida, no lado anódico da célula eletroquímica, um potencial anódico através de um circuito potenciostático. Através deste processo, é possível obter uma medida indireta do número de átomos de Hidrogênio que difundem através da amostra. Este valor é obtido através da diferença de intensidade de corrente elétrica entre o lado de entrada e saída da membrana de permeação. Os resultados são normalmente apresentados como transientes de permeação, apresentados em termos do fluxo de permeação em relação ao tempo (OLDEN, THAULOW e JOHNSEN, 2008; OLIVEIRA et al., 2015; ASTM G 148:2011).

Cabe salientar que certos aspectos microestruturais, tais como discordâncias, contornos de grão, inclusões e precipitados retardam o transporte de Hidrogênio, pois introduzem armadilhas para os átomos de Hidrogênio (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2014).

Olden, Thaulow e Johnsen (2008) relataram que existe uma grande discrepância na difusividade para uma mesma categoria de aços inoxidáveis. Esta variação é devida às diferentes condições de carregamento, temperatura, óxidos superficiais, composição química e microestrutura. Segundo os autores, estas diferenças provavelmente refletem problemas na quantificação do coeficiente de difusão por meio da técnica de Devanathan e Stachurski (1962), tendo em vista que existem muitas fontes de incerteza durante os experimentos e análise dos dados.

Turnbull e Hutchings (1994) utilizaram a técnica de permeação eletroquímica, similar à empregada por Devanathan e Stachurski (1962), visando avaliar a difusão de Hidrogênio em aços inoxidáveis dúplex. Os resultados mostraram que a difusividade efetiva do Hidrogênio em aços com microestrutura bifásica, contendo 44% de austenita e 56% de ferrita, é cerca de 400 vezes menor em comparação aos aços completamente ferríticos. Além disso, os pesquisadores concluíram que o aprisionamento de Hidrogênio na interface austenita-ferrita é um fator significativo na redução da difusividade, sendo que a energia de ligação nesta interface (Hidrogênio-Armadilha) é de aproximadamente 52 KJ/mol.

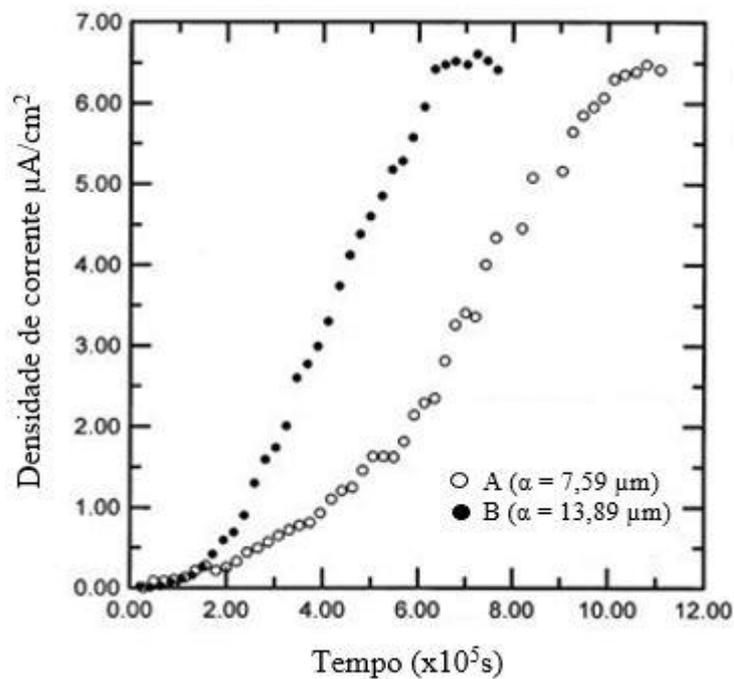
Chou e Tsai (1999b) avaliaram o comportamento do aço inoxidável dúplex 2205 com dois diferentes tamanhos de grão: A ( $\alpha = 7,59 \mu\text{m}$ ) e B ( $\alpha = 13,89 \mu\text{m}$ ), em uma solução de 26% em peso de NaCl (pH=2) sob potencial catódico de  $-1.500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Os autores empregaram a técnica de permeação eletroquímica, através de uma adaptação da célula de dois compartimentos desenvolvida por Devanathan e Stachurski (1962), visando caracterizar a taxa de permeação e a difusividade efetiva do Hidrogênio. Neste estudo, o fluxo de permeação de Hidrogênio (J) através das amostras foi medido em termos de densidade de corrente  $i_p$ , e convertido para fluxo de permeação de Hidrogênio através da Equação 8, sendo também baseada nos estudos de Devanathan e Stachurski (1962).  $J_{ss}$  corresponde ao fluxo no estado estacionário;  $i_{ss}$ , representa a densidade de corrente de permeação no estado estacionário;  $n$  é o número de elétrons transferidos e  $F$  a constante de Faraday. A taxa de permeação de Hidrogênio ( $\phi$ ) é definida através da Equação (9), onde  $L$  representa à espessura da amostra.

$$J_{ss} = i_{ss} / n.F \quad (8)$$

$$\phi = J_{ss}.L \quad (9)$$

A Figura 3.16 apresenta os efeitos do tamanho de grão nas curvas de permeação de Hidrogênio. Os pesquisadores observaram um aumento da densidade de corrente de permeação com o tempo de carregamento até atingir o estado estacionário. O tempo requerido para atingir o estado estacionário foi maior para a amostra de menor tamanho de grão de  $\alpha$  ( $7,59 \mu\text{m}$ ). Isto ocorre por que tamanhos de grão menores apresentam uma maior área de contorno de grão e, como consequência, reduzem a difusividade do Hidrogênio.

Figura 3.16 Efeito do tamanho de grão nas curvas de permeação de Hidrogênio do aço Inoxidável dúplex 2205. Permeação de Hidrogênio: Solução 26 % em peso de NaCl, pH = 2, -1.500 mV<sub>ECS</sub>.



FONTE: Adaptado de CHOU e TSAI, 1999a.

Smith e Paul (2015) realizaram estudos visando avaliar a influência dos depósitos calcários na permeação de Hidrogênio. Para verificar este efeito, os pesquisadores utilizaram dois conjuntos de amostras. Estas foram polarizadas à -1.100 mV<sub>ECS</sub> utilizando-se soluções distintas na célula catódica, isto é, água do mar sintética e NaCl 3,5 %, medindo-se o conteúdo de Hidrogênio absorvido. Os autores observaram um decaimento na densidade de corrente à medida que se desenvolvem depósitos na superfície do material. Além disso, foi constatado que a quantidade de Hidrogênio difusível no material é maior na solução de NaCl 3,5% do que em água do mar sintética, aumentando com o tempo de exposição empregado.

Outros estudos, levando em consideração o efeito superficial do depósito de calcário e dos diferentes meios na permeação de Hidrogênio, foram realizados por Simoni (2016). O autor realizou ensaios de permeação eletroquímica de Hidrogênio no aço API 5CTP110 empregando diferentes soluções na célula catódica: Água do mar sintética, água do mar sintética na ausência de Ca<sup>+2</sup> e Mg<sup>+2</sup> e NaCl 3,5%. O autor concluiu que a formação de depósito calcário, nas condições de ensaio avaliadas, diminui a absorção de Hidrogênio no material. A explicação para este fato está, possivelmente, relacionada à adsorção de outras espécies iônicas além do Hidrogênio e com a precipitação do depósito calcário, as quais ocorrem simultaneamente à

redução de Hidrogênio na superfície da amostra, diminuindo o número de sítios disponíveis na superfície e conseqüentemente dificultando a entrada de Hidrogênio no material. Ainda, foi observado que a solução de NaCl 3,5% apresentou um valor maior de corrente no estado estacionário, ou seja, maior fluxo de Hidrogênio e maior coeficiente de difusão aparente.

### 3.4.2 Dessorção Térmica do Hidrogênio

Segundo Silverstein, Eliezer e Glam (2017), a dessorção térmica é uma técnica que possibilita quantificar o Hidrogênio, permitindo estudar sua influência nas propriedades dos materiais.

A análise de dessorção térmica pode ser realizada de duas maneiras: análise de dessorção térmica simples (TDA) em determinada temperatura (Isotérmica), a qual foi empregada nesta pesquisa, possibilitando obter dados como concentração de Hidrogênio difusível e total (ppm) no material e também a análise via espectrometria de dessorção térmica (TDA-MS ou TDS), quando há um espectrômetro de massa acoplado ao sistema.

A segunda técnica (TDS) permite avaliar faixas de temperaturas de dessorção (não-isotérmica), à medida que a amostra é aquecida a uma taxa constante, obtendo-se espectros de dessorção, sendo um método bastante empregado na detecção de armadilhas ou sítios aprisionadores de Hidrogênio presentes na microestrutura dos materiais (SEQUEIRA, 2016). Através desta metodologia, é possível medir a densidade dos aprisionadores, bem como sua energia de ligação e de ativação e, assim, identificar cada tipo de armadilha (REZENDE, 2014). Os conceitos relacionados à energia de ligação e de ativação foram descritos no tópico 3.3.1.

Nagumo (2016) e Sequeira (2016) salientaram que o processo de dessorção de Hidrogênio é termicamente ativado. Ou seja, com o aumento da temperatura, numa determinada taxa de aquecimento, o Hidrogênio aprisionado é liberado, passando a difundir pela rede cristalina. Nesse sentido, Badheshia (2016), Lee S.M e Lee J.Y (1986) e Nagumo (2016) destacaram que, em experimentos de dessorção térmica, o Hidrogênio preso em armadilhas reversíveis pode ser liberado em temperaturas menores (do que nas armadilhas irreversíveis), devido a uma menor energia de ligação entre Hidrogênio-aprisionador.

Rezende (2014) destaca que a temperatura de dessorção máxima de Hidrogênio é função da energia de ativação do Hidrogênio desorvido, da ordem da

reação de dessorção e pela taxa de aquecimento, sendo que a intensidade dos picos depende da quantidade de Hidrogênio aprisionado e da taxa de aquecimento.

O autor explica que a análise é realizada por meio de medidas da taxa de dessorção em função da temperatura, à medida que a amostra é submetida a um aquecimento controlado, obtendo-se picos característicos de dessorção. Estes picos representam armadilhas (ou determinadas fases) presentes nos materiais, os quais podem ser interpretados de maneira qualitativa e quantitativa. Na abordagem qualitativa, avalia-se a intensidade e a posição dos picos (que possibilita avaliar a influência da microestrutura). Já na abordagem quantitativa, é possível obter dados relativos à quantidade de Hidrogênio dessorvido em cada pico da curva e sua energia de ativação característica, permitindo identificar e comparar os microconstituintes envolvidos.

Há diferentes metodologias empregadas para a determinação da energia de ativação de aprisionadores (SEQUEIRA, 2016). Uma técnica bastante empregada, segundo Nagumo (2016), é a metodologia de Kissinger, exemplificada através da Equação 10. Nesta equação,  $R$  corresponde à constante dos gases ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $\beta$  consiste na taxa de aquecimento ( $\text{K/s}$ ),  $T_p$  é a temperatura (em kelvin) no pico da dessorção e  $E_a$  corresponde à energia de ativação da dessorção ( $\text{KJ/mol}$ ).

$$d [\ln (\beta / (T_p)^2)] / d [1/T_p] = - E_a/R \quad (10)$$

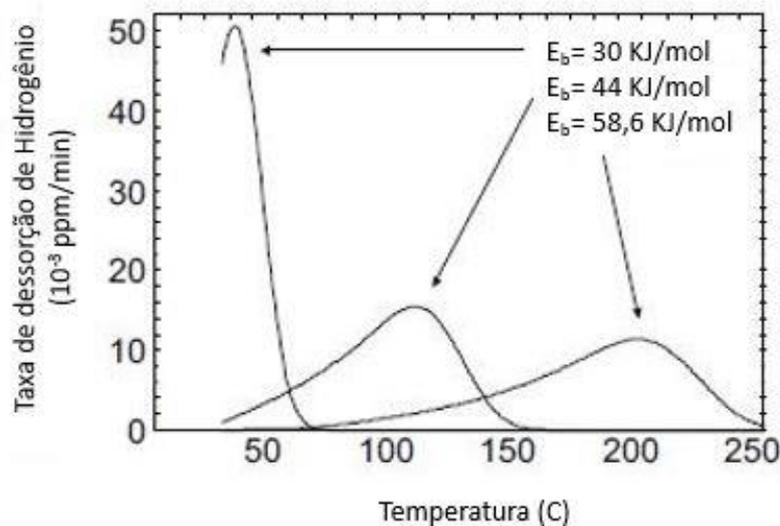
Silverstein e Eliezer (2015) estudaram os mecanismos de aprisionamento de Hidrogênio no AISD UNS S32750. Os autores realizaram análise via espectroscopia de dessorção térmica (TDS) sob diferentes taxas de aquecimento (2, 4 e 6 °C/min). Inicialmente, as amostras foram submetidas a uma pré-carga de Hidrogênio por 72 h em solução aquosa contendo 0,5 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 0,25 g/L de  $\text{NaAsO}_2$  na densidade de corrente de  $50 \text{ mA/cm}^2$ . Os autores constataram a presença de diversos picos, sendo que cada um representa a influência de um certo aprisionador. O pico observado em baixas temperaturas, na faixa de 30 a 50 °C, é caracterizado por fenômenos associados à superfície (adsorção) e, portanto, é ignorado nos cálculos de aprisionamento de Hidrogênio. Os demais picos representam fenômenos associados à difusão e caracterizam a influência de certos aprisionadores. Os pesquisadores caracterizaram os aprisionadores com base na energia necessária para dessorção do Hidrogênio de um aprisionador específico, também denominada de energia de

ativação para dessorção ( $E_a$ ). Assim, os aprisionadores com “ $E_a$ ” variando no intervalo de 20-30 KJ/mol, foram classificados como núcleos de discordâncias/contornos de grão. Já os aprisionadores com “ $E_a$ ” variando no intervalo de 40-50 KJ/mol, foram classificados como vacâncias/interfaces ferrita-austenita.

Vale novamente destacar que existem diferentes energias envolvidas na difusão e aprisionamento do Hidrogênio. Estas energias foram conceituadas no capítulo 3.3.1 e descritas graficamente através da Figura 3.7.

A Figura 3.17 ilustra picos característicos e suas respectivas energias de ligação. Neste exemplo, a menor energia de ligação representa uma condição de maior facilidade de dessorção/liberação do Hidrogênio do material, evidenciado pela maior taxa de dessorção de Hidrogênio (pico mais acentuado). Conseqüentemente, para maiores energias de ligação, observa-se uma menor taxa de dessorção de Hidrogênio do material (picos menos acentuados).

Figura 3.17 Ilustração do efeito da energia de ligação ( $E_b$ ) de um aprisionador na taxa de dessorção de Hidrogênio.



FONTE: Adaptado de NAGUMO, 2016.

A Tabela 3.3 apresenta exemplos de energias de ligação associadas a determinados aprisionadores de Hidrogênio. Nota-se que a energia de ligação entre Hidrogênio-átomo de Níquel (Ni) é negativa. Segundo Badheshia (2016), isso ocorre por que o elemento “Ni” em ferro “ $\alpha$ ” repele o átomo de Hidrogênio.

Tabela 3.3 Exemplos de energia de ligação ( $E_b$ ) entre Hidrogênio-aprisionador em aços ferríticos.

<b>Aprisionador</b>	<b>- <math>E_b</math> (KJ/mol)</b>
Átomos de Cr, Mo ou Mn	26-27
Átomo de Mn	11
Átomo de Ni	-12
Contorno de grão	32
Interface $\alpha/\gamma$	52
Núcleo de discordâncias	60
Campos de deformação da discordância	23-27
Microcavidades	48
Interface cementita/ $\alpha$	11-18
TiC	46-116
$V_4C_3$	33-35
$M_2C$ Coerentes	11-12
MnS	72
Interface MnS/ $\alpha$	72
Interface óxido de Ferro/ $\alpha$	51-70
Interface $Y_2O_3/\alpha$	70
Interface $Al_2O_3/\alpha$	79

Fonte: Adaptado de BADHESHIA, 2016.

### 3.5 EFEITO DO POTENCIAL DE PROTEÇÃO CATÓDICA NA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO

Segundo Smith e Paul (2015), a proteção catódica é bastante empregada na prevenção da corrosão dos materiais, tanto em estruturas terrestres quanto em ambientes *offshore*. Os autores mencionaram que, embora os AISD apresentem elevada resistência à corrosão, comumente emprega-se a técnica da proteção catódica como forma de evitar a formação de células galvânicas, geradas quando ocorrem contatos elétricos com metais menos nobres.

Silva, Sálvio e Santos (2011) explicaram que existe dois sistemas de proteção catódica: a galvânica ou por ânodos de sacrifício e a proteção catódica por corrente impressa ou forçada, ambos baseados no mesmo princípio de funcionamento. De acordo com os autores, o princípio do método tem como premissa transformar o componente ou estrutura a proteger em um cátodo de uma célula eletroquímica, através de uma polarização catódica, ou seja, injeção de corrente elétrica na estrutura através do eletrólito.

Nesse contexto, Souza et al. (2009) explicaram que quando um metal é imerso em uma solução eletrolítica, estabelece-se uma interface entre condutores metálico-iônico, caracterizada por uma distribuição não homogênea de cargas. Em consequência, existe uma diferença de potencial entre o metal e a solução, conhecida

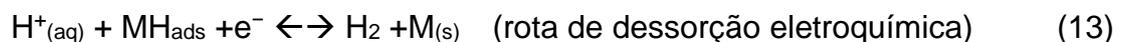
como potencial de eletrodo que, medido em relação a um eletrodo de referência, recebe o nome de potencial de circuito aberto.

De acordo com Evitts (2005), pode-se entender a proteção catódica de uma forma mais eficiente através do emprego de diagramas de Pourbaix. Isso porque este indica as regiões de estabilidade das fases sólidas e de íons solúveis que são produzidos através das reações entre metal-meio aquoso em função do potencial do eletrodo e do pH do meio.

A Figura 3.18 apresenta o diagrama de Pourbaix mostrando o efeito da proteção catódica. O pesquisador destaca que a proteção do metal contra a corrosão ocorre quando o potencial deste é levado até a zona de imunidade. Quando se aplica uma corrente catódica sobre o metal, promove-se uma alteração no diagrama de estabilidade, deslocando-se da região 1 para a 2. No entanto, a proteção contra a corrosão de estruturas via proteção catódica tem como consequência a geração de Hidrogênio iônico, que pode ser reduzido e adsorvido na superfície metálica, conforme a reação da Equação 11, onde M representa o metal em solução.



Na forma atômica, o Hidrogênio pode se recombinar com outro átomo ou íon, através das reações das equações 12 e 13 e, desta forma, passar para a fase gasosa.

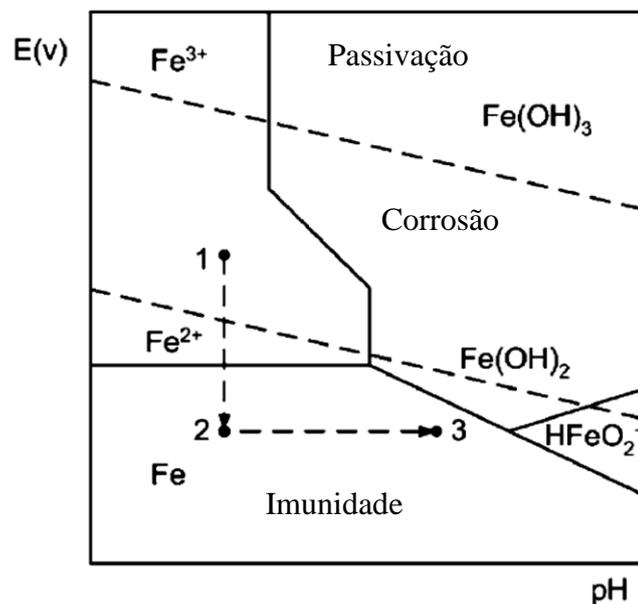


No entanto, caso o Hidrogênio permaneça adsorvido, gera-se um gradiente de concentração entre a superfície e o núcleo estimulando a absorção e, conseqüentemente, a difusão do Hidrogênio para o interior do material (LYNCH 2012). Após a absorção do Hidrogênio, fatores como composição química, microestrutura, condição superficial do material, estado de tensão, quantidade de deformação, temperatura, pressão, dentre outros fatores, influenciam no processo de difusão e retenção de Hidrogênio atômico, podendo-se alojar nos interstícios da rede cristalina e em armadilhas, tais como em discordâncias, vacâncias e nas interfaces (ALMEIDA 2014).

Como consequência das reações eletroquímicas (reações catódicas), ocorre a formação de íons  $\text{OH}^-$  e o consumo de  $\text{H}^+$ , resultando no acréscimo do pH, sendo que o processo final de proteção catódica ocorre na região 3 (imunidade) (Figura 3.18). No entanto, embora o metal se encontre na região de imunidade, este se situa abaixo da linha de estabilidade do Hidrogênio atômico, fazendo com que ocorra o desprendimento de  $\text{H}^+$ , a partir da molécula da água. Este fenômeno ocorre, possivelmente, devido à acidificação promovida pela decomposição da água, durante a reação anódica do processo de proteção catódica em água do mar (Equação 14).



Figura 3.18 Diagrama de Pourbaix para o Ferro: Equilíbrio potencial-pH para o sistema: Fe-H<sub>2</sub>O a 25 °C.



FONTE: Adaptado de EVITTS, 2005.

Stroe (2006) e Dias (2009) destacaram que o processo de recombinação pode ocorrer através de dois mecanismos distintos, dependendo da natureza do metal: reações de Volmer-Tafel (Equações 15 e 16) ou reações de Volmer-Heyrovsky (Equações 17 e 18). Garcia (2012) explica que estas reações características tendem a diminuir a adsorção do Hidrogênio atômico na superfície do metal, pois promovem a transformação de Hidrogênio da forma atômica (H) para molecular ( $\text{H}_2$ ), sendo então liberado para a atmosfera.

### Reações de Volmer-Tafel



### Reações de Volmer-Heyrovsky

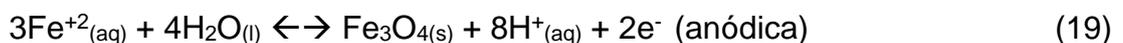


Simoni (2016) comenta que a cinética das reações de recombinação depende fundamentalmente da taxa de adsorção de Hidrogênio, da energia de adsorção e da sobretensão de Hidrogênio.

Bockris e Mauser (1959) avaliaram a cinética da evolução e dissolução de Hidrogênio em eletrodos e observaram que a presença de impurezas junto à superfície do material pode controlar a entrada de Hidrogênio no metal. Segundo os autores, é possível que as impurezas aderidas na superfície do metal ocupem sítios de adsorção, provocando alterações na energia de adsorção de Hidrogênio.

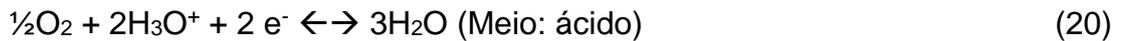
Pourbaix (1999) destaca que a ambientação em volta do substrato também pode atuar no processo de fragilização do material. A presença de compostos do tipo  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  impedem a recombinação dos átomos de Hidrogênio, favorecendo um aumento da concentração de Hidrogênio em volta do substrato e, conseqüentemente, a absorção e difusão dos átomos de Hidrogênio.

Ainda, é importante destacar que, embora seja em menor quantidade, também ocorre a produção de Hidrogênio em sistemas que apresentam corrosão como, por exemplo, através da reação da Equação 19.

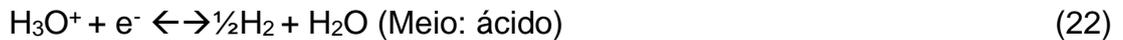


Chalaftris (2003) e Garcia (2012) complementaram que o processo de corrosão de um metal pode ocorrer tanto através de reações catódicas de redução de oxigênio (Equações 20 e 21) quanto das reações catódicas de evolução de Hidrogênio (Equações 22 e 23). Ambas as reações catódicas dependem do pH do meio, sendo as primeiras restritas à disponibilidade de oxigênio no meio (meios aerados):

Reações catódicas de redução de Oxigênio



Reações catódicas de evolução de Hidrogênio



Nessa perspectiva, Nozari (2002) e Badheshia (2016) salientaram que as formações de Hidrogênio atômico, via polarização catódica, tendem a aumentar em direção a potenciais mais catódicos (mais negativos), estimulando uma maior fragilização do material.

Por este motivo, existem referências na literatura indicando que os aços inoxidáveis superdúplex não devem ser submetidos a potenciais catódicos inferiores a  $-850 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  (equivalente a  $-895 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ) (DNV-RP-F112:2008; NORSOK-M-WA-01:2005). Segundo Silva, Sálvio e Santos (2011), o potencial de proteção catódica, típico para aços inoxidáveis dúplex é da ordem de  $-645 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Assim, uma seleção otimizada do potencial catódico garante máxima proteção do material contra a corrosão, com mínima liberação de Hidrogênio (STROE, 2006).

Simoni (2016) menciona que o Hidrogênio atômico pode ser transportado tanto por processos de difusão quanto pela movimentação de discordâncias. Contudo, o primeiro mecanismo ocorre mais facilmente, devido a maior difusividade do Hidrogênio na rede cristalina.

Em relação à difusão por movimentação de discordâncias, Dadfarnia et al. (2015) comentaram que este mecanismo de difusão favorece o acúmulo de Hidrogênio na ponta de trincas, em materiais ou fases com menor coeficiente de difusão. Deste modo, no caso do emprego de taxas de deformação maiores, em testes envolvendo a metodologia da mecânica da fratura, pode-se propiciar um maior fluxo de Hidrogênio (associado à movimentação de discordâncias) e, conseqüentemente, maior acúmulo deste na região de processo de fratura. Os pesquisadores destacaram ainda, que a concentração de Hidrogênio na ponta de uma trinca depende fundamentalmente da energia de ligação entre Hidrogênio-discordâncias. Ou seja, quanto maior a energia de ligação (discordância-Hidrogênio), maior será a quantidade

de Hidrogênio acumulada na região da ponta de uma trinca, e maiores os efeitos de fragilização do material.

Woollin e Gregori (2004 citado por Krosness, 2014) investigaram a influência dos diferentes potenciais de proteção catódica no AISD UNS S32550, em termos de iniciação e propagação de trincas. Para tal, efetuaram uma pré-carga de Hidrogênio nas amostras empregando um eletrólito contendo Glicerol e  $H_3PO_4$ , na proporção de 2:1, na temperatura de 120 °C, enquanto que o teste *in situ* foi realizado na temperatura ambiente em uma solução de NaCl 3,5%. Os potenciais de proteção catódica estudados variaram de  $-1.050 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$  até  $-800 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ . Os pesquisadores observaram que a deformação do material é reduzida à medida que potenciais mais negativos são empregados. Em síntese, potenciais catódicos mais negativos mostram que o material apresenta menor percentual de deformação, enquanto que para potenciais catódicos menos negativos (menos agressivos) mostraram maior percentual de deformação.

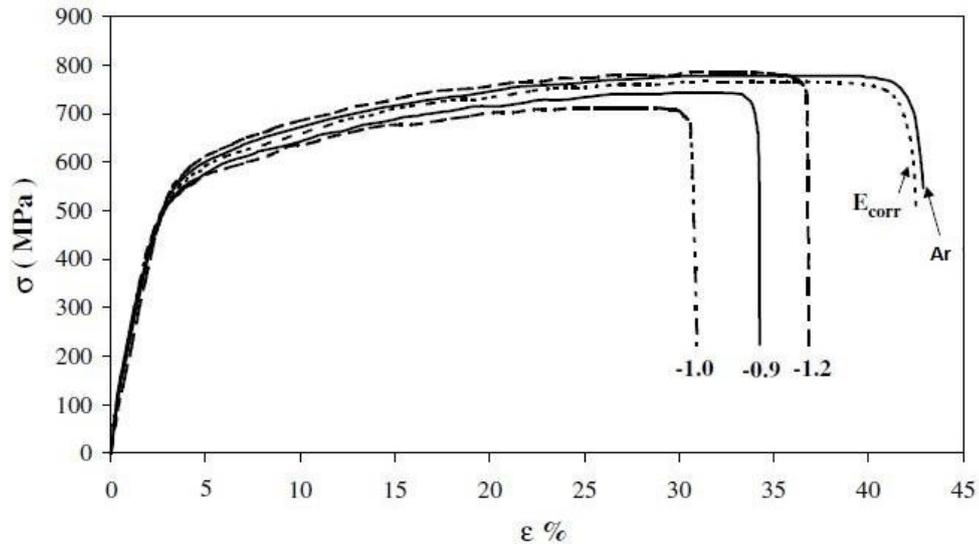
Chang et al. (2013 citado por Krosness, 2014) estudaram a influência dos diferentes potenciais de proteção catódica no aço inoxidável dúplex. Nesta pesquisa, autores realizaram ensaios de flexão a quatro pontos em baixa taxa de deformação (SSRT). As amostras deste material foram pré-carregadas com Hidrogênio por 30 dias e na temperatura de 3°C, sendo realizadas análises de Hidrogênio após os experimentos. Os pesquisadores observaram que a tensão de escoamento e a tensão máxima não foram afetadas pela polarização catódica, mesmo para o potencial catódico de  $-1.150 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ . No entanto, através destes testes, constataram que houve redução na ductilidade do material. Já os ensaios de flexão a quatro pontos, em que os corpos de prova foram submetidos a um carregamento de 98% da tensão de escoamento do material, mostraram a presença de trincas, somente nos potenciais catódicos iguais e menores do que  $-1.050 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$ , (equivalente a  $-1.095 \text{ mV}_{ECS}$ ). Em suma, os autores também notaram haver maior trincamento do material em direção a potenciais mais catódicos.

Ainda, a partir deste estudo, os autores observaram que as amostras que não apresentaram trincas nos ensaios de flexão a quatro pontos possuíam como valor máximo uma concentração média de Hidrogênio de 6 ppm no centro do corpo de prova.

Zucchi et al. (2006) avaliaram a fragilização do aço inoxidável dúplex SAF 2205 sob proteção catódica em água do mar sintética, na ausência e na presença de íons sulfeto. Foram realizados experimentos na taxa de  $10^{-6}$  1/s, na temperatura ambiente, em três diferentes potenciais de proteção catódica:  $-0,9 V_{ECS}$ ,  $-1,0 V_{ECS}$  e  $-1,2 V_{ECS}$ . A susceptibilidade à fragilização foi avaliada através do parâmetro “R”, que corresponde à razão entre o alongamento do material ensaiado em solução agressiva e o alongamento na condição ao ar. A Figura 3.19 apresenta as curvas tensão versus deformação dos corpos de prova ensaiados ao ar, no potencial de corrosão (também denominado de potencial de circuito aberto) e sob proteção catódica nos potenciais estudados. Ao se calcular o valor de “R” para os ensaios ao ar e no potencial de corrosão, este valor foi de praticamente 100%, indicando que não há fragilização. Ambas as condições apresentaram alongamentos idênticos de aproximadamente 43%.

Entretanto, o alongamento diminuiu para 34% (quando submetido à proteção catódica no potencial de  $-0,9 V_{ECS}$ ) e para 32,6 % (quando submetido à proteção catódica no potencial de  $-1,0 V_{ECS}$ ). Os valores de “R” foram de 0,8 para a amostra polarizada à  $-0,9 V_{ECS}$ ; 0,76 para a amostra polarizada à  $-1,0 V_{ECS}$  e 0,86 para a amostra polarizada à  $-1,2 V_{ECS}$ . O valor de “R” mais elevado para a amostra polarizada a  $-1,2 V_{ECS}$  foi atribuído à formação de depósito calcário, sabendo que este interfere no processo de evolução de Hidrogênio no material. Os autores observaram ainda que a presença de íons sulfeto na solução reduz os valores do parâmetro “R”, e esse efeito é mais evidente para potenciais catódicos mais negativos e para maiores concentrações de sulfetos. Notaram também que baixas concentrações de íons sulfetos (na ordem de 1 ppm) foram suficientes para aumentar a susceptibilidade à fragilização do aço inoxidável dúplex SAF 2205.

Figura 3.19 Curvas tensão versus deformação das amostras avaliadas ao ar e em solução agressiva em diferentes potenciais catódicos ( $V_{ECS}$ ).



FONTE: Adaptado de ZUCCHI et al., 2006.

Gjelseng (2017) estudou, por meio de ensaios de tração, a fragilização pelo Hidrogênio dos aços inoxidáveis superdúplex 25% Cr, submetidos à proteção catódica em água do mar sintética. Os materiais avaliados são oriundos de métodos de produção distintos, sendo designados por: Material A: UNS S29274 (extrusão a quente), Material B: UNS S 32750 (Fundição), Material C: UNS S32760 (extrusão a quente), Material D: UNS S32760 (Forjamento) e Material E: UNS S32760 (Fundição).

Para o carregamento das amostras com Hidrogênio, os pesquisadores empregaram a solução de NaCl 3,5 %, ao invés da água do mar sintética, a fim de evitar a formação de depósitos calcários na superfície das amostras, devido à presença de íons  $Ca^{+2}$  e  $Mg^{+2}$  nesta última solução. O potencial de proteção catódica utilizado foi de  $-1.050 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$  ( $-1.095 \text{ mV}_{ECS}$ ), na temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , com duração de 10 dias. Para quantificar o Hidrogênio nas amostras, empregaram a técnica de extração por fusão, obtendo-se a concentração de Hidrogênio total.

Gjelseng (2017) verificou que a amostra C apresentou o maior conteúdo de Hidrogênio (82,7 ppm), enquanto que a menor quantidade de Hidrogênio foi observada na amostra D com 48,98 ppm. Os resultados intermediários (Amostras B, A e E) apresentaram quantidade de Hidrogênio de 67,58 ppm, 60,06 ppm e 50,40 ppm, respectivamente. Cabe destacar, que para os Materiais B, C e D, a correlação entre teor de ferrita versus quantidade de Hidrogênio medido está de acordo com os estudos realizados por Cassagne e Busschaert (2005) e Olden et al. (2009), uma vez que o maior teor de ferrita também apresentou a maior quantidade de Hidrogênio no

material. A relação oposta também foi observada para o material D, que apresentou o menor teor de ferrita e menor quantidade de Hidrogênio absorvido. A Tabela 3.4 apresenta a relação entre teor de ferrita e quantidade de Hidrogênio absorvido dos materiais estudados.

Tabela 3.4 Relação entre teor de ferrita e quantidade de Hidrogênio.

Parâmetros	Material				
	A	B	C	D	E
Teor de ferrita (%)	-	49,5	54	49	-
Massa da amostra (g)	0,4073	0,4919	0,4216	0,4096	0,4372
Quantidade de Hidrogênio (ppm)	60,06	67,58	82,17	48,98	50,40

Nota: A divulgação dos teores de ferrita dos materiais A e E não foi liberada pelos fornecedores dos mesmos.

FONTE: Adaptado de GJELSENG, 2017.

Em virtude dos diferentes métodos de produção do material, é admissível que estes apresentem modificações microestruturais para cada método produtivo adotado e, conseqüentemente, variações em valores percentuais nas quantidades dos microconstituintes formados (ferrita/austenita). Nessa perspectiva, existem diversos estudos na literatura envolvendo o efeito da microestrutura no fenômeno de fragilização, sendo que entre estes se destacam os trabalhos de Turnbull e Hutchings (1994), Chou e Tsai (1999b), Cassagne e Busschaert (2005) e Olden et al. (2009). Estes estudos constataram que os diferentes percentuais de ferrita na microestrutura favorecem quantidades distintas de Hidrogênio absorvido (influenciado pelos coeficientes de difusão e solubilidade) e, conseqüentemente, estimulando níveis distintos de fragilização.

Em termos de fragilização pelo Hidrogênio, constatou-se que o AISD 25% Cr produzido via extrusão a quente (Material C) apresentou melhor resistência à fragilização, sendo observado o menor espaçamento interaustenítico dentre as amostras estudadas (24,95  $\mu\text{m}$ ), possivelmente devido ao refinamento microestrutural obtido a partir desta técnica. Já para o AISD 25 % Cr, produzido por fundição centrífuga (Material E), apresentou a maior fragilização, provavelmente devido à microestrutura mais grosseira, visto que apresentou o maior espaçamento interaustenítico dentre os materiais estudados (27,13  $\mu\text{m}$ ).

Zakroczymski et al. (2005) investigaram a influência da quantidade de Hidrogênio em aços inoxidáveis dúplex no processo de fragilização. Neste estudo, os

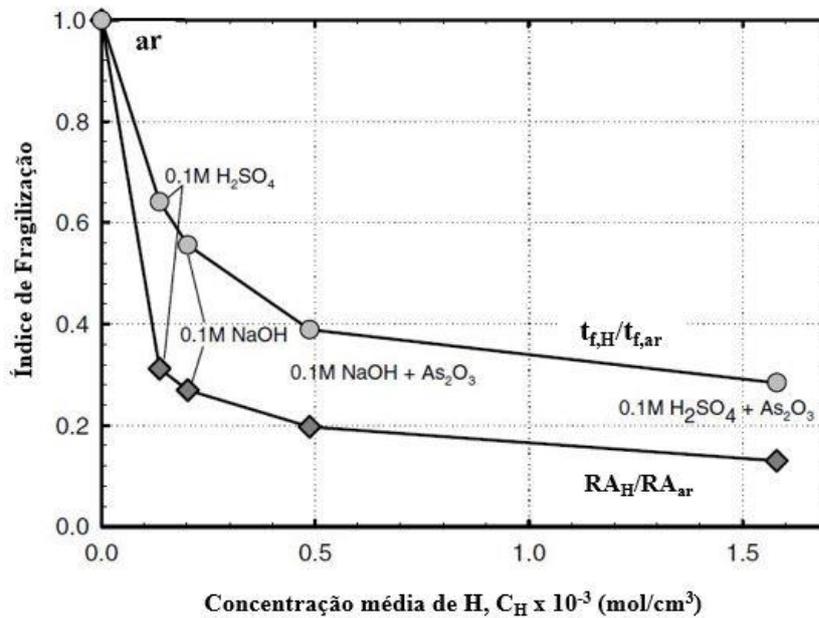
pesquisadores realizaram ensaios em baixa taxa de deformação (BTD) submetendo os corpos de prova a uma taxa de deformação de  $2,7 \times 10^{-7}$  1/s.

Os ensaios de tração foram realizados ao ar e em soluções contendo promotores da entrada de Hidrogênio no material (0,1M de NaOH e 0,1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na presença e ausência de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Neste estudo, os autores utilizaram o termo índice de fragilização, que corresponde à razão entre o parâmetro estudado no meio contendo Hidrogênio em relação ao mesmo parâmetro na condição ao ar, para mostrar o efeito da quantidade de Hidrogênio no processo de fragilização do material. Os termos em subscrito “H” e “ar” correspondem à condição hydrogenada e ao ar, respectivamente.

Neste estudo, valores com índice de fragilização tendendo a 1 indicam menor fragilização do material, pois tendem a condição ao ar (sem fragilização). Por exemplo, um índice de fragilização de 0,8 representa uma queda na propriedade estudada no valor de 0,2 (20%).

