



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO DO AÇO DUPLEX
2205 EM MEIO SALINO CONTENDO H₂S**

Rejane Kraemer Kirchner
00216357

Orientadora: Dr^a Jane Zoppas Ferreira
Co-orientador: Dr. Roberto Schroeder

Dezembro/2018

AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Jane Zoppas Ferreira e ao Professor Doutor Roberto Schroeder, meus orientadores neste trabalho, pelo apoio e tempo dedicado à mim.

Ao diretor técnico da empresa Sourtec Russel Lysyk, pela disponibilidade de equipamentos e materiais para a realização deste trabalho, pelo apoio e ensinamentos.

Aos colegas da empresa Sourtec, que de alguma forma ajudaram, em especial Paulo, Suzani e Marco, pelo apoio e auxílio na execução da parte prática deste trabalho.

Ao meu namorado Gustavo, pelo apoio e paciência.

Aos meus pais Aldo e Elzira, pelo apoio e confiança.

RESUMO

No processo de extração de petróleo, o óleo é conduzido do poço até a plataforma por dutos (risers e flowlines) que podem ser rígidos ou flexíveis. Nesta etapa, o óleo que chega até a plataforma está contaminado com água, areia e gases como o CO_2 e H_2S em variadas concentrações. A carcaça interna de um duto flexível (riser) é constituída pelo aço inoxidável duplex 2205, possuindo alta resistência à corrosão generalizada e localizada. No entanto, sofre com o processo corrosivo do meio eletroquímico, principalmente devido ao contato direto com os gases, das cargas de serviço (operações de extração de petróleo) e/ou tensões residuais (devido ao processo de fabricação e/ou instalação). Neste contexto, o presente trabalho tem como principal objetivo avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão do aço inoxidável duplex 2205, submetido a meio agressivo de solução A da NACE TM 0177 (2016) contendo sulfeto de hidrogênio (H_2S). Para esta avaliação foi empregado o ensaio de tração à baixa taxa de deformação (BTD), que no caso dos ensaios ao ar, foram realizados concomitantemente na máquina de ensaios EMIC/DL-10000 e na máquina de ensaios BTD com capacidade de 1,5 toneladas projetada pela empresa SOURTEC, a fim de avaliar o desempenho desta. Os ensaios realizados ao ar fornecem as propriedades do material para realização de comparação qualitativa com ensaios em meio agressivo. Através dos dados obtidos do ensaio de BTD foi possível plotar a curva tensão *versus* deformação aparente. Após o ensaio calculou-se a redução de área, alongamento e tempo de ruptura do corpo de prova. Adicionalmente, foram obtidas imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e no Microscópio Óptico (MO) para análise das fraturas das amostras e possíveis trincas secundárias, respectivamente. Foi constatado que o aço duplex 2205 apresenta susceptibilidade à corrosão sob tensão em presença de H_2S , através da fragilização pelo hidrogênio. Esse fenômeno foi identificado pela queda do limite de resistência, do alongamento e do tempo até a fratura comparados aos ensaios realizados ao ar na mesma taxa de deformação, além da fratura frágil caracterizada pela fratura transgranular. As fissuras atravessam tanto os grãos da fase ferrita como da austenita.

ABSTRACT

In the process of oil extraction, the oil is conducted from the oil well to the platform by ducts (risers and flowlines) that can be rigid or flexible. At this stage, oil reaching the platform is contaminated with water, sand and gases such as CO₂ and H₂S in high concentrations. The internal casing of a flexible duct (riser) consists of duplex stainless steel 2205, having high resistance to generalized and localized corrosion. However, it suffers from the corrosive process of the electrochemical environment, mainly due to direct contact with gases, service loads (oil extraction operations) and / or residual stresses (due to the manufacturing and / or installation process). In this context, the present study has as main objective to evaluate the susceptibility to stress corrosion cracking of 2205 duplex stainless steel subjected to aggressive medium of NACE TM0177 (2016) solution containing hydrogen sulfide (H₂S). For this evaluation was used the tensile test at slow strain rate technique (SSR), which in the case of the air tests were performed concomitantly in the EMIC / DL-10000 test machine and in the BTD test machine with a capacity of 1,5 tons projected by the company SOURTEC, in order to evaluate the performance of this. The tests run in air provide the properties of the material for qualitative and quantitative comparison with tensile tests in aggressive medium. From the SSR test results it was possible to plot the stress versus strain curve. After the specimen rupture it was possible to calculate the reduction area, elongation and rupture time of the specimen. In addition, images were obtained in the scanning electron microscope (SEM) and the optical microscope (MO) to analyze the fractures morphology of the samples and the role of the stress corrosion cracking process in the rupture mechanism. It was verified that the duplex steel 2205 presents susceptibility to stress corrosion cracking in the presence of H₂S, through the hydrogen embrittlement mechanism. This phenomenon was identified by the decrease of the resistance limit, the elongation and the time to the fracture compared to the tests performed in the air at the same rate of deformation, besides the fragile fracture characterized by the transgranular fracture. The brittle cracks cross the ferrites and the austenites grains.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ASTM: American Society for Testing and Materials

API: American Petroleum Institute

BTD: Ensaio de tração à baixa taxa de deformação

CO₂: Dióxido de Carbono

CP: Corpo de Prova

CRAs: Corrosion Resistant Alloys (Liga resistente à corrosão)

CST: Corrosão Sob Tensão

DIN: Deutsches Institut für Normung

FeS: Sulfeto de Ferro

HCl: Ácido Clorídrico

H₂O: Água

H₂S: Sulfeto de Hidrogênio

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

MO: Microscópio Óptico

NACE: National Association of Corrosion Engineers

NaCl: Cloreto de sódio

PETROBRAS: Petróleo Brasileiro

pH: Ponto Hidrogeniônico (logaritmo negativo de atividade do íon hidrogênio)

PREN: Pitting Resistance Equivalent Number (Índice equivalente de resistência à corrosão por pites)

SAF: Sandvik Austenitic Ferritic

UNS: Unified Numbering System

α (alfa): Fase ferrítica

γ (gama): Fase austenítica

σ (sigma): Fase sigma

χ (chi): Fase chi

π (pi): Fase pi

ΔL : Deslocamento medido no relógio comparador;

L₀: Comprimento útil inicial do corpo de prova.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de duto flexível (COELHO, 2013).....	4
Figura 2- Diagrama de Schaeffler (Adaptado de SEDRIKS, 1996).....	5
Figura 3- Diagrama de fase pseudobinário para 65% Fe-Cr-Ni (SEDRIKS, 1996).....	6
Figura 4 - Microestrutura do aço inoxidável duplex 2205. Fase ferrítica (α) e fase austenítica (γ) (JEBARAJ et al, 2017).....	7
Figura 5- Mapa representando os fatores necessários para corrosão sob tensão (Adaptado de V. KAIN, 2011).....	10
Figura 6- Comportamentos típicos esperados para as curvas tensão x deformação em ensaios de CST com tração lenta (LACERDA, 2015).....	12
Figura 7- Representação esquemática da disposição dos corpos de prova na barra cilíndrica forjada, evitando a parte central, unidade em milímetros.....	17
Figura 8- Representação esquemática do corpo de prova utilizado para os ensaios, unidade em milímetros.....	18
Figura 9- Imagem do corpo de prova utilizado para os ensaios.....	18
Figura 10- As condições, pH e pressão parcial, para este estudo estão na região 3, condições de serviço agressiva.(Adaptado de KANE and CAYARD, 1998).....	20
Figura 11- Representação esquemática da máquina utilizada para ensaios de BTM.....	21
Figura 12 - Placa controladora do ARDUINO UNO, utilizada para o sistema de comando, monitoramento e aquisição de dados da máquina BTM.....	22
Figura 13- Sketch (código fonte) desenvolvido para o sistema de comando, monitoramento e aquisição de dados da máquina BTM.....	22
Figura 14- Peças utilizadas, luva, arruela e borboleta para acoplar o CP ao adaptador.....	23
Figura 15- Imagem da célula de teste utilizada para ensaio em meio isolado e controlado..	25
Figura 16- Imagem da máquina de tração de ensaios BTM com a célula de teste.....	26
Figura 17- Configuração da máquina de ensaio BTM para ensaio ao ar.....	28
Figura 18- Imagem do CP acoplado ao sistema de tração da máquina para ensaio ao ar.....	29
Figura 19- CP acoplado ao sistema de tração da máquina dentro da célula de teste.....	30
Figura 20 - Micrografia transversal do aço inoxidável duplex 2205 mostrando a fase ferrítica e austenítica. Ataque eletrolítico NaOH 20%, 3V, 15 s. Austenita fase clara. Ampliação 100x.....	33
Figura 21 - Micrografia longitudinal do aço inoxidável duplex 2205 mostrando as lamelas da fase austenítica e a fase ferrítica. Ataque eletrolítico NaOH 20%, 3V, 15 s. Austenita fase clara. Ampliação 100x.....	34
Figura 22- Curvas Tensão versus deformação aparente obtidas pela máquina de tração EMIC e BTM 1,5 toneladas ao ar para o aço duplex 2205.....	35
Figura 23- Curvas de tensão versus deformação aparente do aço duplex 2205 em meio inerte (ar), sob taxa de deformação de $1,57 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	36
Figura 24- Curvas de tensão versus deformação aparente do aço duplex 2205 em meio agressivo (H ₂ S), sob taxa de deformação de $1,57 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	37
Figura 25- Curvas de tensão versus deformação aparente do aço duplex 2205 ao ar e em meio agressivo, sob taxa de deformação de $1,57 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	38
Figura 26- Imagens dos CPs (a) antes do teste, (b) CP1 - ar depois do teste, (c) CP2 - ar depois do teste, (d) CP3 - ar depois do teste, (e) CP3 - H ₂ S depois do teste, (f) CP5 - H ₂ S depois do teste, (g) CP7 - H ₂ S depois do teste.....	41
Figura 27 - Imagem transversal do CP3 fraturado no meio inerte (ar). Ampliação 20x.....	42
Figura 28 - Imagem longitudinal do CP3 fraturado em meio inerte (ar). Ampliação 20x.....	42

Figura 29 - Imagem transversal do CP3 fraturado no meio agressivo (Solução de 5% NaCl acidificada com ácido acético, saturada com H ₂ S). Ampliação 20x.....	43
Figura 30 - Imagem longitudinal do CP3 fraturado no meio agressivo (Solução de 5% NaCl acidificada com ácido acético, saturada com H ₂ S). Ampliação 20x.....	43
Figura 31 - Redução de área sofrida pelos CPs em meio inerte (Ar) e em meio agressivo (H ₂ S).....	44
Figura 32 - CP3 ensaiado em meio agressivo (solução de 5% NaCl, pH 2,72 saturada com H ₂ S), mostrando as trincas secundárias perpendiculares a carga aplicada. Ataque eletrolítico com NaOH 20%, 3V, 10 s. Austenita fase clara. Ampliação 100x.....	47
Figura 33 - CP3 ensaiado em meio agressivo (solução de 5% NaCl, pH 2,72 saturada com H ₂ S), mostrando as trincas secundárias perpendiculares a carga aplicada. Ataque eletrolítico com NaOH 20%, 3V, 10 s. Austenita fase clara. Ampliação 100x.....	48
Figura 34 - CP3 ensaiado em meio agressivo (solução de 5% NaCl, pH 2,72 saturada com H ₂ S), mostrando as trincas secundárias perpendiculares a carga aplicada. Ataque eletrolítico com NaOH 20%, 3V, 10 s. Austenita fase clara. Ampliação 100x.....	49
Figura 35 - CP3 ensaiado em meio inerte (ar), mostrando a ausência de trincas secundárias perpendiculares a carga aplicada. Ataque eletrolítico com NaOH 20%, 3V, 10 s. Austenita fase clara. Ampliação 100x.....	50
Figura 36 - Superfície de fratura do aço duplex 2205 ensaiado ao ar, CP3. Observa-se a fratura dúctil característica da coalescência das microcavidades. Ampliação 460x.....	51
Figura 37 - Superfície de fratura do aço duplex 2205 ensaiado ao ar, CP3. Observa-se fratura dúctil característica da coalescência das microcavidades. Ampliação 3000x.....	52
Figura 38 - Superfície de fratura do aço duplex 2205 ensaiado em meio agressivo (solução de 5% NaCl, pH 2,72 saturada com H ₂ S), CP3. Ampliação 3000x.....	53
Figura 39 - Superfície de fratura do aço duplex 2205 ensaiado em meio agressivo (solução de 5% NaCl, pH 2,72 saturada com H ₂ S), CP3. Observa-se trinca profunda. Ampliação 3000x.....	54
Figura 40- Superfície de fratura do aço duplex 2205 ensaiado em meio agressivo (solução de 5% NaCl, pH 2,72 saturada com H ₂ S), CP3. Observa-se trincas profundas. Ampliação 1000x.....	55

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 DUTOS FLEXÍVEIS.....	4
3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX.....	5
3.3 CORROSÃO SOB TENSÃO.....	10
3.4 FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO.....	12
3.5 SUPERFÍCIE DE FRATURA.....	14
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	16
4.1 MATERIAL ENSAIADO.....	16
4.2 CORPOS DE PROVA.....	16
4.3 SOLUÇÃO DO ENSAIO.....	19
4.4 GÁS DE TRABALHO H ₂ S.....	19
4.5 MÁQUINA DE ENSAIO BTM.....	20
4.5.1 <i>Arduino</i>	21
4.5.2 <i>Sistema de tração e deslocamento</i>	23
4.5.3 <i>Célula de Teste</i>	24
4.6 ENSAIO DE TRAÇÃO À BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO (BTM).....	26
4.7 ANÁLISE MICROSCÓPICA.....	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
5.1 ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DO AÇO DUPLEX.....	33
5.2 DESEMPENHO DA MÁQUINA DE ENSAIO BTM.....	34
5.3 CURVAS TENSÃO <i>VERSUS</i> DEFORMAÇÃO.....	36
5.4 REDUÇÃO DE ÁREA.....	39
5.5 TRINCAS SECUNDÁRIAS.....	44
5.6 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE FRATURA.....	49
6 CONCLUSÕES.....	55
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	56
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

A fim de suportar as condições extremas na indústria de óleo e gás os aços inoxidáveis duplex apresentam-se como uma boa alternativa, devido a sua resistência mecânica e resistência à corrosão, incluindo por pites e em frestas (IMOA, 2014).