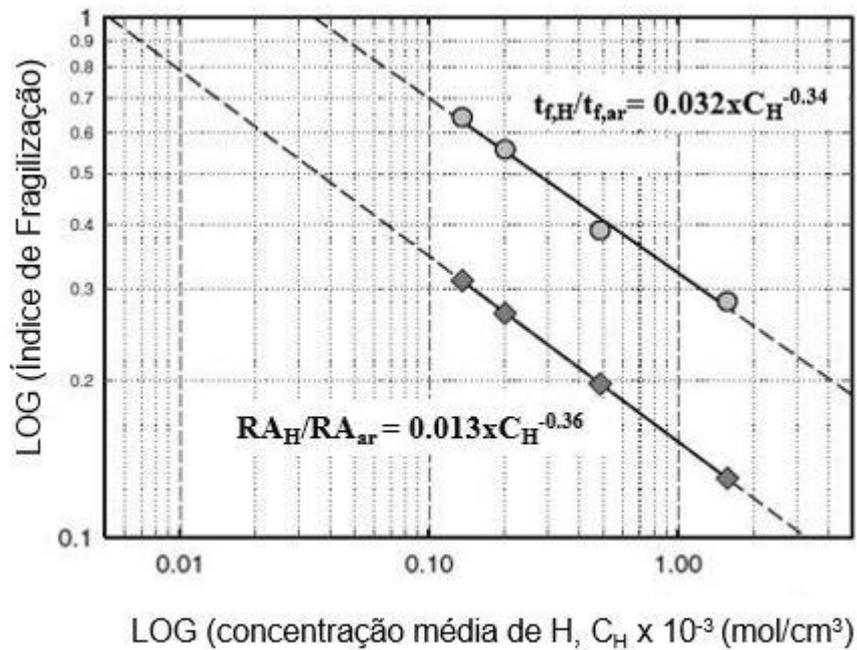
Para avaliar este efeito, os autores relacionaram o tempo para falha ( $t_{f,H}/t_{f,ar}$ ) e o percentual de redução de área (%RA), ( $RA_H/RA_{ar}$ ). Nesta perspectiva, foi possível constatar que o aumento na quantidade de Hidrogênio no material resulta na perda de ductilidade deste (Figura 3.20). Vale destacar que os dados apresentados como logaritmo do índice de fragilização em relação ao logaritmo da concentração média de Hidrogênio total apresentaram curvas aproximadamente lineares. Através das equações (Figura 3.21), observa-se que as inclinações das retas (coeficientes angulares) são praticamente idênticas e os coeficientes lineares variaram aproximadamente 2,5 vezes. Os coeficientes angulares idênticos refletem que estes dois modos de avaliação da fragilização pelo Hidrogênio seguem a mesma tendência, ou seja, para uma maior quantidade de Hidrogênio absorvido, espera-se uma queda mais acentuada na ductilidade.

Figura 3.20 Efeito da concentração média de Hidrogênio total em relação ao índice de fragilização do aço inoxidável dúplex 23Cr-5Ni-3Mo.



FONTE: Adaptado de ZAKROCZYMSKI et al., 2005.

Figura 3.21 Estimativa do limiar de concentração do Hidrogênio total em termos do índice de fragilização  $t_{f,H}/t_{f,ar}$  e  $RA_H/RA_{ar}$ .



FONTE: Adaptado de ZAKROCZYMSKI et al., 2005.

### 3.6 EFEITO DA TAXA DE CARREGAMENTO NA FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO

Cheaitani e Pargeter (2011) relataram que existem dois parâmetros atuando diretamente no fenômeno da fragilização pelo Hidrogênio. São eles, o intervalo de tempo e a taxa de carregamento. Para os ensaios de tenacidade a fratura, efeito máximo de fragilização requer um tempo de ensaio suficientemente longo para permitir a difusão de Hidrogênio em direção à ponta de uma trinca (zona de processo de fratura), mas um período de ensaio suficientemente curto para minimizar a fuga do Hidrogênio da amostra. Contudo, quando os materiais são submetidos à proteção catódica, considera-se não haver fuga de Hidrogênio, tendo em vista que a amostra fica constantemente sendo carregada durante o teste.

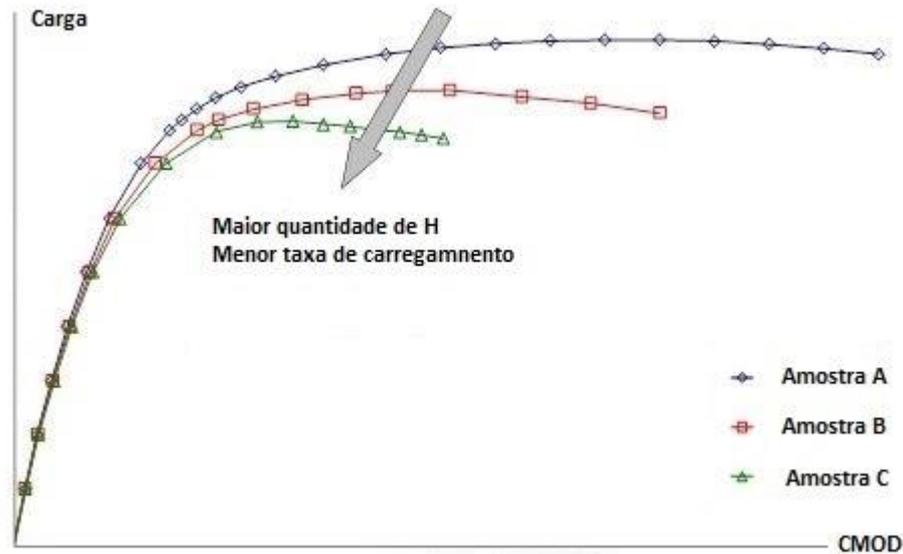
Ainda, os mesmos autores destacaram que é possível determinar a taxa ótima de carregamento por intermédio de ensaios mecânicos preliminares, empregando-se corpos de prova idênticos (mesma geometria, entalhe, localização e tamanho da pré-trinca de fadiga) sob uma gama de taxas de deformação a serem testadas. Os pesquisadores avaliam que a taxa de deformação que conduzir ao menor valor de resistência à fratura é então adotada em testes subsequentes, a fim de manter o conservadorismo dos resultados.

Os resultados obtidos, comumente, são apresentados na forma gráfica relacionando a carga suportada pelo corpo de prova versus a abertura da boca da trinca (*Crack mouth opening displacement* - CMOD).

Nestes testes, o entorno da ponta da trinca corresponde à uma região do material deformada em tração onde, devido a maior solubilidade, ocorrerá maior concentração de Hidrogênio. A presença deste elemento, atua enfraquecendo o material nesta região fazendo com que ocorra uma extensão de trinca maior do que na região circundante. Nesse processo, após um passo inicial de crescimento da trinca, o Hidrogênio irá acumular-se na nova zona plástica até que haja concentração de Hidrogênio suficiente para provocar um passo adicional de crescimento subcrítico de trinca (CHEAITANI e PARGETER, 2011).

A Figura 3.22 é uma representação esquemática que mostra a influência de diferentes taxas de carregamento em relação à quantidade de Hidrogênio presente na amostra.

Figura 3.22 Curvas representativas de carga versus abertura da boca da trinca obtidas sob diferentes taxas de carregamento.



FONTE: Adaptado de CHEAITANI e PARGETER, 2011.

Nesta pesquisa, estão destacados a seguir alguns estudos envolvendo os efeitos das taxas de deformação e de deslocamento, parâmetros estes que influenciam diretamente no tempo de teste e, conseqüentemente, no processo de difusão de Hidrogênio. Para uma melhor compreensão deste estudo, pode-se entender o efeito destas taxas de deformação/deslocamento de maneira similar ao efeito da taxa de carregamento (Taxa de K).

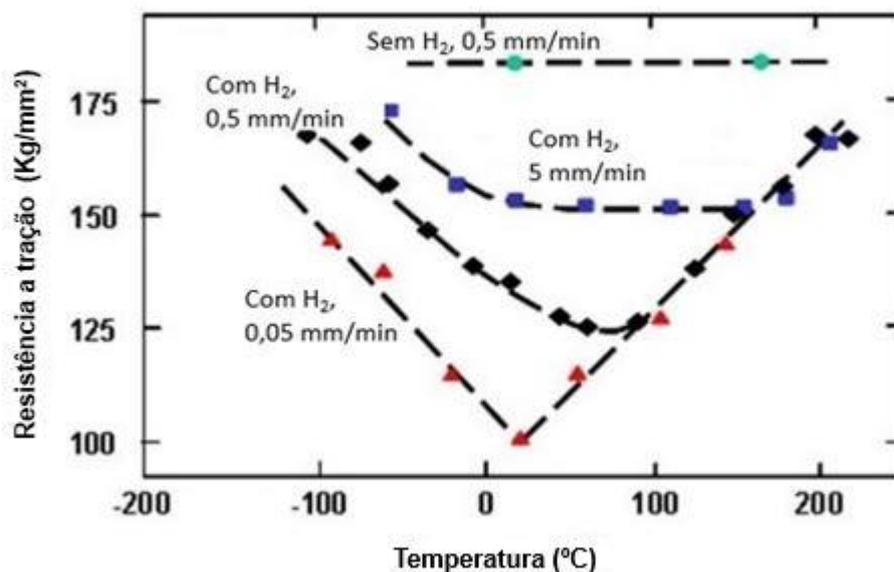
Raja e Shoji (2011) destacaram que existe uma sensibilidade da taxa de deformação em relação à temperatura. De acordo com os autores, esta sensibilidade sugere que o fenômeno é controlado pela difusão de Hidrogênio. Os pesquisadores, além disso, comentaram que as taxas de difusão do Hidrogênio são facilitadas com o acréscimo da temperatura, devido ao Hidrogênio ser liberado das armadilhas mais profundas do material, possibilitando difusão mais rápida em direção à superfície. Segundo o autor, é prática usual na indústria minimizar a quantidade de Hidrogênio em aços por um processo denominado “baking”, no qual o aço é aquecido e mantido numa determinada temperatura por certo período, sendo que os parâmetros de “baking” dependem das características do material, por exemplo, espessura e resistência mecânica.

Gravile et al. (1967) avaliaram a relação entre o efeito da temperatura e da taxa de deslocamento na fragilização do material pelo Hidrogênio. Para tal, foram realizados ensaios de tração permitindo relacionar a resistência à tração do corpo de

prova entalhado versus temperatura. Os resultados são apresentados na Figura 3.23, onde os pesquisadores observaram uma maior fragilidade em temperaturas próximas a ambiente. Através desta pesquisa, observaram que a resistência à tração do corpo de prova entalhado é fortemente dependente da taxa de deslocamento em baixas temperaturas, em virtude da insignificante difusividade do Hidrogênio, e menos dependente em temperaturas elevadas, onde ocorre acentuada difusão do Hidrogênio.

Os autores comentaram ainda que, com o aumento da temperatura, pode haver um fenômeno de recuperação da resistência à tração, caso o mecanismo de fragilização seja controlado por interações reversíveis dos átomos de Hidrogênio com os aprisionadores.

Figura 3.23 Resistência à tração do corpo de prova entalhado versus temperatura para três diferentes taxas de deslocamento.



FONTE: Adaptado de GRAVILE et al., 1967 e CHEAITANI e PARGETER, 2011.

Bourgeon, Ali e Woollin (2010) avaliaram o efeito do Hidrogênio e da taxa de deslocamento sobre a tenacidade e morfologia da fratura na região da solda em dois materiais distintos. Ambos os materiais haviam sido soldados pelo processo TIG (*Tungsten Inert Gas*) com consumível Zeron<sup>®</sup> 100X (nome comercial). Duas condições foram avaliadas: Metal de solda (MS) de um tubo de aço inoxidável dúplex (UNS S31803) que apresentava 31 ppm de Hidrogênio (concentração gerada devido ao material permanecer em serviço sob proteção catódica por vários anos, o que causou

a absorção do Hidrogênio no material) - (solda A); e MS de um tubo de AISD contendo 3 ppm de Hidrogênio, oriundo de procedimentos de soldagem (condição como soldada) - (solda B).

Os experimentos foram realizados sob controle de deslocamento, empregando-se taxas de  $K$  no valor de 0,01 e 0,06 MPa.m<sup>1/2</sup>.1/s, para o aço inoxidável dúplex (Solda A - 31 ppm de Hidrogênio). Estas taxas de  $K$  são aproximadamente 10-100 vezes menores do que as utilizadas em testes convencionais de tenacidade à fratura que, segundo a norma ISO 15653:2018 (INTERNATIONAL ORGANIZATIONS FOR STANDARDIZATION, 2018), variam entre 0,5 a 3,0 MPa.m<sup>1/2</sup> 1/s. Para o AISD (Solda B – 3 ppm de Hidrogênio), os testes foram realizados empregando-se duas taxas de  $K$  distintas (0,88 MPa.m<sup>1/2</sup>.1/s e 0,00043 MPa.m<sup>1/2</sup>.1/s).

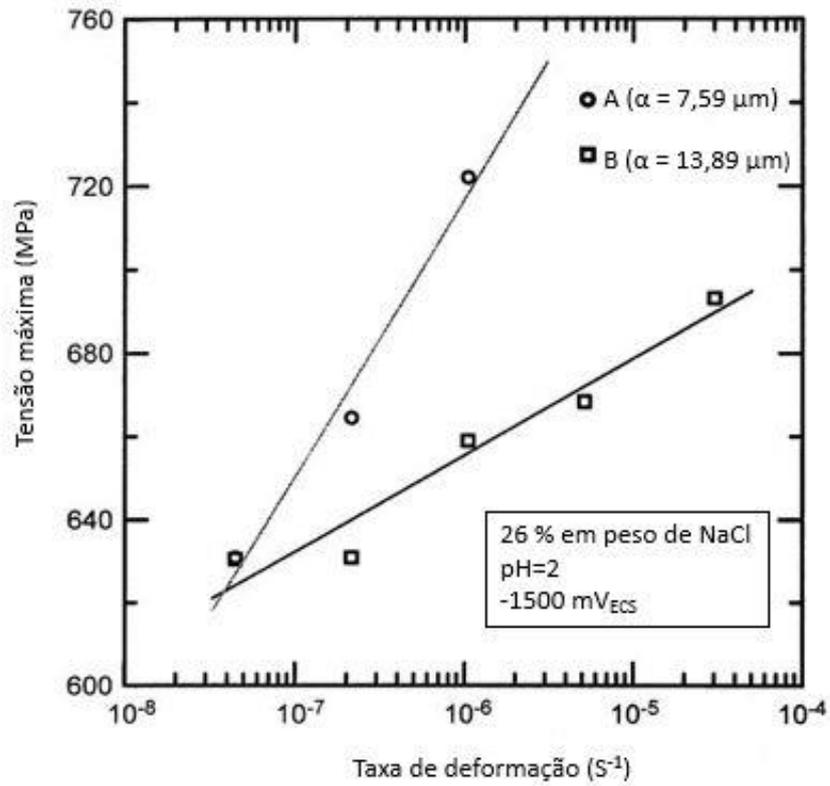
Os autores observaram que, independentemente da quantidade de Hidrogênio no material (31 ppm ou 3 ppm de Hidrogênio), há redução da tenacidade a fratura, para menores taxas de  $K$  envolvidas. Os resultados mostraram ainda, que o modo de fratura varia significativamente com o nível de Hidrogênio. O material que apresentou a maior quantidade de Hidrogênio (31 ppm) apresentou fratura totalmente frágil (clivagem), enquanto o material com baixo nível de Hidrogênio (3 ppm) exibiu fratura mista, com coalescimento de microcavidades (*dimples*) e facetas de clivagem.

Chou e Tsai (1999a) avaliaram a influência da taxa de deformação e do potencial de proteção catódica para o AISD 2205 com dois diferentes tamanhos de grão ferríticos: material A ( $\alpha=7,59 \mu\text{m}$ ) e material B ( $\alpha=13,89 \mu\text{m}$ ).

Os pesquisadores realizaram ensaios de tração em baixa taxa de deformação empregando uma solução de NaCl (26 % em peso e pH=2), submetendo o material à proteção catódica no potencial de -1.500 mV<sub>ECS</sub>.

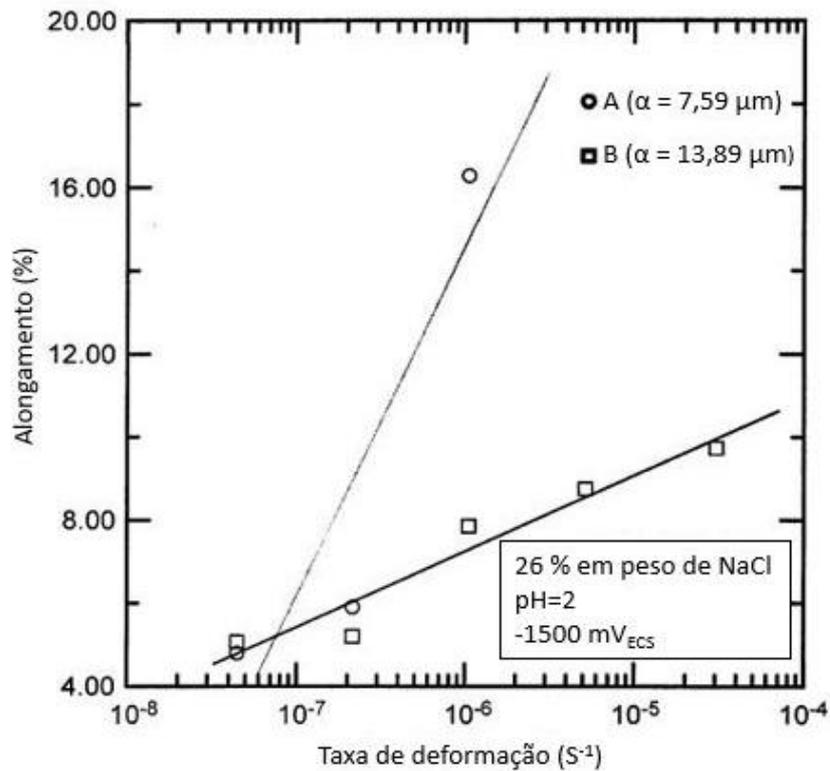
Os resultados mostraram que a perda de ductilidade é dependente do tempo e aumenta com a diminuição do logaritmo da taxa de deformação. A relação entre taxa de deformação, tensões máximas e alongamento uniforme para os materiais nas condições de ensaio relacionadas são apresentadas na Figura 3.24 e Figura 3.25, respectivamente.

Figura 3.24 Relação entre a tensão máxima e taxa de deformação.



FONTE: Adaptado de CHOU e TSAI, 1999a.

Figura 3.25 Relação entre o alongamento uniforme e taxas de deformação.



FONTE: Adaptado de CHOU e TSAI, 1999a.

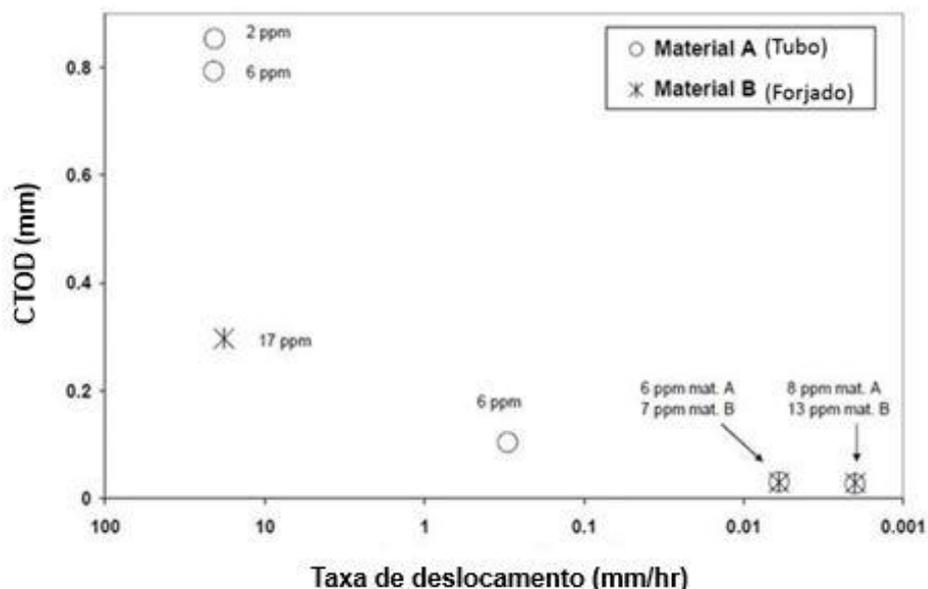
Bahrami, Bourgeon e Cheaitani (2011) avaliaram o efeito da taxa de deslocamento e da microestrutura na tenacidade à fratura do aço inoxidável dúplex 22% Cr (UNS S31803) sob carregamento de Hidrogênio. Foram avaliadas duas condições: seção de tubo com 12 polegadas de diâmetro externo, 12 mm de espessura de parede e espaçamento interaustenítico de 31  $\mu\text{m}$  (Material A) e peça na condição forjada com espaçamento interaustenítico de 44  $\mu\text{m}$  (Material B).

Os testes foram realizados em água do mar sintética a 4 °C, reproduzindo as condições ambientais do fundo do mar. Foram utilizados corpos de prova da mecânica da fratura do tipo SE (B) com geometria quadrada (12x12 mm), com base na norma ISO 12135:2016 (INTERNATIONAL ORGANIZATIONS FOR STANDARDIZATION 2016). Estes foram submetidos a carregamento de Hidrogênio antes e durante os ensaios, por meio de polarização catódica no potencial de -1.100 mV<sub>ECS</sub>.

Os experimentos mostraram que a tenacidade à fratura é reduzida à medida que são empregadas menores taxas de deslocamento. No entanto, o efeito desta taxa sobre a tenacidade à fratura parece diminuir em taxas muito lentas (taxas menores ou iguais a 0,006 mm/hora). Efeito semelhante também ocorreu com a influência do espaçamento interaustenítico sobre a tenacidade à fratura dos materiais do tubo e do forjado (31  $\mu\text{m}$  e 44  $\mu\text{m}$  de espaçamento interaustenítico, respectivamente), nas condições de ensaio avaliadas. Pode-se observar este efeito, através da curva CTOD versus taxa de deslocamento, tendo em vista que se observa um platô para taxas entre 0,02-0,006 mm/hora. Assim, com base nos estudos de Woollin e Gregori (2004 citado por Krosness, 2014), pode-se interpretar que a menor influência do espaçamento interaustenítico na tenacidade à fratura, em direção às menores taxas de deslocamento, seja devido ao efeito da superproteção catódica imposta à -1.100 mV<sub>ECS</sub>. Isso porque, nesta condição, a formação de Hidrogênio é tão elevada que mesmo em taxas mais rápidas pode-se evidenciar considerável redução nos valores da propriedade estudada.

Os resultados de tenacidade à fratura em relação as taxas de deslocamento empregadas são apresentados na Figura 3.26. Neste estudo, as diferenças nas concentrações de Hidrogênio possivelmente estão associadas a diferentes tempos de pré-carregamento.

Figura 3.26 CTOD versus taxa de deslocamento.



FONTE: Adaptado de Bahrami, Bourgeon e Cheaitani, 2011.

### 3.7 MECÂNICA DA FRATURA E ENSAIOS DE TENACIDADE A FRATURA

A mecânica da fratura é uma técnica baseada no princípio de que todos os materiais apresentam defeitos, na forma de trincas, porosidades ou inclusões (GDOUTOS, 2005; ANDERSON, 2005). Os autores salientam que a presença dos defeitos promove concentrações de tensões nas suas proximidades. Isso pode estimular a nucleação e crescimento de trincas, conduzindo à ruptura irreversível do material. Lage, Assis e Mattos (2015) comentaram que estes fatores se relacionam fortemente com a microestrutura, nível de carregamento externo e do meio à qual a estrutura está submetida.

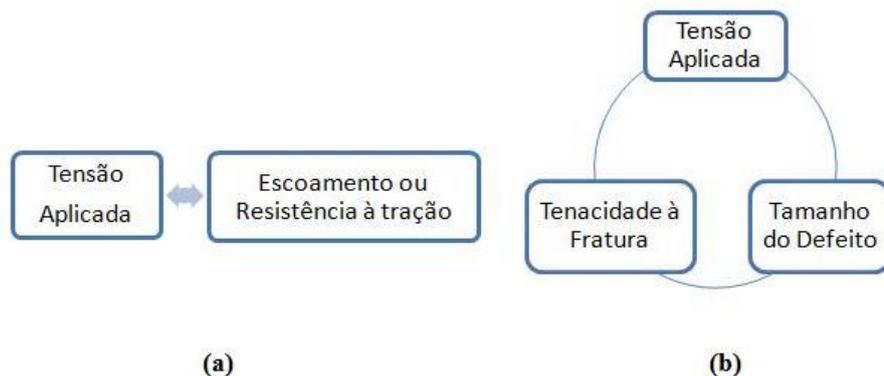
Assim, a presença intrínseca destas imperfeições nos materiais e suas influências sobre a integridade mecânica de estruturas de engenharia estimulou o surgimento da mecânica da fratura (GDOUTOS, 2005; ANDERSON, 2005).

Os autores salientam ainda, que nos projetos convencionais de engenharia, os materiais são avaliados em função de suas propriedades mecânicas, baseados no fato em que a resistência do material deve ser superior à tensão aplicada sobre os componentes. Nestes casos, o critério de falha é baseado na resistência mecânica, no escoamento do material e nas tensões aplicadas ao componente. Segundo os pesquisadores, esta abordagem é conveniente para muitas estruturas de engenharia, mas torna-se inadequada quando na presença de defeitos.

Gdoutos (2005) destacou ainda que dois fatores chaves incentivaram o desenvolvimento da mecânica da fratura: o tamanho do defeito e a inadequação do critério de falha convencional.

O primeiro fator leva em conta que a resistência do material, medida a partir de corpos de prova laboratoriais com defeitos prévios, é muitas vezes menor do que aquela prevista a partir de cálculos de engenharia. O segundo aspecto, questiona o fato de o critério convencional de falha não abranger as falhas ocorridas em tensões nominais abaixo da resistência máxima do material. A Figura 3.27 contrasta a abordagem tradicional de resistência dos materiais com a abordagem da mecânica da fratura.

Figura 3.27 Comparação entre as considerações tradicionais de resistência dos materiais (a) e as considerações da mecânica da fratura (b).



FONTE: Adaptado de ANDERSON, 2005.

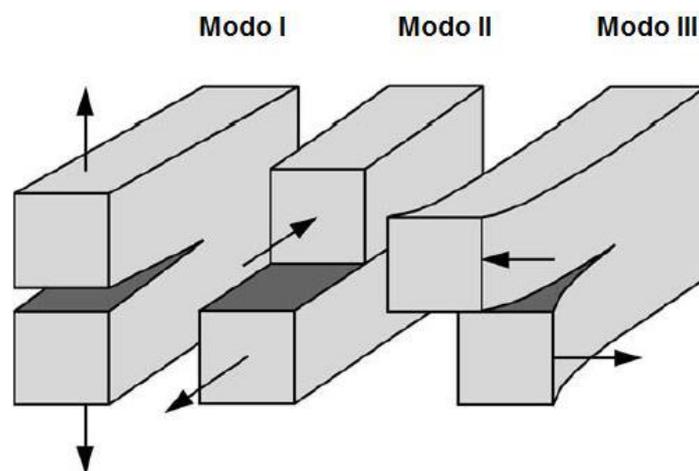
Assim, de acordo com Gdoutos (2005) e Anderson (2005), os conceitos da mecânica da fratura mostraram ser pertinentes para prever as condições de falhas em estruturas. Para isso, duas abordagens podem ser adotadas: a regida pelo comportamento linear elástico (MFLE) e a regida pelo comportamento elastoplástico (MFEP). O comportamento em deformação do material, segundo os autores, determina qual parâmetro de fratura deve ser utilizado para descrever a tenacidade à fratura do material.

Anderson (2005) destaca que a MFLE é válida apenas quando a fratura ocorrer no regime linear elástico, isto é, quando a deformação plástica (não linear) ocorre somente em uma pequena região que circunda a ponta da trinca. Ainda, o autor complementa que este parâmetro caracteriza as condições de tensões na ponta da trinca, sendo aplicado na avaliação da tenacidade à fratura de materiais que

apresentam maior resistência mecânica ou com resistência moderada desde que empregadas em espessuras razoáveis ou ainda quando fragilizados em determinado meio ou condição. Já no caso de materiais que, devido a carregamentos externos, apresentam maior deformação (condições elástoplásticas) empregam-se os conceitos da MFEP.

Assim, para quantificar a severidade do defeito, o parâmetro utilizado é o fator de intensidade de tensões (K). Este parâmetro se divide em três modos distintos, que depende do tipo de esforço aplicado, conforme mostrado na Figura 3.28 (ANDERSON, 2005).

Figura 3.28 Modos de abertura da trinca.



FONTE: Adaptado de ANDERSON, 2005.

Segundo o autor, o modo I é o mais utilizado, por empregar tensões trativas na ponta de uma trinca. A forma genérica para se determinar o valor de K no modo I é dada na Equação 24. Sendo “ $\sigma$ ” a tensão aplicada, “a” o comprimento da trinca e “Y” um fator dependente da geometria.

$$K_I = \sigma \cdot Y \cdot a^{1/2} \quad (24)$$

Desta forma, pode-se atribuir a fratura de um material a um valor de K, denominado de  $K_{Ic}$  no modo I, que representa a tenacidade à fratura do material no regime linear-elástico (ANDERSON, 2005).

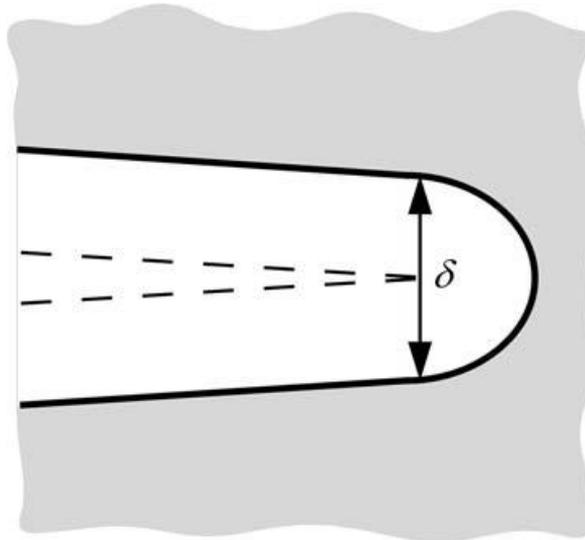
Wells (1961 citado por Anderson, 2005), descobriu que materiais de elevada tenacidade não podiam ser caracterizados pela MFLE e a partir de seus experimentos pode se concluir que essa teoria da mecânica da fratura não poderia ser empregada para uma importante classe de materiais. O autor observou que, para os materiais que apresentavam deformação plástica significativa durante o processo de fratura, ocorre o “embotamento” (arredondamento) da ponta da trinca, provocando a separação das duas superfícies da trinca. Este afastamento define o valor do CTOD, usualmente designado por  $\delta$ , conforme ilustrado na Figura 3.29. O pesquisador ainda correlacionou o valor de CTOD ( $\delta$ ) com o fator de intensidade de tensões K (no modo I de solitação), obtendo a Equação 25. Assim, considerando pequena deformação plástica na ponta da trinca, o parâmetro CTOD tem uma relação direta com o fator K, porém os limites de validade deste parâmetro são maiores do que os estabelecidos pela MFLE.

$$\delta = 4. (K_I)^2 / (E. \pi. \sigma) \quad (25)$$

Anderson (2005) enfatiza que o conhecimento dos valores de tenacidade à fratura na maioria das vezes é suficiente para descrever o comportamento do material na presença de defeitos, quando submetido às solitações mecânicas. O autor salienta a importância do comportamento em fratura dos materiais no regime elastoplástico, tendo em vista que se trata do regime na qual normalmente acompanha a maioria das aplicações estruturais envolvendo aços de média e baixa resistência mecânica. Deste modo, o desenvolvimento do método CTOD se apresenta como uma técnica consagrada para diversas aplicações práticas. Conforme destacado pelo autor, quando o valor de  $\delta$  for igual ao do  $\delta$  crítico (abertura crítica da trinca), tem-se o valor da tenacidade à fratura do material. O valor de  $\delta$  crítico pode ser tratado como uma característica da região à frente da trinca para um dado material.

Neste sentido, Franceschini (2011) destaca que quanto maior a tenacidade do material, maior será a sua capacidade de deslocar uma face da outra sem que ocorra a propagação da trinca.

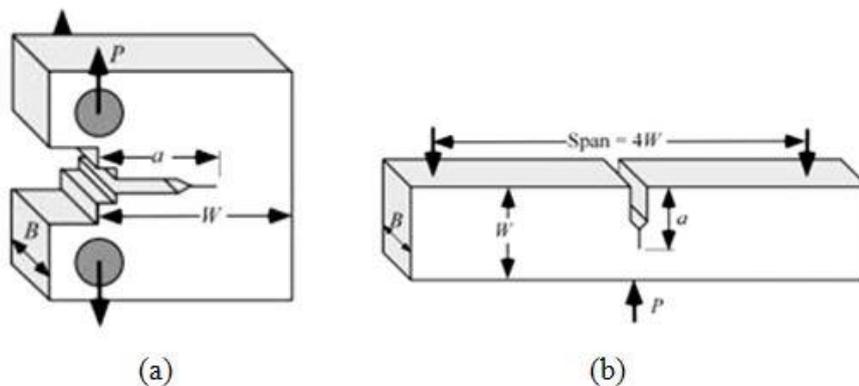
Figura 3.29 Representação esquemática do afastamento das faces da trinca ( $\delta$ ) antes que ocorra a sua propagação.



FONTE: Adaptado de ANDERSON, 2005.

Anderson (2005) comenta que normalmente são realizados testes laboratoriais para avaliação da tenacidade à fratura dos materiais. A Figura 3.30 ilustra as principais geometrias de corpos de prova empregadas nestes experimentos. Segundo o autor, o comportamento dos materiais metálicos pode ser descrito por meio de três aspectos: modos de fratura, comportamento da resistência e deformação do material e os efeitos da restrição da geometria dos corpos de prova.

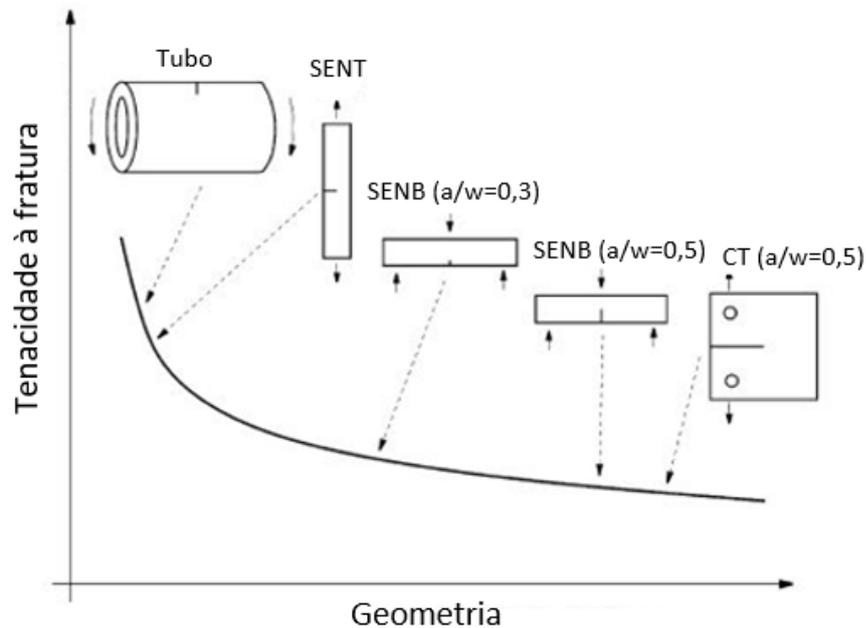
Figura 3.30 Principais geometrias de corpos de prova: (a) corpo de prova compacto de tração C (T), (b) corpo de prova submetido à flexão em três pontos SE (B).



FONTE: Adaptado de ANDERSON, 2005.

Chiesa et. al. (2001) destacaram que através da geometria SE (B) é possível obter dados de tenacidade à fratura mais realistas, quando comparados aos corpos de prova do tipo *Compact tension* C (T), conforme ilustração da Figura 3.31.

Figura 3.31 Ilustração esquemática da influência da geometria do corpo de prova nos dados de tenacidade à fratura.

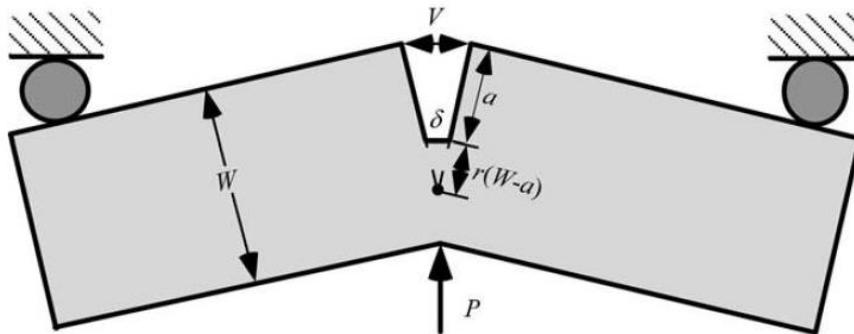


FONTE: Adaptado de CHIESA et al, 2001.

Nesta pesquisa, será apenas demonstrada a relação física para estimar o valor do CTOD de carga máxima ( $CTOD_{máx}$ ) para corpos de prova SE (B), conforme apresentado na Figura 3.32. Esta medida pode ser obtida de forma indireta, a partir da abertura da boca da trinca, do inglês *crack mouth opening displacement (CMOD)*, com o emprego de um extensômetro (*clip gauge*), acoplado junto às arestas do entalhe do corpo de prova. A relação entre estes valores está descrita na norma ISO 12135:2016 (INTERNATIONAL ORGANIZATIONS FOR STANDARDIZATION 2016), de acordo com a Equação 26, representada por parâmetros geométricos do corpo de prova, onde “r” é o fator rotacional, uma constante adimensional com valor entre 0 e 1.

$$\delta / r (W-a) = V / (r (W-a) + a) \quad (26)$$

Figura 3.32 Modelo para estimar o valor do CTOD para corpos de prova SE (B).



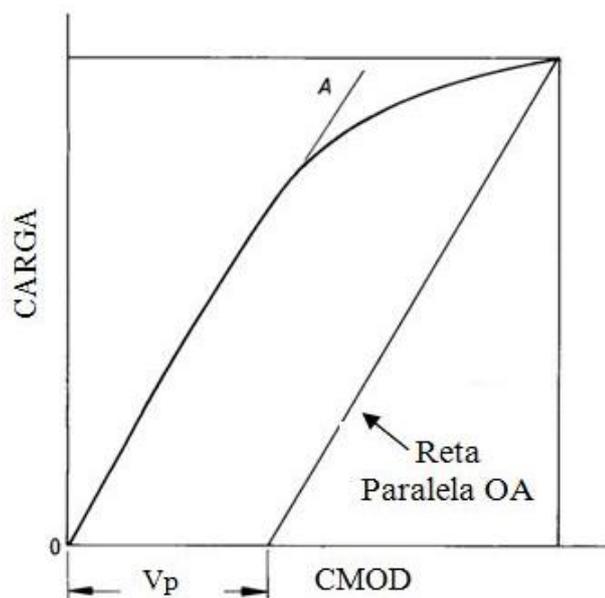
FONTE: Adaptado de ANDERSON, 2005.

De acordo com a norma ISO 12135:2016 (INTERNATIONAL ORGANIZATIONS FOR STANDARDIZATION, 2016), o valor de  $\delta$  é calculado através de duas componentes, uma elástica ( $\delta_{el}$ ) e outra plástica ( $\delta_{pl}$ ), ( $\delta = \delta_{el} + \delta_{pl}$ ), de acordo com a Equação 27. O cálculo para se determinar o valor de tenacidade à fratura considera os dados do material, tais como módulo de elasticidade (E), tensão de escoamento ( $\sigma_{YS}$ ), dados geométricos dos corpos de prova e da abertura da boca da trinca ou entalhe (V) do corpo de prova durante o ensaio de tenacidade à fratura.

$$\delta = \delta_{el} + \delta_{pl} = (1-\nu^2).K^2 / (2.\sigma_{YS}.E) + (0,4(W-a_0).V_p) / (0,4W+0,6 a_0+z) \quad (27)$$

O valor de abertura da boca da trinca ( $V_p$ ), utilizado na determinação do  $CTOD_{m\acute{a}x}$ , é obtido traçando-se uma reta paralela ao regime linear-elástico da curva Carga versus CMOD. A Figura 3.33 ilustra o procedimento para determinar o valor de  $V_p$ , com base na norma ISO 12135:2016 (INTERNATIONAL ORGANIZATIONS FOR STANDARDIZATION, 2016).

Figura 3.33 Procedimento para determinar o valor de  $V_p$ .



FONTE: Adaptado de NORMA ISO, 2016.

De acordo com Abreu (2012) e Canterle (2014), muitas técnicas foram desenvolvidas para monitorar o crescimento instantâneo da trinca, que possibilita uma medida mais precisa do tamanho real da trinca. Segundo a norma ASTM E1820: 2020 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2020), o método por queda de potencial (QP) ou *direct current potential drop (DCPD)*, é empregado principalmente para monitorar o crescimento da trinca em meios agressivos. Para isso, os terminais de medição são soldados nos corpos de prova e protegidos com resina epóxi-polimérico, evitando que o meio de ensaio interfira nos contatos elétricos.