Os aços inoxidáveis duplex são usualmente classificados de acordo com seus teores de Cr e Ni e através da sua resistência à corrosão por pites, sendo adotado o conceito do índice equivalente de resistência à corrosão por pites PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*). O PREN é aceito como uma estimativa para a resistência à corrosão por pites, com base na composição química do aço inoxidável. Quanto maior o PREN de uma liga, melhor é a sua resistência à corrosão por pites, dado o aumento das quantidades de Cromo, Molibdênio e Nitrogênio. O PREN para um aço inoxidável duplex, cujos valores variam entre 30 e 40, é considerado com excelente resistência à corrosão, podendo ser calculado pela fórmula (LEITE, 2017):

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N$$

Apesar da alta resistência mecânica dos aços inoxidáveis duplex, eles apresentam boa tenacidade e ductilidade, sendo classificados como CRAs (*Corrosion Resistant Alloys*), ou seja, ligas destinadas a serem resistentes à corrosão generalizada e localizada em ambientes petrolíferos que são corrosivos para o aço carbono (NACE MR0175, 2001).

As principais aplicações dos aços inoxidáveis na indústria de óleo e gás são em tubulações de poços, dutos e *manifolds* (conjunto de válvulas e acessórios que serve para direcionar a produção de vários poços para um duto coletor, o qual conduz a produção total para uma unidade de produção), componentes de árvore de natal (conjunto de válvulas operadas remotamente, usadas para regular o fluxo dos fluidos produzidos ou injetados no poço de petróleo), cabos umbilicais (conjunto de cabos elétricos, utilizados para operar remotamente equipamentos e válvulas submarinas, injetar produtos químicos e monitorar temperatura e pressão dos poços), além de tubulações que transportam óleo e gás corrosivos (IMOA, 2014); (PETROBRAS, 2018).

Apesar das qualidades dos aços inoxidáveis duplex, é sabido que certos materiais são susceptíveis à corrosão sob tensão (CST), ou seja, podem apresentar falhas catastróficas relacionadas as condições de serviço, fraturando quando submetidos a solicitações mecânicas em

meios agressivos. Sendo assim, é importante o entendimento do desempenho de aços inoxidáveis duplex submetidos a meios corrosivos severos ou à corrosão associada a solicitações mecânicas, como nas aplicações da indústria de óleo e gás (LACERDA, 2015).

Os aços duplex possuem uma microestrutura constituída de quantidades aproximadamente iguais de ferrita e austenita, apresentando-se como uma boa alternativa para uso em ambientes com potencial de fratura por corrosão sob tensão, devido a fase ferrítica que proporciona boa resistência à corrosão sob tensão. No entanto, em determinadas condições como alta temperatura, ambientes com cloretos ou hidrogênio, pode ocorrer corrosão sob tensão, pois a fase ferrítica é susceptível à fragilização pelo hidrogênio ao contrário da fase austenítica que é bastante resistente a esse tipo de fragilização (IMOA, 2014).

O conhecimento e entendimento adquiridos através da experiência em serviço nos efeitos destes meios extremos comuns na indústria de óleo e gás sobre os materiais utilizados nesses ambientes, são de fundamental importância. No entanto, ensaios em condições e parâmetros conhecidos e controlados, como os ensaios realizados em laboratórios, permitem com mais precisão, identificar o efeito individual de cada elemento e variável que afetam determinado processo de degradação nos materiais de interesse. Sendo assim, a avaliação laboratorial do desempenho destes materiais é baseada em métodos de ensaios normalizados e controlados. Um meio bastante empregado no estudo de CST e de fragilização pelo hidrogênio, no estudo dos materiais utilizados na indústria de óleo e gás é a solução A da norma NACE TM0177 (2016), contendo 5% de NaCl com pH inicial 2,72 saturada com H₂S, constituindo-se de um meio reconhecidamente muito severo (SANTA MARIA M. S. and TURNBULL A., 1989).

Dentre as diversas técnicas utilizadas para avaliação da susceptibilidade à corrosão sob tensão em meios corrosivos, o ensaio de tração com baixa taxa de deformação (BTD) é um dos mais empregado para avaliar o comportamento de materiais em tais condições devido a severidade do ensaio já que sempre leva o material a ruptura, com ou sem a participação de processos corrosivos associados (NACE TM0198, 2016).

O estudo revelou que o aço duplex 2205 apresenta susceptibilidade à corrosão sob tensão em presença de H₂S, através da fragilização pelo hidrogênio. Fenômeno constatado pela queda do limite de resistência, do alongamento e do tempo até a fratura comparados aos ensaios realizados ao ar na mesma taxa de deformação, além da fratura frágil caracterizada pela fratura transgranular.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

Avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão e a fragilização pelo hidrogênio do aço inoxidável duplex 2205 (UNS S31803) submetido a um meio agressivo, com saturação de sulfeto de hidrogênio (H₂S) conforme a norma ASTM G129-00 (2013), simulando condições de emprego na indústria de óleo e gás.

Avaliar o desempenho da máquina de ensaio de tração à baixa taxa de deformação (BTD), projetada pela empresa SOURTEC, para a realização de ensaios de tração BTD conforme a norma ASTM G129-00 (2013).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Dutos Flexíveis

Uma das aplicações do aço inoxidável duplex na indústria de óleo e gás é na carcaça interna de um duto flexível. Os dutos flexíveis são o principal sistema de dutos de produção empregado no processo de exploração e transporte de óleo e gás em campos de produção *offshore* (COELHO, 2013). Possuem a finalidade de interligar os poços de petróleo com as plataformas para promover o transporte de óleo, fluidos de injeção, gás ou água (COELHO, 2013). São estruturas constituídas por camadas concêntricas poliméricas e metálicas, cada uma delas possuindo uma função e características específicas (API, 2002). A Figura 1 apresenta um esquema de um duto flexível, mostrando a localização da carcaça interna.

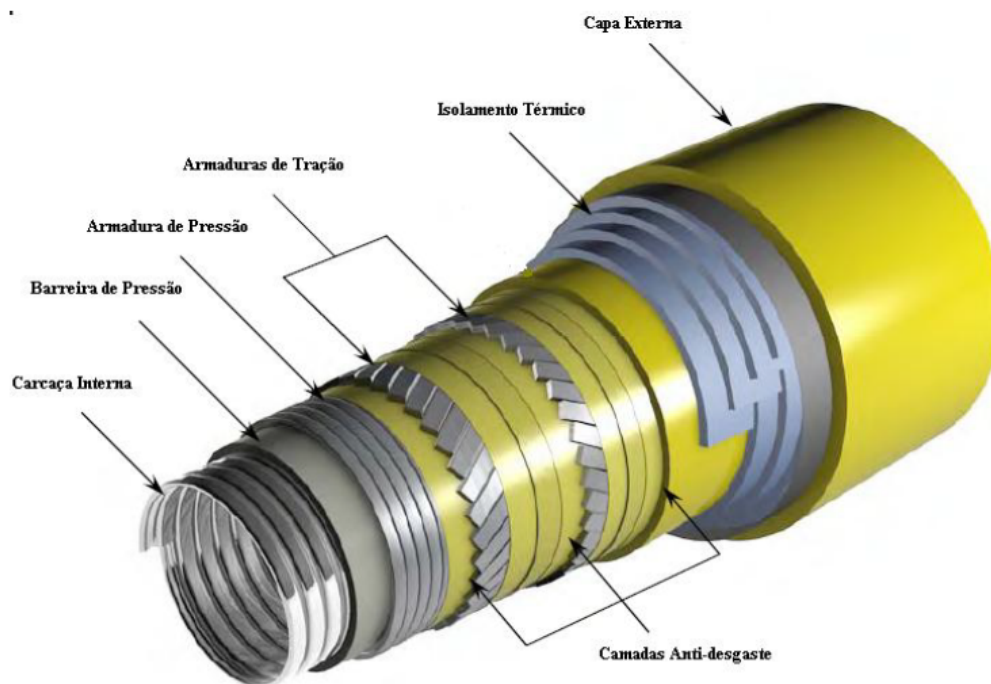


Figura 1 - Esquema de duto flexível (COELHO, 2013).

Portanto, a carcaça interna é uma estrutura metálica, podendo ser constituída de aço inoxidável AISI 304L/316L, duplex ou superduplex (dependendo do fluido a ser escoado). Tem como função estrutural promover a resistência ao colapso do duto flexível (API, 2002) e possui uma alta resistência à corrosão generalizada e localizada. No entanto, sofre com a combinação do processo corrosivo do meio eletroquímico, principalmente devido ao contato com os gases presentes na composição do fluido transportado (CH_4 , CO_2 e principalmente H_2S), e das cargas de

serviço (operações de exploração de petróleo) e/ou de tensões residuais (devido ao processo de fabricação e/ou instalação) (COELHO, 2013).

3.2 Aços Inoxidáveis Duplex

Aços inoxidáveis são divididos em três grupos de acordo com suas microestruturas a temperatura ambiente: austenita (grupo dos austeníticos), ferrita (grupo dos ferríticos) e martensita (grupo dos martensíticos). Os aços inoxidáveis que apresentam ambas microestruturas austenita e ferrita são conhecidos como “duplex” (SEDRIKS, 1996).

O diagrama de Schaeffler, conforme Figura 2, relaciona as microestruturas com a composição química do aço inoxidável, indicando a microestrutura obtida após resfriamento rápido, desde 1050°C até a temperatura ambiente, portanto, não é um diagrama de equilíbrio (SEDRIKS, 1996).

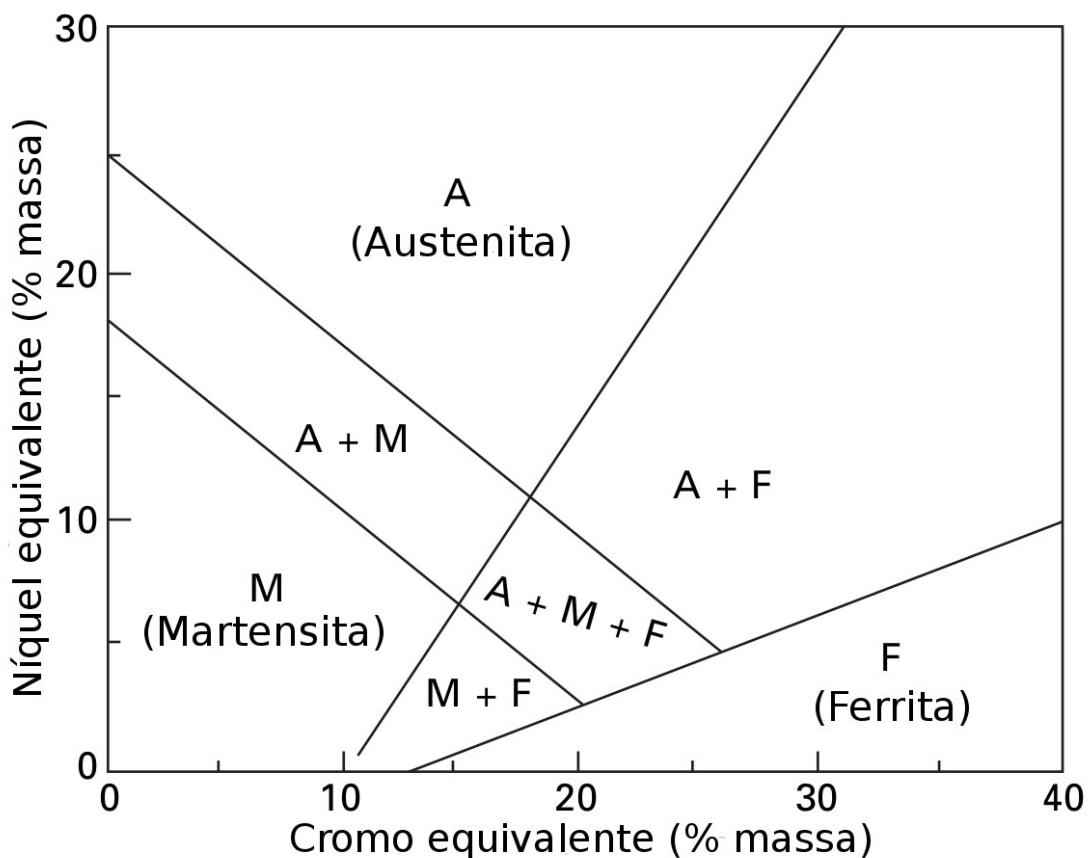


Figura 2- Diagrama de Schaeffler (Adaptado de SEDRIKS, 1996).

Os eixos do diagrama de Schaeffler expressam o percentual equivalente em massa dos elementos Níquel e Cromo (SEDRIKS, 1996). Estes percentuais são calculados através de equações que consideram o percentual de outros elementos químicos que, da mesma forma que o cromo estabilizam a ferrita, ou que, como o níquel, estabilizam a austenita, conforme as equações abaixo (IMOA, 2014).

$$\%Cr \text{ equivalente} = \%Cr + 1,73\%Si + 0,88\%Mo$$

$$\%Ni \text{ equivalente} = \%Ni + 24,55\%C + 21,75\%N + 0,4\%Cu$$

A Figura 3 mostra um diagrama de fases para o aço inoxidável duplex, sendo um diagrama pseudobinário para 65% Fe, mostrando que a 25% Cr a liga se solidifica como ferrita e a quantidade de austenita formada depende da taxa de resfriamento. Comercialmente, o aço inoxidável duplex é tratado termicamente no intervalo de 1050-1150°C e resfriado em água para obter uma microestrutura com 50% ferrita e 50% austenita. (SEDRIKS, 1996).

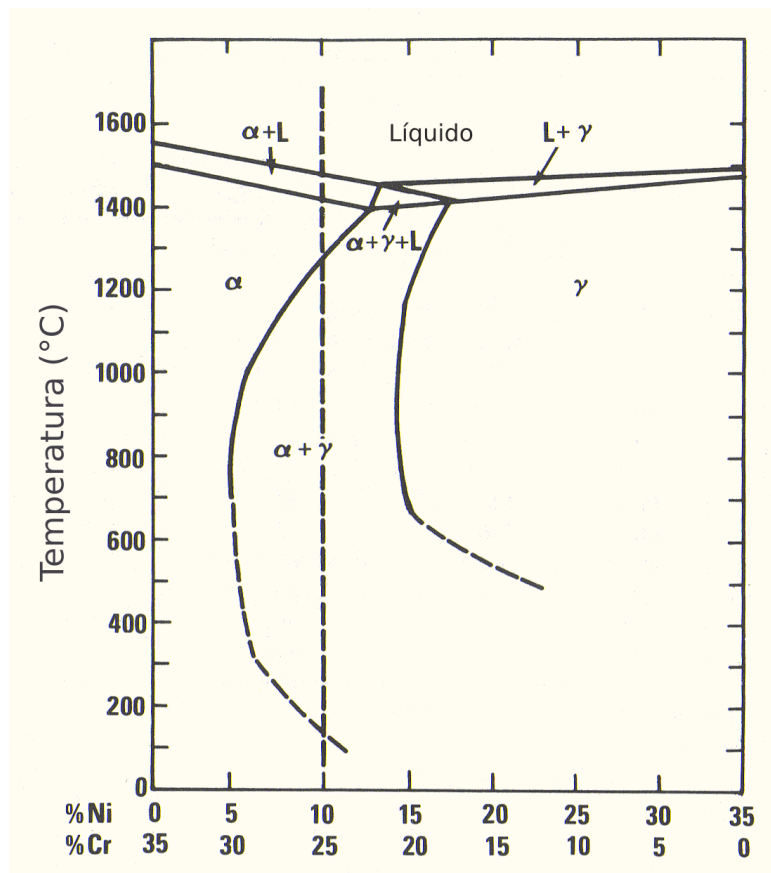


Figura 3- Diagrama de fase pseudobinário para 65% Fe-Cr-Ni (SEDRIKS, 1996).

Sendo assim, os aços inoxidáveis duplex constituem um grupo de ligas especiais, possuindo elementos de liga específicos como Cromo, Níquel, Molibdênio, Nitrogênio, Silício e Manganês. Estes aços são submetidos ao processo de conformação e tratamento térmico, os quais conferem uma microestrutura das fases ferrítica e austenítica em quantidades aproximadamente iguais (IMOA, 2014). A Figura 4 apresenta a microestrutura de um aço inoxidável duplex 2205.

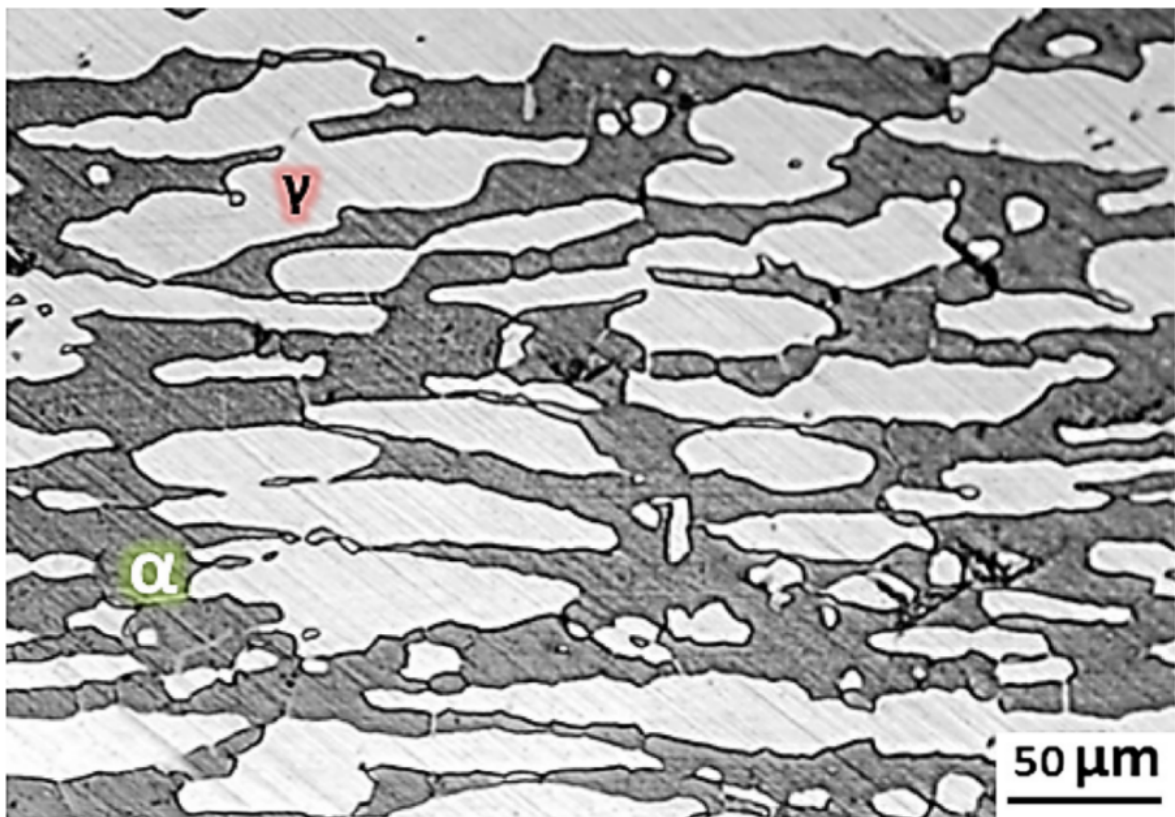


Figura 4 - Microestrutura do aço inoxidável duplex 2205. Fase ferrítica (α) e fase austenítica (γ) (JEBARAJ et al, 2017).

A adição de elementos de liga no aço inoxidável promove a estabilidade para cada fase, ferrítica e austenítica. No entanto, sua microestrutura pode apresentar fases intermetálicas prejudiciais em temperaturas elevadas. Quando a composição química do aço inoxidável apresenta alto teor de cromo e molibdênio, pode ocorrer a precipitação das fases sigma e chi preferencialmente na ferrita (IMOA, 2014).

O cromo é formador de ferrita, estrutura cúbica de corpo centrado do ferro. Sua adição no aço ($\geq 10,5\%$ Cr), forma uma película de cromo estável, protegendo contra corrosão atmosférica

leve. Teores mais altos de cromo promovem à formação de fases intermetálicas e o aumento da resistência a oxidação em temperaturas elevadas (IMOA, 2014).

O molibdênio é um formador de ferrita e auxilia na estabilização de filme passivo, melhorando a resistência à corrosão por pites e a corrosão sob tensão. No entanto, aumenta a tendência de formação das fases intermetálicas prejudiciais sigma e chi. Usualmente se restringe sua proporção a 4% para reduzir este problema (IMOA, 2014).

O níquel é um formador de austenita, estrutura cúbica de face centrada. Sua adição com teores entre 1,5 a 7% Ni, retarda a formação de fases intermetálicas prejudiciais nos aços inoxidáveis. A estrutura austenita proporciona tenacidade (IMOA, 2014) ; (V. KAIN, 2011).

O nitrogênio é formador de austenita, aumenta a resistência à corrosão por pites e em frestas. Retarda a formação de fases intermetálicas, proporcionando tenacidade e resistência mecânica (IMOA, 2014).

As propriedades do aço inoxidável duplex são obtidas a partir das propriedades específicas das fases ferrita e austenita, respectivamente, elevada resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas (LACERDA, 2015). Sendo assim, apresentam boa resistência à corrosão por pites e em frestas induzidas por cloretos, boa resistência à fragilização pelo hidrogênio, corrosão intergranular, corrosão sob tensão e corrosão sob tensão por cloretos (a fase austenita é sensível a esse tipo de ataque), e ainda, alta resistência mecânica, boa ductilidade e tenacidade. No entanto, a fase ferrítica é susceptível à fragilização por hidrogênio, tornando os aços inoxidáveis duplex susceptíveis a esse fenômeno em ambientes ou aplicações com hidrogênio (IMOA, 2014).

O material de estudo deste trabalho é o aço duplex 2205. Na Tabela 1 são apresentadas as normas por ele atendidas e suas especificações.

Tabela 1 – Normas e especificações do aço duplex 2205. (CAMACAM, 2018).

Normas	Especificações
UNS	S31803
ASTM	A182 F51/ A240 / A276 / A479 Gr. S31803
DIN	WNR 1.4462
SAF	2205
NACE	MR 0175 - S31803

A Tabela 2 apresenta a composição química do aço duplex 2205 conforme a ASTM A182/A1182M baseado em A182 F51 (GLOBALSUPPLYLINE, 2018).

Tabela 2 – Composição química (%) para duplex 2205, A182 F51.

C	Cr	Mn	Mo	N	Ni	P	S	Si
0,030	21,0	2,00	2,50	0,08	4,50	0,030	0,020	1,00
máx.	23,0	máx.	3,50	0,20	6,50	máx.	máx.	máx.

A Tabela 3 apresenta as propriedades físicas do aço duplex 2205, A182 F51, de acordo com ASTM A182/A182M (GLOBALSUPPLYLINE, 2018).

Tabela 3 – Composição química (%) para duplex 2205, na forma A182 F51.

Tensão de Escoamento (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento (mín.)	Redução de área (50 mm)	Dureza (HB)
> 450	> 620	25%	45%	270HB máx.

As recomendações para o aço duplex 2205 em relação a conformação e tratamento térmico, consistem em conformar este material com a temperatura na faixa de 1025 e 1125°C, seguido de solubilização. Portanto, o tratamento térmico de solubilização é realizado com temperatura entre 1100 e 1140°C, seguido de resfriamento rápido em meio líquido com temperatura inferior a 260°C, para evitar a formação de fases sigma, chi, pi, carbonetos e nitretos na microestrutura, os quais podem reduzir a tenacidade e resistência à corrosão do material (CAMACAM, 2018).

As principais características do aço duplex 2205 são resistência a trincas por corrosão sob tensão (incluindo corrosão sob tensão por sulfeto), corrosão por pite, PREN em torno de 34 e em frestas e resistência a ambientes de cloretos (GLOBALSUPPLYLINE, 2018). Apresenta excelente resistência à corrosão intergranular, grande capacidade de formar película passiva, não porosa e auto regenerativa (CAMACAM, 2018).

Devido suas características o aço duplex 2205 é empregado, dentre outras aplicações, em serviços ou procedimentos realizados na água do mar e nas tubulações de campos de extração de petróleo (CAMACAM, 2018).

3.3 Corrosão Sob Tensão

Corrosão sob tensão (CST) é o termo utilizado para descrever a falha frágil de uma liga em presença de tensões trativas que ocorre devido a propagação de trincas em ambientes corrosivos (SEDRIKS, 1996). É uma ação sinérgica de sollicitação mecânica (tensões trativas ou/e residuais) aliada a ambiente corrosivo, pois nenhum dos fatores agindo independentemente resultaria no mesmo efeito (V. KAIN, 2011) ; (ASM HANDBOOK, 2003).

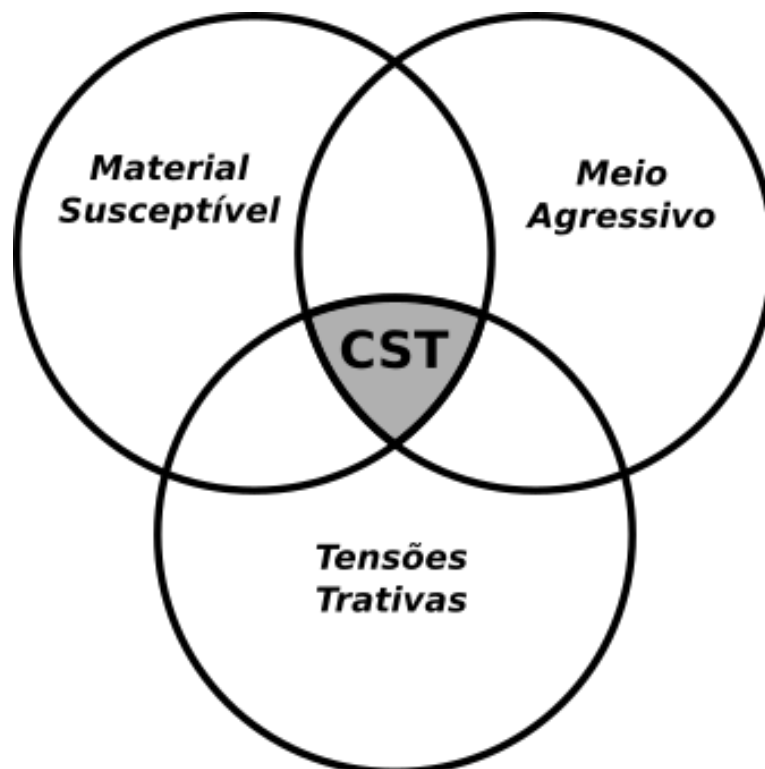


Figura 5- Mapa representando os fatores necessários para corrosão sob tensão (Adaptado de V. KAIN, 2011).

A Figura 5 mostra três fatores que são necessários para que ocorra a corrosão sob tensão, abordados a seguir. Material susceptível abrangendo a composição química, tratamento térmico, microestrutura, e a rugosidade da superfície. Tensões trativas abrangendo tensões residuais, oriundas de soldagem ou deformação plástica a frio por exemplo, e tensões aplicadas em serviço conjuntamente com o meio agressivo abrangendo a sua composição, temperatura e aplicação de potencial externo (V. KAIN, 2011).

Devido ao alto teor de cromo na composição química do aço duplex, este apresenta um filme passivo protetor contra corrosão, reduzindo a taxa de corrosão em muitos meios agressivos.

No entanto, pode ocorrer o enfraquecimento em locais específicos devido a heterogeneidades no material, como inclusões, precipitados, diferentes fases ou contornos de grão, além de segregação de espécies agressivas vindas do meio com acumulação na rugosidade da superfície. Assim, podem ocorrer diferentes formas de corrosão, como corrosão por pites e corrosão sob tensão entre outras (V. KAIN, 2011).

Ambientes aquosos podem causar a CST, podendo ser camadas condensadas de umidade ou soluções, sendo, resultado da presença de uma espécie química específica no ambiente (ASM HANDBOOK, 2003). Alguns dos principais meios corrosivos que podem causar a CST para a fase austenita são soluções contendo íons cloreto, ácidos poliônicos ($H_2S_nO_6$) e ácidos sulfurosos. Já para a fase ferrita são soluções contendo hipoclorito (ClO^-), H_2S , NH_4Cl e NH_4NO_3 (CHATTERJEE, 1995) ; (V. KAIN, 2011).

As tensões resultantes de solicitações mecânicas (tensões residuais e/ou aplicadas), podem causar a CST. As tensões de serviço, tensões externas trativas aplicadas, normalmente estão abaixo do limite de escoamento, porém podem levar ao aumento dessas tensões externas em concentradores de tensões, como na extremidade de uma trinca (SHOJI, 2011) ; (V. KAIN, 2011).

As tensões residuais podem ser oriundas do trabalho de acabamento superficial, realizado através de operações como usinagem e desbaste. Desta forma, o estado da superfície pode comprometer a resistência à corrosão por pite e corrosão sob tensão, pois o filme passivo pode ser afetado, alterando a reatividade e o estado de tensões residuais ou deformação próximo da superfície (V. KAIN, 2011).

Portanto, a rugosidade apresenta efeito significativo para a iniciação de trincas, já que quanto maior a rugosidade, mais fácil para as espécies agressivas de concentrarem nas ranhuras profundas, modificando localmente o eletrólito, e romperem o filme passivo (V. KAIN, 2011).