Esta técnica, segundo a mesma norma, consiste basicamente em aplicar uma corrente elétrica controlada ao longo do corpo de prova, podendo ser contínua ou alternada. Assim, para corpos de prova da mecânica da fratura pré-trincados, como é o caso dos corpos de prova empregados nesta pesquisa, à medida que a trinca cresce, a área efetiva do corpo de prova diminui e a resistência elétrica aumenta ( $R=\rho.l/A$ ). O valor da tensão elétrica aplicada nos terminais do corpo de prova responde a lei de Ohm ( $U=R.I$ ), ou seja, se o valor de corrente for constante e a resistência do corpo de prova aumenta à medida que diminui a seção, mede-se um acréscimo de potencial. Deste modo, a partir das equações contempladas pela norma ASTM E1820:2020 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2020) é possível determinar, instantaneamente ao longo do ensaio, o crescimento da trinca no material.

### 3.7.1 Ensaios de tenacidade à fratura em regiões soldadas

Anderson (2005) descreve que as juntas soldadas comumente apresentam microestruturas heterogêneas, morfologias irregulares e uma complexa distribuição das tensões residuais. Esses fatores tendem a aumentar os riscos de fratura frágil.

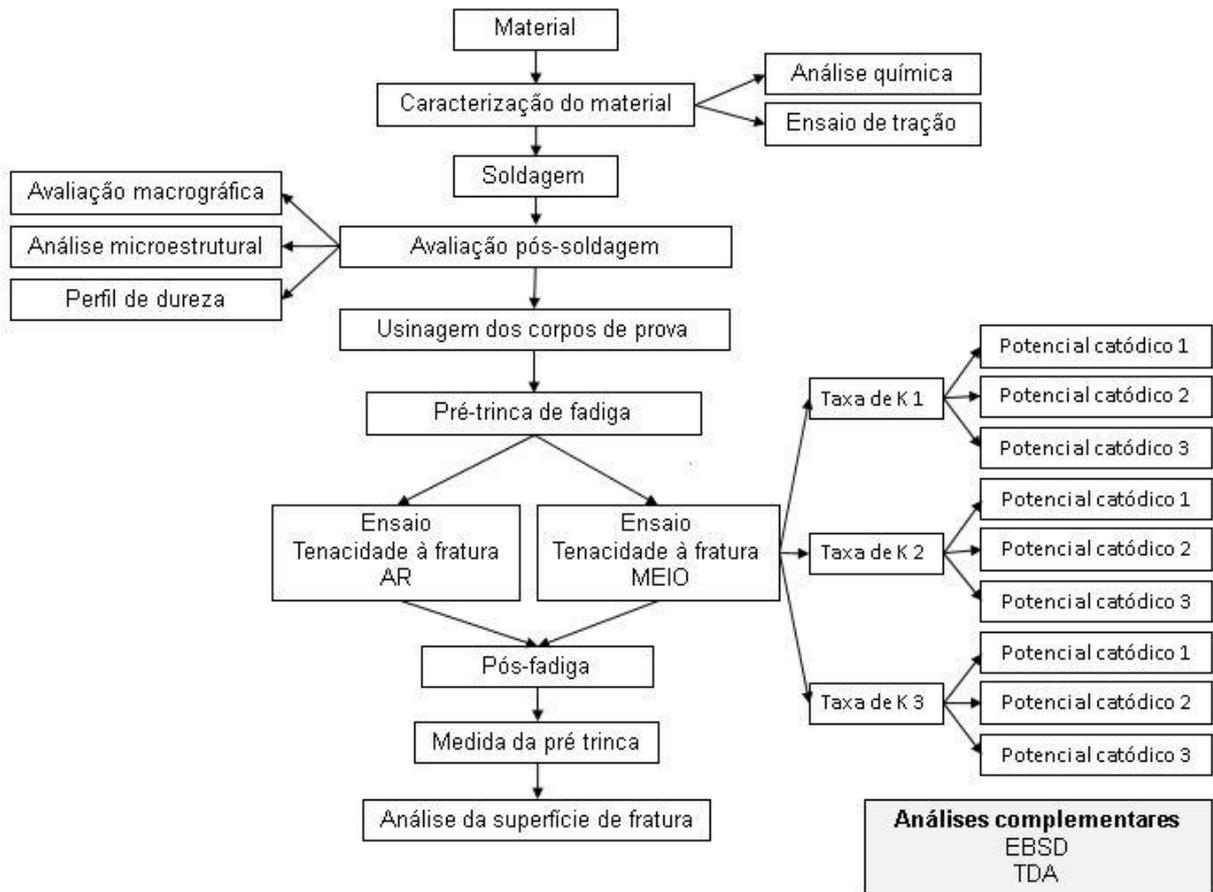
Desta forma, segundo o pesquisador, não se pode simplesmente avaliar a resistência à fratura em regiões soldadas, como se fosse uma secção homogênea do material. Assim, deve-se atentar para uma série de fatores, tais como a escolha adequada da geometria do corpo de prova e as dificuldades de usinagem, devido aos formatos irregulares do material. Ainda, deve se ter uma atenção especial quanto à localização do entalhe do corpo de prova, devido às heterogeneidades microestruturais típicas das juntas soldadas. Outro fator importante a ser considerado, diz respeito à maior dificuldade na execução das pré-trincas de fadiga nas juntas soldadas, devido à presença de tensões residuais que podem influenciar a linearidade da propagação da trinca.

Por este motivo, o pesquisador considera importante que, após os ensaios de tenacidade à fratura, seja realizado o seccionamento do corpo de prova, visando avaliar com precisão, o caminho percorrido pela trinca.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A fim de auxiliar no entendimento do presente estudo, a Figura 4.1 apresenta o fluxograma geral das atividades realizadas neste projeto.

Figura 4.1 Fluxograma de atividades realizadas neste estudo.



FONTE: O autor.

### 4.1 MATERIAL

O material investigado é o AISD UNS S32750 na condição de tratamento térmico de recozimento. De acordo com as informações do fabricante, a composição química nominal e as propriedades mecânicas estão apresentadas na Tabela 4.1 e Tabela 4.2, respectivamente. O número equivalente de resistência ao pite ( $PRE_N$ ) para este material é de 42,9 (SANDVIK MATERIALS TECHNOLOGY 2017).

Tabela 4.1 Composição química do material de acordo com o fabricante

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
% em peso	≤0,03	≤0,8	≤1,2	≤0,025	≤0,015	25	7	4	0,3

FONTE: Adaptado de SANDVIK MATERIALS TECHNOLOGY, 2017.

Tabela 4.2 Propriedades mecânicas do material de acordo com o fabricante.

Material/Propriedades	$\sigma_{ys}$ (MPa)	$\sigma_{UTS}$ (MPa)	$\varepsilon = \delta L/L_0$ (%)
<b>AISD UNS S32750</b>	≥550	800-1000	≥25

FONTE: Adaptado de SANDVIK MATERIALS TECHNOLOGY, 2017.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MECÂNICA DO MATERIAL

Os dados de composição química e propriedades mecânicas do material fornecidas pelo fabricante foram comparados com os ensaios experimentais.

A análise de composição química do material foi realizada via espectrometria de emissão ótica, em um equipamento da marca Spectro, modelo Spectrolab.

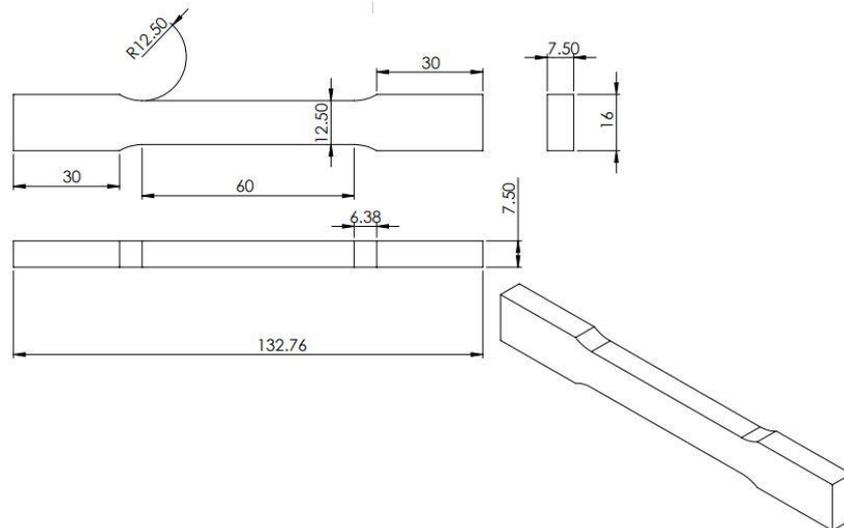
As propriedades mecânicas do material foram obtidas por meio de ensaios mecânicos de tração em corpos de prova instrumentados e dimensionados com base na norma ASTM E8M:2013 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS 2013), a qual define métodos para ensaios de tração em materiais metálicos. Estes foram instrumentados com extensômetro de tração integrado à própria máquina, sendo que, adicionalmente, foram acoplados *strain gages* para a determinação do módulo de elasticidade e do coeficiente de Poisson, conforme diretrizes das normas ASTM E132:2017 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2017) e ASTM E111:2017 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2017), respectivamente.

A usinagem dos corpos de prova para ensaios de tração foi realizada através de um equipamento de corte por eletroerosão a fio da marca Fanuc, modelo Robocut. Os corpos de prova foram obtidos paralelamente ao eixo principal do componente e o sentido de laminação.

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina eletromecânica, marca Instron, modelo 5585H. Os ensaios foram realizados em triplicata, empregando-se corpos de prova, conforme dimensões apresentadas na Figura 4.2. Estes, foram submetidos a um carregamento constante e crescente até a ruptura do material. Os

testes foram realizados via controle de deslocamento, com velocidade do travessão de 0,125 mm/s, equivalendo a uma taxa de deformação de aproximadamente  $6E-5$  1/s. A deformação foi determinada através de um extensômetro de tração do tipo *clip gage* integrado à própria máquina.

Figura 4.2 Dimensões dos corpos de prova de tração (Unidade: mm).



### 4.3 SOLDAGEM DOS TUBOS

Os segmentos de tubos de AISI UNS S32750 possuem 18,5 mm de espessura e 168 mm de diâmetro externo. Estes foram soldados por meio do processo TIG orbital automático pulsado multicamadas (*Pulsed Gas Tungsten Arc Welding (GTAW-P)*).

O equipamento de soldagem TIG possui alimentador para consumível e sistema de automatização capaz de realizar movimento orbital e efetuar o tecimento, que consiste no movimento da tocha, para um melhor preenchimento da junta soldada, conforme mostra a Figura 4.3.

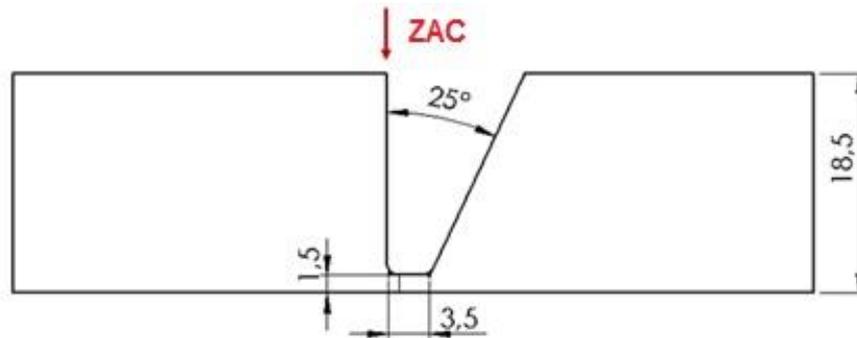
Figura 4.3 Realização da soldagem dos corpos de prova.



FONTE: O autor.

A geometria de chanfro em meio V (Figura 4.4) possui um lado reto e foi empregada especialmente para viabilizar a realização de ensaios da mecânica da fratura com o plano da trinca localizado na zona afetada pelo calor (ZAC).

Figura 4.4 Geometria e dimensões da junta soldada (Unidade: mm).



FONTE: O autor.

Foi empregado o metal de adição AWS A 5,9: ER 2594. De acordo com as especificações do fabricante, este consumível foi especialmente desenvolvido para a soldagem do AISD UNS S32750 e outros aços inoxidáveis superdúplex. A composição química deste consumível está apresentada na Tabela 4.3 e as propriedades mecânicas esperadas para o MS (temperatura ambiente) estão mostradas na Tabela 4.4 (SANDVIK MATERIALS TECHNOLOGY 2017b).

Nota-se que a composição química do consumível apresenta teor de Ni na faixa de 2 a 4 % superior ao MB. Este maior percentual de Ni, segundo Reick, Pohl e Padilha (1990) e Ferreira (2012), auxilia no controle dos desequilíbrios microestruturais oriundos dos procedimentos de soldagem.

Tabela 4.3 Composição química do consumível.

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
% em peso	≤0,02	0,6	0,3	≤0,02	≤0,015	24,5	9,6	4	0,21

FONTE: Adaptado de SANDVIK MATERIALS TECHNOLOGY 2017b.

Tabela 4.4 Propriedades mecânicas esperadas para o metal de solda (MS) na temperatura ambiente.

Material \ Propriedades	$\sigma_{ys}$ (MPa)	$\sigma_{UTS}$ (MPa)	$\epsilon = \delta L/L_0$ (%)
AWS A5,9:ER 2594	650	850	25

FONTE: Adaptado de SANDVIK MATERIALS TECHNOLOGY 2017b.

Neste processo de soldagem, o diâmetro do arame do metal de adição foi de 0,8 mm para o passe de raiz e seu reforço. Já para os passes de enchimento e acabamento, foi utilizado um arame com 1 mm de diâmetro.

Durante a soldagem, o avanço da tocha para o passe de raiz e seu reforço foi realizado com trajetória linear. Já para os passes de enchimento e acabamento, empregou-se movimento da tocha em “zig-zag”, com a finalidade de facilitar o preenchimento da junta soldada.

Como gás de proteção, foi utilizada uma mistura de 78% de argônio; 20% de Hélio e 2% de Nitrogênio, com uma vazão de 12 L/min. A proteção de purga foi realizada com gás Nitrogênio, com vazão de 20 L/min.

Vale destacar que se deve tomar alguns cuidados especiais, a fim de garantir a qualidade do processo de soldagem. Para obter um ambiente de soldagem livre de contaminantes de partículas de aço-carbono, aços-liga ou metais não ferrosos, foi realizada a limpeza, por meio de escovamento, entre cada passe de soldagem.

Ainda, é importante destacar que as tolerâncias dimensionais do chanfro devem ser rigorosamente respeitadas. Como a seção reta do chanfro dificulta o acesso da tocha, deve-se garantir que inclinação da tocha permita o adequado preenchimento da junta soldada.

Outro ponto relevante a ser considerado no processo de soldagem é a possível ovalização do tubo. Isso porque, em um processo automatizado, a ovalização do tubo, aliada às variações dimensionais do chanfro, pode induzir à ocorrência de descontinuidades durante a soldagem. A Tabela 4.5 apresenta os parâmetros de soldagem empregados.

Tabela 4.5 Parâmetros de soldagem dos corpos de prova.

<b>Parâmetros de soldagem (AISD UNS S32750).</b>				
<b>Procedimento\Passes</b>	<b>Raiz</b>	<b>Reforço</b>	<b>Enchimento</b>	<b>Acabamento</b>
<b>Diâmetro do arame - metal de adição (mm)</b>	0,8	0,8	1,0	1,0
<b>Corrente de Pico/Base (A)</b>	180/110	180/110	180/110	180/110
<b>Tempo de Pico/Base (s)</b>	0,3/0,2	0,3/0,2	0,3/0,2	0,3/0,2
<b>Velocidade do arame Pico/Base (m/min)</b>	1,2/0,9	1,4/1,0	1,4/1,0	1,6/1,2
<b>Velocidade de soldagem (cm/min)</b>	10	10	10	10
<b>Amplitude de tecimento (mm)</b>	NA	NA	1-3	2-4

Continuação

Parâmetros de soldagem (AISD UNS S32750).				
Procedimento\Passes	Raiz	Reforço	Enchimento	Acabamento
Frequência de tecimento (Hz)	NA	NA	1,5-2,0	1,5-2,0
Energia de soldagem (J/mm)	801			
Temperatura de interpasses (°C)	150			

FONTE: Adaptado de SANDVIK MATERIALS TECHNOLOGY, 2017b.

#### 4.4 AVALIAÇÃO MACROGRÁFICA DA SOLDA E ANÁLISE MICROESTRUTURAL DO MATERIAL

Para estas análises, foram obtidas amostras do AISD no sentido longitudinal do componente, contendo as três regiões do material (MB, ZAC e MS). A preparação dos corpos de prova seguiu as recomendações da norma ABNT NBR 13284:1995 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1995).

Para a avaliação macrográfica da solda, foi realizado um ataque químico eletrolítico com o reagente KOH 56 % (56 gramas de KOH em 100 ml de água destilada). Este ataque foi realizado na temperatura ambiente durante 5-10 segundos, empregando-se, uma densidade de corrente de 14,9 A/m<sup>2</sup> e voltagem de 0,4 V, aproximadamente.

Para a análise da microestrutura, empregou-se o reativo químico Behara modificado cuja composição é de 80 ml de água destilada, 20 ml de ácido clorídrico, 1g metabissulfito de potássio e 2g de bifluoreto de amônio. O ataque químico foi realizado na temperatura ambiente durante 5-10 segundos por imersão da amostra.

A aquisição de imagens para a avaliação macro e microestrutural foi via microscopia ótica (MO), utilizando-se um microscópio marca Olympus, modelo BX 58M, com as micrografias obtidas através de câmera digital acoplada ao microscópio.

Através da avaliação microestrutural, foi possível quantificar as fases ferrita e austenita presentes no MB e MS do AISD, para cada passe da junta soldada. A análise de fases foi realizada através do software de análise de imagens Image J™ (RASBAND 2017), com base na norma ASTM E 562:2011 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2011).

A precisão da quantificação de fases é avaliada através de análise estatística, pelos parâmetros: desvio padrão (s), intervalo de confiança de 95% (IC) e percentual de acurácia relativa (% RA), tudo com base na norma ASTM E112:2013 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013).

O desvio padrão é uma medida que expressa a dispersão de um grupo de dados em relação à média. O intervalo de confiança de 95 % representa uma medida de incerteza e a acurácia relativa corresponde a uma medida da qualidade dos dados.

A norma ASTM E112:2013 sugere, como regra geral, que um percentual de RA de 10% ou menor é considerado uma precisão aceitável para a maioria dos propósitos (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013).

O cálculo dos dois últimos parâmetros é realizado através do emprego das Equações 28 e 29, onde “n” representa o número de medições, “t” representa um multiplicador do intervalo de confiança (IC) como função de “n” e “ $\bar{x}$ ” indica a média dos testes realizados.

$$95 \% \text{ IC} = (t.s) / n^{1/2} \quad (28)$$

$$\% \text{ RA} = (95\% \text{ IC} / \bar{x}).100 \quad (29)$$

Para um melhor detalhamento da microestrutura, além da análise via MO, foi realizada também análise via a técnica de difração de elétrons retroespalhados (*electron backscatter diffraction - EBSD*). Assim, através desta técnica, foi possível determinar o percentual de fases presentes e também o tamanho de grão efetivo das fases, cálculo este que considera contornos de grão de alto ângulo, isto é, aqueles com diferença de orientação cristalina maior do que 15 graus.

Para as análises de EBSD, as amostras foram polidas eletroquimicamente em uma solução denominada Groesbeck, composta por 57 ml de glicerol, 7 ml de água destilada e 50 ml de ácido fosfórico a aproximadamente 60 °C, durante 10-15 minutos, na voltagem de 30 V. Após o polimento, as amostras foram colocadas no interior da câmara do microscópio de alta resolução FEI™ Quanta FEG 450 e, em seguida, a amostra foi inclinada 70° em relação à base da câmara. Este procedimento é realizado para intensificar a intensidade do sinal do feixe de elétrons retroespalhados, pois quando o feixe de elétrons incide perpendicularmente sobre a amostra, a intensidade do sinal de elétrons retroespalhados é muito baixa. Durante a análise, foi empregado o controle de foco dinâmico visando manter toda a imagem em foco durante a aquisição de dados.

No entanto, neste estudo, utilizou-se a técnica de EBSD apenas para a região do MB do aço AISD UNS S32750. Esta análise visa comparar o resultado da determinação de fases via EBSD com o obtido via análise de fases tradicional, realizada através de software de análise de imagem - Image J™.

Contudo, observou-se que, independente da técnica empregada, os resultados da análise de fases do MB foram muito semelhantes. Desta forma, devido à técnica de EBSD ser considerada uma análise bastante lenta e de custo elevado, optou-se que, para a região da junta soldada (MS), seria realizada a quantificação das fases apenas por meio da análise de imagens tradicional, atendendo, igualmente, os interesses desta pesquisa.

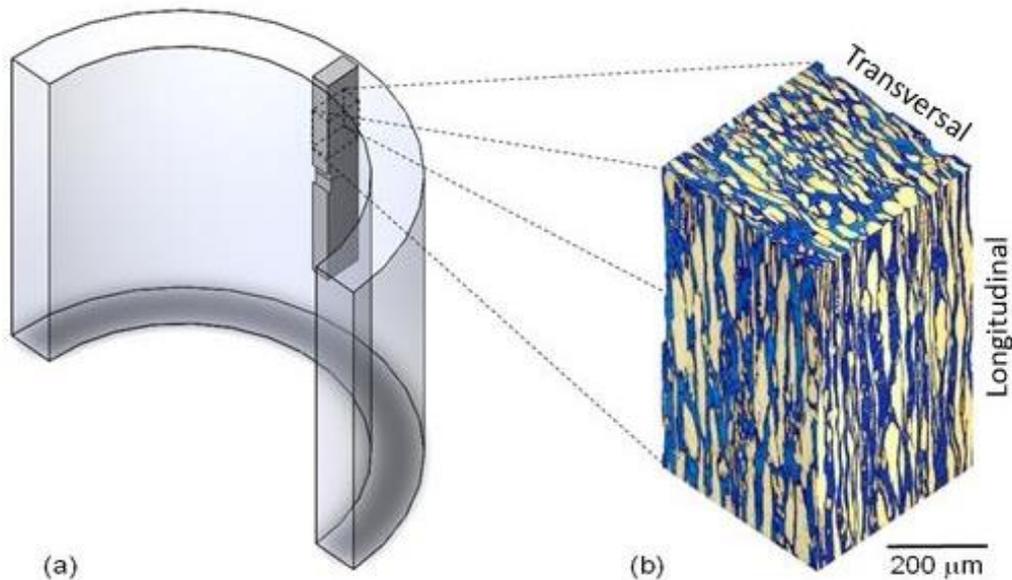
#### 4.5 PERFIL DE DUREZA

Os ensaios de microdureza foram realizados em perfis no sentido longitudinal da amostra. Foi utilizado um microdurômetro Instron, modelo Tuckon, na escala Vickers (HV). Os perfis de microdureza tiveram como ponto de origem o MB, deslocando-se lateralmente através da ZAC e MS até atingir novamente o MB. Foram realizados 5 perfis de microdureza, sendo que a distância entre eles foi de 3 mm e as indentações foram executadas com espaçamento de 0,2 mm e carga de 0,3 kgf.

#### 4.6 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA ENSAIOS DE TENACIDADE À FRATURA

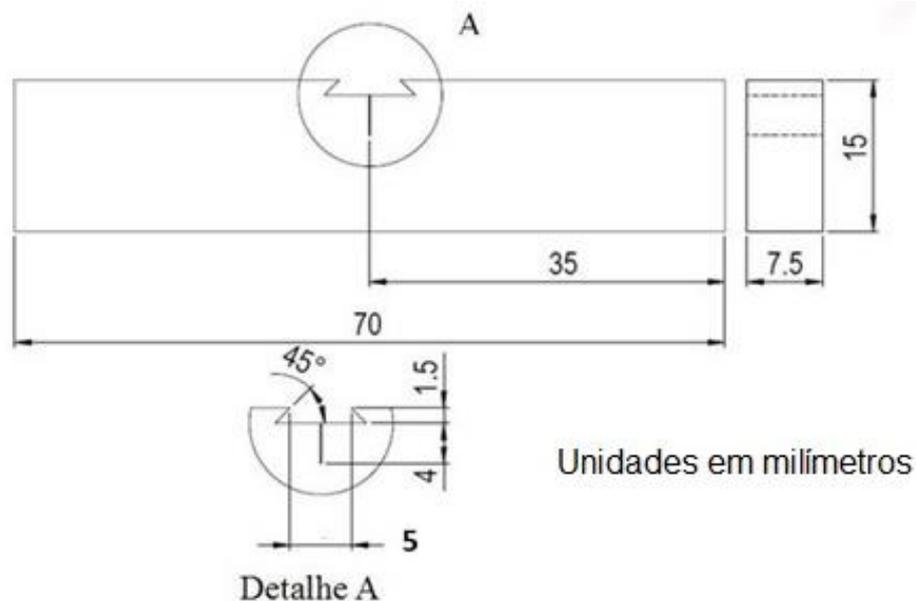
A partir do segmento de tubo, foram usinados corpos de prova do tipo *Single Edge Notched Bending SE (B)* da mecânica da fratura. Os corpos de prova foram dimensionados com base nas normas ASTM E1820:2020 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2020) e ISO 12135:2016 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2016), normas estas que definem métodos para ensaios de tenacidade à fratura de materiais metálicos. A Figura 4.5 ilustra a orientação dos corpos de prova no segmento de tubo. Estes foram obtidos no sentido longitudinal do componente, respeitando o sentido da laminação e seguindo a orientação L-R (longitudinal-radial) especificada pela norma ASTM E1823:2011 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2011). A Figura 4.6 apresenta as dimensões destes corpos de prova.

Figura 4.5 Representação esquemática da abordagem adotada para a extração dos corpos de prova do segmento de tubo (a) e microestrutura na direção longitudinal (laminação) e no sentido transversal (b).



FONTE: Adaptado de SCHEID et al., 2017.

Figura 4.6 Dimensões dos corpos de prova tipo SE (B) utilizados nos ensaios de tenacidade à fratura.



FONTE: O autor.

A usinagem dos corpos de prova foi realizada através de um equipamento de corte por eletroerosão a fio, mesmo equipamento empregado na obtenção dos corpos de prova para os ensaios de tração. Após a usinagem, os corpos de prova foram submetidos a um pré-trincamento em fadiga. Antes da execução da pré-trinca, foi feita

uma preparação lateral de cada corpo de prova na região de propagação da trinca, por meio de lixamento. Esta etapa possibilita a remoção da oxidação superficial gerada durante o processo de usinagem, facilitando a visualização da pré-trinca. Esta foi posicionada partindo da região interna do tubo, simulando defeitos internos, considerando as regiões do MB, ZAC e MS.

Após a preparação dos corpos de prova, o pré-trincamento em fadiga foi realizado em uma máquina servo-hidráulica MTS modelo 810, de acordo com os procedimentos estabelecidos pela norma ASTM E399:2009 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2009). Para abertura de trinca, foi empregado o método da “*compliance*”, respeitando a relação desejada de  $a/W=0,5$ , onde “a” corresponde à distância do centro de aplicação da carga até o final da pré-trinca de fadiga e “W” corresponde à largura do corpo de prova. De acordo com a norma ISO 12135:2016 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2016), esta relação corresponde a um fator de forma  $f(a/W) = 2,66$ , parâmetro necessário na aplicação dos conceitos da mecânica da fratura.

Vale destacar que as normas ISO 12135:2016 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2016) e ISO 15653:2018 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2018) estabelecem que a soma da extensão entre entalhe e pré-trinca esteja entre 0,45 a 0,70 W.

#### 4.6.1 Determinação do passe de soldagem principal

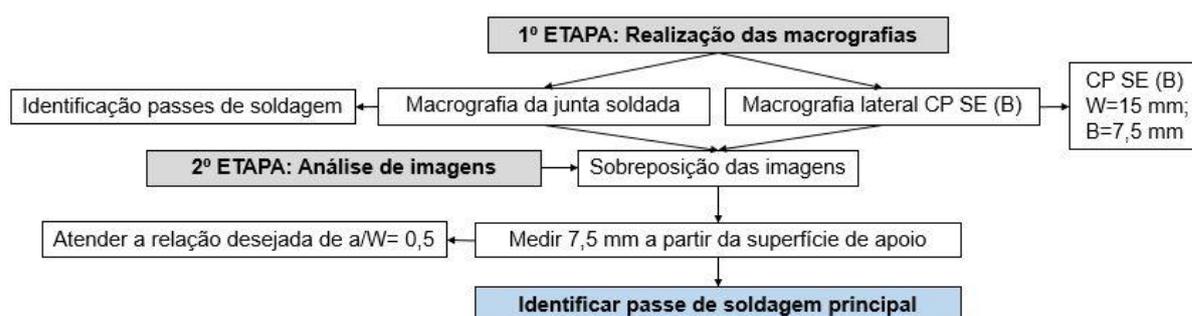
A fim de auxiliar na correta interpretação dos resultados dos ensaios de tenacidade à fratura, convém se determinar o passe principal de soldagem, ou seja, aquele no qual ocorreu o término da propagação da pré-trinca de fadiga.

Desta maneira, foram realizadas algumas etapas auxiliares que permitiram identificar esta região de interesse. A primeira etapa consistiu em realizar uma macrografia da junta soldada, identificando cada um dos passes de soldagem. Em seguida, antes da execução do ensaio de tenacidade à fratura, para alguns corpos de prova foram realizadas macrografias laterais, que representam imagens da face lateral do corpo de prova, nas quais possibilitaram observar o caminho percorrido pela pré trinca de fadiga e ponto final de propagação. Finalmente, estas imagens (macrografia da solda e a macrografia da lateral do corpo de prova) foram sobrepostas.

A segunda etapa consistiu em medir 7,5 mm a partir da superfície de apoio, buscando atender a relação desejada de  $a/W = 0,5$  (lembrando que a dimensão dos

corpos de prova SE (B) empregadas nesta pesquisa apresentam largura (W) igual a 15 mm e espessura (B) igual a 7,5 mm). A Figura 4.7 apresenta o fluxograma detalhando as etapas da determinação do passe de soldagem principal.

Figura 4.7 Etapas para determinação do passe de soldagem principal.



#### 4.7 ENSAIO DE TENACIDADE À FRATURA AO AR

Os ensaios de tenacidade à fratura ao ar foram realizados em uma máquina de ensaios eletromecânica, marca EMIC, modelo DL 2000, submetendo-se os corpos de prova SE (B) a uma taxa de K (fator de intensidade de tensões) constante entre 0,5 – 3,0 MPa.m<sup>1/2</sup>.1/s (entre 16 e 95 N.mm<sup>-3/2</sup>.1/s), durante o estágio inicial de deformação elástica, de acordo com as recomendações da norma ASTM E1820:2020 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2020).

O procedimento para medir o crescimento instantâneo da trinca foi realizado através da técnica de queda de potencial (*DCPD – Direct current potencial drop*), baseado na norma ASTM E1820:2020 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2020).

Os acessórios para auxiliar na medição foram: uma fonte de corrente, marca Agilent, modelo N5744A, um multímetro digital com 05 dígitos de precisão e um computador com software *labview*. Já a medição da abertura da boca da trinca (*Crack Mouth Opening Displacement-CMOD*) foi realizada por um *clip gauge* acoplado às arestas do corpo de prova. Após realizar todas as conexões, manteve-se a fonte de corrente estabilizando por um período de 1 hora antes de iniciar o ensaio, com a finalidade de evitar variações nos dados iniciais de tensões medidas.

Utilizou-se como critério de parada do ensaio de tenacidade à fratura uma queda de carga no valor de aproximadamente 10 % em relação à carga máxima suportada pelo corpo de prova. Após os ensaios, foi feita a separação do corpo de

prova por fadiga (pós-fadiga), com o objetivo de melhor definir, na superfície de fratura, a região de interesse do ensaio.

A tenacidade à fratura do material foi avaliada através do parâmetro *Crack Tip Opening Displacement* – *CTOD*, relativos a carga máxima ( $CTOD_{máx}$ ).

Os ensaios de tenacidade à fratura ao ar para o MB foram realizados em triplicata, obtendo-se ao final o valor médio de  $CTOD_{máx}$ . Para as demais regiões (ZAC e MS), foi empregado apenas 1 (um) corpo de prova representativo para o teste ao ar, em função da restrita disponibilidade de material para as análises.

#### 4.8 ENSAIO DE TENACIDADE À FRATURA ASSISTIDA PELO AMBIENTE

Os ensaios de tenacidade à fratura assistida ao ambiente foram realizados no mesmo equipamento utilizado nos ensaios de tenacidade à fratura ao ar.

Como não há uma especificação padrão em relação às taxas de carregamento (taxas de K) a serem empregadas nos ensaios em ambiente agressivo, foram tomados como base trabalhos prévios realizados por Bahrami, Bourgeon e Cheaitani (2011) e Fonseca et al. (2014). Deste modo, foram avaliados três níveis distintos de carregamentos, sendo empregadas taxas de K de 0,02; 0,05 e 0,10  $N \cdot mm^{-3/2} \cdot 1/s$ .

Os ensaios foram realizados em água do mar sintética naturalmente aerada e na temperatura ambiente. Objetiva-se, com estes experimentos, simular as condições próximas à aplicação deste material em equipamentos e componentes submarinos protegidos contra a corrosão por proteção catódica.

A água do mar sintética foi preparada com base na norma ASTM D 1141:2008 (*Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*) (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2008), sendo que a sua composição química (concentração em mol/L) está apresentada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Componentes da água do mar sintética e respectivas concentrações.

Componentes	Concentração (mol/L)
NaCl	$4,20 \times 10^{-1}$
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$1,88 \times 10^{-2}$
CaCl <sub>2</sub> (anidro)	$1,04 \times 10^{-2}$
CaCl <sub>2</sub> (hidratado)	$1,57 \times 10^{-3}$
SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	$4,09 \times 10^{-5}$
KCl	$9,3 \times 10^{-3}$

Continuação	
Componentes	Concentração (mol/L)
<b>NaHCO<sub>3</sub></b>	2,39x10 <sup>-3</sup>
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	2,90x10 <sup>-2</sup>
<b>KBr</b>	8,40x10 <sup>-4</sup>
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	4,37x10 <sup>-4</sup>
<b>NaF</b>	7,14x10 <sup>-5</sup>

FONTE: O autor.

Para o sistema de proteção catódica, utilizou-se um potenciostato para polarização dos corpos de prova na água do mar sintética, através da aplicação de potenciais catódicos definidos. Foram empregados neste estudo três potenciais catódicos no valor de -650, -850 e -1.100 mV<sub>ECS</sub>, visando avaliar o efeito do potencial catódico sobre a tenacidade à fratura do material.

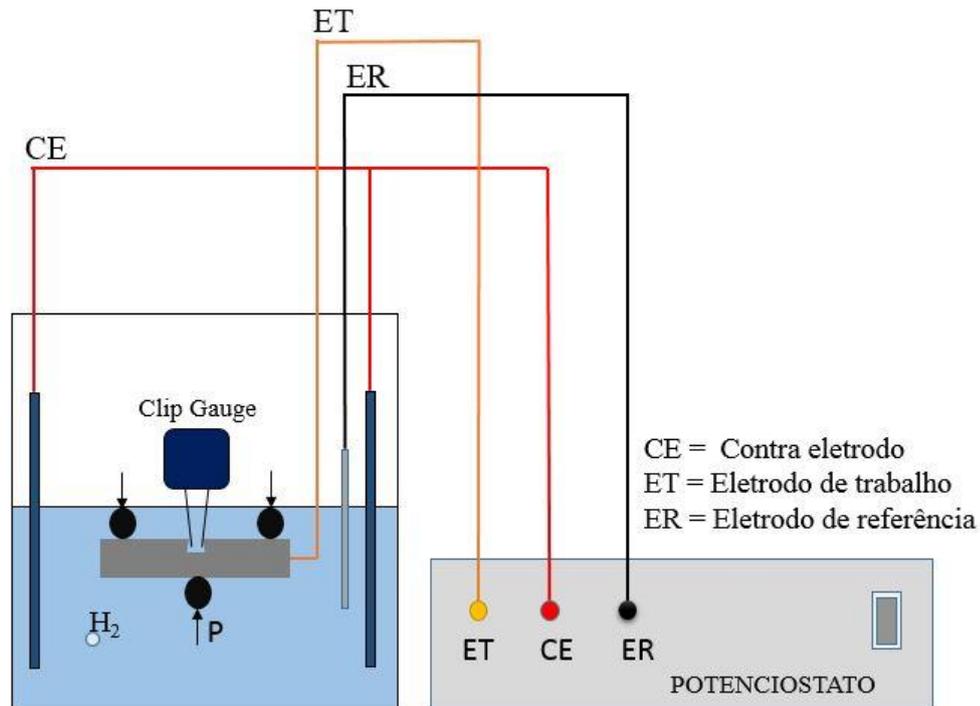
Antes da execução dos experimentos, foram realizadas pré-cargas de Hidrogênio via proteção catódica nos potenciais estudados durante 48h antes dos experimentos, para cada corpo de prova avaliado.

Vale destacar que durante todo o período de execução dos ensaios, os corpos de prova permaneceram submersos em água do mar sintética sob proteção catódica nos potenciais avaliados. Além disso, o pH da solução foi monitorado, sendo esta substituída caso o pH atingisse valores inferiores a 7,5.

Também foram empregados contra eletrodos de titânio revestidos com óxido de titânio e terras raras do tipo *mixed metal oxide* (MMO) e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).

A Figura 4.8 mostra uma representação esquemática do sistema de polarização catódica dos corpos de prova.

Figura 4.8 Representação esquemática do sistema de proteção catódica.



FONTE: O autor.

O procedimento para medir o crescimento instantâneo de trinca e a abertura da boca da trinca (CMOD) foram os mesmos empregados nos ensaios de tenacidade à fratura ao ar, isto é, através do método de queda de potencial (DCPD) e por *clip gauge*, respectivamente.

O critério de parada dos ensaios foi semelhante ao empregado nos ensaios de tenacidade à fratura ao ar. Também foi efetuado o procedimento da separação do corpo de prova por fadiga (pós-fadiga), com o objetivo de melhor definir a região de interesse do ensaio. Os resultados de tenacidade à fratura assistida ao ambiente sob proteção catódica são apresentados em termos do parâmetro  $CTOD_{máx}$  em relação à taxa de  $k$  envolvidas e nos potenciais catódicos estudados.

Assim, neste estudo, relacionam-se os efeitos de três potenciais catódicos, três taxas de aplicação de cargas (taxas de  $K$ ) para três regiões do material (MB, ZAC e MS), gerando, assim, uma ampla matriz de testes de tenacidade à fratura a serem executados. Desta forma, com exceção do MB ao ar, foi avaliado um corpo de prova representativo para cada condição de ensaio, totalizando 32 testes. A Tabela 4.7 resume a matriz de ensaios de tenacidade à fratura.

Tabela 4.7 Matriz dos ensaios de tenacidade à fratura.

Região	Potencial catódico (mV <sub>ECS</sub> )	Taxa de K (N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s)	Quantidade de Testes	
MB	Ar	16 – 95	3	
	-650	0,02	1	
		0,05	1	
		0,1	1	
	-850	0,02	1	
		0,05	1	
		0,1	1	
	-1.100	0,02	1	
		0,05	1	
		0,1	1	
	ZAC	Ar	16 - 95	1
		-650	0,02	1
0,05			1	
0,1			1	
-850		0,02	1	
		0,05	1	
		0,1	1	
-1.100		0,02	1	
		0,05	1	
		0,1	1	
MS		Ar	16 - 95	1
		-650	0,02	1
	0,05		1	
	0,1		1	
	-850	0,02	1	
		0,05	1	
		0,1	1	
	-1.100	0,02	1	
		0,05	1	
		0,1	1	
	<b>Total de testes</b>			<b>32</b>

FONTE: O autor.

Cabe destacar, que o emprego de um único corpo de prova por condição de ensaio de tenacidade à fratura (CTOD<sub>máx</sub>) pode incentivar dispersões nos resultados. No entanto, os resultados de CTOD<sub>máx</sub> produzidos servem como estudo preliminar, visando, posteriormente, a realização de um projeto de trabalho mais abrangente.

#### 4.9 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE FRATURA

Após os ensaios de tenacidade à fratura ao ar e no meio, as superfícies de fratura foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Shimadzu SSX-550.