A CST gera trincas que podem ser transgranulares (atravessam os grãos) ou intergranulares (seguem os limites dos grãos) (SEDRIKS, 1996). Sugere-se que o mecanismo de propagação de trincas em aços inoxidáveis duplex submetidos a ambientes contendo gases ácidos (H_2S) abrange dois mecanismos. O primeiro é o mecanismo de reações anódicas na presença de cloretos, com ruptura do filme passivo seguido de dissolução anódica do material, no qual a trinca tem início na fase austenita. E o segundo é o mecanismo de fragilização pelo hidrogênio, no qual a trinca se propaga por fratura mecânica na região enfraquecida pelo acúmulo de hidrogênio, através da ferrita (SEDRIKS, 1996).

A CST é o fator de maior preocupação nas ligas resistentes à corrosão quando expostas a ambientes aquosos agressivos, sendo um processo de falha retardada, já que após as trincas iniciarem, propagam-se, em geral, lentamente, em velocidades entre 10^{-9} e 10^{-6} m/s (ASM HANDBOOK, 2003). A Figura 6 apresenta os comportamentos típicos esperados para curvas tensão *versus* deformação em ensaios de BTB realizados ao ar e em ambiente agressivo.

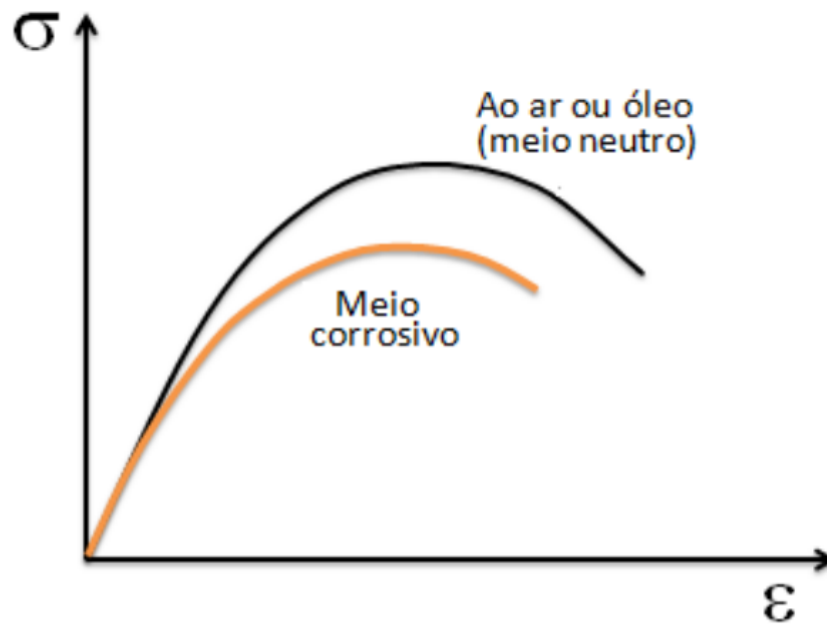


Figura 6- Comportamentos típicos esperados para as curvas tensão \times deformação em ensaios de CST com tração lenta (LACERDA, 2015).

3.4 Fragilização pelo Hidrogênio

A fragilização pelo hidrogênio é um termo utilizado para descrever o mecanismo de propagação de trincas, em ambiente, onde este processo é facilitado pela entrada de hidrogênio no metal (SEDRIKS, 1996).

Este fenômeno é muito observado na indústria de petróleo e gás, pois apresenta muitos casos de deterioração de materiais associados ao hidrogênio, devido a presença do sulfeto de hidrogênio, H_2S , o qual reage com o ferro, formando sulfeto de ferro, FeS , e hidrogênio atômico (GENTIL, 1996).

Adicionalmente, o hidrogênio é gerado na forma atômica como resultado de uma etapa da reação catódica de quase todas as reações eletroquímicas, como por exemplo, o processo de

corrosão em meio aquoso, principalmente em meios ácidos, desempenhando um papel importante no mecanismo de corrosão sob tensão (CARTER, T.J., CORNISH, L.A., 2001).

O hidrogênio é capaz de migrar e concentra-se em regiões onde há defeitos na estrutura cristalina dos materiais, como vazios, discordâncias, contornos de grão e falhas de laminação, reduzindo a deformação da rede. Portanto, podem surgir falhas internas que interrompem a continuidade do material, como por exemplo a interferência no movimento das discordâncias, dificultando a deformação plástica, diminuindo a ductilidade e levando a ruptura frágil. Ainda, podem intensificar as tensões aplicadas ou gerar tensões internas, devido a sua difusão para regiões de maior concentração de tensões, tais como a extremidade da trinca (GENTIL, 1996) e (CARTER, T.J., CORNISH, L.A., 2001).

Para observar uma fratura na presença simultânea de hidrogênio e tensões (fragilização pelo hidrogênio) é necessário um determinado intervalo de tempo, implicando numa velocidade de deformação lenta (GENTIL, 1996).

O fenômeno de fragilização pelo hidrogênio pode ser reproduzido em laboratório, em ensaios de tração com taxas de deformação muito lentas ou em ensaios quase estáticos de longa duração (GENTIL, 1996). Para avaliação da fragilização pelo hidrogênio pode-se observar a superfície de fratura no microscópio eletrônico de varredura, onde a característica dúctil ou frágil pode estar associada a presença do hidrogênio (GENTIL, 1996).

Para aços inoxidáveis, estudos de ambientes contendo sulfeto são de interesse para a indústria do petróleo, por exemplo, o sulfeto de hidrogênio é considerado um veneno, devido a interferência do enxofre que impede a recombinação de hidrogênio atômico em molecular, e desta forma aumenta a quantidade de hidrogênio atômico disponível para a entrada no metal, fragilizando-o (SEDRIKS, 1996) ; (MILELLA, 2013) ; (CHENG, 2006); (KANE and CAYARD, 1998).

A resistência a fratura de ligas CRAs em ambientes que contém H_2S pode ser afetada por parâmetros como composição química, microestrutura, resistência mecânica, tratamento térmico, processo de fabricação, condição final do material, pressão parcial de H_2S , pH da fase aquosa, concentração de íons de cloreto, presença de oxigênio e enxofre, temperatura, resistência a pite do material no ambiente de serviço, efeitos galvânicos, tensão de tração total (residual mais a aplicada) e tempo de exposição (NACE MR0175/ISO 15156-1, 2001), entre outros fatores.

A norma NACE MR0175 lista os requisitos necessários para que uma liga tenha resistência a fragilização pelo hidrogênio para a produção de petróleo, perfuração, coleta e linha

de fluxo e instalações de processamento em campo a serem usadas em serviço contendo sulfeto de hidrogênio (SEDRIKS, 1996).

3.5 Superfície de Fratura

A superfície de fratura de um corpo de prova pode apresentar diferentes modos de fraturas, sendo importante realizar a análise destas características e morfologias para entendimento das causas ou mecanismos.

A fratura dúctil ocorre em estágios, iniciando com a descoesão entre as interfaces da matriz e de partículas de segunda fase ou de inclusões. Em seguida, ocorre o crescimento do vazio ao redor da partícula, e por fim, a coalescência deste vazio com vazios adjacentes (T.L. Anderson, 2005). Sendo assim, a superfície de fratura dúctil é caracterizada pela presença de microvazios, cavidades ou *dimples*. Metais dúcteis tipicamente apresentam esse tipo de fratura (T.L. Anderson, 2005) ; (ASM HANDBOOK, 1987).

A clivagem é um tipo de fratura frágil que ocorre com propagação rápida de uma trinca ao longo do plano cristalográfico. Os planos de clivagem são preferencialmente os de menor densidade atômica e, portanto, de baixo empacotamento, sendo menos ligações para romper e maior espaço entre os planos. A orientação da fratura por clivagem é perpendicular a tensão aplicada. Para materiais policristalinos a propagação da trinca ocorre de forma transgranular, muda de direção cada vez que atravessa um limite de grão. Metais frágeis tipicamente apresentam a fratura por clivagem transgranular (T.L. Anderson, 2005).

Fratura intergranular é quando a trinca se propaga ao longo dos contornos de grãos. Apresenta pouca ou nenhuma deformação plástica. Decorre de um ambiente reativo ou de microestrutura única (ASM HANDBOOK, 1987).

A corrosão sob tensão desenvolvida em materiais dúcteis gera fraturas do tipo intergranular ou por clivagem em relação à fratura por *dimples* gerados em ambientes inertes. As fissuras e trincas secundárias são comuns nas rupturas causadas por CST (LYNCH, 2011).

O efeito da fragilização pelo hidrogênio pode ser observado na superfície de fratura, mesmo se o efeito do hidrogênio é leve. Nesse caso existe um considerável número de *dimples*, mas são mais rasos e o corpo de prova sofre perda de ductilidade (ASM HANDBOOK, 1987). Já em ensaios com baixa taxa de deformação ou quando a fragilização pelo hidrogênio é severa, a

superfície de fratura pode apresentar quase-clivagem, clivagem ou fratura intergranular (ASM HANDBOOK, 1987).

Visto a importância de identificar os mecanismos envolvidos em uma falha de um material altamente utilizado na indústria de petróleo e gás, esse trabalho é uma contribuição por estudar o desempenho do aço duplex 2205 submetido a um meio corrosivo severo (contendo H_2S) associado a solicitações mecânicas, considerando os fenômenos de corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Material Ensaiado

O material de estudo neste trabalho foi o aço inoxidável duplex 2205 (UNS S31803), cuja composição química (%) é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição química (%) do material ensaiado (CAMACAM, certificado).

Material	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	P	S
UNS S31803	0,0160	0,4370	1,5510	22,6100	5,5090	2,7300	0,1530	0,0259	0,0007

O material foi utilizado na forma como recebida do fornecedor, uma barra forjada. As propriedades mecânicas do material, conforme informadas pelo fornecedor, são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades mecânicas do material ensaiado (CAMACAM, certificado).

Material	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Estricção (%)	Dureza (HB)
UNS S31803	706	491	39 - 41	75	203

4.2 Corpos de Prova

A microestrutura do aço inoxidável duplex consiste de proporções aproximadamente iguais das fases ferrítica e austenítica. A austenita apresenta-se na forma de lamelas com uma orientação preferencial na matriz de ferrita. Sendo assim, antes da confecção dos corpos de prova para os ensaios de tração, foi realizada uma análise metalográfica do corte transversal e longitudinal da barra forjada, a fim de saber a orientação das lamelas de austenita nos corpos de prova. Os cortes foram embutidos a frio em resina acrílica e sofreram ataque eletrolítico com NaOH 20%, 3 V e 15 s, e foram analisados em Microscópio Óptico (MO) Olympus/BX51M.

Em seguida, os corpos de prova (CP) foram usinados com eletroerosão a fio a partir da barra cilíndrica, evitando a parte central da barra devido a possíveis defeitos, conforme esquema representado na Figura 7, com as dimensões em milímetros.

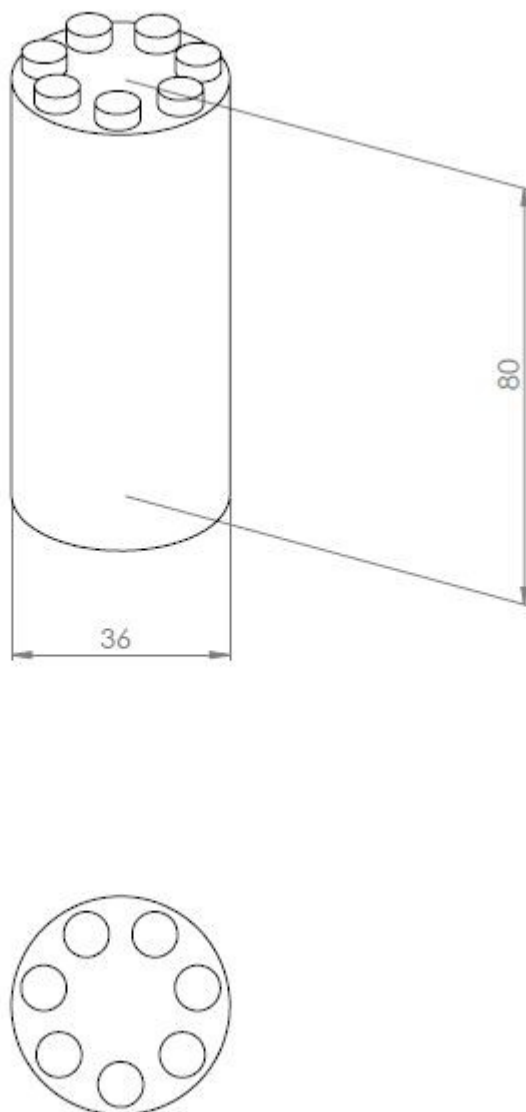


Figura 7- Representação esquemática da disposição dos corpos de prova na barra cilíndrica forjada, evitando a parte central, unidade em milímetros.

Os corpos de prova foram usinados para o tipo cilíndrico, conforme a norma ASTM G129 – 00 (2013). A Figura 8 apresenta uma representação do corpo de prova com suas dimensões em milímetros.

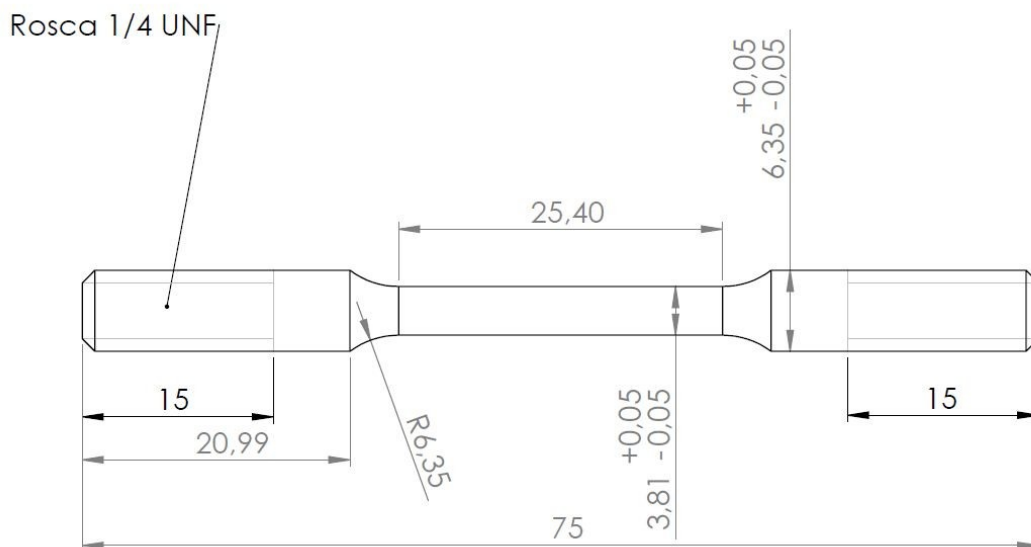


Figura 8- Representação esquemática do corpo de prova utilizado para os ensaios, unidade em milímetros.