Antes da obtenção das imagens, os corpos de prova ensaiados em água do mar sintética foram submetidos à limpeza com solução específica (5g de Alconox® em 70 ml de água), com agitação ultrassônica durante 15 minutos à 95 °C, seguido

de enxágue com álcool e secagem com jato de ar quente (ZIPP e DHALBERG, 1998). O Alconox® consiste num detergente a base de água bastante eficaz na remoção de resíduos precipitados na superfície de fratura de metais (ALCONOX®, 2017).

O foco da análise fractográfica se concentrou na região central e imediatamente após a pré-trinca de fadiga de cada corpo de prova, por ser esta a região que concentra os principais mecanismos de falha envolvidos no processo de fratura. Para uma melhor qualidade de imagem, foram ajustados os seguintes parâmetros: voltagem, diâmetro do feixe de elétrons e distância de trabalho. Empregou-se uma voltagem de 20 kV, diâmetro do feixe de elétrons de 5 mm e distância de trabalho de aproximadamente 17 mm.

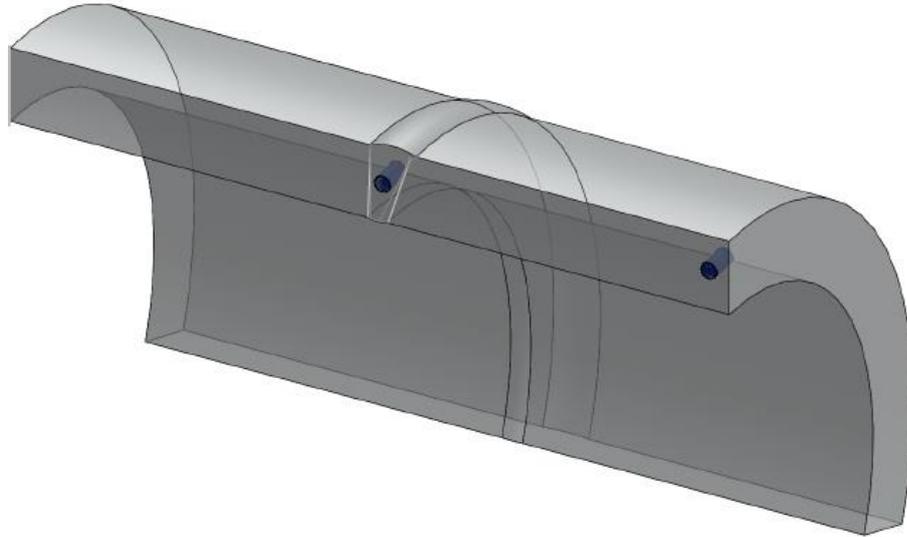
#### 4.10 ANÁLISE DE DESSORÇÃO TÉRMICA DO HIDROGÊNIO

A correlação entre tenacidade à fratura com concentração de Hidrogênio possibilita estudar os níveis de fragilização do material. Nestas análises, foi empregada a técnica de dessorção térmica simples (*Thermal Desorption Analysis - TDA*), para determinar a concentração de Hidrogênio difusível no AISD UNS S32750.

A direção e o sentido para a obtenção de amostras do tubo foram definidos conforme a geometria deste e da região de interesse da análise (ver Figura 4.9). Desta forma, as amostras foram obtidas seguindo a orientação circunferencial. Duas regiões específicas do material foram consideradas nestas análises: MB e MS. Devido à limitação de área apresentada pela ZAC e da geometria do corpo de prova empregada nos testes, não foi possível extrair amostras desta região da junta soldada para este tipo de análise.

Após a determinação do passe de soldagem principal para os ensaios de tenacidade à fratura, definiu-se a região de extração de amostras para as análises de TDA. Assim, as amostras para TDA no MS foram usinadas ao longo do cordão da solda e na espessura do tubo relativa ao quarto passe de soldagem. Igualmente, as amostras do MB foram obtidas na mesma profundidade da espessura do tubo (Figura 4.9). Deste modo, como os dados de tenacidade à fratura do MB e MS foram obtidos em regiões idênticas (mesma profundidade da espessura do tubo), foi possível correlacionar os dados de ambas as análises (tenacidade à fratura e concentração de Hidrogênio difusível), auxiliando na interpretação dos resultados obtidos.

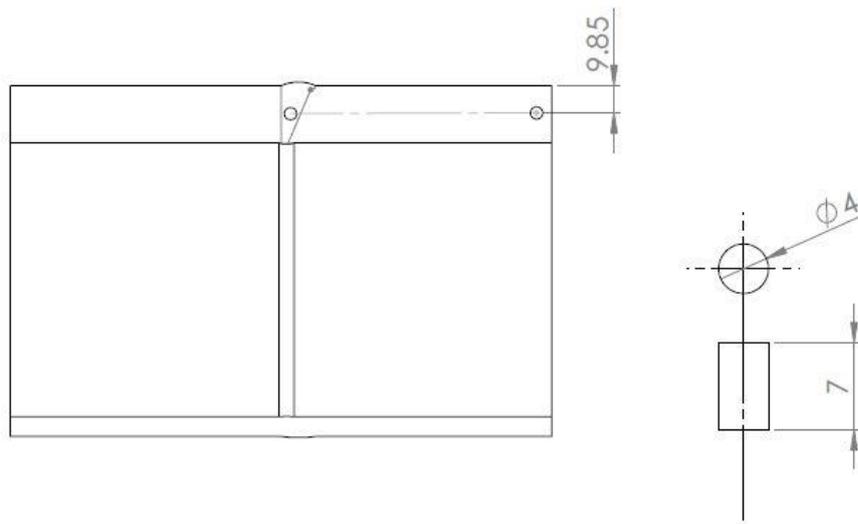
Figura 4.9 Representação esquemática da extração das amostras para análise de Hidrogênio via TDA.



FONTE: O autor.

A especificação da amostra para a análise de TDA é dada em função da massa (em gramas). De acordo com o manual do equipamento, a massa da amostra deve ser de aproximadamente 0,5 g. Informações sobre o equipamento estão detalhadas a seguir e a dimensão da amostra está mostrada na Figura 4.10.

Figura 4.10 Dimensões da amostra para análise de Hidrogênio via TDA (Unidades: mm).



FONTE: O autor.

Os ensaios de TDA foram realizados no equipamento da marca Bruker, modelo G8 Galileo. O equipamento possui um reator de vidro, no qual são inseridas as

amostras. Estas são submetidas a um fluxo contínuo de gás Hélio, que atua como gás de arraste do Hidrogênio liberado durante o aquecimento da amostra. Os gases são conduzidos até um detector, o qual recebe a informação e identifica o fluxo do elemento a quantificar.

Nestes experimentos, foram seguidas as especificações da norma BS EN ISO 3690:2012 (INTERNATIONAL ORGANIZATIONS FOR STANDARDIZATION 2012). De acordo com esta norma, a temperatura máxima empregada nas análises de TDA, para determinação da concentração de Hidrogênio difusível, é de 400 °C. Temperaturas superiores a esta, podem favorecer a ativação de mais armadilhas de Hidrogênio, podendo interferir na qualidade da análise. Neste estudo, a taxa de aquecimento das amostras foi de aproximadamente 25 °C por segundo. Após atingir 400 °C, esta temperatura é mantida durante 21 min, sendo este tempo o período mínimo para que ocorra a extração e a completa evolução do Hidrogênio da amostra.

Inicialmente foram realizadas análises de TDA das amostras do MB e MS na condição como recebidas (análise referência), visando determinar a quantidade residual de Hidrogênio intrínseco ao material, possivelmente oriunda do processo de fabricação do tubo.

Após, foram realizados testes de TDA das amostras submetidas a carregamento de Hidrogênio via polarização catódica nos potenciais estudados (-650, -850 e -1.100 mV<sub>ECS</sub>). É importante destacar que os ensaios de tenacidade à fratura, realizados em uma solução de água do mar sintética (Ver Tabela 4.6), mostraram acentuada formação de depósito calcário (camada calco-magnésiana) sobre a superfície dos corpos de prova.

Deste modo, para os testes de TDA, foi realizado carregamento das amostras com Hidrogênio empregando a solução NaCl 3,5%, naturalmente aerada e na temperatura ambiente.

Esta solução é comumente empregada para avaliar os efeitos do Hidrogênio nos materiais, sendo recomendada pela norma ISO 17081:2014 e empregada em diversos estudos encontrados na literatura (INTERNATIONAL ORGANIZATIONS FOR STANDARDIZATION, 2014; SMITH e PAUL; 2015; SIMONI, 2016; GJELSENG, 2017).

Inicialmente foi realizada a preparação das amostras através de lixamento. Este procedimento visa eliminar possíveis óxidos ou resíduos superficiais provenientes do

processo de usinagem. Após, visando realizar o carregamento das amostras com Hidrogênio, foi soldado um filamento na superfície destas, de modo a permitir os contatos elétricos. Para garantir uma boa resistência mecânica filamento soldado-amostra, empregou-se uma resina epóxi junto à interface, sendo totalmente removida antes dos testes.

Após a instrumentação das amostras, estas foram submetidas a carregamentos de Hidrogênio via polarização catódica, nos potenciais estudados, empregando a solução de NaCl 3,5% na temperatura ambiente.

O período total de encharque das amostras com Hidrogênio consistiu em simular carregamento de Hidrogênio semelhante ao imposto nos corpos de prova da mecânica da fratura. Ou seja, este período engloba o tempo empregado na etapa de pré-hidrogenação (com duração de 48h), mais o tempo de ensaio de tenacidade à fratura até o corpo de prova atingir a carga máxima, nos respectivos potenciais catódicos e relativos a menor taxa de carregamento estudada. Este procedimento visa garantir a condição mais severa de carregamento de Hidrogênio para cada condição estudada.

Após a etapa de Hidrogenação, foram removidos os filamentos soldados e possíveis resíduos da instrumentação, através de rápido e leve lixamento da amostra. As amostras foram então rapidamente inseridas em um recipiente criogênico contendo Nitrogênio líquido, de modo a imobilizar o Hidrogênio e evitar a saída deste da amostra. Antes dos ensaios de TDA, as amostras foram imersas em um recipiente com álcool e submetidas à secagem com jato de ar. Em seguida, foram medidas as massas das amostras em balança de precisão para eliminar qualquer interferência de procedimentos/etapas anteriores nos resultados dos testes.

Assim, o presente estudo envolveu a avaliação da concentração de Hidrogênio difusível das regiões MB e MS do AISD UNS S32750.

Para o MB, foram avaliadas as concentrações de Hidrogênio difusível relativas ao carregamento de Hidrogênio em três potenciais catódicos distintos (-650, -850 e -1.100 mV<sub>ECS</sub>).

Em relação à análise no MS, devido à limitação de material para as análises, optou-se por avaliar apenas o potencial de proteção catódica de -850 mV<sub>ECS</sub>. A explicação para a escolha deste potencial catódico é que a norma DNV RP F112: 2008 (*Design of duplex Stainless Steel subsea equipment exposed to cathodic*

*protection*) indica que os aços inoxidáveis dúplex são susceptíveis ao trincamento induzido pelo Hidrogênio quando submetidos às tensões elevadas, em conjunto com potenciais de proteção catódica inferiores a  $-850 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  ou  $-895 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Assim, esta condição de proteção do material representa a situação catódica mais próxima ao limite recomendado pela norma para os aços bifásicos (dúplex) (DNV RP F112: 2008).

Os resultados das análises são apresentados em termos da concentração de Hidrogênio difusível (ppm) versus potencial catódico empregado.

Como regra geral, os testes de TDA foram realizados em triplicata de amostras para o MB e em duplicata de amostras para o MS (devido à limitação de material). Contudo, para o MB submetido à condição mais severa de carregamento de Hidrogênio ( $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ), foram realizadas análises complementares de dessorção térmica de Hidrogênio (TDA's). Os testes complementares visaram a verificação dos resultados obtidos, tendo em vista que foram medidos valores de concentração de Hidrogênio difusível bastante elevados nesta condição, em relação aos demais potenciais catódicos testados.

Os testes complementares de TDA consideraram duas abordagens de análise distintas:

Abordagem 1: Testes similares aos anteriores monitorando-se os parâmetros usuais de controle (tempo e potencial catódico).

Abordagem 2: Teste nos quais, além dos parâmetros usuais de controle, foi realizado o monitoramento da corrente impressa ao longo do processo de Hidrogenação da amostra.

Ambas as abordagens permitem determinar o número de mols de Hidrogênio reduzidos durante a etapa de hidrogenação da amostra, que podem ser representados de duas formas distintas: número de mols de Hidrogênio reduzido absorvido ( $n_{\text{H}}$ ) e número de mols de Hidrogênio reduzido total.

O número de mols de Hidrogênio reduzido absorvido na amostra ( $n_{\text{H}}^{\text{reduzido absorvido}}$ ), em ppm, foi determinado através da conversão da concentração de Hidrogênio difusível obtida via TDA (basicamente representada por uma conversão de unidades). Para tal, o cálculo consiste na razão entre a massa do Hidrogênio ( $m_{\text{H}}$ ) e a massa molar do Hidrogênio ( $M_{\text{H}}$ ) (Equação 30). A massa do Hidrogênio ( $m_{\text{H}}$ ) é determinada pela multiplicação da concentração de Hidrogênio difusível  $[\text{H}]_{\text{difusível}}$  pela massa da amostra –  $m_{\text{amostra}}$  (gramas), utilizada no teste de TDA (Equação 31).

$$n_{\text{H reduzido absorvido}} = m_{\text{H}} / M_{\text{H}} \quad (30)$$

$$m_{\text{H}} = [\text{H}]_{\text{difusível}} \cdot m_{\text{amostra}} \quad (31)$$

O número total de mols de Hidrogênio reduzidos ( $n_{\text{H reduzido total}}$ ) durante a etapa de hidrogenação da amostra, ou seja, referente ao Hidrogênio absorvido no material mais aquele que foi recombinação e liberado para a atmosfera na forma gasosa –  $\text{H}_2(\text{g})$ , foi determinado com base na medida da corrente impressa na amostra.

O monitoramento da corrente elétrica impressa, ao longo do processo de hidrogenação da amostra, permite plotar a curva relacionando a corrente - I (ampères) versus tempo - t (segundos). Por meio da integração desta curva, obtém-se a carga total de elétrons – Q (Coulomb).

Segundo Baeckmann, Schenck e Prinz (1997), define-se que 1 mol de elétrons de  $\text{H}^+$  reduzido equivale à 96485 Coulombs (constante de Faraday - F). Assim, a razão entre a carga elétrica – Q (Coulomb) e a constante de Faraday (F) corresponde ao número total de mols de Hidrogênio reduzidos durante o carregamento de Hidrogênio, em um potencial catódico específico (Equação 32).

$$n_{\text{H reduzido total}} = Q/F \quad (32)$$

A Tabela 4.8 resume a matriz de ensaios relativa à análise de Hidrogênio difusível via TDA.

Tabela 4.8 Matriz de ensaios das análises de TDA.

Região	Potencial Catódico (mV <sub>ECS</sub> )	Medida de corrente impressa	Identificação das Amostras	Tempo de Hidrogenação (Horas)
MB	0	NA	A1-MB Como recebido	NA
			A2-MB Como recebido	NA
			A3-MB Como recebido	NA
	-650	Não	A1-MB -650 mV <sub>ECS</sub>	176,13
			A2-MB -650 mV <sub>ECS</sub>	
			A3-MB -650 mV <sub>ECS</sub>	
	-850	Não	A1-MB -850 mV <sub>ECS</sub>	112,94
			A2-MB -850 mV <sub>ECS</sub>	
			A3-MB -850 mV <sub>ECS</sub>	
	-1.100	Não	A1-MB -1.100 mV <sub>ECS</sub>	71,34
			A2-MB -1.100 mV <sub>ECS</sub>	
			A3-MB -1.100 mV <sub>ECS</sub>	
MB Análise complementar	-1.100	Não	AC1-MB -1.100 mV <sub>ECS</sub>	71,34
			AC2-MB -1.100 mV <sub>ECS</sub>	
			AC3-MB -1.100 mV <sub>ECS</sub>	
			AC4-MB -1.100 mV <sub>ECS</sub>	
		Sim	AC1_MCI-MB -1.100 mV <sub>ECS</sub>	
			AC2_MCI-MB -1.100 mV <sub>ECS</sub>	
MS	0	NA	A1-MS Como recebido	NA
			A2-MS Como recebido	
	-850	Não	A1-MS -850 mV <sub>ECS</sub>	113,86
			A2-MS -850 mV <sub>ECS</sub>	

Nota: NA: Corresponde a não aplicável/não avaliado. AC: Análise complementar e MCI: Medida de corrente impressa.

FONTE: O autor.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MECÂNICA DO MATERIAL

Os resultados da análise de composição química estão apresentados na Tabela 5.1, representando uma média de três análises independentes. O número equivalente de resistência ao pite ( $PRE_N$ ) para este aço foi obtido a partir da Equação 33, obtendo-se o valor de 42,88, enquadrando o aço inoxidável estudado na classe superdúplex. Este valor está de acordo com os estudos realizados por Pilhagen, Sieurin e Sandstron (2014), os quais destacaram que em geral os aços inoxidáveis superdúplex apresentam número equivalente de resistência ao pite ( $PRE_N$ ) superior a 40.

$$PRE_N = \% Cr + 3,3 \% Mo + 16 \% N \quad (33)$$

Tabela 5.1 Composição química (% em peso) do AISD UNS S32750.

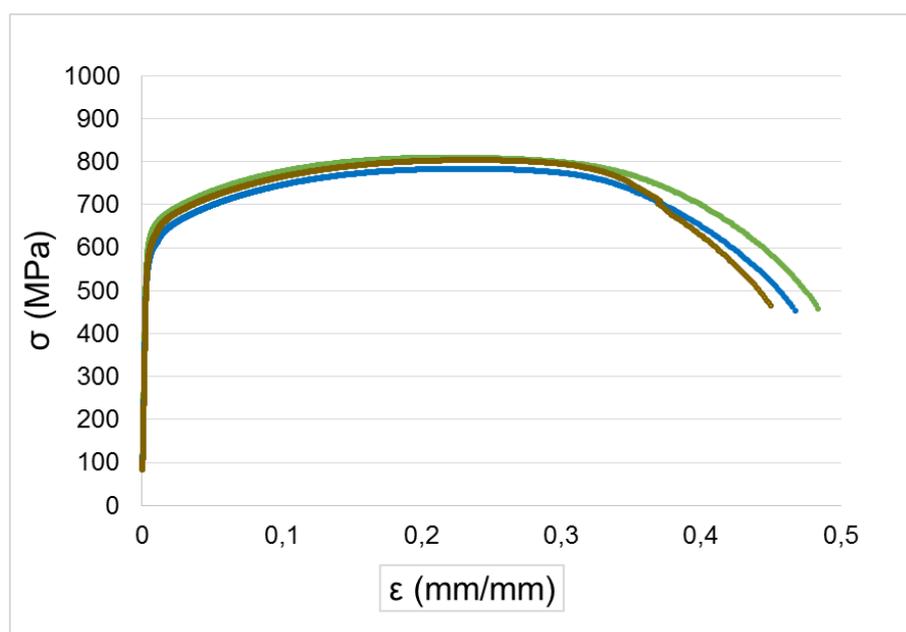
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
% em peso	0,015	0,32	0,46	0,019	<0,001	25,6	6,51	3,88	0,28

FONTE: O autor.

A Figura 5.1 mostra as curvas tensão versus deformação de engenharia, obtidas por meio de ensaios de tração. As curvas se apresentaram bastantes semelhantes, o que demonstra a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

Os valores das propriedades mecânicas apresentados na Tabela 5.2 correspondem a uma média obtida a partir de 3 análises realizadas. Estes dados foram empregados na determinação dos valores de tenacidade à fratura ( $CTOD_{máx}$ ) do aço AISD UNS S32750.

Figura 5.1 Curvas tensão versus deformação de engenharia do AISD UNS S32750.



FONTE: O autor.

Tabela 5.2 Propriedades mecânicas do AISD UNS S32750.

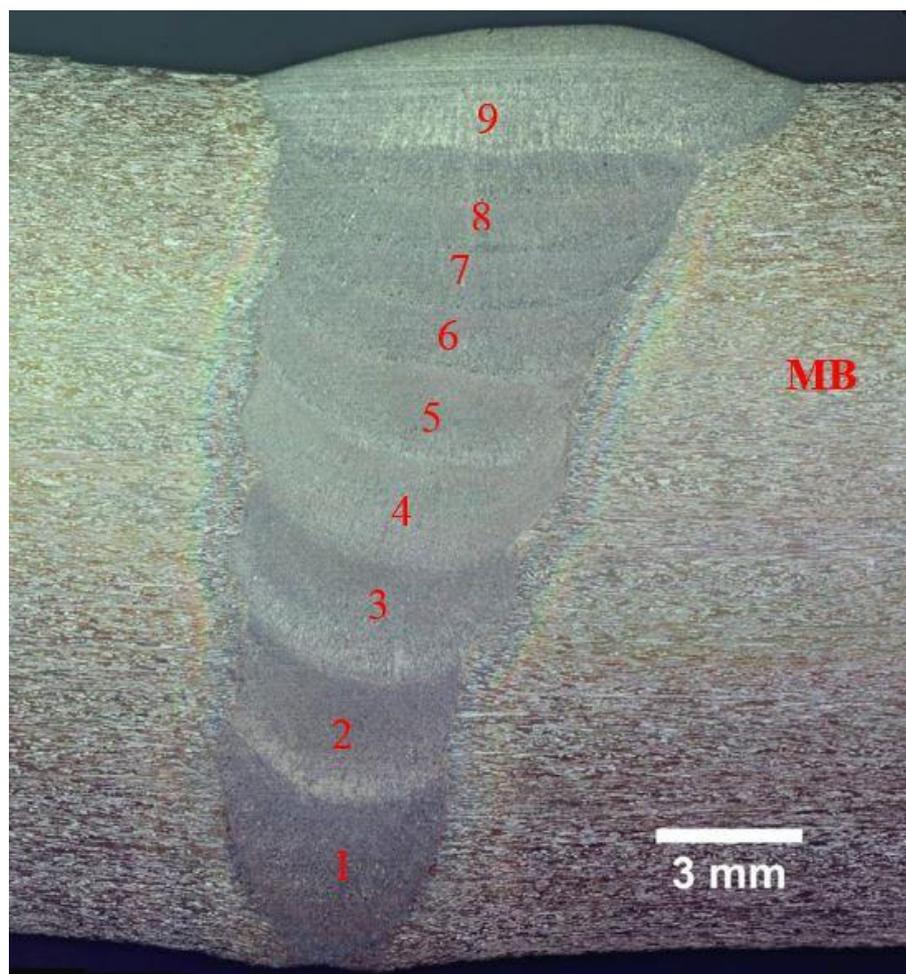
Material	$\sigma_{ys}$ (0,2% offset) (MPa)	$\sigma_{UTS}$ (MPa)	$\epsilon = \delta L/L_0$ (%)	Coefficiente de Poisson ( $\nu$ ) [-]	E (MPa)
UNS S32750	591	798	46,77	0,248	191919

FONTE: O autor.

## 5.2 AVALIAÇÃO MACROGRÁFICA E IDENTIFICAÇÃO DO PASSE DE SOLDAGEM PRINCIPAL PARA OS ENSAIOS DE TENACIDADE À FRATURA

A Figura 5.2 apresenta a macrografia da solda do AISD UNS S32750, indicando-se os respectivos passes de soldagem.

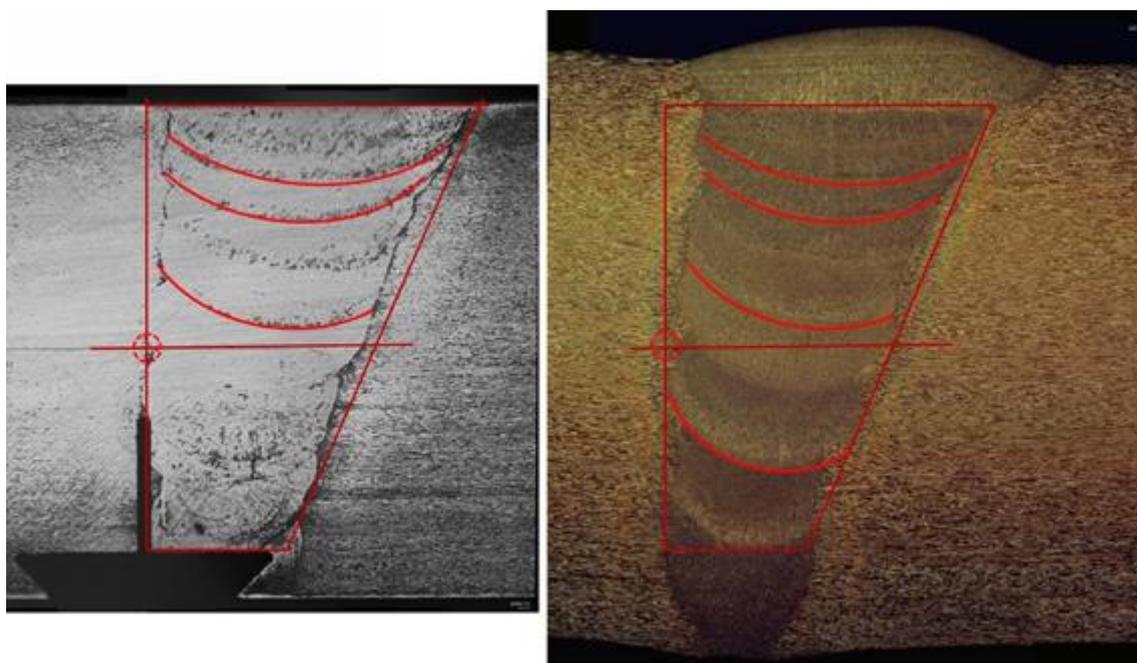
Figura 5.2 Macrografia da solda do AISD UNS S32750. Reagente: Behara.



FONTE: O autor.

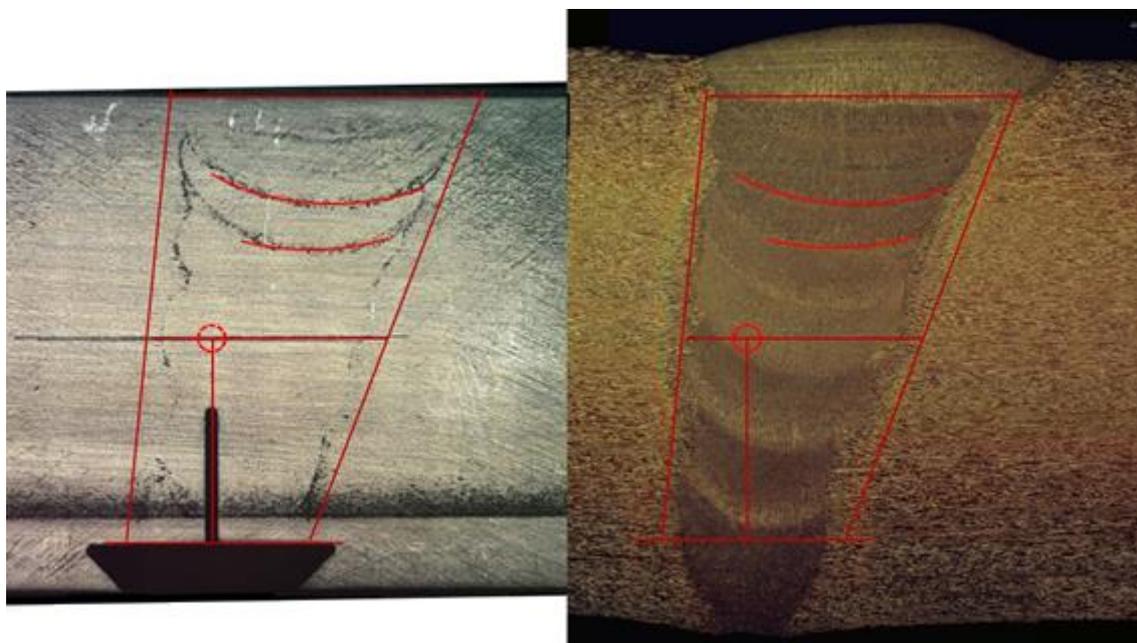
A partir da análise macrográfica da solda, foi possível identificar o passe de soldagem considerado o mais importante para as análises de tenacidade à fratura. Este passe é aquele que contém a ponta da pré-trinca de fadiga e também a região de propagação que ocorre durante os testes de tenacidade à fratura, sendo, portanto, determinante na quantificação desta propriedade. Neste estudo, a região descrita correspondeu ao quarto passe de soldagem. A Figura 5.3 e Figura 5.4 mostram imagens representativas do procedimento adotado, para corpos de prova da ZAC e MS, respectivamente, conforme descrito no capítulo 4.6.1.

Figura 5.3 Indicação da região da junta soldada mostrando a ponta da pré-trinca de fadiga na ZAC (indicado pelos círculos). Reagente: Behara.



FONTE: O autor.

Figura 5.4 Indicação da região da junta soldada mostrando o final da pré-trinca de fadiga no MS (indicado pelos círculos). Reagente: Behara.

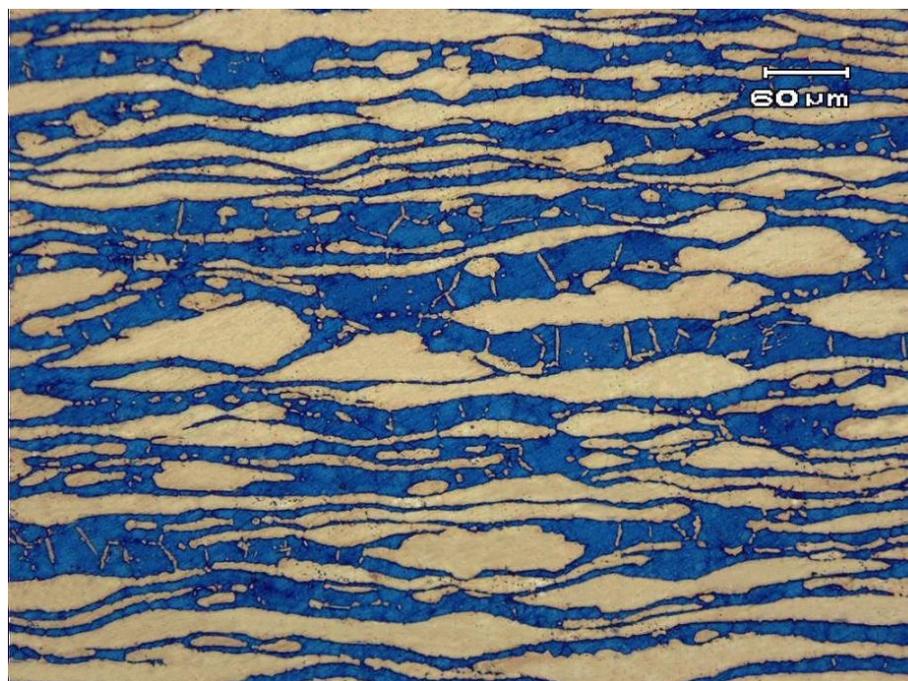


FONTE: O autor.

As microestruturas do AISD UNS S32750 estão apresentadas na Figura 5.5, Figura 5.6 e Figura 5.7. Observa-se que a microestrutura do MB é composta por ilhas de austenita (fase clara) em uma matriz ferrítica (fase escura). O espaçamento

interaustenítico foi de 7,0  $\mu\text{m}$ , medido via software de aquisição de imagens - “Image J™” (RASBAND, 2017).

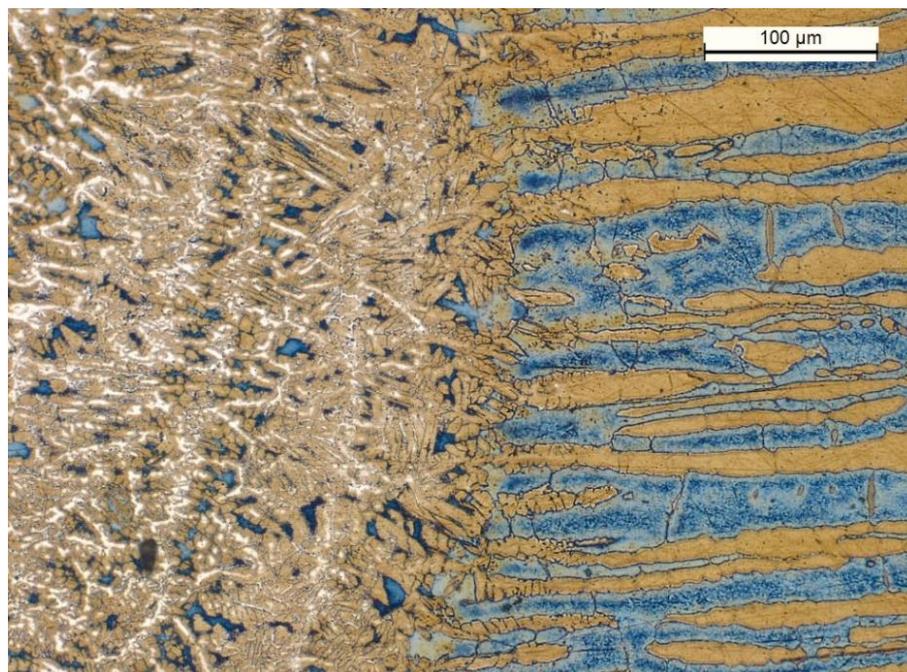
Figura 5.5 Microestrutura do AISD UNS S32750 correspondente ao MB. Reagente: Behara.



FONTE: O autor.

A microestrutura na região da ZAC, na região do quarto passe de soldagem, está apresentada na Figura 5.6.

Figura 5.6 Microestrutura do AISD UNS S32750 correspondente à ZAC, na região do quarto passe de soldagem. Reagente: Behara.

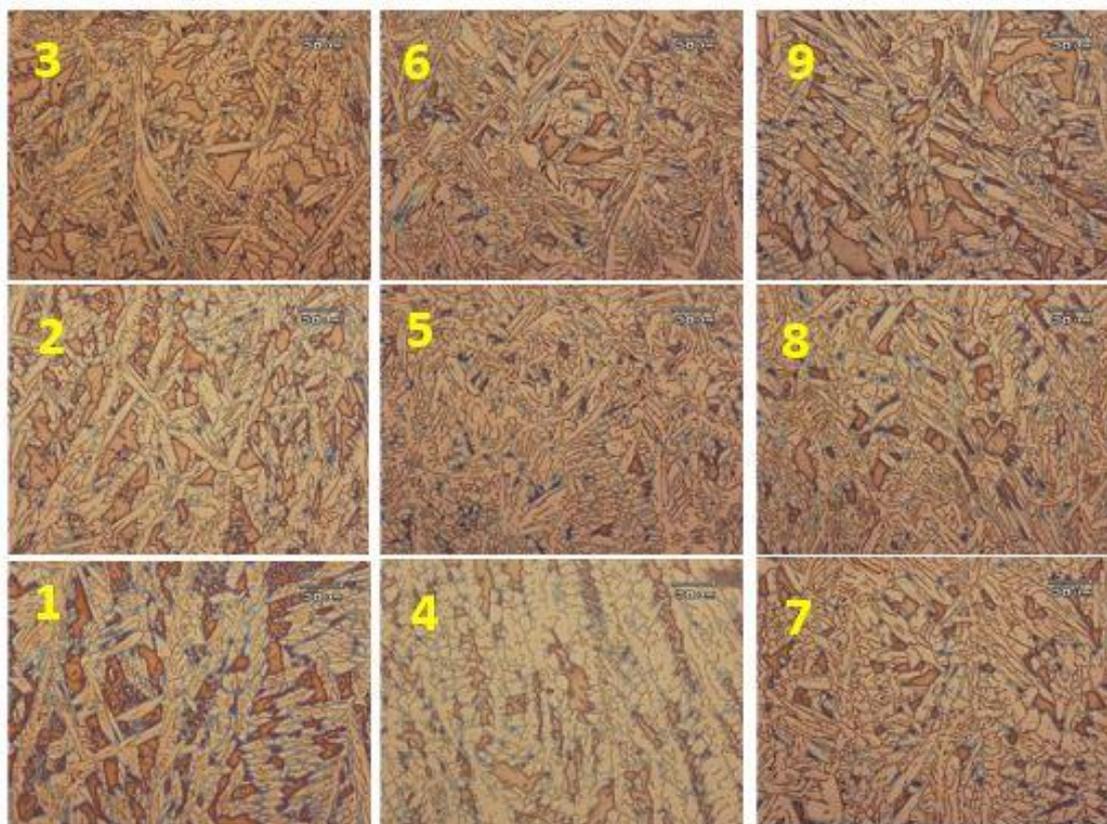


FONTE: O autor.

A partir da análise macrográfica, foi possível realizar a análise microestrutural, possibilitando determinar os percentuais das fases no material, para cada passe de soldagem específico.

As imagens da Figura 5.7 apresentam os resultados da análise microestrutural na região do MS. Para uma melhor visualização da microestrutura, a magnificação das imagens é de 500 X. Os números de 1 a 9 indicam os respectivos passes de soldagem.

Figura 5.7 Microestrutura do AISD UNS S32750 correspondente ao MS, nos diferentes passes de soldagem. Reagente: Behara.



Nota: Os números de 1 a 9 indicam os respectivos passes de soldagem. Magnificação: 500x.  
FONTE: O autor.

A Tabela 5.3 e Tabela 5.4 apresentam os resultados quantitativos da análise de fases para o MB e para cada passe de soldagem (MS), respectivamente, juntamente com os dados estatísticos associados, tais como desvio padrão, intervalos de confiança de 95 % (IC) e acurácia relativa (RA).

Para calcular os dois últimos parâmetros, foram apresentadas as equações 28 e 29. Cabe salientar que “n” representa o número de medições, “t” representa um multiplicador do intervalo de confiança como função de “n”, “s” corresponde ao desvio padrão e “ $\bar{x}$ ” representa a média dos testes realizados.

De acordo com a norma ASTM E112:2013, os dados que apresentarem percentual de RA no valor de 10% ou inferior possuem uma precisão aceitável para a maioria dos fins (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013). Observou-se para todas as análises que os percentuais das fases ( $\alpha$  e  $\gamma$ ) do MB e MS (para cada passe de soldagem da junta soldada), apresentaram valores de RA dentro do intervalo indicado pela norma ASTM E112:2013.

Tabela 5.3 Quantificação de fases presentes no MB do AISD UNS S32750.

	MB	
	Ferrita (%)	Austenita (%)
<b>Média</b>	52,09	47,91
<b>Desvio Padrão</b>	5,56	5,56
<b>95% IC = <math>t*s / n^{1/2}</math></b>	3,98	3,98
<b>%RA =</b>	7,64	8,31

Nota: A sigla "IC" corresponde ao intervalo de confiança e "RA", a acurácia relativa.  
 FONTE: O autor.

Tabela 5.4 Quantificação das fases presentes nos diferentes passes de soldagem do AISD UNS S32750.

	MS					
	Passe 1		Passe 2		Passe 3	
	Ferrita (%)	Austenita (%)	Ferrita (%)	Austenita (%)	Ferrita (%)	Austenita (%)
<b>Média</b>	51,36	48,64	48,65	51,35	43,38	56,62
<b>Desvio Padrão</b>	2,93	2,93	3,67	3,67	4,83	4,83
<b>95% IC = <math>t*s / n^{1/2}</math></b>	2,10	2,10	2,63	2,63	3,46	3,46
<b>% RA =</b>	4,09	4,31	5,40	5,12	7,97	6,11
	Passe 4		Passe 5		Passe 6	
	Ferrita (%)	Austenita (%)	Ferrita (%)	Austenita (%)	Ferrita (%)	Austenita (%)
	<b>Média</b>	36,27	63,73	41,83	58,17	42,17
<b>Desvio Padrão</b>	1,41	1,41	3,48	3,48	1,27	1,27
<b>95% IC = <math>t*s / n^{1/2}</math></b>	1,01	1,01	2,49	2,49	0,91	0,91
<b>% RA =</b>	2,78	1,58	5,95	4,28	2,16	1,57
	Passe 7		Passe 8		Passe 9	
	Ferrita (%)	Austenita (%)	Ferrita (%)	Austenita (%)	Ferrita (%)	Austenita (%)
	<b>Média</b>	49,47	50,53	51,17	48,83	48,87
<b>Desvio Padrão</b>	4,07	4,07	3,01	3,01	2,25	2,25
<b>95% IC = <math>t*s / n^{1/2}</math></b>	2,91	2,91	2,16	2,16	1,61	1,61
<b>% RA =</b>	5,89	5,77	4,21	4,42	3,30	3,15

Nota: A sigla "IC" corresponde ao intervalo de confiança e "RA", a acurácia relativa.  
 FONTE: O autor.

Foram observadas variações mais significativas nos percentuais das fases, relativos ao 4º, 5º e 6º passes de soldagem. Essas diferenças, possivelmente estão relacionadas ao movimento da tocha (procedimento também denominado na prática por tecimento), que ocorre a partir do 4º passe, visando um melhor preenchimento da junta soldada.

É importante destacar que é tolerável haver diferenças microestruturais em juntas soldadas. Estas variações podem ocorrer em virtude dos ciclos térmicos e/ou devido a diferentes temperaturas de interpasses. Ferreira (2012) e Reick, Pohl e Padilha (1990), comentaram que é possível controlar estes desequilíbrios

microestruturais empregando-se consumíveis cuja composição química contém teores de Ni superiores aos observados no MB (na faixa de 2 a 4 %), utilização de gás de adição contendo Nitrogênio (1 a 3% de N) e adequado controle do aporte térmico.

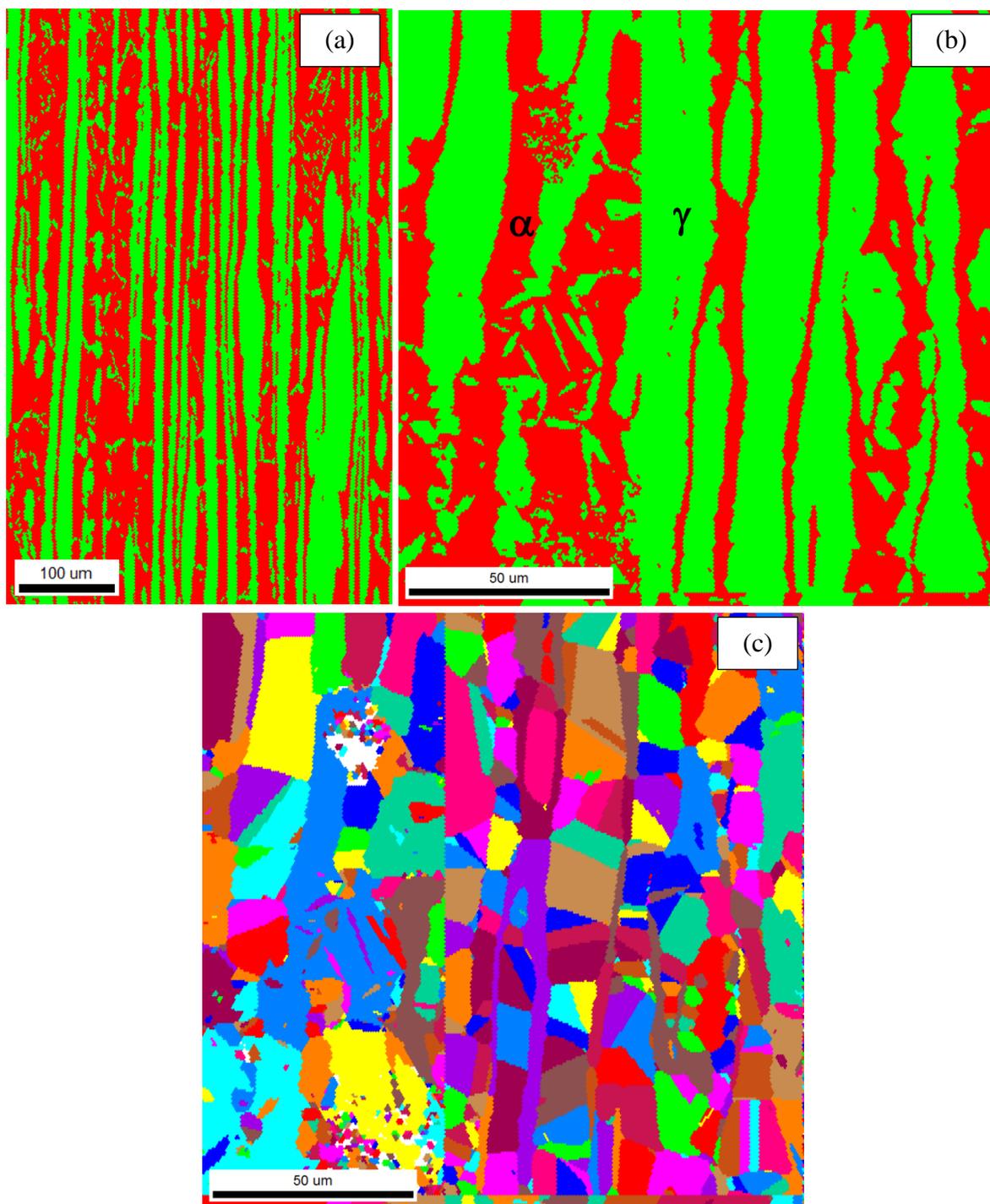
De acordo com a norma NORSOK M630:2004, consideram-se aceitáveis quantidades de ferrita, para o AISD, na faixa de 35 a 55% para o MB e de 35 a 65 % para o MS. Contudo, Noble (1993) e Kjetil (2013) salientaram a importância de haver um balanço entre as fases em quantidades semelhantes, visando garantir uma combinação ótima de propriedades. Para isso, deve-se monitorar a composição química e a realização de tratamentos térmicos adequados.

O resultado da análise da microestrutura para o MB do AISD, obtida via difração de elétrons retroespalhados (*Electron backscatter diffraction* - EBSD), está apresentada na Figura 5.8. As imagens foram obtidas na direção longitudinal do componente e revelaram microestrutura composta por 53,8% de ferrita e 46,2% de austenita (Figura 5.8a-b). Estes resultados foram semelhantes aos obtidos através de análise de imagem tradicional (Software - Image J™).

O mapa de distribuição da orientação cristalográfica indicou que a ferrita e também ilhas alongadas de austenita no MB são subdivididas em vários grãos, considerando-se contornos de grão de alto ângulo, isto é, com diferença de orientação cristalina superior a 15 graus (tamanho de grão efetivo).

O MB apresentou tamanho de grão médio de 25,8 para a ferrita e 10,2  $\mu\text{m}$  para a austenita (ver Figura 5.8c). Segundo Scheid et al. (2016), acredita-se que o tamanho efetivo de grão exerce um efeito chave na tenacidade à fratura dos aços quando na presença de micromecanismos de fratura frágil por clivagem. Os autores explicaram que os contornos de grão de alto ângulo podem alterar a direção de propagação de trincas de clivagem, aumentando a energia de fratura.

Figura 5.8 Microestrutura do AISD UNS S32750 na região do MB obtida via EBSD. Reagente: Groesbeck



FONTE: Adaptado de Scheid et al., 2017.

### 5.3 PERFIL DE DUREZA

As medições de microdureza Vickers entre os perfis realizados, indicaram valores entre 246 a 366 HV sem variações significativas entre as zonas MB, ZAC e MS.

A Tabela 5.5 apresenta os valores médios de microdureza Vickers para cada perfil realizado.

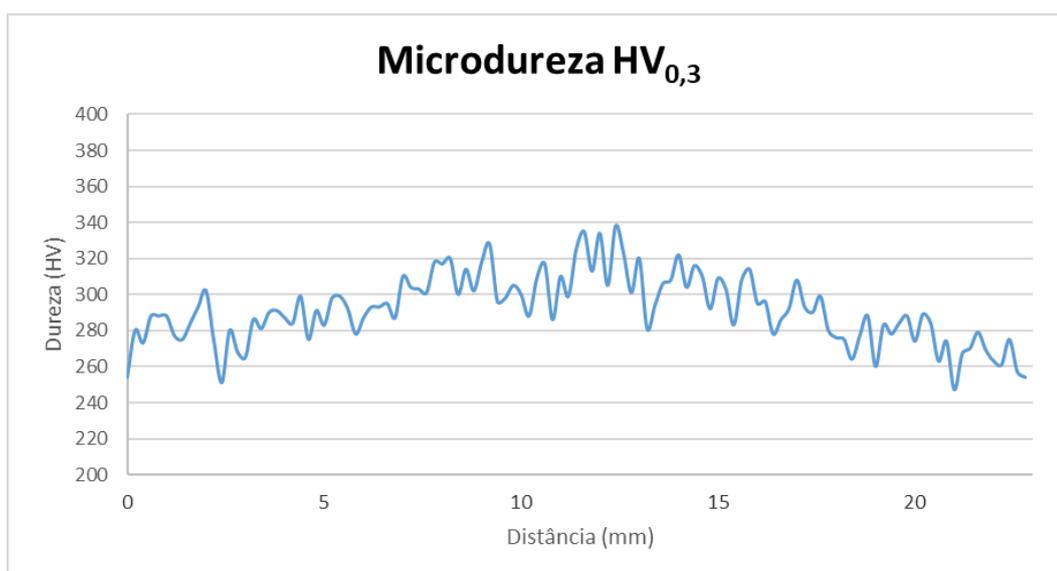
Tabela 5.5 Valores médios de microdureza para cada perfil.

Perfil	1	2	3	4	5
<b>Microdureza HV</b>	289,23	287,98	291,58	302,00	310,04

Fonte: O autor.

A Figura 5.9 mostra apenas os resultados de microdureza referentes ao perfil realizado na região central da junta soldada (correspondente ao 4º passe de soldagem), justamente por ser a região que contém a ponta das pré-trincas de fadiga e a respectiva propagação da trinca dos corpos de prova durante os ensaios de tenacidade à fratura (Ver Figura 5.2).

Figura 5.9 Perfil de microdureza realizado na região do 4º passe de soldagem.



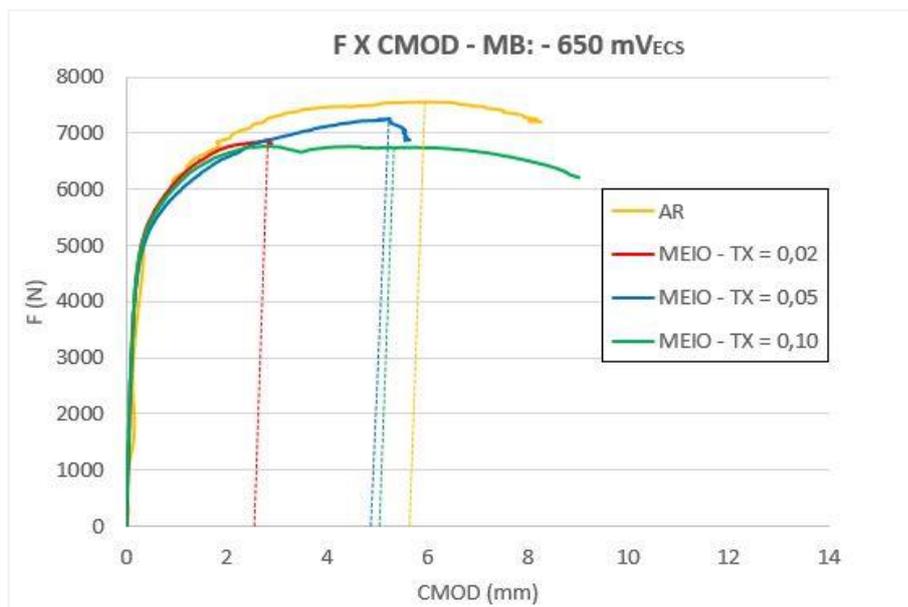
FONTE: O autor.

#### 5.4 ENSAIOS DE TENACIDADE À FRATURA DO MB

A Figura 5.10, Figura 5.11 e Figura 5.12 apresentam as curvas de Força (N) versus CMOD (mm), relativas aos ensaios de tenacidade à fratura do MB do AISD, nos diferentes potenciais catódicos e taxas de K avaliadas. Os resultados mostraram que as curvas Força (N) versus CMOD (mm) dos ensaios do MB realizados ao ar apresentaram-se similares. Assim, para fins de comparação com os ensaios ao meio,

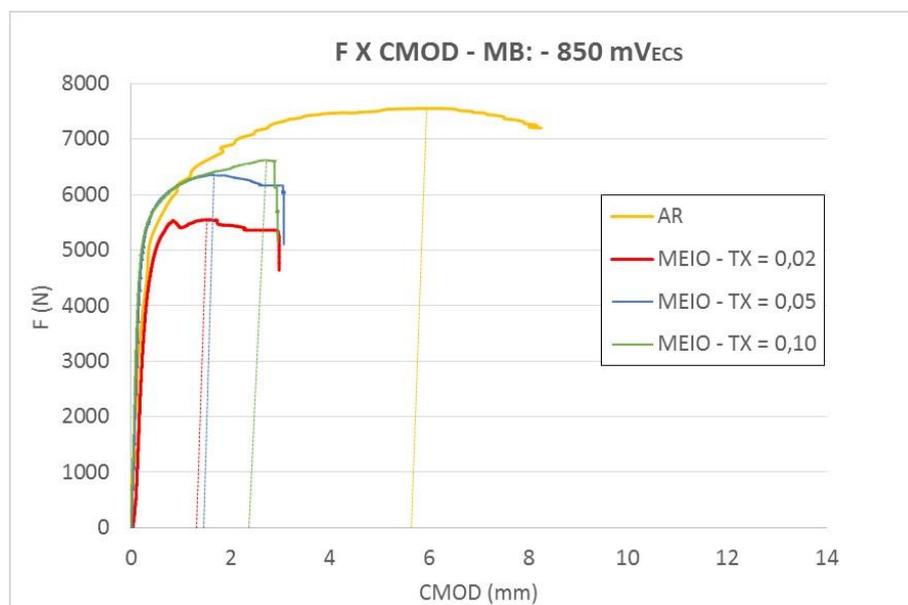
foram apresentados nos gráficos uma curva representativa de Força (N) versus CMOD (mm) obtida dos ensaios ao ar.

Figura 5.10 Força versus CMOD para o MB do AISD avaliado ao ar e no meio à -650 mV<sub>ECS</sub>, nas respectivas taxas de K (em N.mm<sup>-3/2</sup>.1/s).



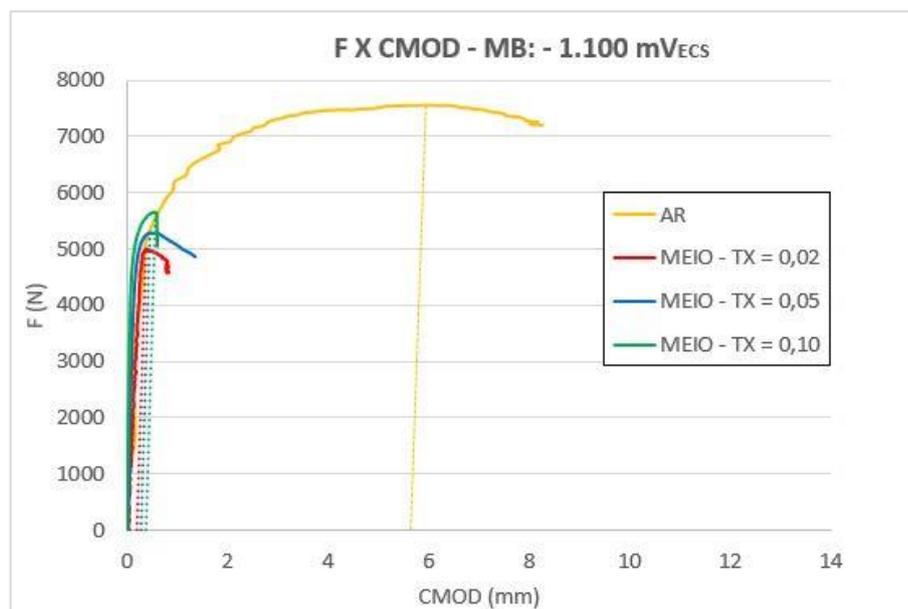
FONTE: O autor.

Figura 5.11 Força versus CMOD para o MB do AISD avaliado ao ar e no meio à -850 mV<sub>ECS</sub>, nas respectivas taxas de K (em N.mm<sup>-3/2</sup>.1/s).



FONTE: O autor.

Figura 5.12 Força versus CMOD para o MB do AISD avaliado ao ar e no meio à -1.100 mV<sub>ECS</sub>, nas respectivas taxas de K (em N.mm<sup>-3/2</sup>.1/s).



FONTE: O autor.

A Tabela 5.6 apresenta os resultados quantitativos de tenacidade à fratura do AISD para a região do MB avaliado ao ar e em água do mar sintética sob diferentes potenciais catódicos e taxas de K. O resultado de CTOD<sub>máx</sub> apresentado para a condição ao ar corresponde ao valor médio obtido a partir de três testes realizados.

Tabela 5.6 Efeito da taxa de K e do potencial catódico na tenacidade à fratura do AISD na região do MB.

Condição		Taxa de K (N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s)	CTOD <sub>máx</sub> (mm)	Redução (%)
Meio agressivo	Ar	16-95	1,26	Referência
	-650 mV <sub>ECS</sub>	0,02	0,63	50,00
		0,05	1,07	15,08
		0,10	1,13	10,32
	-850 mV <sub>ECS</sub>	0,02	0,30	76,19
		0,05	0,38	69,84
		0,10	0,54	57,14
	-1.100 mV <sub>ECS</sub>	0,02	0,07	94,44
		0,05	0,09	92,86
		0,10	0,12	90,48

FONTE: O autor.

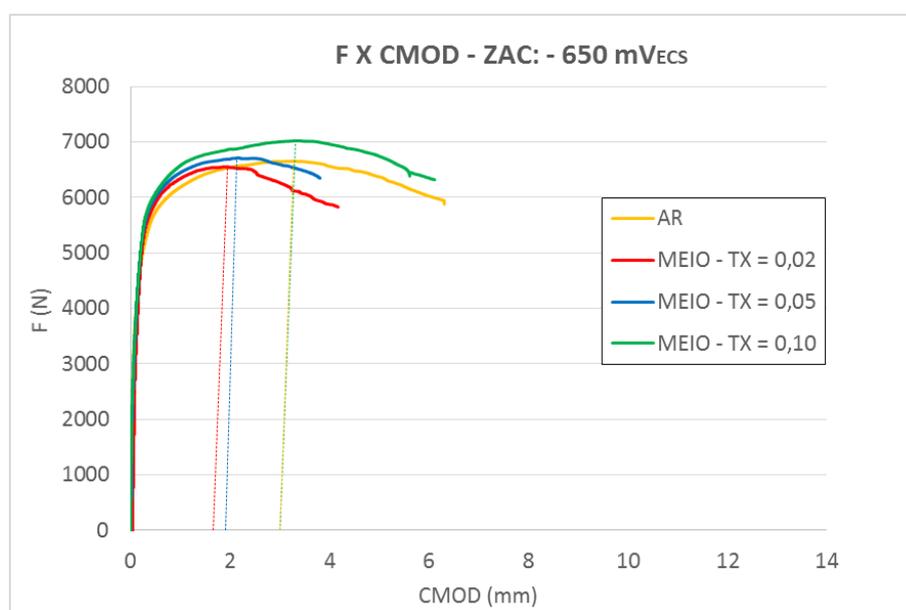
A partir dos resultados apresentados na Figura 5.10, Figura 5.11 e Figura 5.12 e na Tabela 5.6, é possível se observar claramente que a queda de tenacidade à fratura do material no MB é influenciada tanto pela taxa de K quanto pelo potencial de proteção catódica. Assim, quando se comparam os resultados produzidos ao ar com aqueles obtidos em ambiente agressivo sob proteção catódica, torna-se evidente o

efeito prejudicial do Hidrogênio sobre a tenacidade à fratura. Em termos de fragilização, estes resultados são semelhantes aos encontrados na literatura por Oltra, Bouilott e Magnin (1996), Olden et al. (2009) e Luu, Liu e Wu (2002), para abordagens de ensaios similares.

### 5.5 ENSAIOS DE TENACIDADE À FRATURA DA ZAC

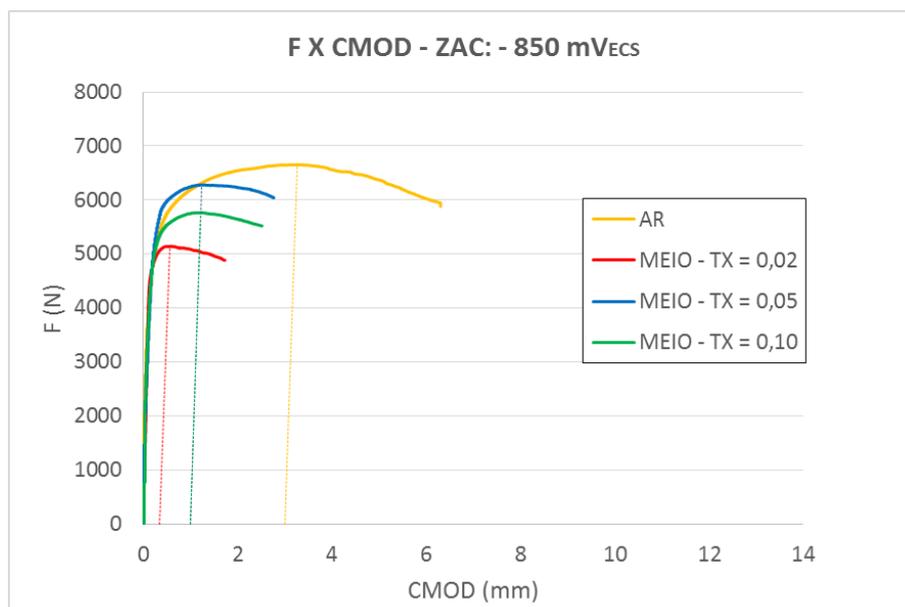
A Figura 5.13, Figura 5.14 e Figura 5.15 apresentam as curvas Força (N) versus CMOD (mm), relativas aos ensaios de tenacidade à fratura na ZAC do AISD nas condições avaliadas.

Figura 5.13 Força versus CMOD para a ZAC do AISD avaliada ao ar e no meio à -650 mV<sub>ECS</sub>, nas respectivas taxas de K (em N.mm<sup>-3/2</sup>.1/s).



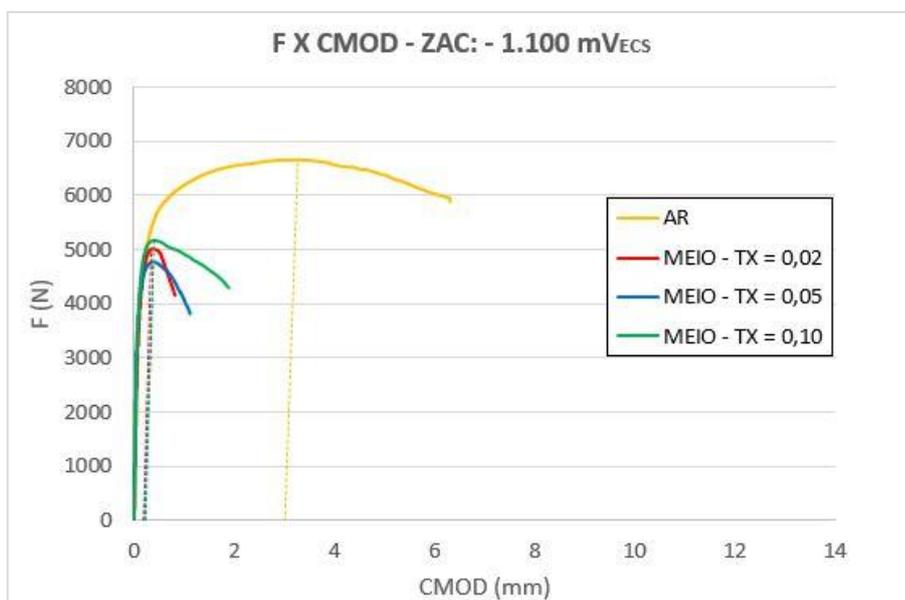
FONTE: O autor.

Figura 5.14 Força versus CMOD para a ZAC do AISD avaliada ao ar e no meio à -850 mV<sub>ECS</sub>, nas respectivas taxas de K (em N.mm<sup>-3/2</sup>.1/s).



FONTE: O autor.

Figura 5.15 Força versus CMOD para a ZAC do AISD avaliada ao ar e no meio à -1.100 mV<sub>ECS</sub>, nas respectivas taxas de K (em N.mm<sup>-3/2</sup>.1/s).



FONTE: O autor.

A Tabela 5.7 apresenta os resultados quantitativos de tenacidade à fratura do AISD para a região da ZAC avaliada ao ar e em água do mar sintética sob diferentes potenciais catódicos e taxas de K.

Tabela 5.7 Efeito da taxa de K e do potencial catódico na tenacidade à fratura do AISD na região da ZAC.

Condição		Taxa de K ( $\text{N}\cdot\text{mm}^{-3/2}\cdot\text{s}^{-1}$ )	CTOD <sub>máx.</sub> (mm)	Redução (%)
Ar		16-95	0,76	Referência
Meio agressivo	-650 mV <sub>ECS</sub>	0,02	0,40	47,05
		0,05	0,50	34,33
		0,10	0,70	7,66
	-850 mV <sub>ECS</sub>	0,02	0,11	85,77
		0,05	0,27	62,82
		0,10	0,26	65,96
	-1.100 mV <sub>ECS</sub>	0,02	0,07	90,80
		0,05	0,07	90,55
		0,10	0,08	89,06

FONTE: O autor.

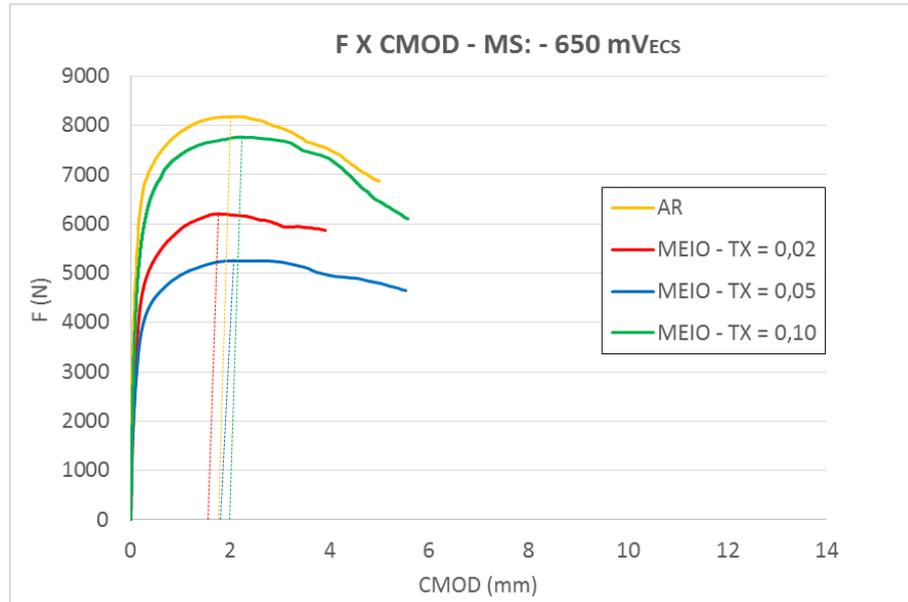
A partir dos resultados de tenacidade à fratura na ZAC do AISD, apresentados na Figura 5.13, Figura 5.14 e Figura 5.15 e na Tabela 5.7, é possível observar claramente a influência da taxa de K e do potencial de proteção catódica na fragilização do material para esta região. Assim, ao se comparar os resultados produzidos ao ar com aqueles obtidos em ambiente agressivo sob proteção catódica, evidencia-se os efeitos deletérios do Hidrogênio sobre a tenacidade à fratura na região da ZAC.

Os resultados obtidos neste estudo, para a região da ZAC, indicam que o material segue a mesma tendência de fratura que o MB. Ou seja, evidencia-se fratura mista por meio de micromecanismo de clivagem (fratura frágil) e, mesmo que parcialmente, também por coalescência de microcavidades. Assim, constatou-se, da mesma forma, que os resultados são semelhantes aos encontrados na literatura por Olden et al. (2009) e Luu, Liu e Wu (2002), para ensaios similares.

## 5.6 ENSAIOS DE TENACIDADE À FRATURA DO MS

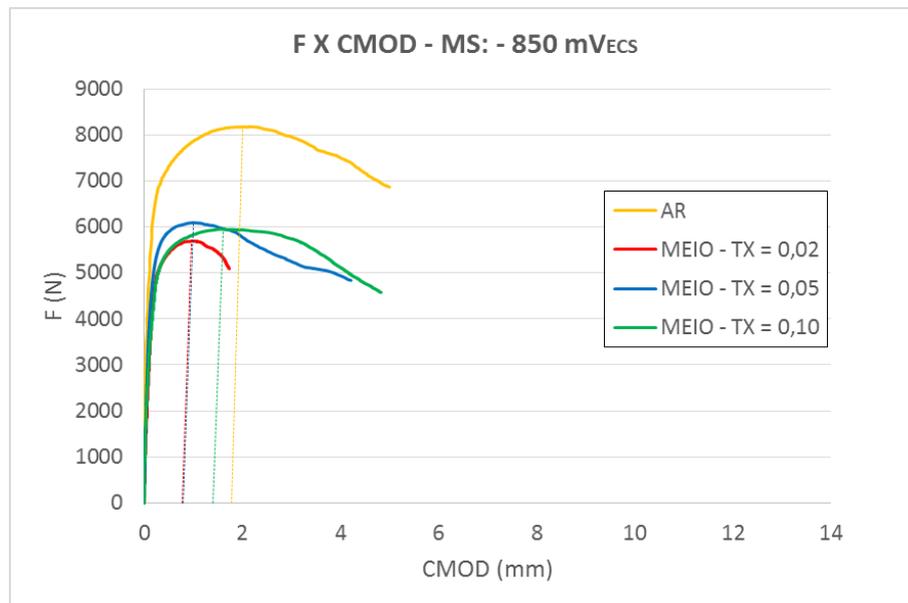
A Figura 5.16, Figura 5.17 e Figura 5.18 apresentam as curvas Força (N) versus CMOD (mm), relativas aos ensaios de tenacidade à fratura no MS do AISD, nas condições avaliadas.

Figura 5.16 Força versus CMOD para o MS do AISD avaliado ao ar e no meio à -650 mV<sub>ECS</sub>, nas respectivas taxas de K (em N.mm<sup>-3/2</sup>.1/s).



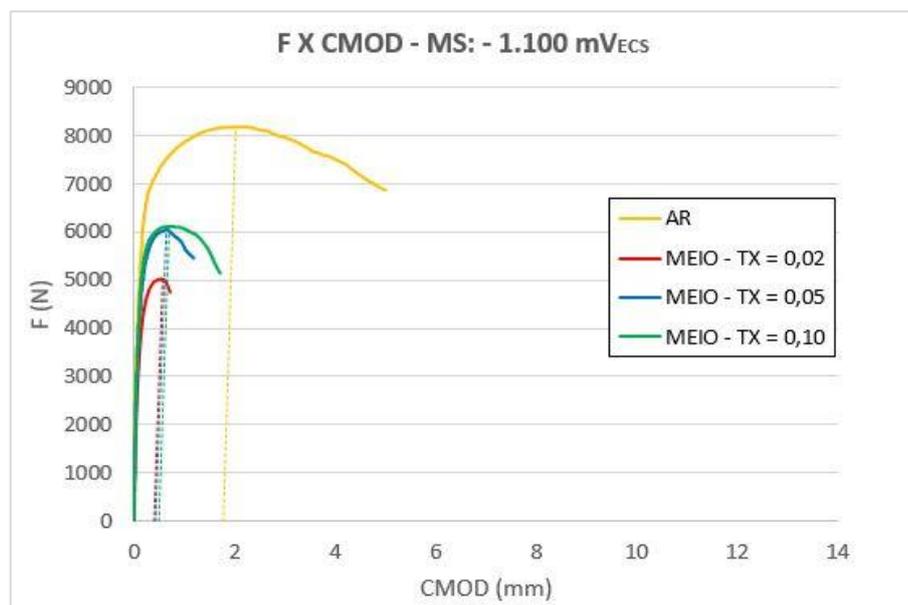
FONTE: O autor.

Figura 5.17 Força versus CMOD para o MS do AISD avaliado ao ar e no meio à -850 mV<sub>ECS</sub>, nas respectivas taxas de K (em N.mm<sup>-3/2</sup>.1/s).



FONTE: O autor.

Figura 5.18 Força versus CMOD para o MS do AISD avaliado ao ar e no meio à  $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , nas respectivas taxas de K (em  $\text{N}\cdot\text{mm}^{-3/2}\cdot\text{s}$ ).



FONTE: O autor.

A Tabela 5.8 apresenta os resultados quantitativos de tenacidade à fratura na região do MS avaliado ao ar e em água do mar sintética sob diferentes potenciais catódicos e taxas de K.

Tabela 5.8 Efeito da taxa de K e do potencial catódico na tenacidade a fratura do AISD na região do MS.

Condição		Taxa de K ( $\text{N}\cdot\text{mm}^{-3/2}\cdot\text{s}$ )	$\text{CTOD}_{\text{máx}}$ (mm)	Redução (%)
Ar		16-95	0,50	Referência
Meio agressivo	$-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	0,02	0,41	18,74
		0,05	0,39	21,39
		0,10	0,55	-9,79
	$-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	0,02	0,21	58,54
		0,05	0,23	54,60
		0,10	0,36	28,15
	$-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	0,02	0,11	77,48
		0,05	0,13	73,81
		0,10	0,16	67,83

FONTE: O autor.

A partir dos resultados de tenacidade à fratura no MS, apresentados na Figura 5.16, Figura 5.17, Figura 5.18 e pela Tabela 5.8, é possível notar claramente que o fenômeno de fragilização no MS também é influenciado pela taxa de K e pelo potencial de proteção catódica.

Ao se comparar os resultados das análises no MS produzido ao ar com aqueles obtidos em ambiente agressivo sob proteção catódica, é notável o fenômeno de fragilização do material pelo Hidrogênio.

Pôde-se observar que independente da região do material estudada (MB, ZAC e MS), os resultados convergiram para uma mesma tendência, maior fragilização do material em direção a potenciais mais catódicos e em taxas mais lentas de carregamento. Os resultados produzidos estão em conformidade com os dados encontrados na literatura para ensaios similares (OLTRA, BOUILOTT e MAGNIN, 1996; OLDEN et al., 2009; LUU, LIU e WU, 2002).

De modo geral, é comum verificar valores de tenacidade à fratura maiores para o MB e menores para as regiões da ZAC e MS, tanto nos ensaios executados ao ar quanto nos ensaios em meio sob proteção catódica. Essa tendência normalmente ocorre devido a junta soldada apresentar microestruturas heterogêneas. Isso porque estas microestruturas favorecem uma trajetória mais curta para a difusão de Hidrogênio, mais precisamente em direção à ponta da trinca (zona de processo de fratura), estimulando a saturação da ponta da trinca com Hidrogênio e, conseqüentemente, os fenômenos de fragilização do material.

Nesta pesquisa, observou-se esta tendência para ensaios de tenacidade à fratura realizados ao ar e em potencial catódico mais brando (-650 mV<sub>ECS</sub>). Contudo, em direção à potenciais mais catódicos, observou-se que o MS apresentou valores de CTOD<sub>máx</sub> levemente maiores do que na ZAC, quando submetido ao potencial catódico de -850 mV<sub>ECS</sub> e, também, maior que no MB, quando submetido ao potencial catódico de -1.100 mV<sub>ECS</sub>.

Uma possível explicação para o comportamento apresentado pelo MS, pode ser devido ao desequilíbrio na proporção das fases (ferrita e austenita) observada no quarto passe de soldagem (região da junta soldada na qual ocorreu o final da propagação da pré trinca de fadiga e região de propagação da trinca durante o teste). A proporção de fases nesta profundidade da espessura foi de 36,27% de ferrita e 63,73 de austenita. No entanto, vale destacar que a norma NORSOK M630:2004 considera aceitável que, em AISD, o teor de ferrita varie na faixa de 35 a 65 %.

Assim, o menor teor de ferrita pode, conseqüentemente, contribuir para que ocorra uma menor quantidade de Hidrogênio difundindo no material através desta fase. Nessa perspectiva, o menor teor de ferrita pode incentivar menor fragilização do

material, já que a ferrita atua, principalmente, na difusão e a austenita no armazenamento/aprisionamento de Hidrogênio (devido a maior solubilidade da austenita). Esses aspectos possibilitam interpretar os resultados de tenacidade à fratura obtidos no MS.

No entanto, cabe salientar que, apesar de existir um maior desequilíbrio de fases no MS, foi notável o efeito da fragilização do material em direção à potenciais mais negativos, independente da região avaliada. Verificou-se que no potencial mais catódico (-1.100 mV<sub>ECS</sub>), foram observados percentuais de redução de CTOD<sub>máx</sub> superiores a 90% no MB e ZAC e superior a 70% para o MS.

A Tabela 5.9 apresenta os resultados de tenacidade à fratura comparativos nas condições de ensaios estudadas.

Tabela 5.9 Resultados comparativos dos valores de tenacidade à fratura - CTOD<sub>máx</sub> ( $\delta_{máx}$ ).

Condição	Taxa de K (N.mm <sup>-3/2</sup> .1/s)	MB		ZAC		MS		
		$\delta_{máx}$	Redução (%)	$\delta_{máx}$	Redução (%)	$\delta_{máx}$	Redução (%)	
Ar	16-95	1,26	Ref	0,76	Ref	0,50	Ref	
Meio agressivo	-650 mV <sub>ECS</sub>	0,02	0,63	50,00	0,40	47,05	0,41	18,74
		0,05	1,07	15,08	0,50	34,33	0,39	21,39
		0,10	1,13	10,32	0,70	7,66	0,55	-9,79
	-850 mV <sub>ECS</sub>	0,02	0,30	76,19	0,11	85,77	0,21	58,54
		0,05	0,38	69,84	0,27	62,82	0,23	54,60
		0,10	0,54	57,14	0,26	65,96	0,36	28,15
	-1.100 mV <sub>ECS</sub>	0,02	0,07	94,44	0,07	90,80	0,11	77,48
		0,05	0,09	92,86	0,07	90,55	0,13	73,81
		0,10	0,12	90,48	0,08	89,06	0,16	67,83

Nota: Os percentuais de redução de tenacidade à fratura assistida pelo ambiente, em cada condição de ensaio, tiveram como referência (Ref) os dados de CTOD<sub>máx</sub> obtidos ao ar.

FONTE: O autor.

## 5.7 ANÁLISE DE DESSORÇÃO TÉRMICA DE HIDROGÊNIO

A Tabela 5.10 apresenta os resultados da análise de dessorção térmica de Hidrogênio (TDA) para as regiões MB e MS, juntamente com o valor médio e desvio padrão associado.

Cabe salientar, que os dados apresentados nas análises de Hidrogênio são relativos a uma média obtida a partir de triplicata de amostras para o MB e da duplicata de amostras para o MS. Vale lembrar que não foi avaliada a região da junta soldada correspondente à ZAC, pois esta região específica da solda não abrange uma área suficiente do material que permita extrair amostras para este tipo de análise.

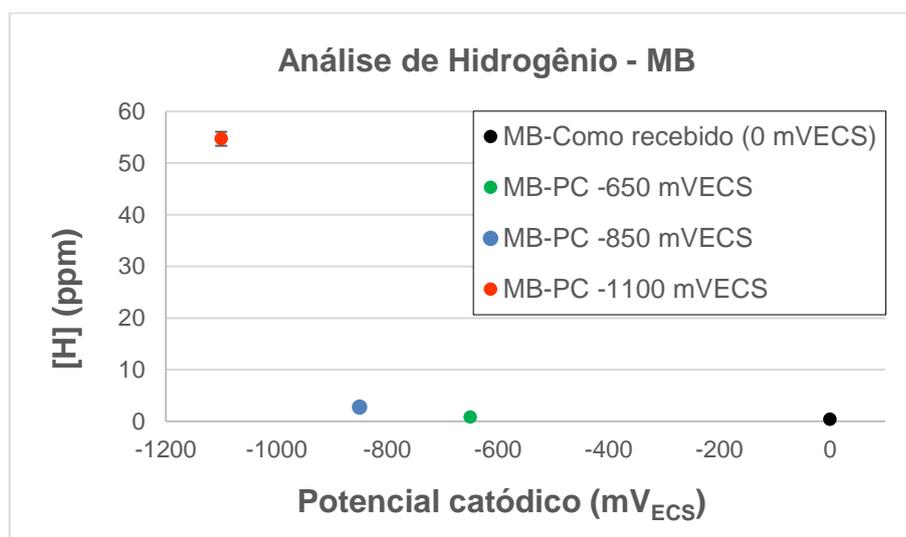
Tabela 5.10 Resultados da análise de TDA nas condições estudadas.