A Figura 9 apresenta uma imagem do corpo de prova utilizado para a realização dos ensaios.



Figura 9- Imagem do corpo de prova utilizado para os ensaios.

Para a realização dos ensaios, os CPs foram lixados com lixa d'água de granulometria 1200 até atingir a rugosidade abaixo de 25 μm , medidas realizadas em rugosímetro portátil digital Mitutoyo/SJ-210. Em seguida, foram desengraxados e lavados com água destilada e acetona e secados por um fluxo de ar quente. Com o auxílio de um paquímetro digital Mitutoyo foram obtidas e conferidas as dimensões relevantes.

4.3 Solução do Ensaio

A solução utilizada para os ensaios foi a solução A conforme norma NACE TM0177 (2016). Esta norma apresenta quatro soluções diferentes, solução A, B, C e D, as quais variam a composição e o pH. A composição química da solução A constituiu-se de 5% em massa de Cloreto de Sódio (NaCl) e 0,5% em massa de Ácido Acético Glacial, o qual acidifica a solução com pH entre 2,6 e 2,8. A solução A foi a escolhida porque dentre estas, apresenta o menor valor de pH, sendo uma solução muito agressiva. A Tabela 6 mostra a composição química e o pH da solução.

Tabela 6 – Composição química e pH da solução A da norma NACE TM0177(2016).

Composto	Concentração (g/L)	pH
Cloreto de Sódio	50,0	2,72
Ácido Acético Glacial	5,0 (4,8 mL)	
Água deionizada	945 (mL)	

4.4 Gás de trabalho H₂S

A mistura gasosa utilizada para este trabalho foi H₂S e CO₂, sendo a concentração de 22000 ppm para o H₂S. A solução do ensaio foi saturada com o gás de H₂S através de borbulhamento com fluxo de 80,7 mL/min. O borbulhamento do gás H₂S foi mantido durante todo o ensaio com o mesmo fluxo.

Considerando as condições definidas para este estudo, solução do ensaio com pH 2,72 e pressão parcial de H₂S de 22000 ppm (0,022 bar) conforme (NACE TM0177, 2016), pode-se afirmar, conforme Figura 10, que estas condições classificam-se na região 3 representando um ambiente severo, ou seja, agressivo.

Estas condições de meio agressivo, sendo extremamente agressivas, foram escolhidas com o intenção de provocar a fratura frágil do aço duplex 2205, aliado ao objetivo de avaliar o desempenho da máquina de tração BTM.

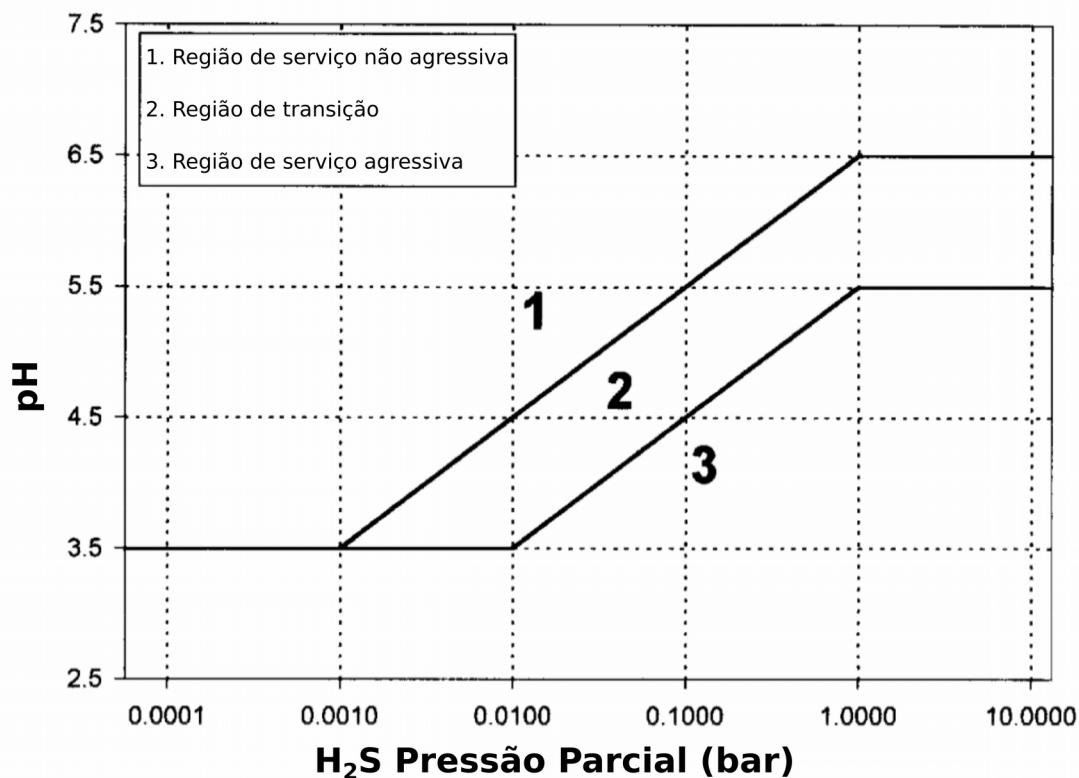


Figura 10- As condições, pH e pressão parcial, para este estudo estão na região 3, condições de serviço agressiva. (Adaptado de KANE and CAYARD, 1998).

4.5 Máquina de ensaio BTM

Para a realização do ensaio de tração à baixa taxa de deformação (BTM), foi utilizada uma máquina, com capacidade de 1,5 toneladas, projetada pela empresa SOURTEC – Consultoria em Engenharia de Corrosão e Análises de Materiais Ltda. Na Figura 11 é apresentada uma representação esquemática da máquina.

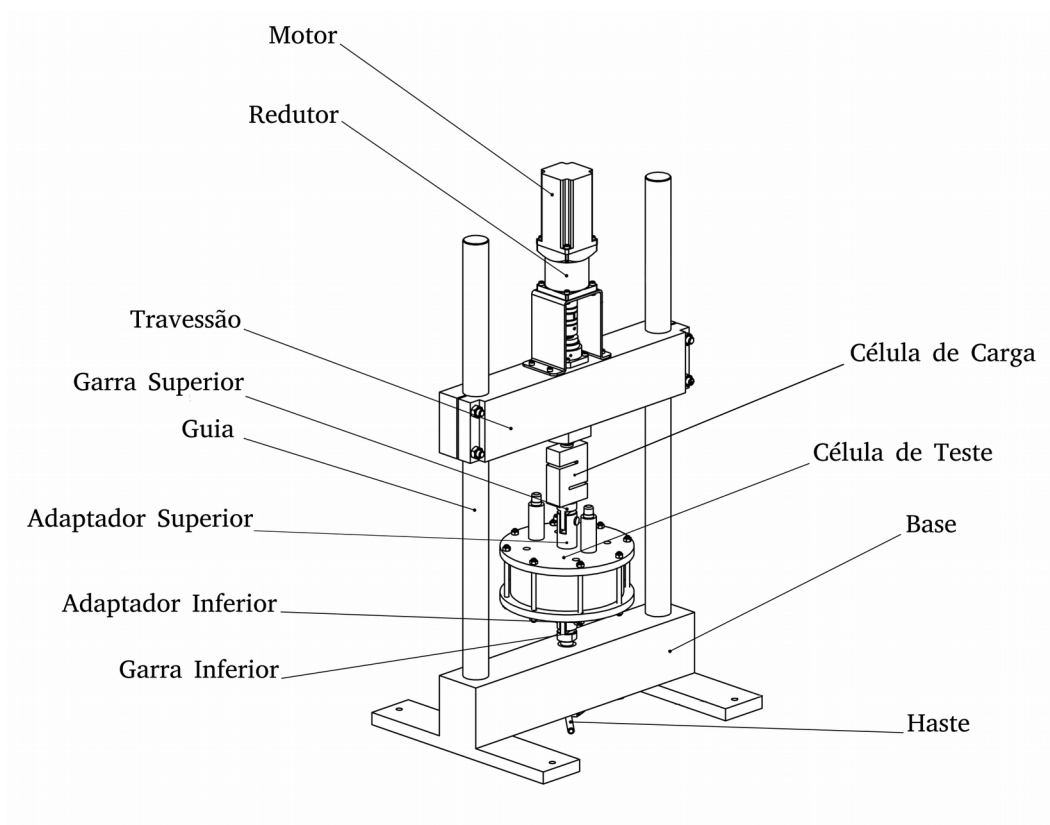


Figura 11- Representação esquemática da máquina utilizada para ensaios de BTD.

4.5.1 Arduino

Para o comando, monitoramento e aquisição de dados relevantes do ensaio de tração BTD, como tempo (segundos), deslocamento (milímetros) e força (Newton), foi desenvolvido um *sketch* (código fonte) para uma placa controladora Arduino, modelo Uno. As Figuras 12 e 13 apresentam a placa controladora e o *sketch*, respectivamente, utilizados na construção da máquina BTD.



Figura 12 - Placa controladora do ARDUINO UNO, utilizada para o sistema de comando, monitoramento e aquisição de dados da máquina BTD.

```

BTD_micrometro2_LCD_pushbutton
/*
Atualizado 27/3/2018
*/
#include <Wire.h>
#include <LiquidCrystal_I2C.h>
#include "HX711.h" // Inclui biblioteca para célula de carga
#define calibration_factor 885.00 // fator para célula de carga 5ton = 88,500 . fator para célula de carga 50 kgf = 88500
#define DOUT A1 // comunicação HX711 (célula de carga),
#define CLK A0 // comunicação HX711 (célula de carga),
HX711 scale(DOUT, CLK); // comunicação HX711 (célula de carga)
LiquidCrystal_I2C lcd(0x3F,2,1,0,4,5,6,7,3, POSITIVE);

const int button5 = 5;
boolean lastButton5 = LOW;
boolean currentButton5 = LOW;

const int button4 = 4;
boolean lastButton4 = LOW;
boolean currentButton4 = LOW;

int bit_array[25];
unsigned long time_now;
float result = 0.0;

int CLOCK_PIN = 2;
int DATA_PIN = 3;

```

Figura 13- Sketch (código fonte) desenvolvido para o sistema de comando, monitoramento e aquisição de dados da máquina BTD.

Arduino é uma plataforma de desenvolvimento e prototipagem (ARDUINO, 2018). Sendo assim, através do *sketch* do Arduino foi possível controlar a velocidade de ensaio considerando o corpo de prova com 25,4 mm de comprimento útil, obtendo uma velocidade de deformação constante de 4×10^{-5} mm/s e uma taxa de deformação constante de $1,57 \times 10^{-6}$ s⁻¹. O sistema do arduino foi alimentado por uma fonte LEADSHINE/SPS705PbF-G e conectado a um *driver* LEADSHINE/MA860H para o motor de passos.

4.5.2 Sistema de tração e deslocamento

O sistema de tração da máquina consiste de um motor de passos da marca AKIYAMA CORPORATION e modelo AK85H/6-1.8, acoplado a um redutor de velocidade TEKKNO. O redutor é conectado por um fuso à célula de carga. Foi utilizada uma célula de carga HBM/S40AC3/5T (TIPO S) com capacidade para 5 toneladas. Esta é conectada a garra superior que é acoplada ao CP através de adaptador. O CP é acoplado pelas suas extremidades nos dois adaptadores, superior e inferior, através de peças como luvas, arruelas e borboletas, conforme Figura 14. O CP fica entre as garras superior e inferior da máquina.

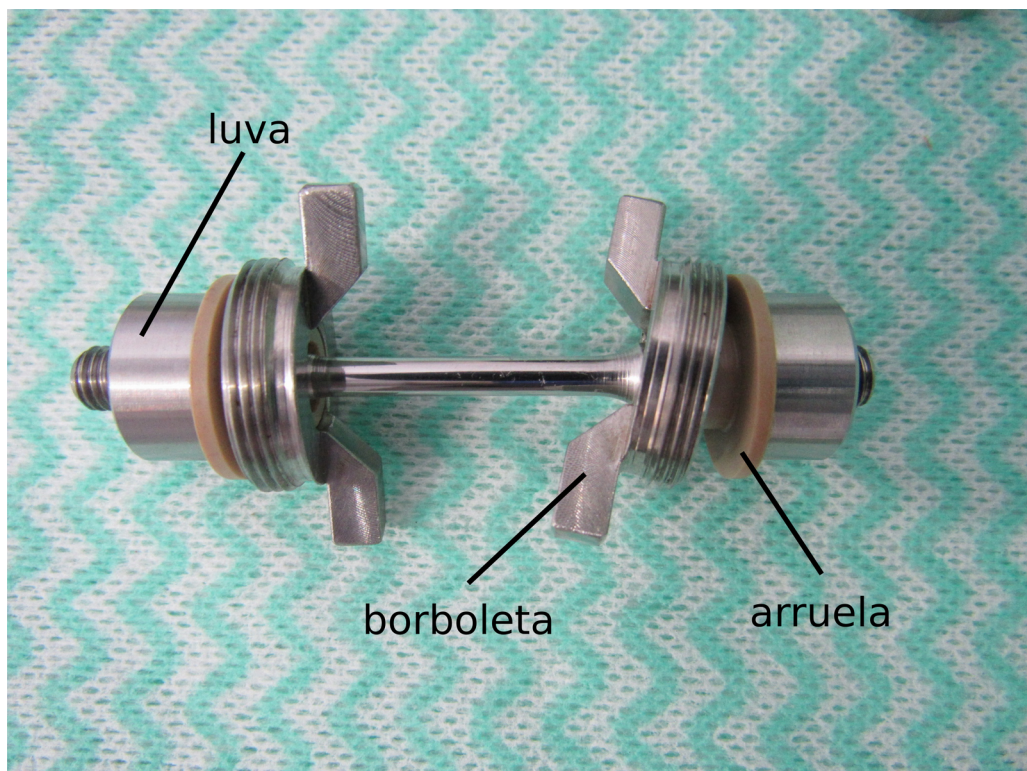


Figura 14- Peças utilizadas, luva, arruela e borboleta para acoplar o CP ao adaptador.

Para monitoramento do deslocamento, foi utilizado um relógio comparador TMX/DIGITAL-RCD112 acoplado a um suporte que se movimenta junto com o sistema de tração da máquina, no qual o CP é conectado.

O deslocamento do corpo de prova não pode ser medido diretamente, porque quando em meio agressivo o extensômetro pode ficar comprometido, dado a agressividade do meio. Desta forma o deslocamento é obtido através de medidas sobre parte do sistema de tração da máquina, utilizando o relógio comparador. O suporte do relógio comparador é preso nos dois adaptadores que fixam ambas extremidades do corpo de prova. Nesta configuração, os suportes tem livre movimentação para acompanhar a deformação. Deve-se lembrar que esta deformação inclui todo o sistema de fixação e tração que estejam entre os extremos do suporte do relógio comparador, como por exemplo as luvas, arruelas e borboletas, conforme a Figura 14 e Figura 18.