Região	Potencial catódico (mV <sub>ECS</sub> )	Identificação da amostra	Concentração de H (ppm)	Massa (g)
MB	0	A1-MB-Como recebido	0,392	0,64670
	0	A2-MB-Como recebido	0,352	0,65530
	0	A3-MB-Como recebido	0,430	0,64850
	0	<b>Média</b>	<b>0,392</b>	
	0	<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,039</b>	
	-650	A1-MB-650 mV <sub>ECS</sub>	0,730	0,63260
	-650	A2-MB-650 mV <sub>ECS</sub>	0,760	0,63190
	-650	A3-MB-650 mV <sub>ECS</sub>	0,860	0,64460
	-650	<b>Média</b>	<b>0,783</b>	
	-650	<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,068</b>	
	-850	A1-MB-850 mV <sub>ECS</sub>	2,836	0,63640
	-850	A2-MB-850 mV <sub>ECS</sub>	2,802	0,64840
	-850	A3-MB-850 mV <sub>ECS</sub>	2,500	0,64800
	-850	<b>Média</b>	<b>2,713</b>	
	-850	<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,185</b>	
	-1.100	A1-MB-1.100 mV <sub>ECS</sub>	54,89	0,63790
	-1.100	A2-MB-1.100 mV <sub>ECS</sub>	55,96	0,64780
	-1.100	A3-MB-1.100 mV <sub>ECS</sub>	53,28	0,64930
	-1.100	AC1-MB-1.100 mV <sub>ECS</sub>	58,72	0,63170
	-1.100	AC2-MB-1.100 mV <sub>ECS</sub>	40,34	0,63520
-1.100	AC3-MB-1.100 mV <sub>ECS</sub>	59,87	0,65770	
-1.100	AC4-MB-1.100 mV <sub>ECS</sub>	74,16	0,64830	
-1.100	<b>Média</b>	<b>56,74</b>		
-1.100	<b>Desvio Padrão</b>	<b>10,02</b>		
MB Análise complementar	-1.100	AC1_MCI-MB-1.100 mV <sub>ECS</sub>	65,85	0,65350
	-1.100	AC2_MCI-MB-1.100 mV <sub>ECS</sub>	50,07	0,66380
	-1.100	AC3_MCI-MB-1.100 mV <sub>ECS</sub>	21,96	0,66420
	-1.100	<b>Média</b>	<b>45,96</b>	
	-1.100	<b>Desvio Padrão</b>	<b>22,23</b>	
MS	0	A1-MS-Como recebido	0,640	0,63600
	0	A2-MS-Como recebido	0,710	0,64610
	0	<b>Média</b>	<b>0,675</b>	
	0	<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,049</b>	
	-850	A1-MS-850 mV <sub>ECS</sub>	1,447	0,62990
	-850	A2-MS-850 mV <sub>ECS</sub>	1,584	0,61540
	-850	<b>Média</b>	<b>1,515</b>	
	-850	<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,096</b>	

Nota: A sigla AC significa análise complementar e a sigla MCI, significa medida de corrente impressa.  
 FONTE: O autor.

A Figura 5.19 apresenta os resultados das análises de Hidrogênio difusível para a região do MB na condição como recebido (sem carregamento de Hidrogênio) e com carregamento de Hidrogênio nos potenciais catódicos estudados (-650, -850 e -1.100 mV<sub>ECS</sub>).

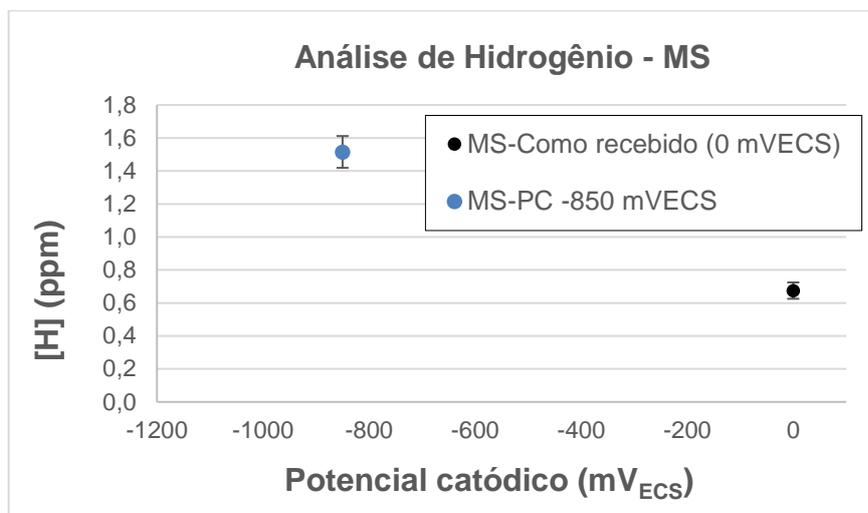
Figura 5.19 Resultados da análise de Hidrogênio para o MB, nos potenciais catódicos estudados.



Nota: A sigla PC significa proteção catódica  
FONTE: O autor.

A Figura 5.20 apresenta os resultados da análise de Hidrogênio difusível no MS. Lembrando que, para a região do MS, avaliou-se a concentração de Hidrogênio difusível na condição de como recebido (sem carregamento de Hidrogênio) e após o carregamento de Hidrogênio no potencial catódico de -850 mV<sub>ECS</sub>. Conforme mencionado no Capítulo 4.10, esta condição representa o potencial catódico mais próximo ao limite recomendado pela norma DNV RP F112 para os aços bifásicos (dúplex) (-850 mV<sub>Ag/AgCl</sub>), dentre as condições avaliadas nesta pesquisa (DNV RP F112:2008).

Figura 5.20 Análise de Hidrogênio do MS como recebido e submetido ao potencial catódico de -850 mV<sub>ECS</sub>.



Nota: A sigla PC significa proteção catódica.  
FONTE: O autor.

A Tabela 5.11 apresenta os valores comparativos de CTOD<sub>máx</sub> e concentração de Hidrogênio difusível no material, relativos aos potenciais catódicos estudados.

De um modo geral, é possível notar que ao aumentar a concentração de Hidrogênio no material, que ocorre em direção a potenciais mais catódicos, a tenacidade à fratura se reduz em virtude dos fenômenos de fragilização pelo Hidrogênio. Em termos de fragilização, os resultados obtidos nesta pesquisa mostraram-se coerentes com outros estudos encontrados na literatura, para materiais semelhantes (BOURGEON, ALI e WOOLLIN, 2010; ZAKROCZYMSKI, 2005; RAJA e SHOJI, 2011).

Tabela 5.11 Resultados comparativos entre concentração média de Hidrogênio difusível e CTOD<sub>máx</sub> para a região do MB e MS, nos potenciais catódicos estudados.

Região	MB			MS		
	Potencial (mV <sub>ECS</sub> )	[H] (ppm)	CTOD <sub>máx</sub> (mm)	Redução (%)	[H] (ppm)	CTOD <sub>máx</sub> (mm)
0	0,39	1,26	Referência	0,675	0,50	Referência
-650	0,78	0,63	50,00	*NA	0,41	18,00
-850	2,71	0,30	76,19	1,515	0,21	58,00
-1.100	56,74	0,07	94,44	*NA	0,11	78,00

Nota: \*NA-Corresponde a não aplicável/não avaliado.  
FONTE: O autor.

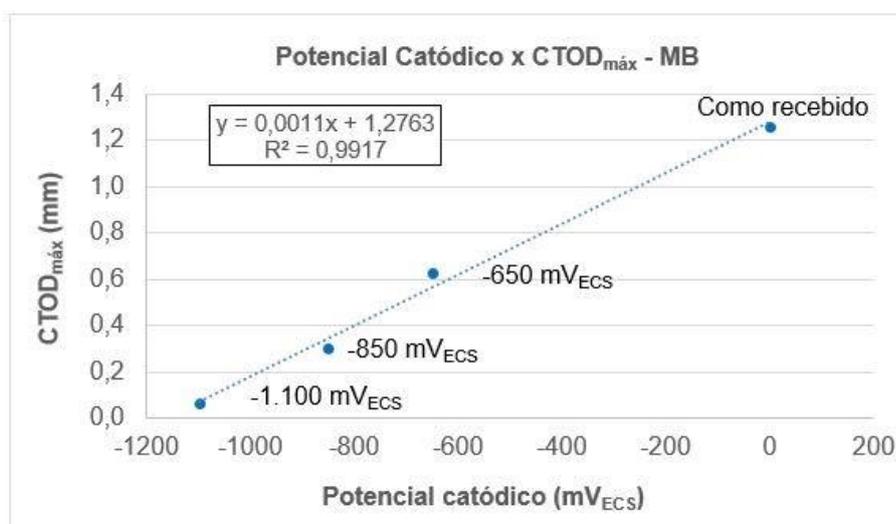
A Figura 5.21 e Figura 5.22 apresentam dados do MB, relacionando o potencial catódico versus CTOD<sub>máx</sub> e concentração de Hidrogênio difusível versus CTOD<sub>máx</sub>,

respectivamente. Observou-se que a tenacidade à fratura diminui em direção à potenciais mais catódicos, devido a maior formação e absorção de Hidrogênio no material, estimulando fenômenos mais severos de fragilização.

Para o MS, estas relações não foram plotadas graficamente, tendo em vista que foram avaliadas apenas duas condições de teste: material como recebido e no potencial catódico de  $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ .

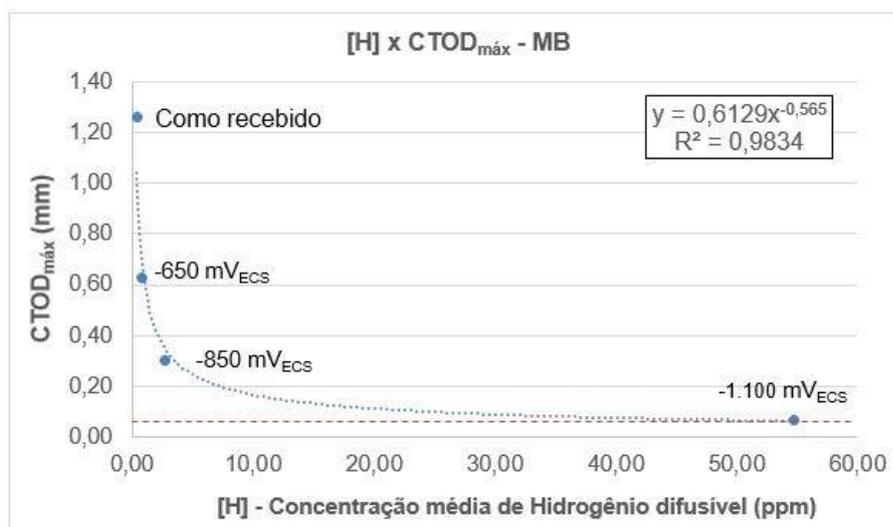
Convém frisar também que apesar de não ter sido gerado dados de concentração de Hidrogênio difusível para o MS (nos potenciais catódicos de  $-650$  e  $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ) e para a região da ZAC (devido a limitação de área desta região na junta soldada), os resultados de tenacidade à fratura ( $\text{CTOD}_{\text{máx}}$ ) nas respectivas regiões e nas condições de ensaio específicas, indicaram um comportamento de fragilização semelhante ao MB.

Figura 5.21 Potencial catódico versus  $\text{CTOD}_{\text{máx}}$  para o MB.



FONTE: O autor.

Figura 5.22 Concentração média de Hidrogênio difusível versus  $CTOD_{máx}$  para o MB, nas condições estudadas.



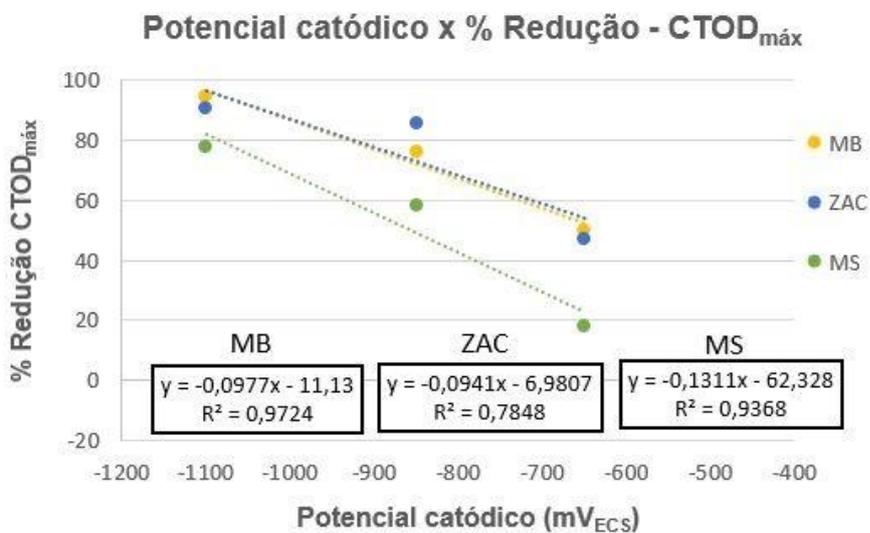
FONTE: O autor.

É importante destacar, que a partir dos ensaios de tenacidade à fratura e as análises de dessorção térmica (TDA), realizadas nesta pesquisa, foi possível verificar claramente que houve carregamento de Hidrogênio no material em todas as amostras expostas à ambiente agressivo sob proteção catódica, sendo que o emprego de diferentes potenciais catódicos permitiram estudar os níveis de fragilização do material.

Vale comentar, que muitos pesquisadores avaliam a fragilização pelo Hidrogênio de diversos materiais, porém, sem medir quantitativamente a concentração de Hidrogênio que foi absorvida no material, podendo resultar em interpretações duvidosas.

A Figura 5.23 apresenta uma síntese do comportamento entre potencial catódico versus percentual de redução de tenacidade ( $CTOD_{máx}$ ) para o MB, ZAC e MS (em relação aos dados obtidos ao ar).

Figura 5.23 Percentual de redução de  $CTOD_{m\acute{a}x}$  no meio agressivo sob proteção catódica, em relação ao ar.

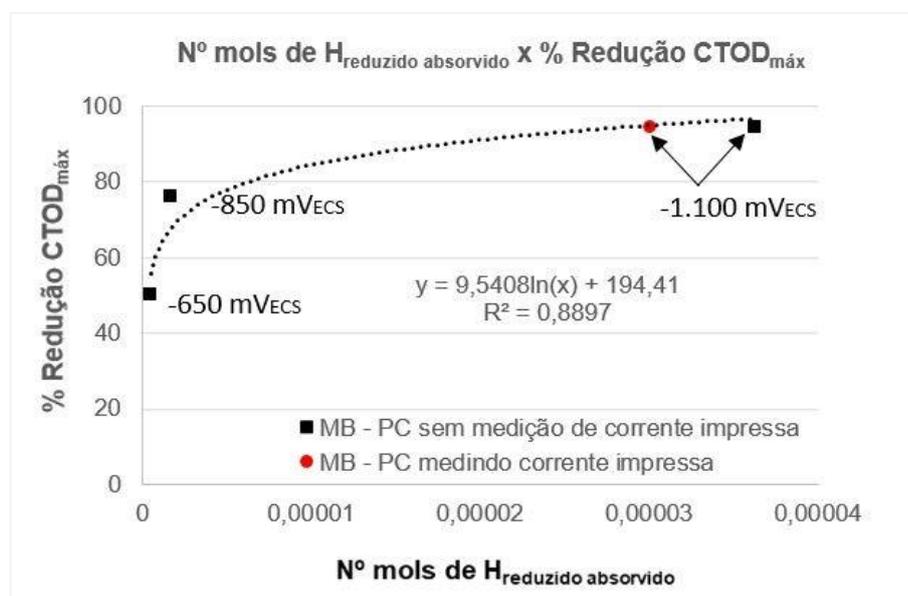


FONTE: O autor.

Adicionalmente, para o MB na condição mais severa de carregamento de Hidrogênio (-1.100 mV<sub>ECS</sub>), foram realizadas análises complementares de dessorção térmica. O diferencial destes experimentos, em relação aos ensaios de TDA previstos inicialmente, é o monitoramento da corrente impressa ao longo do processo de hidrogenação das amostras.

A Figura 5.24 apresenta os resultados do MB relacionando o número de mols de Hidrogênio reduzido e absorvido nas amostras, com e sem medição de corrente impressa (determinado via conversão de ppm) versus percentual de redução de  $CTOD_{m\acute{a}x}$ , nos potenciais catódicos estudados.

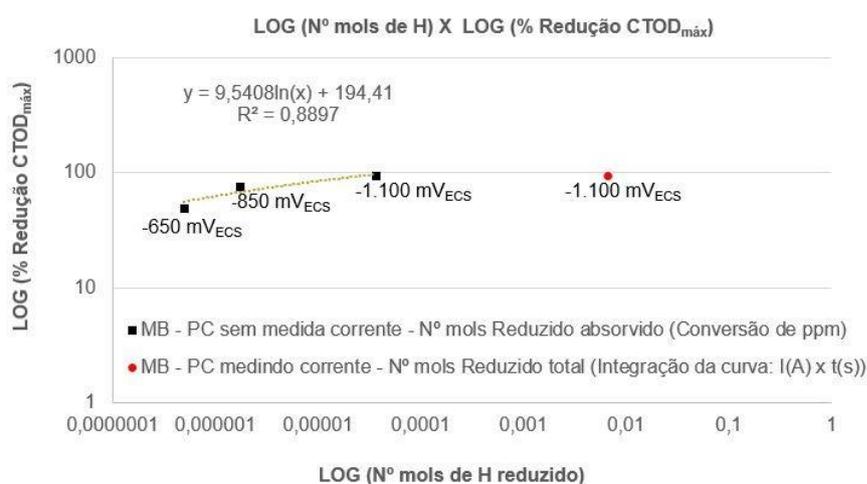
Figura 5.24 Relação entre nº de mols de H reduzido e absorvido versus % de redução de CTOD<sub>máx</sub>, sem medida e com medida de corrente impressa durante hidrogenação da amostra via proteção catódica (PC).



FONTE: O autor.

A Figura 5.25 apresenta os resultados do MB mostrando a relação entre número de mol de Hidrogênio (reduzido e absorvido e, também, reduzido total, durante a etapa de carregamento de Hidrogênio). De forma a facilitar a visualização e interpretação dos resultados, apresentou-se os dados na escala logarítmica.

Figura 5.25 Relação entre LOG (nº de mols de H reduzido - absorvido e total) versus LOG (% Redução CTOD<sub>máx</sub>).



Nota: A sigla PC significa proteção catódica.

FONTE: O autor.

É importante salientar que esta análise adicional foi realizada apenas para a região do MB, na condição mais catódica de carregamento de Hidrogênio (-1.100

mV<sub>ECS</sub>), por ser a condição que apresentou mais severa concentração de Hidrogênio difusível nos testes prévios. Através desta análise, é possível determinar que do total de mols de Hidrogênio reduzidos no MB, durante a etapa de hidrogenação da amostra, apenas 0,45 % foi absorvido no material. Esta informação condiz com os estudos de Badheshia (2016), o qual mencionou que a grande maioria do Hidrogênio gerado sofre um processo de recombinação (H<sub>2</sub>), sendo então liberado para a atmosfera.

No entanto, é importante destacar que, apesar do baixo percentual de Hidrogênio absorvido no MB quando submetido à proteção catódica de -1.100 mV<sub>ECS</sub>, os resultados dos experimentos mostraram grande fragilização do material (redução de CTOD<sub>máx</sub> superior a 90 %).

Ainda, convém salientar que a ausência de medidas de corrente impressa durante a etapa de hidrogenação das amostras, nas demais condições de polarização catódica estudadas (-650 mV<sub>ECS</sub> e -850 mV<sub>ECS</sub>), inviabilizaram a determinação dos percentuais de Hidrogênio efetivamente absorvidos no MB e, desta forma, observar a tendência global dos dados (Ver Figura 5.25). No entanto, através dos percentuais de redução de tenacidade (CTOD<sub>máx</sub>), é possível interpretar que o número de mols de Hidrogênio efetivamente absorvido nas demais condições de teste tendem a diminuir em direção à potenciais menos catódicos (mais positivos).

## 5.8 EFEITO DO POTENCIAL CATÓDICO E DA TAXA DE K NA TENACIDADE À FRATURA

Através dos resultados de tenacidade à fratura, foi possível verificar claramente uma maior fragilização pelo Hidrogênio em direção a potenciais mais negativos (mais catódicos). Yazgi e Hardie (1996) avaliaram as propriedades de tração para o aço inoxidável dúplex em atmosfera gasosa de Hidrogênio com diferentes pressões e taxas de K e obtiveram resultados semelhantes aos alcançados nesta pesquisa. Estes autores comentaram que a evolução de Hidrogênio é o resultado da reação catódica que ocorre na superfície da amostra, possibilitando assumir, com razoável aproximação, que quanto maior a tendência à direção catódica (potenciais mais negativos), maior é a quantidade de Hidrogênio adsorvido na superfície da amostra. Parte deste Hidrogênio gerado se recombina formando Hidrogênio gasoso e o restante é absorvido pelo material sendo, portanto, a força motriz para a difusão de Hidrogênio na rede cristalina.

De fato, com base na primeira lei de Fick, o fluxo de uma substância específica em outra é diretamente proporcional ao gradiente de concentração e ao coeficiente de difusão (PORTER e EASTERLING, 2009; CALLISTER, 2010). Assim, uma vez que os efeitos deletérios do Hidrogênio nas propriedades dos materiais, são definitivamente relacionadas ao Hidrogênio difusível, à medida que o potencial catódico se torna mais negativo, maior é o gradiente de concentração e maior será a força motriz para permeação (BADHESHIA, 2016). Dessa forma, mais Hidrogênio se movimenta pelo material em direção à zona de processo de fratura (mais precisamente na direção da ponta da trinca), que consiste na região de maior tensão hidrostática, onde a rede cristalina está dilatada e, assim, pode acomodar uma maior quantidade de Hidrogênio (DAYAL e PARVATHAVARTHINI, 2003; OLDEN et al., 2009).

Cheaitani e Pargeter (2011) complementaram que na zona de processo de fratura a extensão da trinca será maior do que no material circundante, devido ao efeito do Hidrogênio. Após um passo inicial de crescimento da trinca, o Hidrogênio irá se acumular na nova zona plástica até que haja uma concentração de Hidrogênio suficiente para provocar um passo adicional de crescimento subcrítico de trinca. Desta maneira, o mecanismo de fragilização irá operar exatamente nesta região, gerando microtrincas que, ao se unirem, promovem o avanço da trinca principal.

O efeito da taxa de  $K$  é mais direto, ou seja, quanto mais lentos forem os testes mais tempo para a difusão de Hidrogênio e, conseqüentemente, maior o efeito negativo sobre a tenacidade à fratura do material. Cheaitani e Pargeter (2011) observaram semelhante efeito sobre a tenacidade à fratura ao estudar os efeitos da taxa de deformação e do Hidrogênio nas propriedades do aço C-Mn, empregando as metodologias da mecânica da fratura. Taxas de carregamento mais lentas proporcionam maior período de exposição do material ao meio agressivo. Conseqüentemente, mais Hidrogênio será formado e absorvido pelo material ocasionando, assim, níveis mais severos de fragilização.

Os autores salientam ainda que a taxa de deformação ideal pode ser determinada ao se realizar uma série de testes preliminares em corpos de provas idênticos (mesma geometria, entalhe, localização e tamanho da pré-trinca de fadiga) sob uma gama de taxas de deformação a serem testadas. Os pesquisadores avaliam que a taxa de deformação que conduzir ao menor valor de resistência à fratura é então

adotada em testes subsequentes, a fim de manter o conservadorismo dos resultados. Para um melhor entendimento desta pesquisa, pode-se interpretar o efeito da taxa de carregamento (taxa de K) de maneira semelhante ao efeito da taxa de deformação, tendo-se em vista que para ambas as abordagens, as taxas mais lentas conduzem à maior fragilização do material.

Bahrami, Bourgeon e Cheaitani (2011) também mostraram que a tenacidade à fratura é reduzida, à medida que são empregadas menores taxas de deformação, sendo que o efeito desta taxa sobre a tenacidade à fratura parece diminuir em taxas de deformação muito lentas (condições muito agressivas). Neste estudo, os autores ainda relacionaram a microestrutura com a fragilização pelo Hidrogênio, destacando que maiores espaçamentos interausteníticos facilitam a difusão do Hidrogênio e, conseqüentemente, estimulando maior fragilização do material. O espaçamento interaustenítico do aço estudado (UNS S32750) foi medido, através de *software* de análise de imagens - Image J<sup>TM</sup> (RASBAND, 2017), e obteve-se o valor de 7  $\mu\text{m}$ . Este valor é considerado baixo se comparado aos espaçamentos interausteníticos do aço inoxidável dúplex 22% Cr (UNS S31803) estudado por Bahrami, Bourgeon e Cheaitani (2011), cujos valores eram da ordem de 31  $\mu\text{m}$  e 44  $\mu\text{m}$ .

Olden et al. (2009) e Cassagne e Busschaert (2005) também concluíram que as microestruturas com pequeno espaçamento interaustenítico apresentam melhores propriedades de bloqueio de trincas, dificultando a propagação destas. A presença de ilhas de austenita finamente dispersas promove um percurso maior para a difusão de Hidrogênio e maior aprisionamento, quando comparados às estruturas com ilhas de austenita grosseiras e bandas de ferrita intermediárias.

Olden, Thaulow e Johnsen (2008), Turnbull e Hutchings (1994) estudaram a interação do Hidrogênio com a microestrutura e argumentaram que as peculiaridades microestruturais da austenita (forma, tamanho, orientação, espaçamento do grão e fração em volume) interferem ativamente na difusão de Hidrogênio pelo material. Estas características são definidas por um fator de tortuosidade, o qual atua diretamente nos fenômenos de fragilização.

Ainda, a partir dos experimentos realizados, é importante notar que, à medida que o potencial catódico diminui (condições mais severas de carregamento de Hidrogênio), menor é a influência da taxa de K sobre a tenacidade à fratura, conforme mostrado pela Figura 5.26, Figura 5.27 e Figura 5.28. Este efeito pôde ser verificado

através das inclinações (coeficiente angular) das curvas de ajuste, as quais relacionaram o valor do  $CTOD_{máx}$  com o LOG (Taxa de K). As inclinações das curvas de ajuste variaram de 0,74 para 0,07 no MB, de 0,40 para 0,02 na ZAC e de 0,19 para 0,07 no MS, nos potenciais catódicos de -650 mV<sub>ECS</sub> e -1.100 mV<sub>ECS</sub>, respectivamente.

Assim, através destes resultados, é possível verificar que para o potencial catódico de -1.100 mV<sub>ECS</sub>, a tenacidade à fratura é praticamente independente da taxa de K para as três regiões do material consideradas (MB, ZAC e MS), pois se observa que as inclinações das retas tendem a zero. Este efeito sugere que, no potencial catódico de -1.100 mV<sub>ECS</sub>, o gradiente de concentração de Hidrogênio é grande o suficiente para compensar o efeito do tempo de difusão.

Figura 5.26  $CTOD_{máx}$  versus LOG (Taxa K) para o MB nos potenciais catódicos estudados.

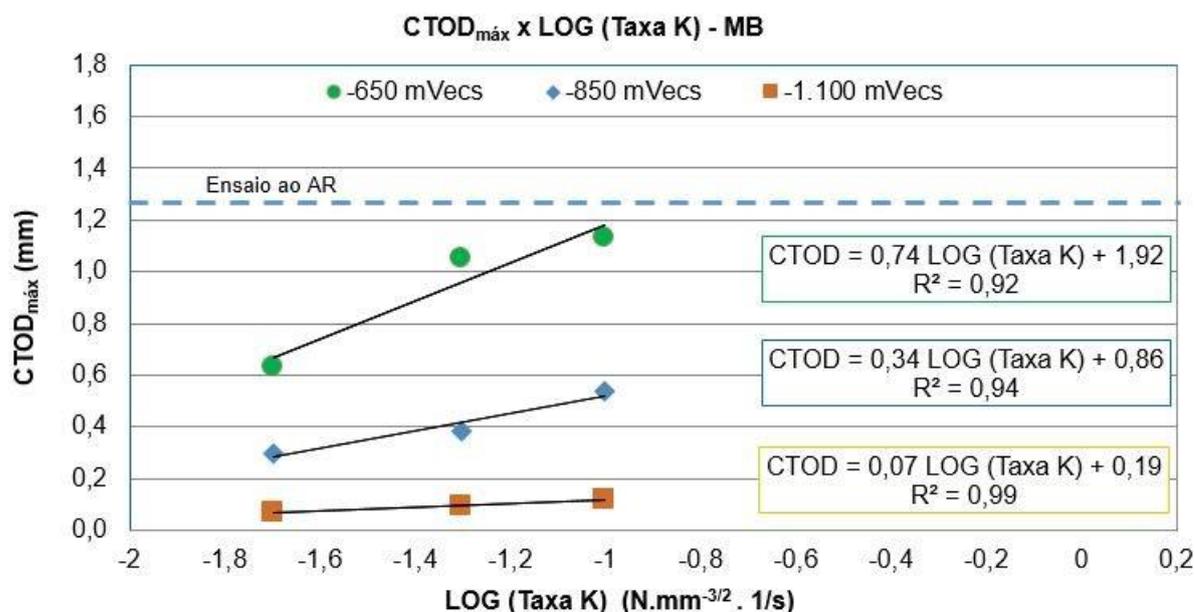
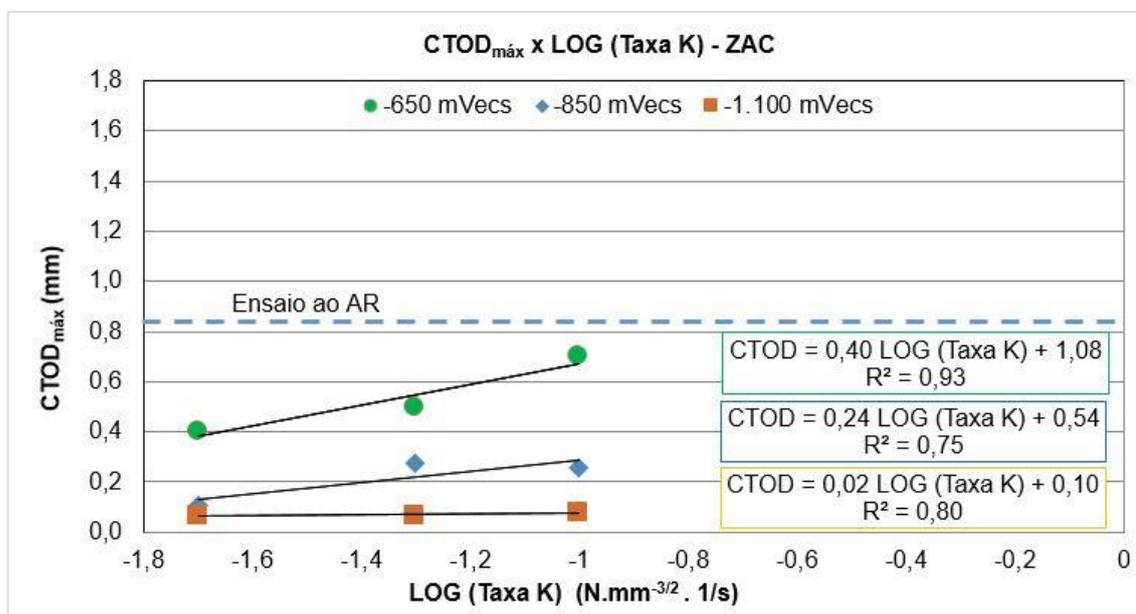
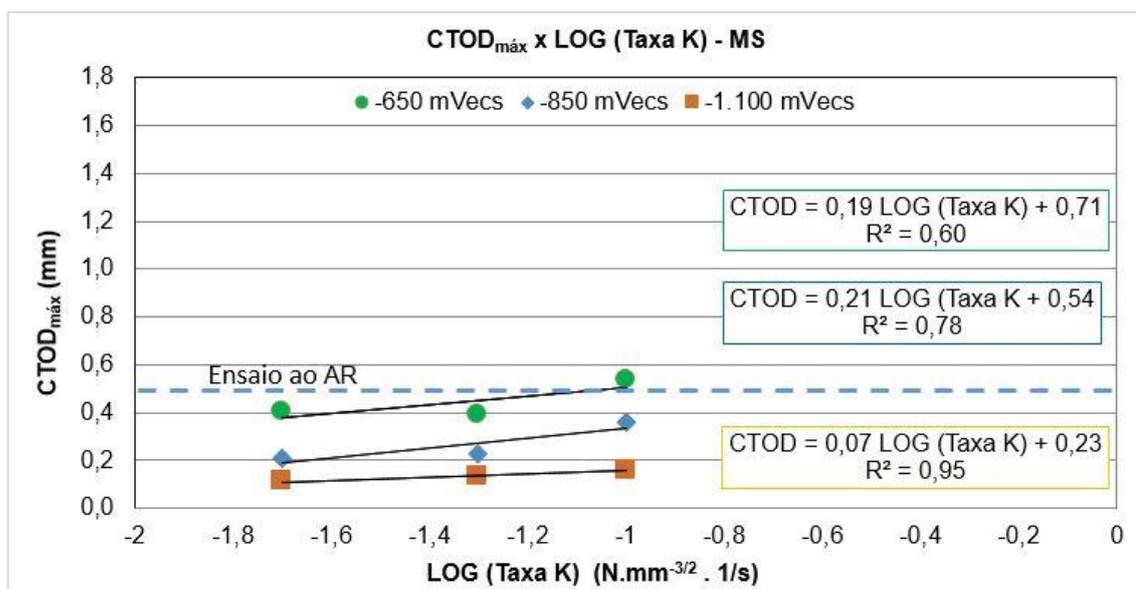


Figura 5.27 CTOD<sub>máx</sub> versus LOG (Taxa K) para a ZAC nos potenciais catódicos estudados.



FONTE: O autor.

Figura 5.28 CTOD<sub>máx</sub> versus LOG (Taxa K) para o MS nos potenciais catódicos estudados.

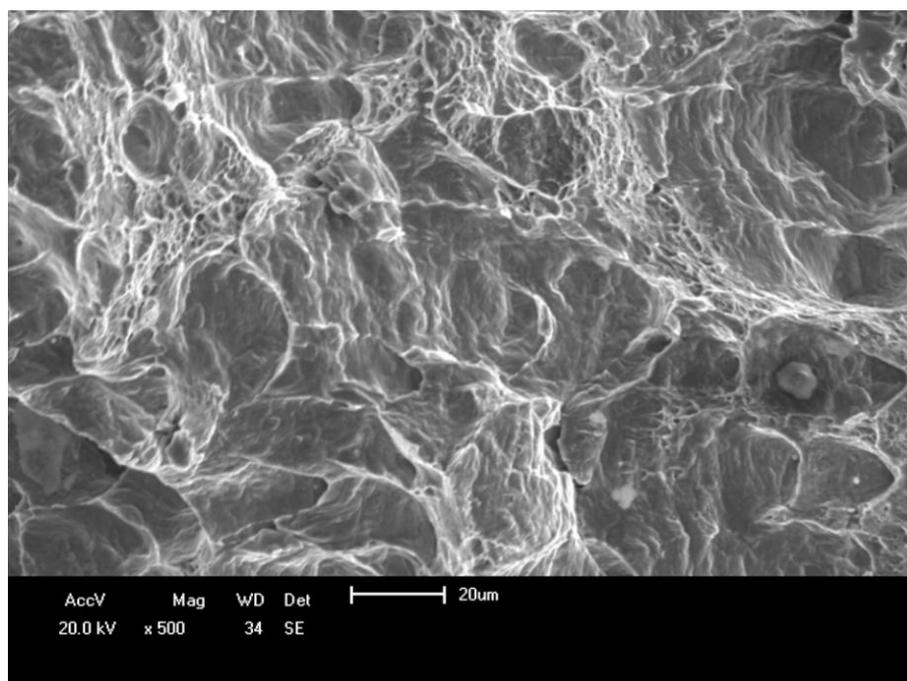


FONTE: O autor.

## 5.9 EFEITO DO POTENCIAL CATÓDICO E DA TAXA DE K NOS MICROMECHANISMOS DE FRATURA

A Figura 5.29 mostra uma superfície de fratura representativa do MB avaliado ao ar, evidenciando o micromecanismo de fratura por coalescência de microcavidades (*dimples*), característicos de fratura dúctil.

Figura 5.29 Superfície de fratura na região do MB do AISD pós-ensaio de CTOD avaliado ao ar.



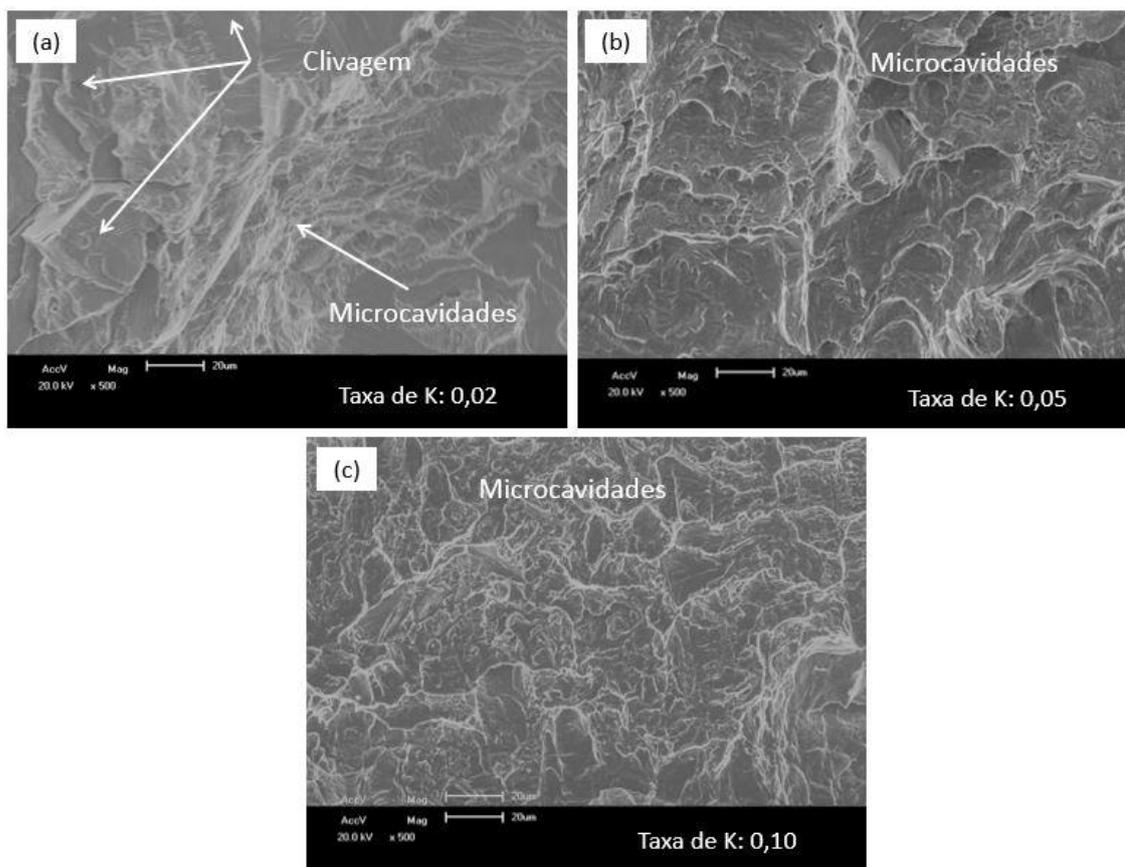
FONTE: O autor.

A Figura 5.30 e Figura 5.31 apresentam superfícies de fratura de amostras avaliadas em meio agressivo no potencial catódico de  $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . A maior redução no valor de tenacidade à fratura foi observada para a taxa de K mais lenta ( $0,02 \text{ N.mm}^{-3/2} \cdot 1/\text{s}$ ). Nesta condição, observou-se um micromecanismo misto de fratura compostos por clivagem e coalescência de microcavidades, conforme mostrado na Figura 5.30a.

Olden et al. (2009) e Luu, Liu e Wu (2002) destacaram que a ferrita, em relação à austenita, fratura prontamente de maneira frágil por clivagem, devido à difusão de Hidrogênio neste microconstituente ser intensa e o limiar de concentração de Hidrogênio para ocorrer trincamento frágil ser baixo. Entretanto, vale destacar que a austenita, embora parcialmente, pode apresentar fratura por coalescência de microcavidades.

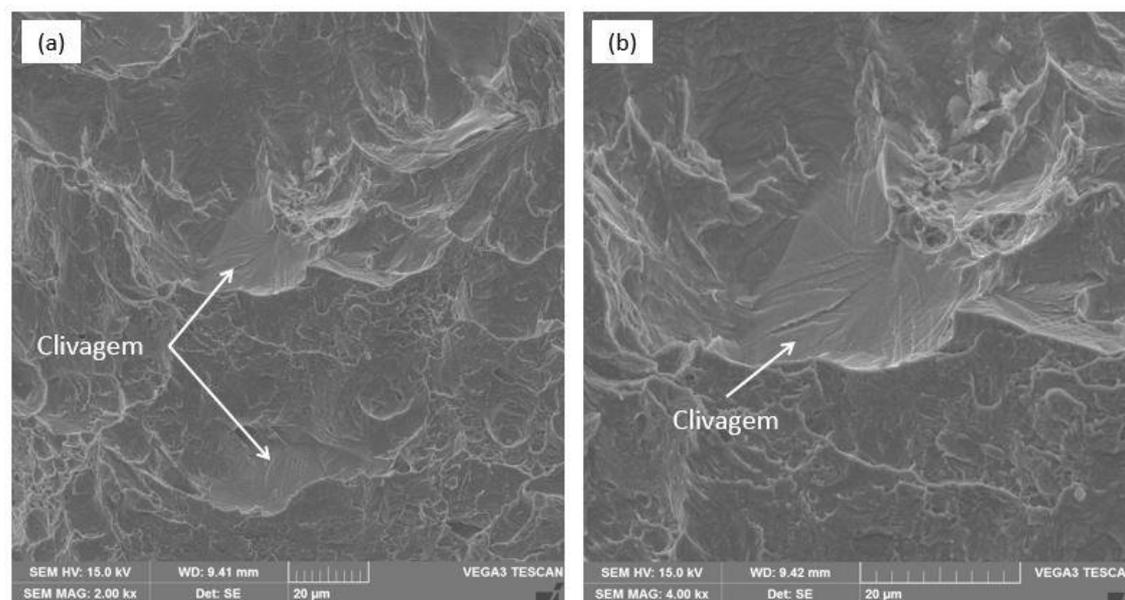
As amostras avaliadas em taxas mais rápidas ( $0,05$  e  $0,10 \text{ N.mm}^{-3/2} \cdot 1/\text{s}$ ) também apresentaram um micromecanismo de fratura misto (ver Figura 5.30b-c), embora a superfície de fratura indique predominantemente coalescência de microcavidades rasas e regiões localizadas e esparsas evidenciando clivagem da ferrita, conforme apresentado na Figura 5.31.

Figura 5.30 Superfícies de fratura na região do MB do AISD pós-ensaio de CTOD avaliado a  $-650$  mV<sub>ECS</sub>, nas taxas de K avaliadas (em N.mm<sup>-3/2</sup>.1/s).



FONTE: O autor.

Figura 5.31 Detalhe do MB avaliado em altas taxas de K, confirmando a presença de clivagem da ferrita (meio agressivo no potencial catódico de  $-650$  mV<sub>ECS</sub>).

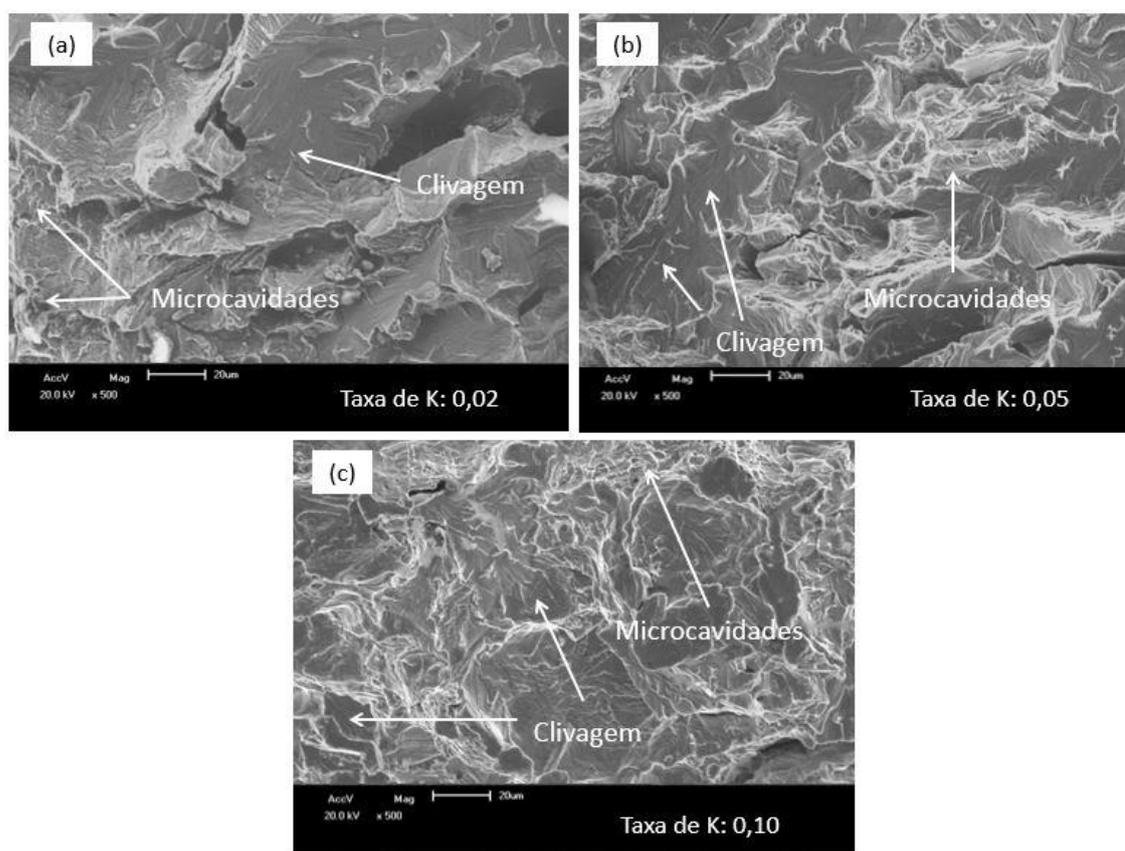


FONTE: Adaptado de SCHEID et al., 2016.

A Figura 5.32a-c mostram as superfícies de fratura das amostras avaliadas a

-850 mV<sub>ECS</sub>. Da mesma forma, as superfícies de fratura apresentaram um micromecanismo misto de fratura, composto predominantemente por clivagem da ferrita e pequenos “*dimples*” rasos e também microtrincamento da austenita em etapas (melhor denominado pelo termo inglês de “*zig-zag*” ou “*stepwise cleavage-like microcracking*”). Convém ressaltar que as áreas com “*dimples*” aumentam à medida que são aplicadas maiores taxas de K, indicando que o material apresentou diferentes níveis de deformação plástica.

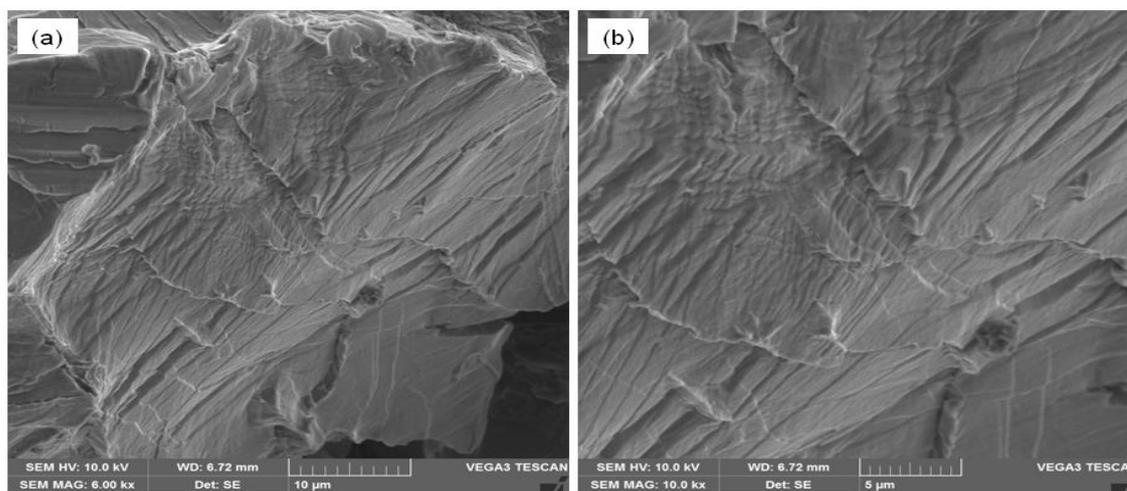
Figura 5.32 Superfície de fratura na região do MB do AISD pós-ensaio de CTOD avaliado a -850 mV<sub>ECS</sub>, nas taxas de K avaliadas (em N.mm<sup>-3/2</sup>.1/s).



FONTE: O autor.

A Figura 5.33 mostra o aspecto típico da fratura da austenita (“*stepwise microcracking*”), juntamente com a presença de pequenas e rasas microcavidades, relativo às amostras avaliadas a -850 mV<sub>ECS</sub>.

Figura 5.33 Detalhe do MB mostrando microtrincamento da austenita (Meio agressivo no potencial catódico de  $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ )

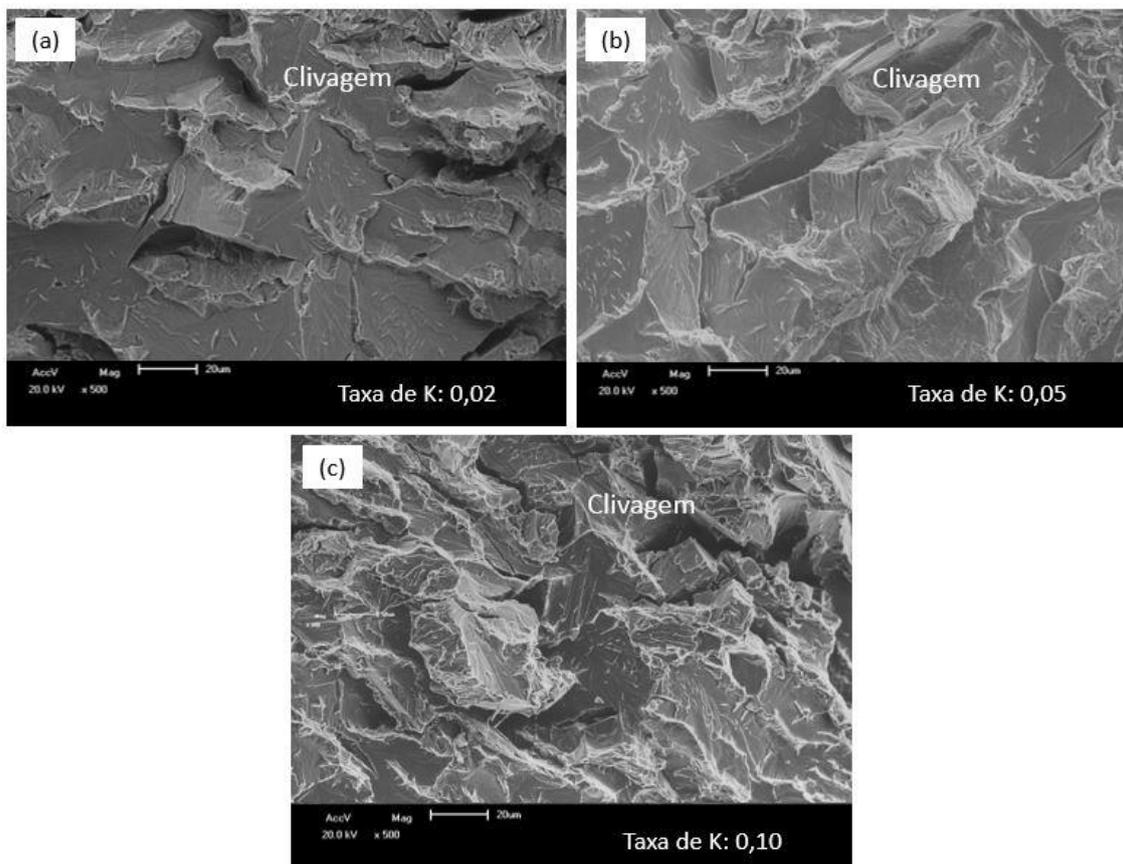


FONTE: Adaptado de SCHEID et al., 2016.

Para as amostras do MB avaliadas a  $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  (Figura 5.34a-c), observou-se uma redução no valor de tenacidade à fratura superior a 90 % (quando comparado com o ensaio realizado ao ar). Nesta condição, o comportamento da superfície de fratura foi basicamente frágil, com clivagem total da ferrita, presença de trincas secundárias e microfissuramento em degraus da austenita (“zig-zag” ou “stepwise microcracking”).

Os resultados obtidos são similares aos encontrados por Delafosse e Magnin (2001), evidenciando acentuada fragilização do material pelo Hidrogênio. Da mesma forma, os autores destacam que existe uma transição nos modos de fratura entre ferrita (fratura tipicamente frágil por clivagem) e austenita (propagação da trinca em degraus ou em “zig-zag” ao longo dos planos de deslizamento). Os autores comentaram ainda que esta transição pode ocorrer via formação de uma microtrinca embrionária na ferrita penetrando no domínio da austenita (interface ferrita/ austenita), a qual atuará governando a resistência do material bifásico (Ver Figura 3.11).

Figura 5.34 Superfície de fratura na região do MB do AISD pós ensaio de CTOD avaliado a  $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , nas taxas de K avaliadas (em  $\text{N}\cdot\text{mm}^{-3/2}\cdot\text{s}$ ).

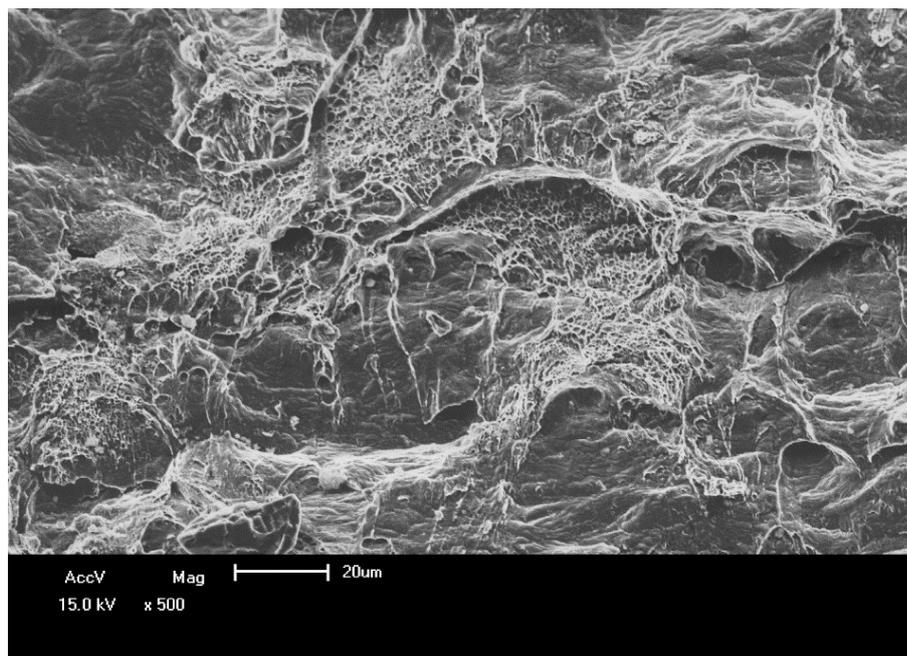


FONTE: O autor.

Scheid et al. (2016) estudaram o efeito da microestrutura na tenacidade à fratura de aços ferríticos ligados ao Níquel em baixas temperaturas. Os autores observaram que o tamanho de grão efetivo da ferrita mostra uma relação direta com o tamanho das facetas de clivagem. Assim, através desta pesquisa, é possível interpretar que a clivagem da ferrita induzida por Hidrogênio parece seguir a mesma tendência, mesmo empregando condições distintas de fragilização.

A Figura 5.35 mostra uma superfície de fratura na ZAC, típica de materiais avaliados ao ar, apresentando um micromecanismo de fratura por coalescência de microcavidades (“*dimples*”).

Figura 5.35 Superfície de fratura na região da ZAC do AISD pós ensaio de CTOD avaliado ao ar.

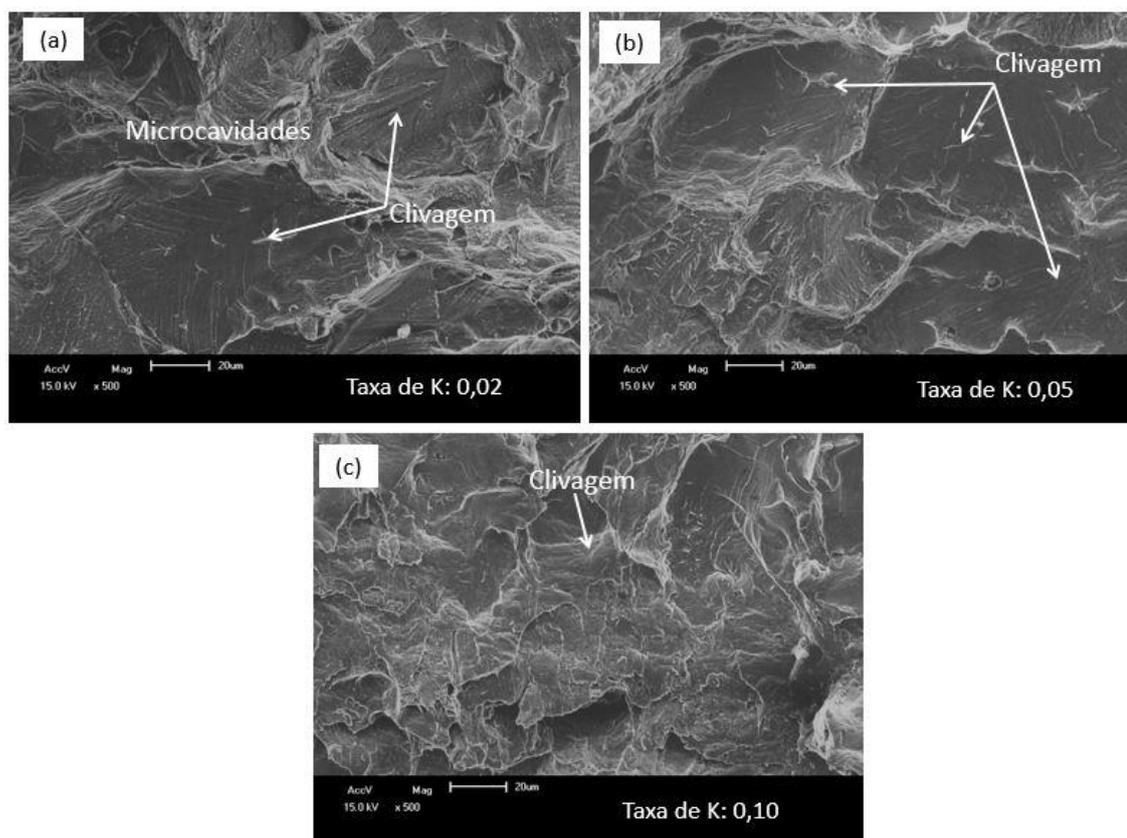


FONTE: O autor.

A Figura 5.36a-c e Figura 5.37 mostram superfícies de fratura de amostras da ZAC avaliadas em meio agressivo no potencial catódico de  $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Assim como para o MB, na região da ZAC também foi observada uma maior redução no valor de tenacidade à fratura na taxa de K mais lenta ( $0,02 \text{ N.mm}^{-3/2}.1/\text{s}$ ). Nesta condição, observou-se um micromecanismo de fratura misto composto principalmente por coalescência de microcavidades e algumas regiões de clivagem, conforme mostrado na Figura 5.36a. Novamente, pode-se assumir que as facetas de clivagem observadas na ZAC correspondem a fratura da ferrita.

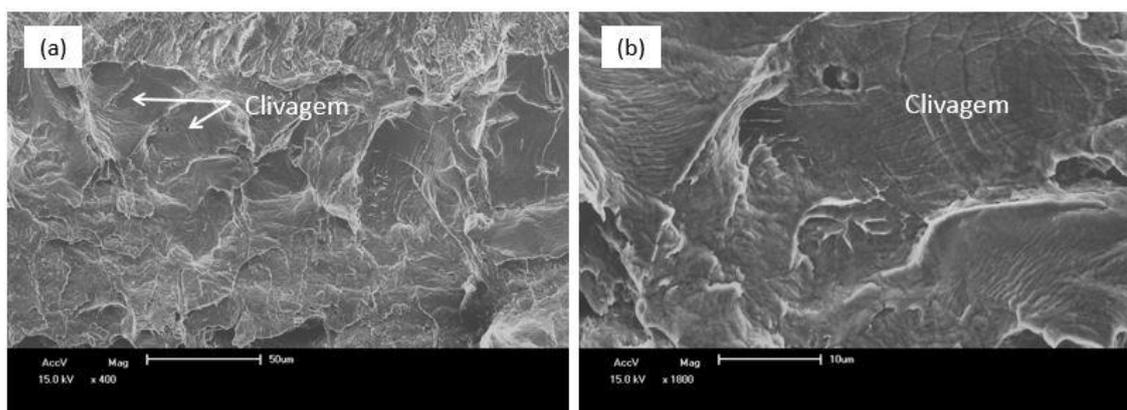
As amostras avaliadas em taxas mais rápidas ( $0,05$  e  $0,10 \text{ N.mm}^{-3/2}.1/\text{s}$ ) também apresentaram micromecanismo de fratura misto (Figura 5.36b-c). Nestas condições, foram observadas a predominância de micromecanismos de fratura por coalescência de microcavidades e regiões localizadas evidenciando clivagem da ferrita, conforme apresentado na Figura 5.37.

Figura 5.36 Superfície de fratura na região da ZAC do AISD pós ensaio de CTOD avaliado a  $-650$  mV<sub>ECS</sub>, nas taxas de K avaliadas (N.mm<sup>-3/2</sup>.1/s).



FONTE: O autor.

Figura 5.37 Detalhe da ZAC avaliada em altas taxas de K e potenciais menos catódicos, confirmando a presença de clivagem da ferrita.



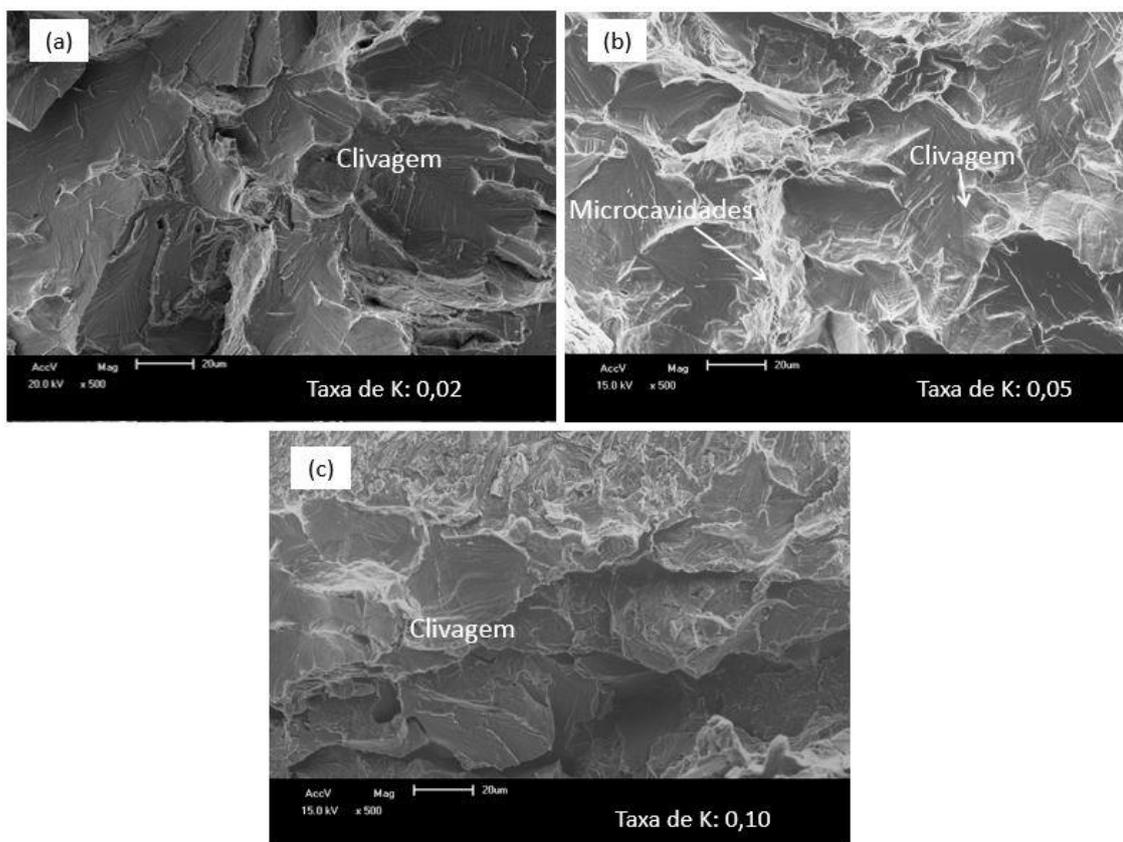
FONTE: O autor.

A Figura 5.38a-c mostram as superfícies de fratura das amostras da ZAC avaliadas a  $-850$  mV<sub>ECS</sub>. As superfícies de fratura apresentaram um micromecanismo de fratura misto composto predominantemente por clivagem da ferrita e pequenos “*dimples*” rasos. Também se observa microtrincamento da austenita em degraus (denominado pelo termo inglês de “*zig-zag*” ou “*stepwise cleavage-like microcracking*”).

Conforme a Tabela 5.7, para o potencial catódico de  $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e em taxas de K mais elevadas (0,05 e  $0,10 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-3/2}\cdot\text{s}$ ), foram observados valores de  $\text{CTOD}_{\text{máx}}$  relativamente próximos. Esta semelhança nos dados obtidos também pode ser verificada na análise da superfície de fratura e nas curvas experimentais de Força (N) versus CMOD (mm).

Através da análise fractográfica, foi possível se observar um micromecanismo de fratura misto nas duas condições de ensaio. Todavia, na taxa de K intermediária ( $0,05 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-3/2}\cdot\text{s}$ ), evidenciou-se superfície de fratura com maior quantidade de micromecanismos dúcteis por coalescência de microcavidades (“*dimples*”) do que micromecanismos frágeis de fratura (clivagem). Esta maior ductilidade pode ser verificada através das curvas experimentais de Força (N) versus CMOD (mm) (Figura 5.14), na qual se observa uma maior resistência do material durante o experimento.

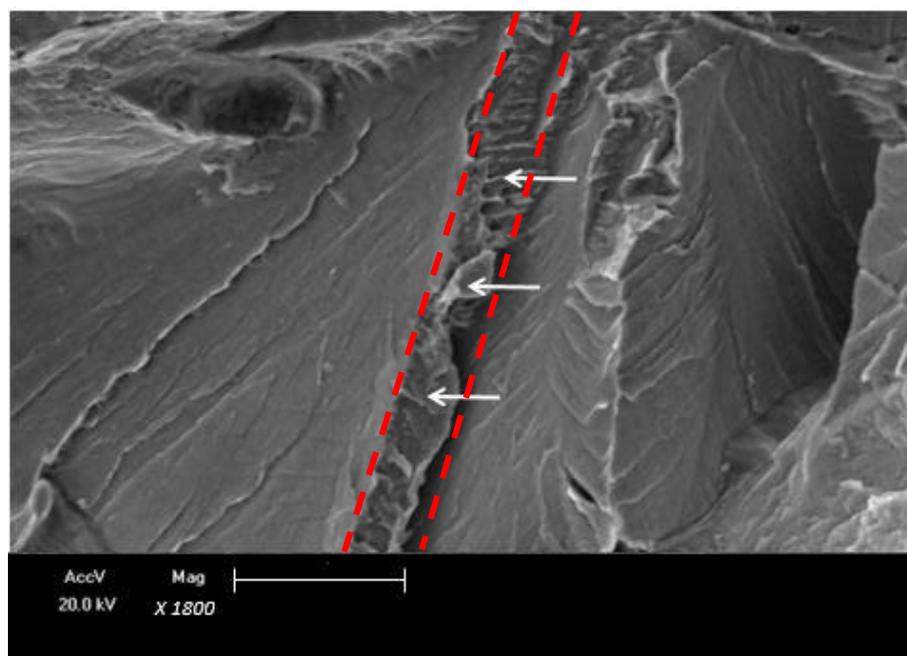
Figura 5.38 Superfície de fratura na região da ZAC do AISD pós ensaio de CTOD avaliado a  $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , nas taxas de K avaliadas (em  $\text{N}\cdot\text{mm}^{-3/2}\cdot\text{s}$ ).



FONTE: O autor.

A Figura 5.39 mostra o aspecto típico da fratura da austenita (“*zig-zag*” ou “*stepwise microcracking*”).

Figura 5.39 Detalhe da superfície de fratura da ZAC mostrando microtrincamento da austenita, (indicado pelas setas)

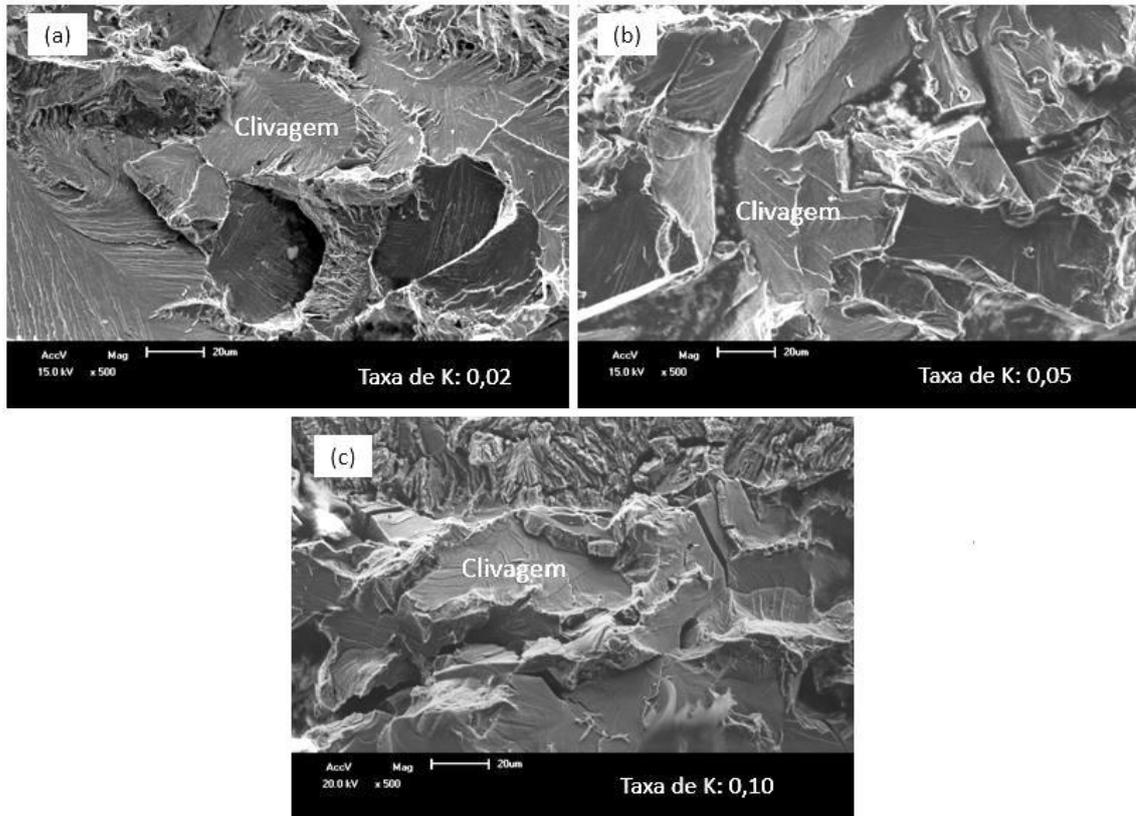


FONTE: O autor.

Para as amostras avaliadas a  $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , observou-se uma redução no valor de tenacidade à fratura (em relação ao ensaio executado ao ar) em torno de 90 %.

Nesta condição, o comportamento da superfície de fratura foi basicamente frágil, para as três taxas de  $K$  estudadas (0,02, 0,05 e 0,10  $\text{N}\cdot\text{mm}^{-3/2}\cdot\text{s}$ ), evidenciando-se clivagem total da ferrita, presença de trincas secundárias e microfissuramento em degraus da austenita (“zig-zag” ou “stepwise microcracking”), conforme observado na Figura 5.40a-c.

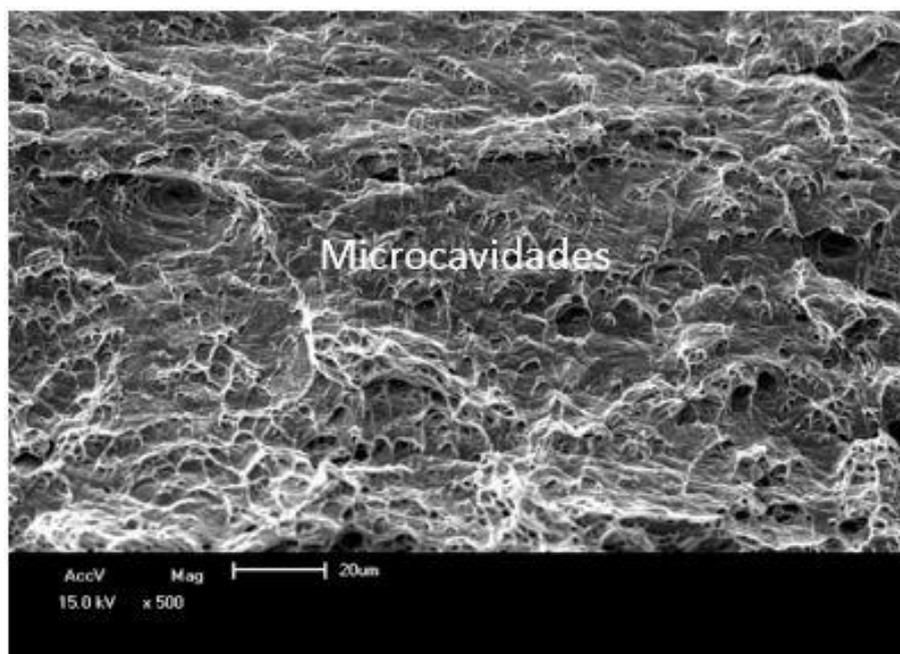
Figura 5.40 Superfície de fratura na região da ZAC do AISD pós ensaio de CTOD avaliado a  $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , nas taxas de K avaliadas.



FONTE: O autor.

A Figura 5.41 mostra uma superfície de fratura no MS, típica de materiais avaliados ao ar, apresentando um micromecanismo de fratura por coalescência de microcavidades (“*dimples*”).

Figura 5.41 Superfície de fratura na região do MS do AISD pós ensaio de CTOD avaliado ao ar.



FONTE: O autor.

A Figura 5.42a-c mostra as superfícies de fratura de amostras avaliadas no meio agressivo no potencial catódico de  $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Observou-se, nestas condições de ensaio, que o material apresenta, de maneira geral, um micromecanismo dúctil de fratura por coalescência de microcavidades (“*dimples*”).

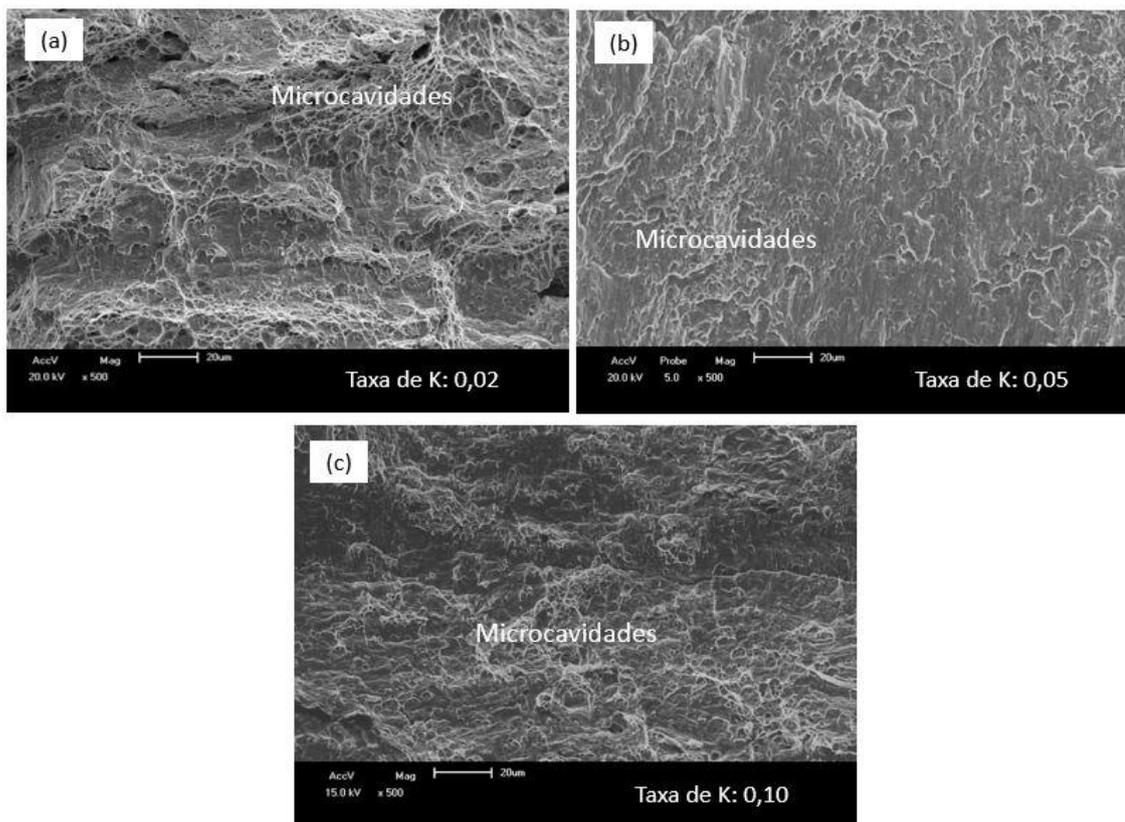
Os valores de  $\text{CTOD}_{\text{máx}}$  do MS ensaiado ao ar e em meio à  $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  para altas taxas de K ( $0,10 \text{ N.mm}^{-3/2} \cdot 1/\text{s}$ ) apresentaram resultados muito semelhantes, evidenciando comportamento em fratura praticamente dúctil em ambas as condições de teste. Foi observado que as curvas experimentais de Força (N) versus CMOD (mm) (Figura 5.16) apresentaram-se praticamente idênticas, permitindo interpretar que o material demonstrou semelhante resistência até a fratura, mesmo para a condição avaliada em meio agressivo.

No potencial catódico de  $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , para a taxa de K mais lenta ( $0,02 \text{ N.mm}^{-3/2} \cdot 1/\text{s}$ ) e intermediária ( $0,05 \text{ N.mm}^{-3/2} \cdot 1/\text{s}$ ), foram obtidos valores de  $\text{CTOD}_{\text{máx}}$  semelhantes ( $0,41$  e  $0,39 \text{ mm}$ , respectivamente). Estes valores de  $\text{CTOD}_{\text{máx}}$  estão condizentes com as curvas experimentais de Força (N) versus CMOD (mm) obtidas nos testes, tendo em vista que se apresentaram aproximadamente idênticas para ambas as condições de ensaio.

Ainda, vale destacar que através da análise fractográfica é possível evidenciar “*dimples*” menores e mais rasos na condição intermediária de carregamento que,

possivelmente, representam uma condição de menor deformação plástica ( $CTOD_{m\acute{a}x} = 0,39$  mm). Contudo, também se pode interpretar que essa pequena diferença no valor de  $CTOD_{m\acute{a}x}$  possa estar relacionada a fatores como geometria do corpo de prova, tamanho da pré-trinca de fadiga ou ainda de fatores operacionais de ensaio.

Figura 5.42 Superfície de fratura na região do MS do AISD pós ensaio de CTOD avaliado a  $-650$  mV<sub>ECS</sub>, nas taxas de K avaliadas (em N.mm<sup>-3/2</sup>.1/s).