Desta forma, neste trabalho as curvas tensão *versus* deformação aparente apresentam o alongamento sofrido pelo corpo de prova e a deformação sofrida pelo sistema de tração da máquina.

Contudo, é possível a realização de análises comparativas dos resultados, porque o objetivo é comparar o comportamento em meios diferentes e não realizar medições absolutas de deformação.

A deformação aparente considerada foi $\Delta L / L_0$. Onde:

- ΔL = Deslocamento medido no relógio comparador;
- L_0 = Comprimento útil inicial do corpo de prova.

4.5.3 Célula de Teste

Para realização dos ensaios em meios contendo solução e gás utilizou-se uma célula de teste. A célula de teste é utilizada para promover um meio isolado e controlado, portanto, sendo possível criar ambientes contendo soluções, incluindo gás. A célula de teste é construída em acrílico, possui o corpo cilíndrico com a base inferior fixa e uma tampa superior removível equipada com anel de vedação. O fechamento da tampa superior é feito através de tirantes externos ao corpo da célula de teste. A tampa possui orifícios para acoplar sensor de pH, sensor

de temperatura, e a linha de saída de gás. Além disso, a tampa superior possui um orifício central por onde passa o adaptador superior do corpo de prova, devidamente vedado. A base inferior fixa da célula de teste possui orifícios para a entrada de gás e entrada e saída de solução, além do orifício central por onde passa o adaptador inferior do corpo de prova. O volume aproximado da célula de teste é de 1 Litro. A célula de teste atende a norma ASTM G129 (2013) e NACE TM0198 (2016) cuja imagem pode ser observada na Figura 15.

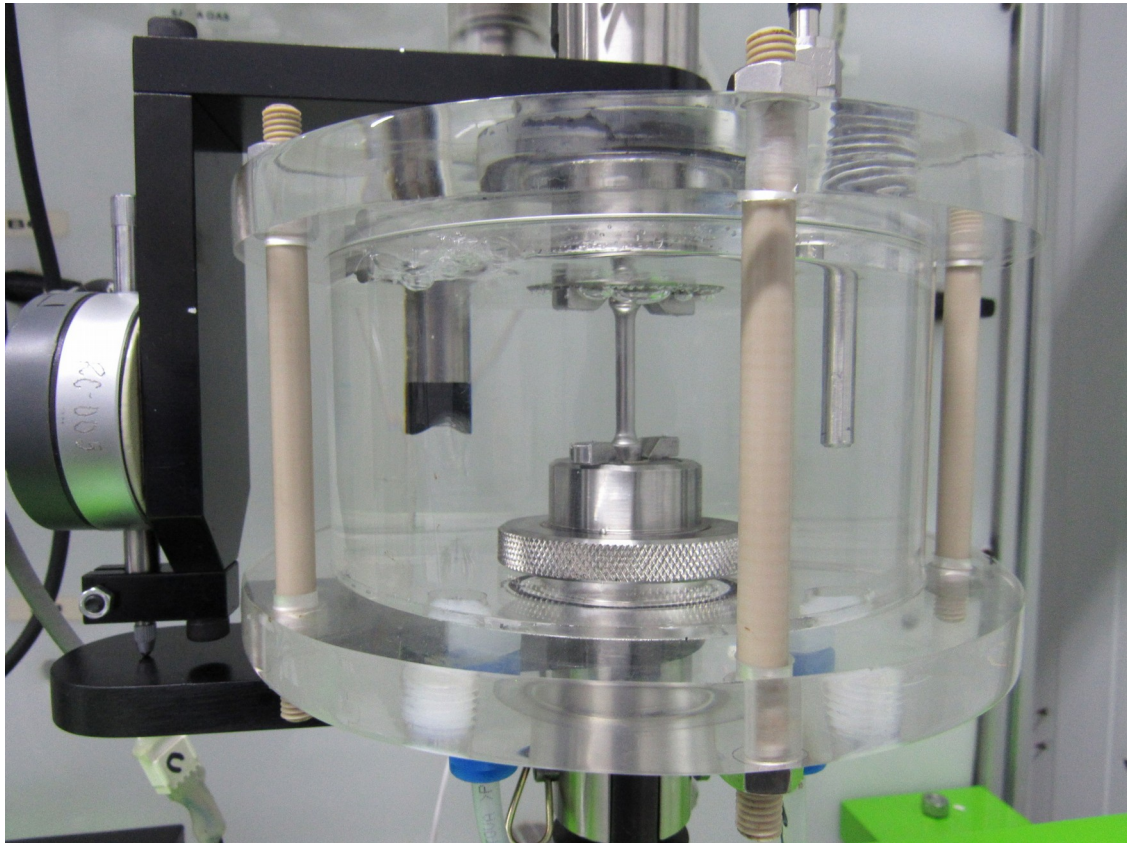


Figura 15- Imagem da célula de teste utilizada para ensaio em meio isolado e controlado.

Na Figura 16 é apresentada uma imagem da máquina de tração de ensaios BTM com a célula de teste.



Figura 16- Imagem da máquina de tração de ensaios BTM com a célula de teste.

4.6 Ensaio de tração à baixa taxa de deformação (BTM)

O ensaio de tração à baixa taxa de deformação (BTM) consiste em tracionar um corpo de prova com uma força trativa uniaxial a uma taxa de deformação lenta e constante. Com os dados obtidos pelos sensores instalados sabemos a força aplicada e o alongamento da amostra, que são utilizados para construção da curva tensão *versus* deformação. O ensaio de tração à baixa taxa de deformação segundo a norma ASTM G129-00 (2013) foi empregado para avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão no meio estudado, pois é uma técnica que possibilita a

avaliação dos mecanismos de corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio. A taxa de deformação empregada nos ensaios foi de $1,57 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, dentro da faixa admitida pela norma.

Foram realizados ensaios de tração BTM em duas condições diferentes, ao ar, e com a solução A estabelecida pela NACE TM0177 (2016), desaerada com gás Argônio e saturada com sulfeto de hidrogênio (H_2S). Tanto para a realização dos ensaios de tração ao ar quanto para o meio contendo solução e gás, foram usados os mesmos dispositivos adaptadores, superior e inferior, para acoplar os CPs.

Os ensaios ao ar foram realizados com intenção de obter as propriedades do material (corpos de prova) em estudo, servindo como padrão de comparação em relação aos ensaios com H_2S . Todos os ensaios foram realizados na temperatura de $24^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$, com o uso de um climatizador, sendo um ambiente controlado. A Figura 17 apresenta uma imagem da configuração da máquina de ensaio de tração BTM para realização de ensaio ao ar.

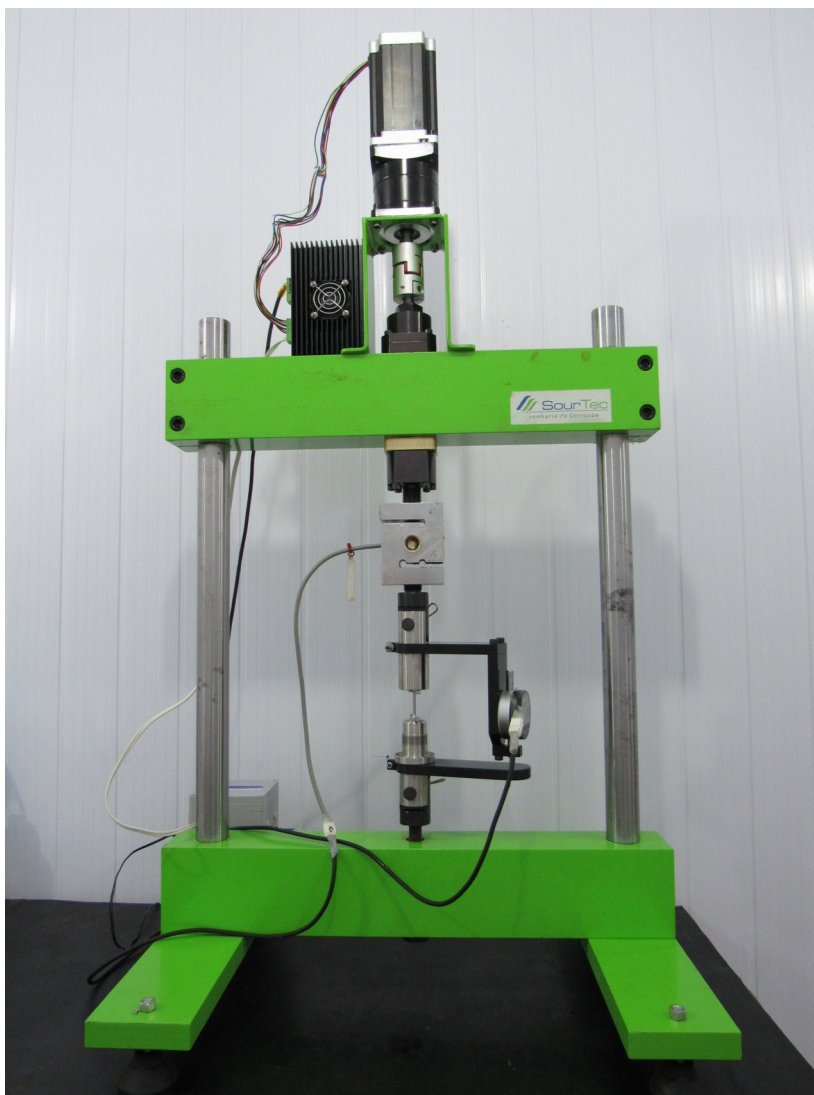


Figura 17- Configuração da máquina de ensaio BT-D para ensaio ao ar.

Para os ensaios ao ar, depois de acoplar o corpo de prova nos adaptadores, e ajustar o relógio comparador no suporte, foi realizada uma pré-carga de aproximadamente 350 N, zerado o deslocamento no relógio comparador e ligado a aquisição de dados, sendo iniciado o ensaio. A Figura 18 apresenta uma imagem do CP acoplado ao sistema de tração da máquina para o ensaio ao ar.

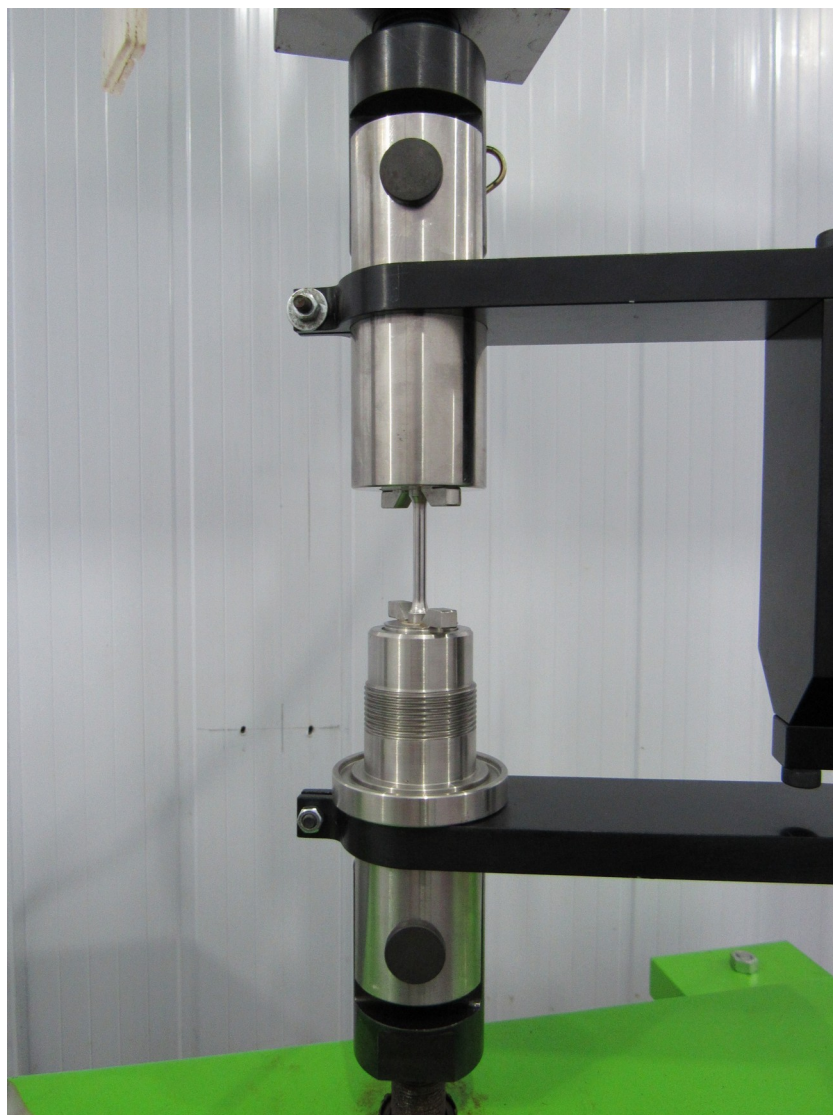


Figura 18- Imagem do CP acoplado ao sistema de tração da máquina para ensaio ao ar.

No entanto, para os CPs ensaiados em meio contendo solução e gás, usou-se uma célula de teste. Sendo assim, foi realizado primeiro a montagem do CP na célula de teste e em seguida a desaeração com gás Argônio e transferência de solução seguida de nova desaeração, conforme a norma ASTM G129-00 (2013). A Figura 19 apresenta uma imagem do CP acoplado ao sistema de tração da máquina dentro da célula de teste.