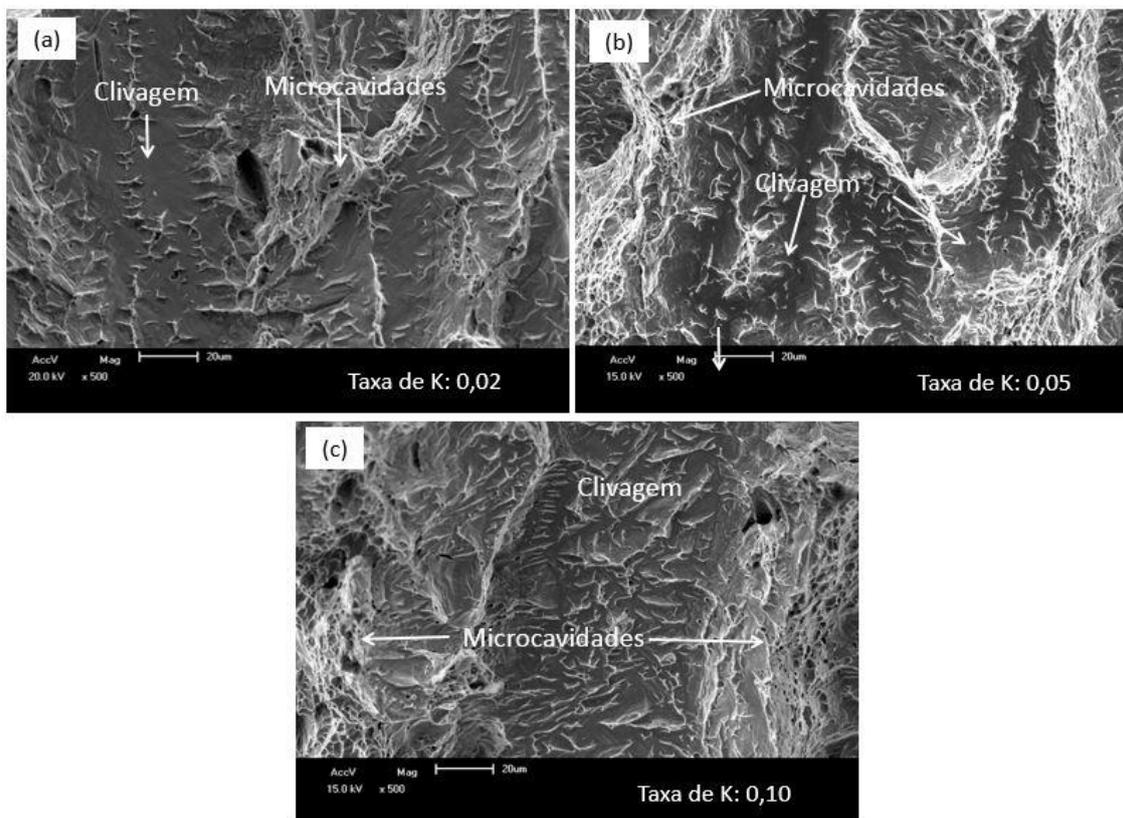
FONTE: O autor.

A Figura 5.43a-c mostram as superfícies de fratura das amostras do MS avaliadas a  $-850$  mV<sub>ECS</sub>. Da mesma forma, as superfícies de fratura apresentaram um micromecanismo de fratura misto, composto predominantemente por clivagem da ferrita e pequenos “*dimples*” rasos. Convém destacar também que as áreas com “*dimples*” crescem à medida que são empregadas maiores taxas de K, possivelmente, representando eventos com diferentes níveis de deformação plástica.

Da mesma forma que nos ensaios do MS avaliados à  $-650$  mV<sub>ECS</sub>, no potencial catódico de  $-850$  mV<sub>ECS</sub> também se observou valores de  $CTOD_{m\acute{a}x}$  semelhantes para a taxa de K mais lenta ( $0,02$  N.mm<sup>-3/2</sup>.1/s) e intermediária ( $0,05$  N.mm<sup>-3/2</sup>.1/s). Os valores de  $CTOD_{m\acute{a}x}$  são da ordem de  $0,21$  e  $0,23$  mm, respectivamente. Através da análise fractográfica pode-se observar superfícies de fraturas mistas idênticas,

compostas predominantemente por clivagem da ferrita e pequenos “*dimples*” rasos, possibilitando compreender a semelhança nos valores de  $CTOD_{m\acute{a}x}$  obtidos.

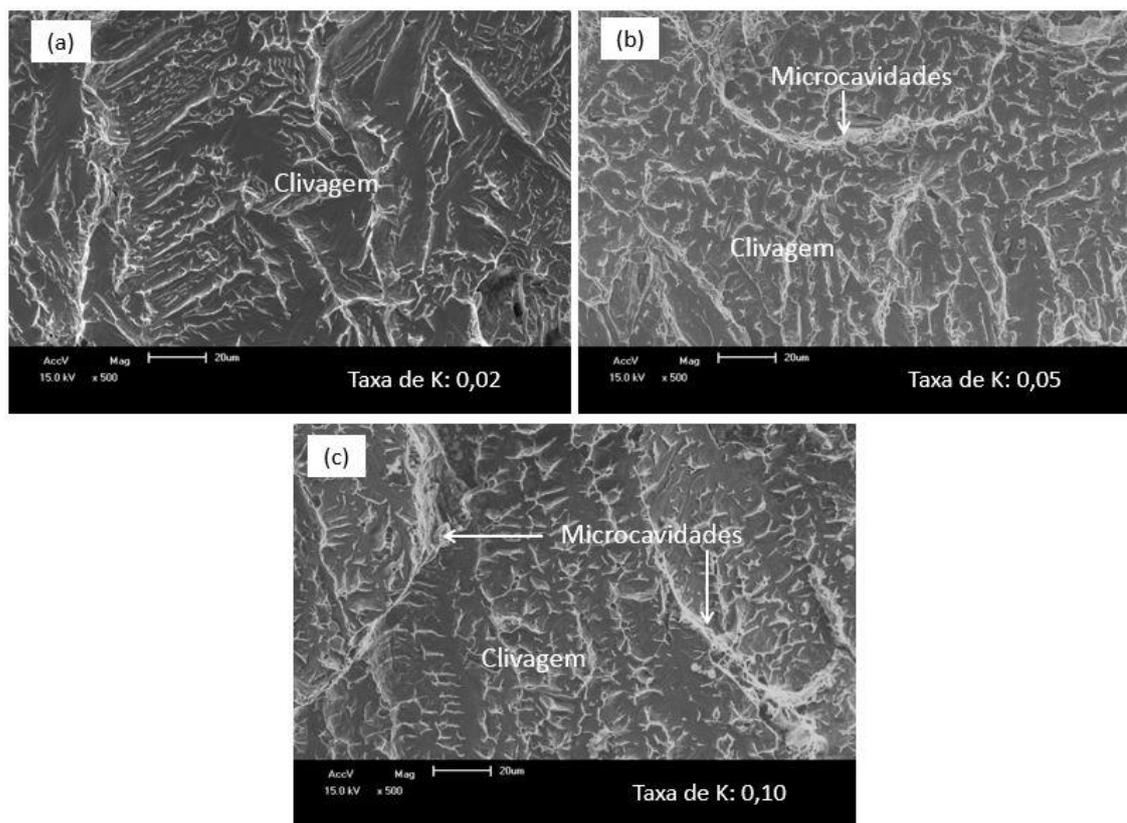
Figura 5.43 Superfície de fratura na região do MS do AISD pós ensaio de CTOD avaliado a  $-850\text{ mV}_{ECS}$ , nas taxas de K avaliadas (em  $N.mm^{-3/2}.1/s$ ).



FONTE: O autor.

Para as amostras do MS avaliadas a  $-1.100\text{ mV}_{ECS}$ , foi observada uma redução no valor de tenacidade à fratura de aproximadamente 70 % (em relação ao ensaio efetuado ao ar). Nesta condição, o comportamento da superfície de fratura foi basicamente frágil, com clivagem total da ferrita, além de regiões dispersas apresentando pequenos e rasos “*dimples*” (Figura 5.44).

Figura 5.44 Superfície de fratura na região do MS do AISD pós ensaio de CTOD avaliado a  $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , nas taxas de K avaliadas (em  $\text{N}\cdot\text{mm}^{-3/2}\cdot\text{s}$ ).



FONTE: O autor.

Dentre os objetivos desta pesquisa, visa-se correlacionar os resultados de tenacidade à fratura com os respectivos micromecanismos de fratura. Para isso, é fundamental considerar o efeito dos coeficientes de difusão e os chamados “limites críticos de solubilidade” para a fratura frágil tanto na ferrita quanto na austenita. Cabe aqui destacar que a permeação de Hidrogênio na ferrita é muito mais rápida do que na austenita, apresentando fratura por clivagem mesmo em baixas concentrações deste elemento. Todavia, a austenita pode acomodar uma maior quantidade de Hidrogênio (pois apresenta maior solubilidade), com marginal redução da resistência à fratura (ZHENG e HARDIE, 1991; ZUCCHI et al.; 2006).

Assim, com base nestas considerações, pode-se descrever o comportamento em fratura como função dos potenciais catódicos e das taxas de K utilizadas.

Em relação ao comportamento em fratura como função dos potenciais catódicos, foi observado que, partindo-se de uma situação "branda" ( $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ) que possui uma menor concentração superficial de Hidrogênio, passando para uma condição intermediária ( $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ) e finalmente atingindo um cenário mais agressivo

(-1.100 mV<sub>ECS</sub>), os micromecanismos de fratura observados nesta pesquisa evoluíram conforme o nível de fragilização.

Neste estudo, foi verificado que os micromecanismos alteram-se de clivagem parcial da ferrita e coalescência de microcavidades da austenita para uma transição onde a austenita exibe fratura parcialmente frágil (“zig-zag” ou “*stepwise microcracking*”). Finalmente, para fratura totalmente frágil por clivagem da ferrita e microtrincamento em “degraus” (“*stepwise microcracking*”) da austenita. Resultados semelhantes foram obtidos por Oltra, Bouilott e Magnin (1996), Olden et al. (2009) e Luu, Liu e Wu (2002) e MEINHARDT et al., 2017, para ensaios similares.

Em relação ao parâmetro taxa de K, observou-se que, independente da região do material estudada (MB, ZAC e MS), ocorre maior influência desta sobre a tenacidade à fratura para potenciais mais brandos (-650 mV<sub>ECS</sub>) e intermediários (-850 mV<sub>ECS</sub>), sendo definitivamente menos pronunciado no potencial catódico de -1.100 mV<sub>ECS</sub>.

Assim, em termos de micromecanismos de fratura, é importante comentar que, embora a extensão da clivagem da ferrita seja dependente da taxa de K empregada, especialmente para potenciais menos catódicos, pode-se afirmar com certa confiança que a austenita controla o comportamento global da fratura, para as condições e intervalos experimentais de proteção catódica e taxas de K avaliadas nesta pesquisa. Isso ocorre pois na ferrita o Hidrogênio permeia rapidamente a partir da ponta da trinca (aberta para a solução salina) em direção à zona de processo de fratura. Neste sentido, desde que a "concentração crítica de Hidrogênio" seja consideravelmente baixa na ferrita, a fratura frágil por clivagem prontamente ocorre, possivelmente via mecanismo da decoesão acentuada pelo Hidrogênio (HEDE).

Todavia, para promover a fratura frágil da austenita, é necessário estabelecer um apreciável gradiente de concentração de Hidrogênio, de modo a compensar a lenta difusão deste elemento na austenita. Este gradiente também é necessário, pois, a concentração crítica de Hidrogênio, para ativar o micromecanismo de fratura por “*stepwise microcracking*” é consideravelmente elevada na austenita (devido a elevada solubilidade para o Hidrogênio).

Assim, dependendo da quantidade de Hidrogênio que difunde através do material, a qual está intimamente relacionada ao potencial catódico empregado nos testes, o micromecanismo de fratura da austenita evoluiu de dúctil para frágil, em

direção à potenciais catódicos mais negativos. Observou-se que para o potencial catódico de  $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , a concentração de Hidrogênio é tão elevada que mesmo em taxas mais rápidas, a fratura exibiu comportamento frágil por “*stepwise microcracking*”. Esse comportamento em fratura também foi verificado por Olden et al. (2009), Luu, Liu e Wu (2002) em suas pesquisas, para materiais semelhantes.

Delafosse e Magnin (2001), no entanto, destacaram que para incentivar a fratura da austenita é necessário à formação de um defeito crítico inicial. Este, segundo os autores, pode ser produzido por um dano mecânico ou por dissolução anódica localizada. Assim, uma vez que as amostras avaliadas nesta pesquisa estão sob proteção catódica, conforme foi discutido por Oltra, Bouilott e Magnin (1996), o defeito crítico pode ocorrer na austenita como consequência da penetração de uma trinca de clivagem (trinca embrionária) a partir da ferrita fragilizada. Através deste defeito crítico inicial, permite-se o fornecimento localizado de Hidrogênio à austenita, seguido de um mecanismo de fratura do tipo “*zig-zag*” ou “*stepwise microcracking*”. Este evento envolve um aumento da plasticidade local, sugerindo um fenômeno conhecido por mecanismo da plasticidade localizada facilitada pelo Hidrogênio (HELP).

Em suma, conforme observado nos gráficos apresentados na Figura 5.26, Figura 5.27 e Figura 5.28, o efeito da taxa K é mais evidente para potenciais menos catódicos (menos negativos). Realmente, foi possível constatar que a tenacidade à fratura diminuiu, para o potencial catódico de  $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , com o aumento da extensão da clivagem da ferrita para menores taxas de K envolvidas. Por outro lado, para o potencial catódico de  $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , a tenacidade à fratura é controlada pela extensão do microtrincamento em degraus (“*stepwise microcracking*”), em relação à coalescência das microcavidades, para menores taxas de K envolvidas.

Deste modo, torna-se clara a influência dos parâmetros de teste (potencial catódico e taxas de K) na tenacidade à fratura do AISD UNS S32750 e seus respectivos micromecanismos de falha.

Por este motivo, a norma Norueguesa (NORSOK M-WA-01), que trata sobre as diretrizes para evitar o trincamento de aços inoxidáveis dúplex sob tensão induzido pelo Hidrogênio, sugere que quando estes materiais demandarem proteção catódica, o potencial aplicado pode ser de até  $-600 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$  ( $-645 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ) (NORSOK – M-WA-01:2005).

O fato de se observar grande fragilização do material nos ensaios realizados a  $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  (para as regiões avaliadas nesta pesquisa - MB, ZAC e MS), que simulariam uma conexão galvânica ocasional com estruturas e equipamentos de aço carbono, não desqualificam o material. Deve-se, portanto, reavaliar o projeto de proteção catódica, a fim de determinar os limites de potenciais catódicos mais apropriados para cada situação.

No entanto, vale destacar que existem alternativas as quais podem ser utilizadas para se trabalhar com altas concentrações de Hidrogênio produzidas por proteção catódica excessiva (por exemplo,  $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ). Para tal, a norma DNV-RP-F112 sugere o uso de medidas de restrição de carga e de deformação. Esses conceitos têm sido utilizados com sucesso nos últimos anos, ao invés do emprego de medidas mais onerosas, tais como a substituição do material existente por outro mais conveniente, ou seja, que apresente melhores propriedades mecânicas (melhor tenacidade, por exemplo) e/ou resistência à corrosão.

## 6. CONCLUSÕES

O efeito da taxa de K e do potencial de proteção catódica sobre a tenacidade à fratura do AISD UNS S32750 foram avaliados. A taxa de K influencia no tempo para difusão de Hidrogênio durante o ensaio, o qual é maior para menores taxas de K envolvidas nos testes. Já o potencial catódico, quanto mais negativo, maior será a geração de Hidrogênio e, portanto, maior o gradiente de concentração, que representa a força motriz para a difusão. Com base nestes efeitos, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

A tenacidade à fratura das três regiões do material (MB, ZAC e MS) depende principalmente do potencial catódico e diminui consideravelmente à medida que o potencial se torna mais negativo (mais catódico).

Para os potenciais catódicos e intervalos de taxas de K avaliadas nesta pesquisa, os valores de  $CTOD_{máx}$  das três regiões (MB, ZAC e MS) variaram quase linearmente com o logaritmo da taxa de K, e a tenacidade à fratura mostra-se praticamente independente da taxa de K para o potencial catódico de  $-1.100 \text{ mV}_{ECS}$ .

O potencial catódico influencia ativamente nos micromecanismos de fratura. Percebeu-se que, para as três regiões estudadas (MB, ZAC e MS), a queda na tenacidade à fratura verificada a  $-650 \text{ mV}_{ECS}$  é devido, principalmente, a clivagem da ferrita. A  $-850 \text{ mV}_{ECS}$ , o controle da resistência à fratura é devido à extensão do microtrincamento em degraus da austenita (*"Zig zag ou stepwise microcracking"*). Finalmente, para o potencial catódico de  $-1.100 \text{ mV}_{ECS}$ , o efeito do Hidrogênio sobre a tenacidade à fratura é muito intenso, sendo que ambas as fases apresentam comportamento frágil.

As análises de dessorção térmica de Hidrogênio (TDA) mostraram que a absorção deste elemento é dependente do potencial catódico empregado, evidenciando-se um maior carregamento em direção a potenciais mais catódicos. O ingresso de Hidrogênio no material, independente da região estudada (MB, ZAC e MS), prejudica a tenacidade à fratura, estimulando níveis mais severos de fragilização.

Em suma, pode-se interpretar que a susceptibilidade do AISD UNS S32750 ao trincamento sob tensão induzido pelo Hidrogênio (HISC) é relativa. De fato, deve-se avaliar cuidadosamente os parâmetros de ensaio empregados, já que estes influenciam fortemente nos resultados produzidos.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Primeiramente, para assegurar a confiabilidade dos resultados seria importante aumentar o número de amostragem de cada condição para, assim, reduzir a dispersão dos resultados de tenacidade à fratura produzidos;

Realizar ensaios de tenacidade à fratura em meios desaerados, nas mesmas condições de taxas de K e potenciais catódicos empregados;

Investigar com maior precisão a influência de diferentes tempos de pré-hidrogenação sobre a tenacidade à fratura do material;

Avaliar com maior eficácia a microestrutura do material na região de propagação da trinca, após os ensaios de tenacidade à fratura;

Realizar experimentos de permeação eletroquímica de Hidrogênio, permitindo uma análise mais detalhada do efeito fragilizante provocado pela presença do Hidrogênio nos materiais.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, E.L. **Avaliação da tenacidade à fratura do aço API X70 em meio etanol simulado SFGE**. Trabalho de diplomação, Departamento de Metalurgia-UFRGS, 2012.

**ALCONOX Critical Cleaning Experts**. <https://alconox.com/alconox/>. Acesso em Julho de 2017.

ALMEIDA, G.J. **Análise da influência do Hidrogênio na tenacidade quase estática de juntas soldadas de aços ARBL**. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G148. **Standard practice for evaluation of hydrogen uptake, permeation, and transport in metals by an electrochemical technique**, United States, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D1141-2008. **Standard Practice for the Preparation for the Substitute Ocean Water**, United States, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E1820. **Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness**, 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E1823. **Standard Terminology Relating to Fatigue and Fracture Testing**, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E399. **Standard Test Method for Linear Elastic Plain Loading Fracture Toughness of Metallic Materials**. 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A370. **Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products**, ASTM International, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E8M. **Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E132. **Standard Test Method for Poisson's Ratio at Room Temperature**, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E111. **Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus**, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E112. **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E562. **Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count**, United States, 2011.

ANDERSON, T. L. **Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications**, 3 ed, 2005.

ANDERSEN, K. **HISC in Super duplex Stainless Steels: A Study of the relation between microstructure and susceptibility to Hydrogen induced stress cracking**, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO AÇO INOXIDAVEL-ABINOX - **Petróleo e Gás** <http://www.abinox.org.br/site/aco-inox-petroleo-e-gas.php>. Acesso: 03 de fevereiro 2017.

ASM SPECIALITY HANDBOOK. **Stainless Steels**. American Society for Metals, Ohio, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT NBR 13284: **Preparação de Corpos de Prova para Análise Metalográfica – Procedimento**, 1995.

BADHESHIA, H. K. D. H. **Prevention of hydrogen embrittlement in steels. Materials Science and Metallurgy**. Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, Vol 56, p. 24-36, 2016.

BAHRAMI, A.; BOURGEON, A. CHEAITANI, M. **Effects of Strain Rate and Microstructure on Fracture Toughness of Duplex Stainless Steels Under Hydrogen Charging Conditions**. ASME, Proceedings OMAE, 2011.

BARCZA, M.V. **Processos Químicos industriais . III**. Escola de Engenharia de Lorena-USP. <http://sistemas.eel.usp.br/docentes/visualizar.php?id=1285870>. Acesso em 05 de junho de 2017.

BARNOUSH, A. **Hydrogen embrittlement revisited by in situ electrochemical nanoindentation**. Dissertação, 2007.

BAECKMANN, W.V.; SCHWENCK, W.; PRINZ, W. **Handbook of cathodic corrosion protection**. 3th edition, 1997.

BEYLEGAARD, EL. **Hydrogen transport in duplex stainless steels**, Tese doutorado NTNU, 1996.

BOURGEON, A.; ALI, M; WOOLLIN, P. **Effect of hydrogen and strain rate on superduplex stainless steel weld metal fracture toughness and fracture morphology**. Duplex Stainless Steel International Conference, France, 2010.

BOCKRIS, J.O.; MAUSER, H. **The Kinetics of the Evolution and Dissolution of Hydrogen at Electrodes**. Canadian Journal Chemistry, Vol. 37, p. 475–488, 1959.

BRASS, A.M.; CHENÉ, J; COUDREUSE, L. **Fragilisation des aciers per l'hydrogène: mécanismes**, Tech. L'ingénieur, p. 1-12, 2000.

BRITISH STANDARD INSTITUTION, BS 7886: **Method of measurements of hydrogen permeation and the determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique**. 2004.

CALLISTER, W. D., **Materials Science and Engineering: An Introduction**, 8th Edition, 2010.

CANTERLE, J.O.B. **Avaliação da tenacidade à fratura do aço API 5L X70 em diferentes meios de etanol**. Tese de doutorado, PPGE3M-UFRGS, 2014.

CASSAGNE, T.; BUSSCHAERT, F. **A Review on Hydrogen Embrittlement of Duplex Stainless Steels**. Corrosion 2005.

CHALAFTRIS, G. **Evaluation of Aluminium-Based Coatings for Cadmium Replacement**. CRANFIELD UNIVERSITY - School of Industrial and Manufacturing Science. PhD Tese, Dezembro 2003.

CHANG, W., et al., **Effect of Cathodic Polarization Potential on Hydrogen Induced Stress Cracking of Duplex Stainless Steel**. CORROSION, 2013.

CRAIG, B. **Hydrogen Damage**, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM Handbook, ASM International, Vol 13A, p 367–380, 2003.

CHEAITANI, M.J.; PARGETER, R.J. **Fracture Mechanics Techniques for assessing the effects of hydrogen on steel properties**. International Steel and Hydrogen Conference, 2011.

CHIESA, M. et al. **Efficient Fracture Assessment of pipelines. A constraint-corrected SENT specimen approach**. Eng. Fract. Mechan. Vol. 68, pp. 527-547, 2001.

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

CHOU, S.L.; TSAI, W.T., **Effect of grain size on the hydrogen-assisted cracking in duplex stainless steels**. Materials Science Engineering: A. Vol. 270, pp 219-224, 1999b.

DADFARNIA, M. et al. **Modeling hydrogen transport by dislocation**. Journal of the Mechanics and Physics of solids. Vol 78, pp 511-525, 2015.

DAYAL, R.K; PARVATHAVARTHINI, N. **Hydrogen embrittlement in power plant steels**. Sadhana-Academy proceedings in engineering Sciences, Vol. 28, p 431–451, 2003.

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

DEVANATHAN, M.A.V.; STACHURSKI, Z. **The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium**. Proceedings of the Royal Society of London. pp. 90-102, 1962.

DICK, L. F. P. **Estudos eletroquímicos de permeação de Hidrogênio e determinação de concentrações críticas de Hidrogênio em um aço de alta dureza**. Dissertação de Mestrado, PPGE3M-UFRGS, 1986.

DIAS, Gabriel Pieta. **Avaliação da tenacidade à fratura de um Aço Inoxidável Supermartensítico submetido à proteção catódica em água do mar**. Dissertação. PPGE3M-UFRGS, 2009.

DNV-RP-F112, **Design of duplex stainless steel subsea equipment exposed to cathodic protection**, Høvik. 2008.

ELIAZ, N. et al. **Characteristics of Hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength Steels**. Engineering Failure Analysis. Vol.9, p. 167-184, 2002.

EVITTS, R.W. **Cathodic protection A2 - Handbook of environmental degradation of materials**, William Andrew Publishing, Norwich, NY, Cap 11, p. 229-241, 2005.

FAGUNDES, R. S. **Efeito da microestrutura na tenacidade à fratura de uma junta soldada de aço martensítico**. Projeto de graduação, UFRJ, 2014.

FERREIRA, J. A. **Boas práticas na soldagem de tubulações de Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex, utilizando o processo GTAW**. ENSOLD 2012.

FERREIRA S. L. I. **Interação Hidrogênio-Microestrutura e propriedades mecânicas do aço 2,5 Cr-1Mo-0,5V com e sem envelhecimento**. Dissertação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2013.

FUKAI, Y. **The Hydrogen-Metal System: Basic Bulk properties**. New York, Springer, 2005.

FRANCECHINI, A. S. **Avaliação do fenômeno de união de trincas induzidas pelo Hidrogênio e sua influência na integridade estrutural de um vaso de pressão**. Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

FONSECA, J. et al. **Hydrogen Induced Stress Cracking on Superduplex Stainless Steel Under Cathodic Protection**. ASME - Proceedings OMAE, 2014.

GARCIA, D.C.S. **Estudo da correlação entre corrosão sob tensão e permeação de hidrogênio em aço carbono utilizando técnicas eletroquímicas para verificação da influência do meio H<sub>2</sub>S no aço utilizado**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais-UFGM, 2012.

GDOUTOS, E. E, **Fracture Mechanics: An Introduction**, 2ª Edição, Editora Springer, 2005.

GESNOUIN, C. et al. **Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and hydrogen permeation of 13CrNiMo steels**. Corrosion Science, Vol 46, p. 1633-1647, 2004.

GENTIL, V., **Corrosão**. 6ª Edição, Editora LTC, p. 145-165, 2011.

GUNN, R.N. **Dúplex Stainless Steels: Microstructures, Properties and Applications**. Cambridge: Abington Publishing. 204p, 1997.

GJELSENG, L. C. **Susceptibility to Hydrogen Induced Stress Cracking of centrifugal cast 25Cr Dúplex Stainless Steel**. Master, Norwegian University of science and Technology (NTNU), 2017.

HUANG, Y. et al. **Effect of mechanical deformation on permeation of hydrogen in iron**. ISIJ International, Vol 43, No. 4, pp. 548-554, 2003.

IMO. **Practical Guidelines for the Fabrication of Dúplex Stainless Steels**. Third Edition. London, UK. 2014

IINO, M. **Analysis of irreversible hydrogen trapping**. Acta Metallurgica. Vol 30, p. 377–383, 1982a.

IINO, M. **A more generalized analysis of hydrogen trapping**. Acta Metallurgica. Vol 30, p. 367–375, 1982b.

INTERNATIONAL ORGANIZATIONS FOR STANDARDIZATION. ISO 3690. **Welding and allied processes – determination of hydrogen content in arc weld metal**. 2012.

INTERNATIONAL ORGANIZATIONS FOR STANDARDIZATION. ISO 17081. **Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique**, 2014.

INTERNATIONAL ORGANIZATIONS FOR STANDARDIZATION. ISO 12135. **Metallic materials — Unified method of test for the determination of quasistatic fracture toughness**. 2016.

INTERNATIONAL ORGANIZATIONS FOR STANDARDIZATION. ISO 15653. **Metallic materials. Method of test for the determination of quasistatic fracture toughness of welds**. 2018

KHERADMAND, N. et al. **Effect of hydrogen on the hardness of different phases in suprdúplex stainless steel**. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 41, p. 704-712, 2016.

KROSNESS, O. M. **Connection between critical stress and hydrogen content for SDSS under cathodic protection**. Department of Engineering Design and Materials, Norwegian University of Science and Technology, 2014.

KOZMINSKI, E.L DE O. **Análise microestrutural e avaliação mecânica de juntas soldadas por fricção e mistura mecânica (FSW) do aço inoxidável dúplex UNS S31803**. Dissertação de mestrado, PPGE3M, UFRGS, 2015.

KJETIL, A. **HISC in Superdúplex Stainless Steels: A study of the relation between microstructure and susceptibility to hydrogen-induced stress cracking**. Thesis – Norwegian University of Science and Technology-NTNU, 2013.

LAGE, M.A.; ASSIS, K.S.; MATTOS, O.R. **Hydrogen influence on fracture toughness of the weld metal in superdúplex stainless steel (UNS S32750) welded with two different heat input**, International Journal of Hydrogen Energy, Vol 40,

LEE S.M; LEE J.Y. **The Trapping and Transport Phenomena of Hydrogen in Nickel**. Met. Trans. A, vol. 17A, pp. 181-187, 1986.

LIMA, D.B.P.L. **Efeitos da energia de soldagem na microestrutura do aço inoxidável superdúplex UNS S32750**, Tese de doutorado, UFPR, 2011.

LUU, W.C.; LIU, P.W.; WU, J.K. **Hydrogen transport and degradation of a commercial dúplex stainless steel**. Corrosion Science, Vol. 44, pp. 1783-1791, 2002.

LYNCH S.P. **Environmentally assisted cracking: overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process**, Acta Metallurgica, Vol. 20, Overview No.74, p. 2639–2661, 1988.

LYNCH, S. P. **Mechanisms of hydrogen-assisted cracking – a review**. pp. 449 – 466 in Hydrogen effects on materials behavior and corrosion deformation interactions, N.R. Moody, A.W. Thompson, R.E. Ricker, G.W. Was, and R.H. Jones (Eds), TMS, 2003.

LYNCH, S. P. **Comments on “A unified model of environment assisted cracking**, Scripta Materialia, Vol 61, p. 331–334, 2009.

LYNCH, S. P. **Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms**. Corrosion Reviews, Vol. 30, n. 3–4, 2012.

MARCHI et al. **Mechanical Properties of Superdúplex Stainless Steel 2507 after Gas Phase Thermal Precharging with Hydrogen**. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 38, pp. 2763-2775, 2007.

MCNABB, A; FOSTER, P.K. **A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels**, Trans. Metall. Soc. AIME. 227, pp. 618–627, 1963.

MCBREEN, J. A. **Method for Determination of the Permeation Rate of Hydrogen through Metal Membranes**, p. 1218–1222, 1966.

MEINHARDT, C.P. et al. **Hydrogen embrittlement under cathodic protection of friction stir welded UNS S32760 super dúplex stainless steel**. Materials Science and Engineering A. Vol 706, pp. 48-56, 2017.

MIRANDA, P. E. V. **Efeitos mecânico-metalúrgicos do hidrogênio no aço inoxidável austenítico**, Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1987.

NAGUMO, M. **Fundamentals of Hydrogen Embrittlement**. Ed Springer, 2016.

NILSSON, J.O. Superdúplex Stainless Steels. Materials Science and Technology. V8, n8, pp 685-700, 1992.

NOBLE, D.N. **Selection of wrought dúplex stainless steels. Welding, Brazing and Soldering** - ASM Handbook v.6. 10<sup>a</sup> ed. USA: ASM International, p. 471-481, 1993.

NORSOK M630, **Materials data sheets for piping**, rev. 4, 2004.

NORSOK-M-WA-01, **Design Guideline to Avoid Hydrogen Induced Stress Cracking in Subsea Dúplex Stainless Steels**. Norsok Sökkels Konkuransesposisjon. Norway, 2005.

NOZARI, L.H.S. **Influência da temperatura e da presença de H<sub>2</sub>S no comportamento mecânico e eletroquímico do aço API 5CT grau P110 em água do mar sintética**, Dissertação Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul 2002.

OLIVEIRA, M.S. et al. **Avaliação da permeação por Hidrogênio em corpos de prova tracionados do aço API 5L X60 utilizado no setor de petróleo e gás**. Revista Principia, Nº 27, 2015.

OLDEN, V; THAULOW, C.; JOHNSEN, R. **Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and dúplex stainless steels**. Materials and Design, Vol 29, p.1934-1948, 2008.

OLDEN, V. et al. **Influence of hydrogen from cathodic protection on the fracture susceptibility of 25% Cr dúplex stainless steel-Constante load SENT testing and FE-modelling using hydrogen influenced cohesive zone elements**. Engineering Fracture mechanics. Vol 76, p 827-844, 2009.

OLTRA, R.; BOUILLOTT, C.; MAGNIN, T. **Localized hydrogen cracking in the austenitic phase of a dúplex stainless steel**. Scripta Materialia. Vol. 35, pp. 1101-1105, 1996.

ORIANI, R. A. **Hydrogen Embrittlement of steels**, Ann. Rev. Mater Sci. Vol 8, p 327-357, 1978.

OWCZAREK, E.; ZAKROCZIMSKI, T. **Hydrogen transport in a dúplex stainless steel**. Acta Materialia. Vol. 48. Pp. 3059-3070, 2000.

PILHAGEN, J.; SIEURIN, H.; SANDSTROM, R. **Fracture toughness of a welded superdúplex stainless steel**. Materials Science & Engineering A, pp. 40-45, Vol. 606, 2014.

PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E. **Phase transformations in Metals and alloys**. Second edition. 1991.

RASBAND, W. S., **Image J**, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2017.

RAYMOND, L. **Evaluation of Hydrogen Embrittlement**, Metals Handbook, Corrosion, Vol. 13, p. 637-653, 1992.

RAJA V.S; SHOJI, T., **Stress Corrosion Cracking Theory and practice**. Woodhead Publishing Limited, p. 90-130, 2011.

REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A.F. **Three types of embrittlement in ferritic-austenitic duplex stainless steels**. Metalurgia e Materiais vol.3, n.8, p.46-50, 1990.

REZENDE, D. M. **Estudo da Fragilização pelo Hidrogênio no aço super 13Cr modificado**. Projeto de graduação. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2014.

SANDVIK MATERIALS TECHNOLOGY. **SANDVIK SAF 2507 TUBE AND PIPE, SEAMLESS**. <http://smt.sandvik.com/en/materials-center/material-datasheets/tube-and-pipe-seamless/sandvik-saf-2507/>. Acesso em 27 Jun 2017

SANDVIK MATERIALS TECHNOLOGY. **SANDVIK 25.10.4.L WELDING WIRE**. <http://smt.sandvik.com/en/materialscenter/materialdatasheets/weldingproducts/welding-wire/sandvik-25-10-4-l/>. Acesso em 27 Jun 2017b.

SANTOS, J.G.N.D. **Efeito da deformação elástica na absorção de Hidrogênio dos aços inoxidáveis superduplex sob proteção catódica**. Tese de doutorado, UFRGS, 2019.

SCHEID, A; SARTORI, M; RENCK, T; SANTOS, F. P; BORGES, M. F; KWIETNIEWSKI, C. E. F. **Effect of K-rate and Cathodic Protection Potential on Fracture of the Superduplex Stainless Steel UNS S 32750**. Engineering Fracture Mechanics, Vol. 184C, pp 296-306, 2017.

SCHEID A. et al. **The microstructure effect on the fracture toughness of ferritic Ni- alloyed steels**. Mater. Sci. Eng. A 661, pp. 96–104, 2016.

SEQUEIRA, T. P. **Estudo da Fragilização pelo Hidrogênio em aço inoxidável superduplex SAF 2507 processado por tensão hidrostática a quente**. Dissertação de Mestrado, UFRJ, 2016.

SILVERSTEIN R.; ELIEZER D. **Hydrogen trapping mechanism of different duplex stainless steels alloys**. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 644, p.280-286, 2015.

SILVERSTEIN, R.; ELIEZER, D.; GLAM, D. **Hydrogen Effect on Duplex Stainless Steels at very High Strain Rates**. Energy Procedia. Vol. 107, pp. 199-204 2017.

SOFRONIS, P.; ROBERTSON, I.M. **Viable mechanisms of hydrogen embrittlement - A review**, AIP Conf. Proc. 837, p. 64–70, 2006.

SILVA, B.R.S D.; SÁLVIO, F.; SANTOS, D.S.D. **Hydrogen embrittlement in super duplex stainless steel tubes UNS S32750**. p. 245-253, 2011.

SIMONI, L. **Efeito da presença de depósito calcáreo formado durante a proteção catódica na absorção de Hidrogênio e na fragilização pelo Hidrogênio do aço API 5CT P110**. Dissertação, PPGE3M-UFRGS, 2016.

SOUZA, et al. **Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensino da eletroquímica**. 32º Reunião annual da Sociedade de Química (SBQ). Fortaleza, 2009.

SOUSA, F. A. D. **Avaliação da propagação do entalhe em PVDF**. Dissertação. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

SONG, E. J. **Hydrogen Desorption in Steel**. Tese de doutorado. Pohang University of Science and Technology, 2015.

SIROIS, E; BIRNBAUN, H. K. **Effects of hydrogen and carbon on thermally activated deformation in nickel**, Acta Metallurgica et Materialia. Vol 40, p 1377-1385, 1992.

SMITH, W.R; PAUL, S. **Natural Deposit Coatings on Steel during Cathodic Protection and Hydrogen Ingress**. Coatings, Coatings, 5, 816-829; doi: 10.3390/coatings5040816, 2015.

SMITH, R.D. **The determination of Hydrogen Distribution in High-Strength Steel Weldments Part 1: Laser Ablation Methods**. Welding Research. Supplement to the Welding Journal, 2001.

STROE, M. E. **Hydrogen embrittlement of Ferrous Materials**. Tese de Doutorado. Faculty of Applied Science – Université Libre de Bruxelles, 2006.

TROIANO, A.R. **The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals**, Trans. ASM, 52, 54–80, 1960.

TURNBULL, A.; HUTCHINGS, R.B. **Analisis of hydrogen atom transport in a two-phase alloy**. Materials Science and Engineering, A177, pp 161-171, 1994.

TURNBULL, A. **Perspectives on hydrogen uptake, diffusion and trapping**. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 40, p. 16961-16970, 2015.

TURNBULL, A.; BEYLEGAARD, L.E.; HUTCHINGS, R.B **Hydrogen transport in SAF 2205 e SAF 2507 dúplex stainless steel**. Hydrogen transport and cracking in metals, conferenece proceedings, p. 268-279, 1994.

VASCONCELOS, P. I. et al. **Estudo da soldagem de tubos de aço inoxidável dúplex e superdúplex na posição 5G**. Soldagem e Inspeção. Vol. 15, n. 3, 2010.

VELASCO, J. A. C. **Interação do hidrogênio com filmes passivos na célula eletroquímica de permeação**. Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2007.

VERBEKEN, K. **Analysing hydrogen in metals: bulk thermal desorption spectroscopy (TDS) methods**. In: Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies. 1a. ed, Woodhead Publishing Limited, 2012.

VIYANIT, E. **Numerical simulation of hydrogen assisted cracking in supermartensitic stainless steels welds**, Tese de doutorado, Universitat der Bundeswehr Hanburg, 2005.

WOOLLIN, P.; GREGORI, A. **Avoiding hydrogen embrittlement stress cracking of ferritic austenitic stainless steel under cathodic protection.** ASME-Proceedings, OMAE, 2004.

YAZGI, A.A.E.; HARDIE D. **The embrittlement of a dúplex stainless steel by hydrogen in a variety of environments.** Corrosion Science, Vol. 38, p. 735–744, 1996.

ZAKROCZIMSKI, T. **Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals.** Electrochimica Acta, Vol 51, p. 2261-2266, 2006.

ZHENG, W., HARDIE, D. **The effect of Hydrogen on the fracture of a commercial dúplex stainless steel.** Corrosion Science. Vol. 32, pp 23-36, 1991.

ZIPP, R.D; DAHLBERG, P. **Preparation and preservation of Fracture Specimens.** Fractography, ASM Handbook, ASM International, Vol 12, p 141–147, 1998.

ZUCCHI, et al. **Hydrogen embrittlement of dúplex stainless steel under cathodic protection in acid artificial seawater in the presence of sulphide ion,** Corrosion Science. Vol. 48, pp 522-530, 2006.