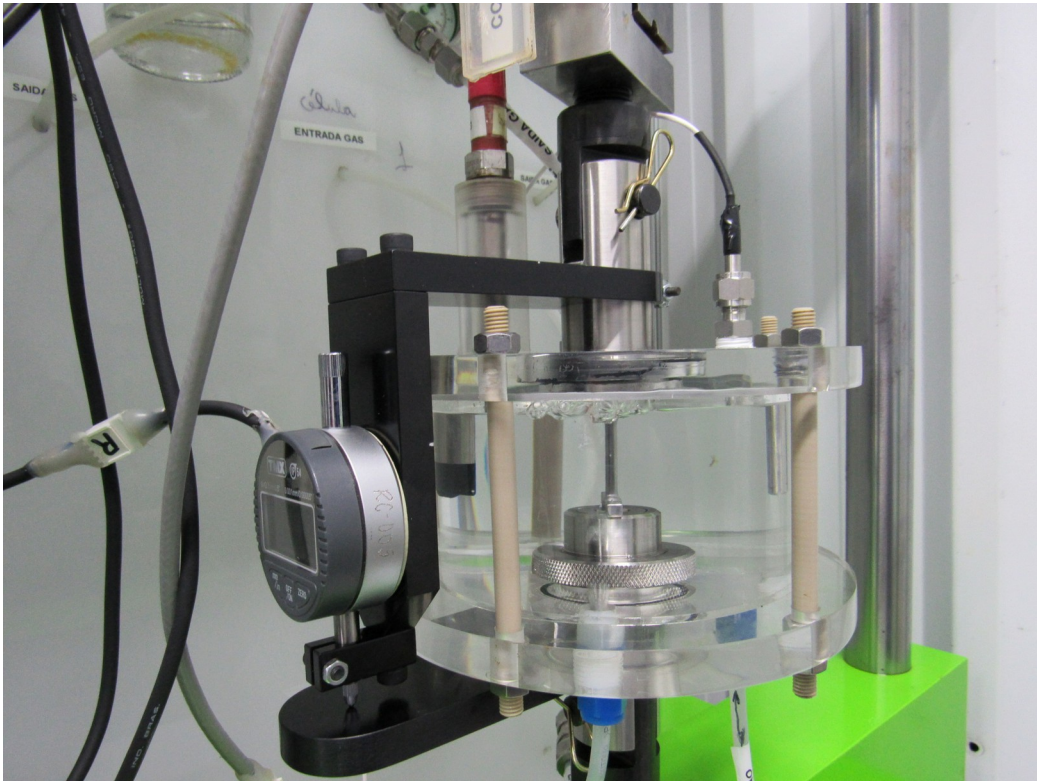


Figura 19- CP acoplado ao sistema de tração da máquina dentro da célula de teste.

A solução de teste foi preparada e colocada em um reator (recipiente separado) para a desaeração com gás Argônio, até um nível de oxigênio dissolvido abaixo de 10 ppb. Em seguida, a linha de gás e a célula de teste foram desaeradas, na sequência a solução de teste foi transferida do reator para a célula de teste seguido de nova desaeração durante 1 hora com fluxo de 1L/h.

Após a desaeração da solução na célula de teste, foi iniciado o borbulhamento de H_2S em concentração de 22000 ppm com fluxo de 80,7 mL/min. O borbulhamento de H_2S foi mantido durante 48 horas para que houvesse o carregamento de hidrogênio para a estrutura cristalina do aço. Este tempo foi usado de acordo com alguns estudos que propõem que seria o tempo suficiente para saturar o aço carbono. Este protocolo de carregamento permite a absorção lenta de hidrogênio e difusão para a estrutura cristalina do aço. Desta forma, simula a taxa lenta de difusão do hidrogênio que ocorre no campo de petróleo e gás (CHATZIDOUROS, E.V. et al, 2018).

Desta forma foi proporcionada a saturação de gás H_2S na solução e carregamento de hidrogênio para a estrutura do corpo de prova. Em seguida, foi aplicada a pré-carga, e o ensaio teve início. Durante o ensaio, o borbulhamento de H_2S foi mantido com o mesmo fluxo.

O ensaio foi considerado como finalizado no momento da fratura do CP e a consequente queda de carga, visível nos dados coletados. Os dados registrados foram usados para construção da curva tensão *versus* deformação.

Basicamente dois tipos de resultados podem ser obtidos de ensaios BTB. A medição de parâmetros de ductilidade realizando comparação com as propriedades do material determinadas no meio inerte a razão destes parâmetros perto de 100 indica alta resistência a trincas, e a análise visual da seção útil do CP a procura de trincas (NACE TM0198, 2016). A análise comparativa das curvas tensão *versus* deformação em presença de meio corrosivo em relação as curvas feitas ao ar dos ensaios de BTB, foi realizada considerando os seguintes parâmetros:

- Tempo para Fratura (TF): Obtido a partir dos dados adquiridos pelo Arduino durante o ensaio de BTB.
- Razão do Tempo para Fratura (RTTF): Razão do tempo para fratura para o CP no meio agressivo e no meio inerte $RTTF (\%) = \left(\frac{TF_{agressivo}}{TF_{inerte}} \right) * 100$.
- Redução de Área (RA): Calculada pela fórmula $RA (\%) = \frac{Di^2 - Df^2}{Di^2} * 100$, onde Di é o diâmetro inicial e Df o diâmetro final da região de estrição do corpo de prova após a fratura.
- Razão da Redução de Área (RRA): Razão da Redução de área após a fratura para o CP no meio agressivo e no meio inerte $RRA (\%) = \left(\frac{RA_{agressivo}}{RA_{inerte}} \right) * 100$.

4.7 Análise Microscópica

Após os ensaios os CPs foram lavados com água deionizada e álcool e secados com fluxo de ar quente, identificados e armazenados em dessecador com sílica gel para posterior análises, com o objetivo de auxiliar na avaliação dos resultados dos ensaios de corrosão sob tensão.

Sendo assim, com a intenção de analisar a presença de trincas secundárias, perpendiculares a carga aplicada, os CPs ensaiados em meio agressivo foram embutidos a frio em resina acrílica e sofreram ataque eletrolítico com NaOH 20% em H₂O, 3V, por 10 s. Em seguida, foram analisados no Microscópio Óptico (MO) Olympus/BX51M.

Para análise das superfícies fraturadas dos CPs foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Phenom/Pro-X. Os CPs ensaiados no meio agressivo (H_2S) passaram por uma limpeza química, na região da fratura, com uma solução de 3,5 g/L de Hexametilenotetramina em 50% de H_2O deionizada e 50% HCl conforme a norma ASTM G1, para a remoção do produto de corrosão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise da microestrutura do aço duplex

Através da análise metalográfica do corte transversal e longitudinal da barra forjada do material aço duplex, foi possível constatar que as lamelas de austenita estão orientadas na direção longitudinal da barra forjada, conforme a Figura 7, e conseqüentemente na direção longitudinal do corpo de prova confeccionado, conforme a Figura 21.

A Figura 20 apresenta uma imagem da microestrutura transversal do corpo de prova, e a Figura 21 apresenta uma imagem da microestrutura longitudinal do corpo de prova.

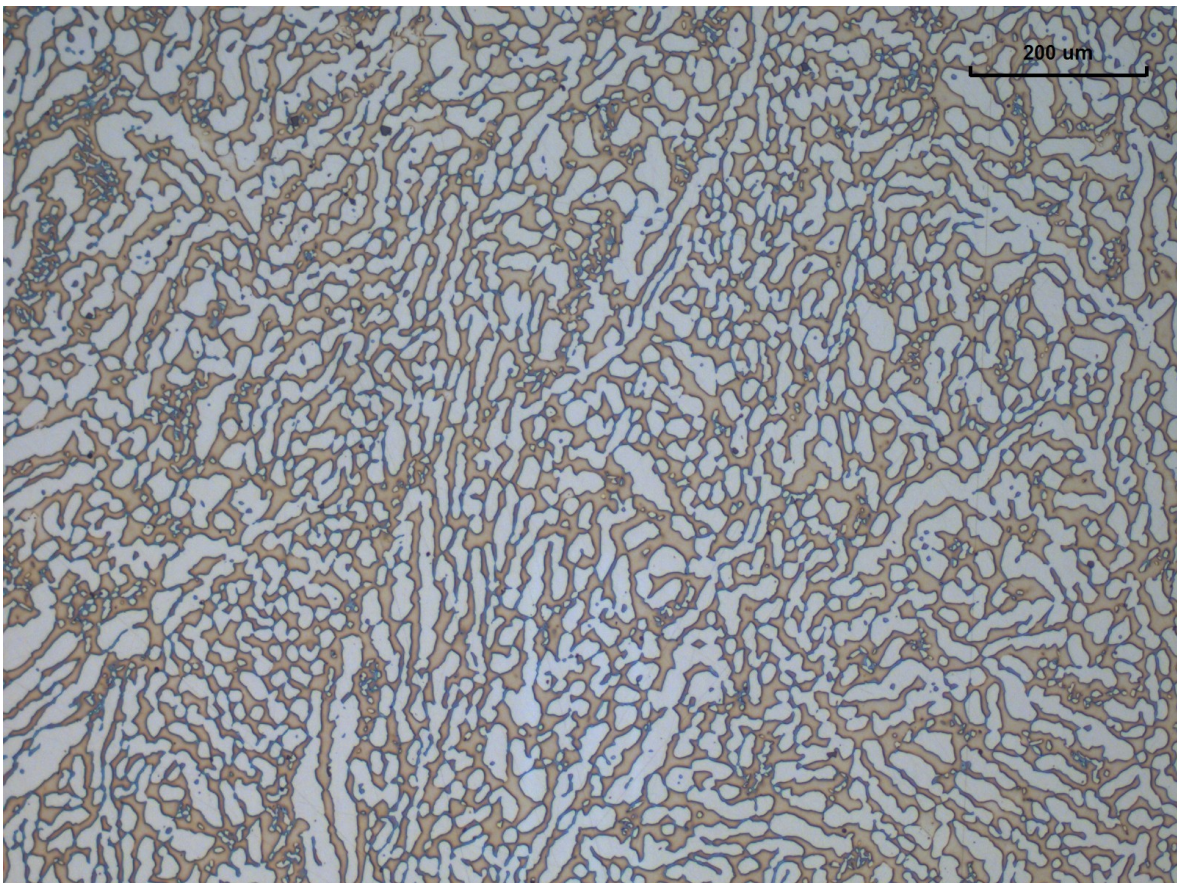


Figura 20 - Micrografia transversal do aço inoxidável duplex 2205 mostrando a fase ferrítica e austenítica. Ataque eletrolítico NaOH 20%, 3V, 15 s. Austenita fase clara. Ampliação 100x.

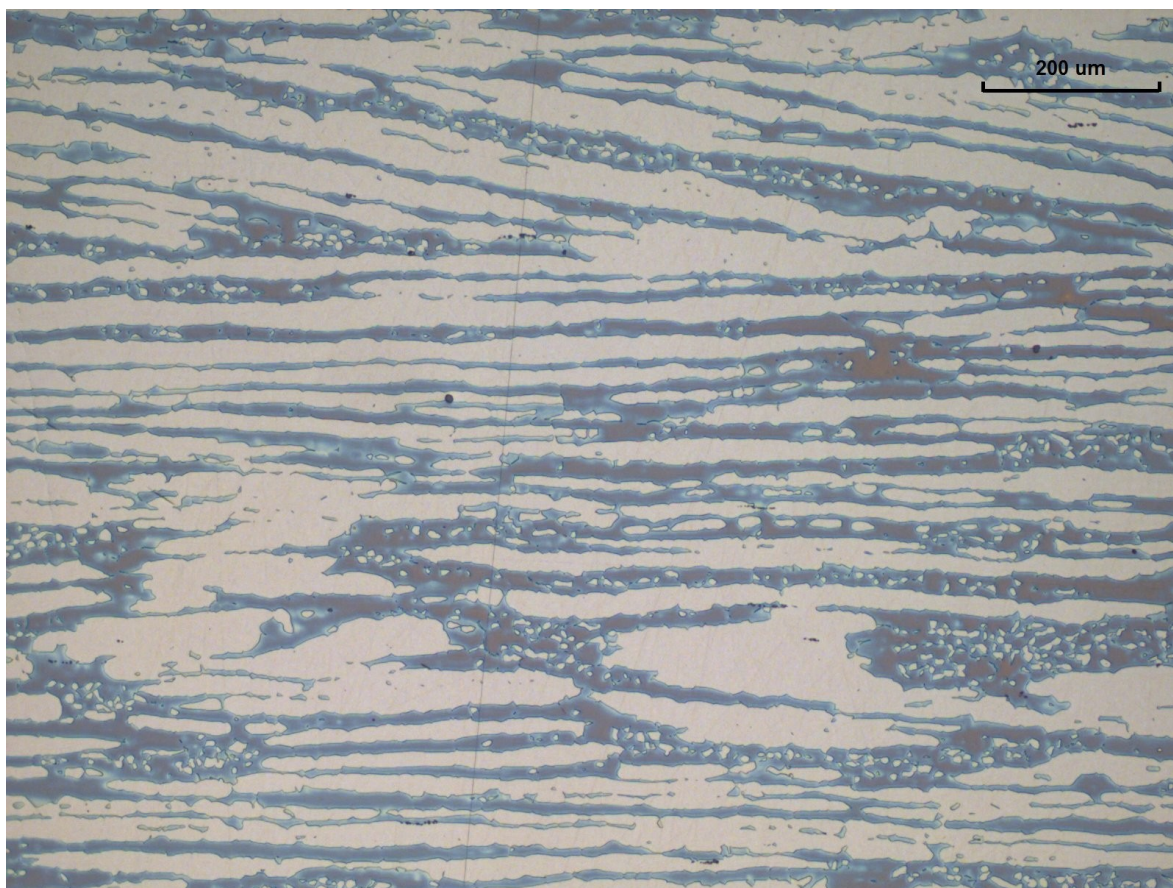


Figura 21 - Micrografia longitudinal do aço inoxidável duplex 2205 mostrando as lamelas da fase austenítica e a fase ferrítica. Ataque eletrolítico NaOH 20%, 3V, 15 s. Austenita fase clara. Ampliação 100x.

5.2 Desempenho da máquina de ensaio BTM

Para a verificação do desempenho da máquina de tração BTM projetada pela empresa SOURTEC, foi realizado um ensaio ao ar com o corpo de prova de aço duplex 2205, na máquina universal de ensaios EMIC, que apresenta grande conceito no mercado. Neste ensaio foi utilizado todo o sistema de acoplamento da máquina BTM. Na Figura 22 são apresentadas as curvas tensão *versus* deformação aparente obtidas pela EMIC/DL-10000 e pela máquina BTM 1,5 toneladas ao ar para o aço duplex 2205.

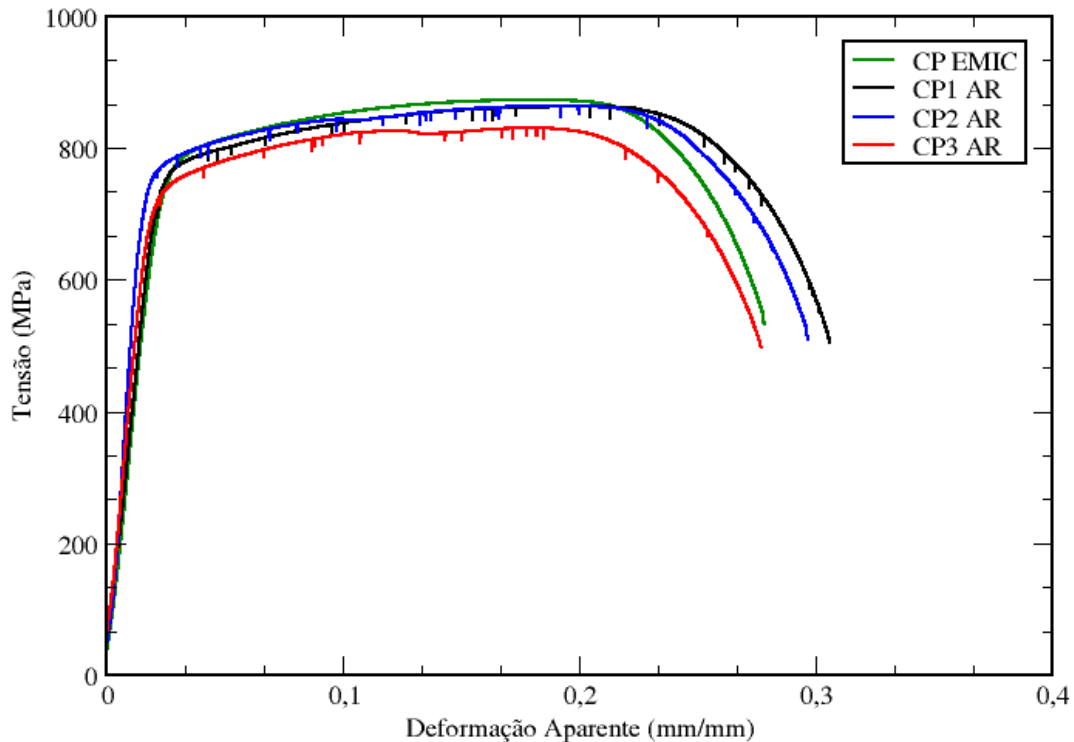


Figura 22- Curvas Tensão versus deformação aparente obtidas pela máquina de tração EMIC e BTD 1,5 toneladas ao ar para o aço duplex 2205.

Os resultados apresentados na Figura 22 indicam que a máquina de tração para ensaios BTB apresentou curvas coerentes com a curva da máquina EMIC, com a célula de carga devidamente calibrada conforme a norma ASTM G129-00 (2013).

Com o decorrer dos ensaios foi observado um pequeno desvio na parte elástica das curvas tensão *versus* deformação, obtidas nos ensaios em meio agressivo. Este desvio pode estar associado a flexões dos braços do suporte do relógio comparador, surgindo uma componente de flexão que contribui aditivamente na medida de deslocamento.

Contudo, a máquina de tração para ensaios BTB de 1,5 toneladas respondeu muito bem aos testes, sendo possível obter curvas coerentes com o esperado tanto em relação aos ensaios ao ar quanto em meio agressivo.

5.3 Curvas Tensão versus Deformação

Os ensaios de tração BTB foram realizados para avaliação do comportamento do material aço duplex 2205 em meio inerte (ar) e em meio agressivo (solução A NACE TM0177 (2016) com borbulhamento de H₂S). Os resultados do ensaio de tração são apresentados na forma de curvas tensão *versus* deformação aparente.

Foram realizados três ensaios ao ar, cujos os resultados são apresentados na Figura 23 e na Tabela 7. As propriedades mecânicas obtidas ao ar mostraram-se levemente diferentes das fornecidas pelo certificado do aço, tensão do limite de resistência 706 MPa e alongamento entre 39 - 41 %. Pela análise da Figura 21, pode-se dizer que a barra apresenta-se bastante deformada, provavelmente a frio, o que causaria encruamento do aço duplex. Essa poderia ser a razão da maior resistência e menor alongamento obtidos nesses resultados.

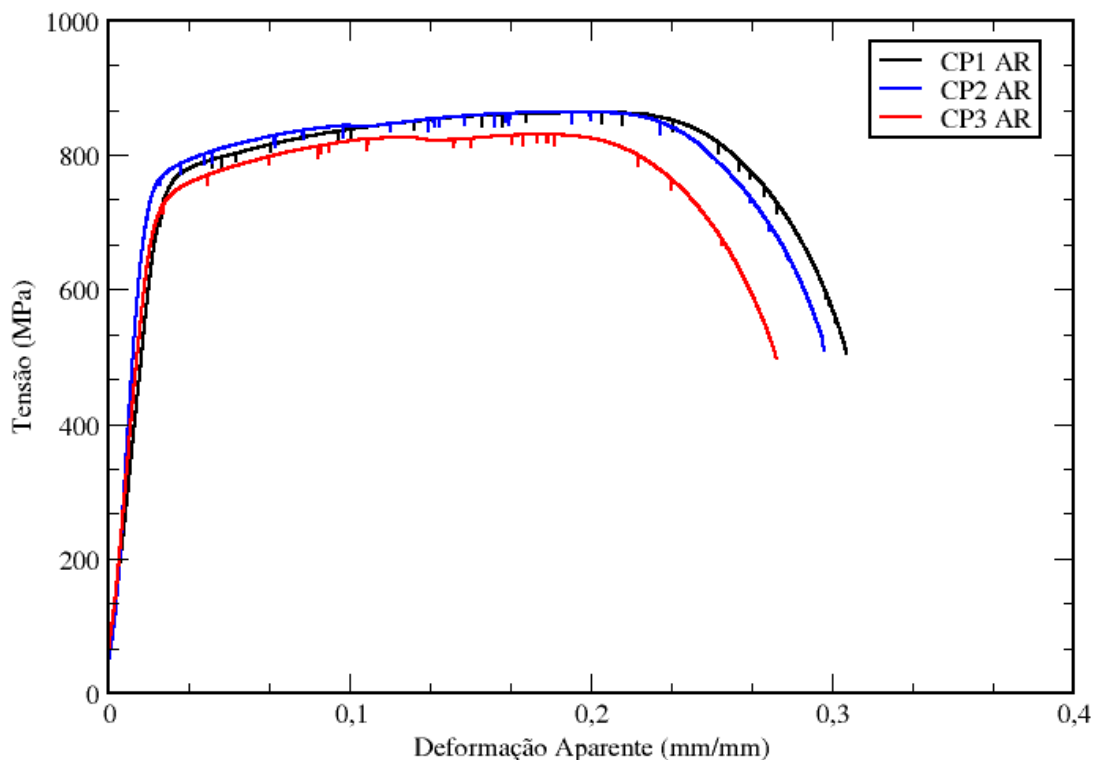


Figura 23- Curvas de tensão versus deformação aparente do aço duplex 2205 em meio inerte (ar), sob taxa de deformação de $1,57 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Tabela 7 – Tabela dos valores obtidos para os ensaios BTD ao ar.

Condição	Corpo de Prova	Limite de Resistência (MPa)	Deformação Aparente (%)	Tempo para Fratura (h)
Ar	CP1	863,38	30,62	~ 53
	CP2	864,18	29,66	~ 52
	CP3	830,39	27,70	~ 49

Para os ensaios em meio agressivo, foram realizados três ensaios, cujos resultados são apresentados na Figura 24 e na Tabela 8.

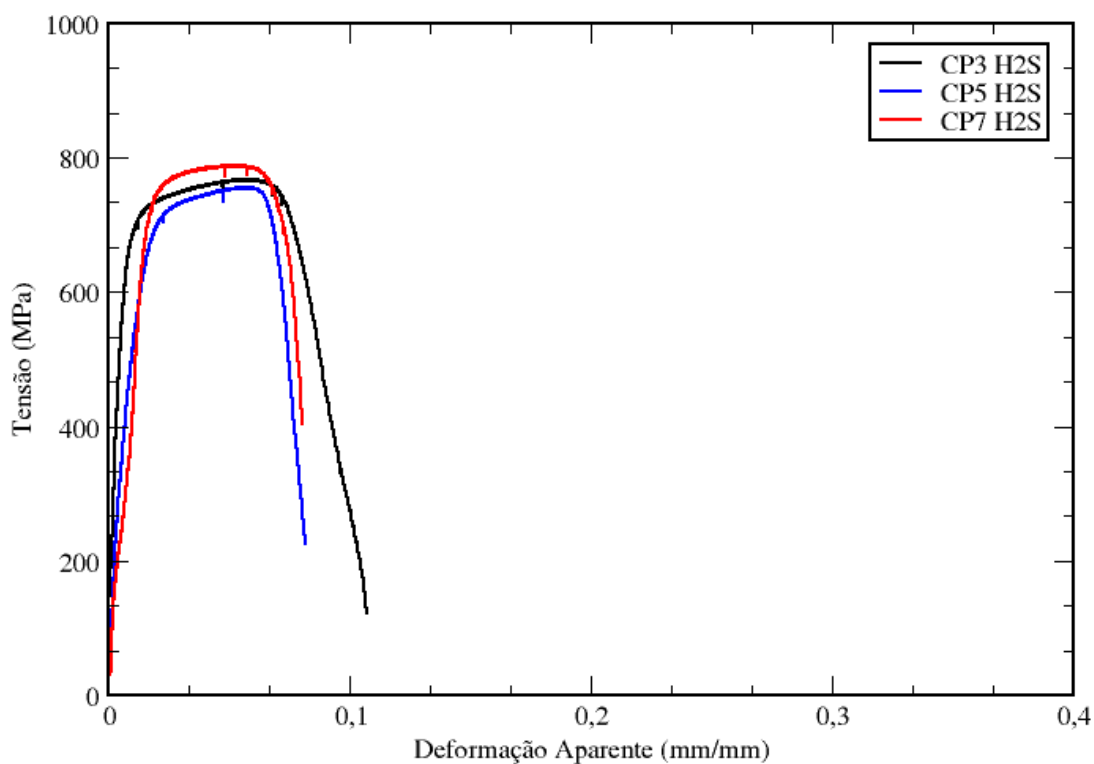


Figura 24- Curvas de tensão versus deformação aparente do aço duplex 2205 em meio agressivo (H_2S), sob taxa de deformação de $1,57 \times 10^{-6} s^{-1}$.

Tabela 8 – Tabela dos valores obtidos para os ensaios BTB em meio agressivo.

Condição	Corpo de Prova	Limite de Resistência (MPa)	Deformação Aparente (%)	Tempo para Fratura (h)
Solução A NACE TM0177(2016) com H ₂ S (22000 ppm)	CP3	767,46	10,72	~ 20
	CP5	755,58	8,15	~ 16
	CP7	788,82	8,03	~ 18

Para fins de comparação a Figura 25 e a Tabela 9 apresentam os resultados obtidos em ambas condições.

Analisando os dados na Tabelas 7 e na Tabela 8, obtidos através das respectivas curvas, observa-se quedas do limite de resistência, do alongamento e do tempo até a fratura quando em meio agressivo, relativamente aos ensaios realizados ao ar na mesma taxa de deformação. Logo, o comportamento do material no meio agressivo, reduzindo sua ductilidade e resistência em relação aos resultados obtidos ao ar, pode ser atribuído a fragilização pelo hidrogênio.

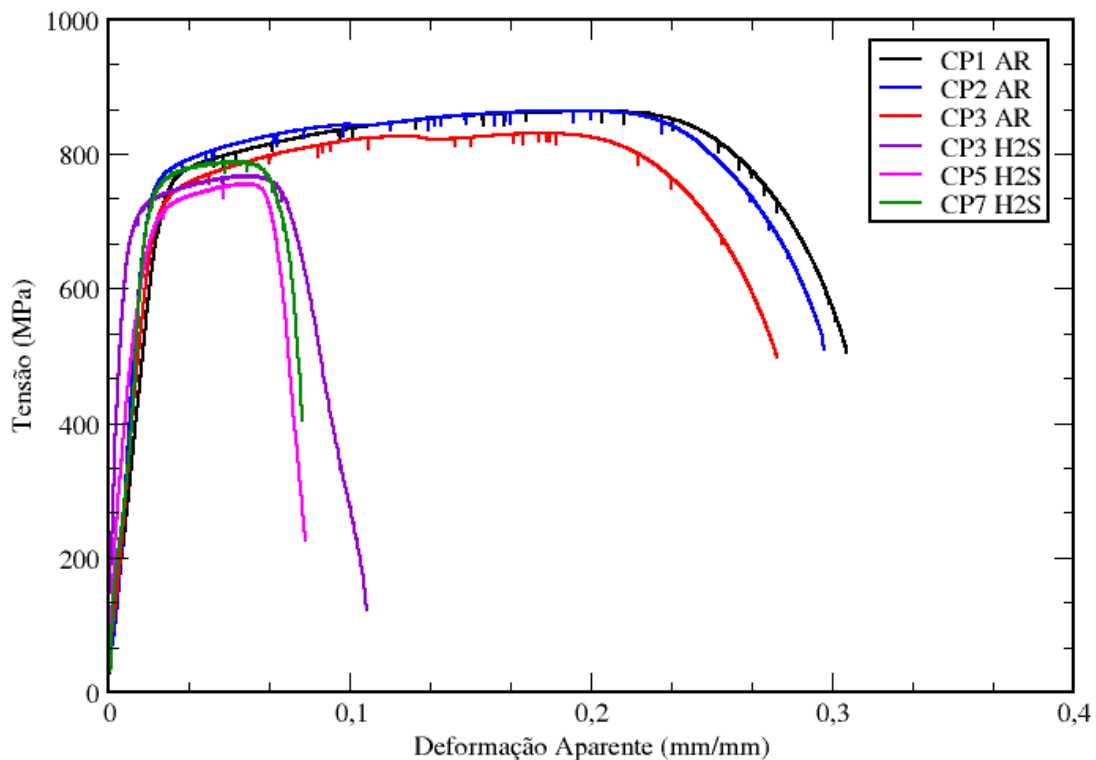


Figura 25- Curvas de tensão versus deformação aparente do aço duplex 2205 ao ar e em meio agressivo, sob taxa de deformação de $1,57 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Na Tabela 9, é apresentado o valor obtido para a razão do tempo até a fratura considerando os dados obtidos para os ensaios em ambas condições.

Tabela 9 – Valor obtido para a razão do tempo de fratura.

Variável	Meio (Ar)	Meio (H ₂ S)
Razão do Tempo para Fratura - RTF (%)	100	34,92

Resultados similares foram encontrados em alguns estudos, como a redução do limite de resistência, alongamento e do tempo até a fratura nos diferentes meios agressivos com alta concentração de cloretos, pH de aproximadamente 4 e concentrações de 0,0015 e 0,0050 mbar de H₂S para um aço classificado de alta resistência por COELHO (2013). Ainda, a redução da deformação em meio agressivo (H₂SO₄) em relação ao ar por CHUANBO ZHENG e GUO YI (2017) e redução do limite de resistência e do alongamento em diferentes meios agressivos (soluções contendo H₂ e saturada com H₂S) em relação ao ar para o aço duplex 2205 por TSAY, L.W., et al (2007).

5.4 Redução de área

A Figura 26 apresenta as imagens dos CPs antes do ensaio e após os ensaios, respectivamente, meio inerte (ar) e meio agressivo (H₂S). Observa-se que na condição de meio inerte, os CPs fraturaram apresentando uma estrição. Já para a condição agressiva os CPs fraturaram sem apresentar estrição considerável.

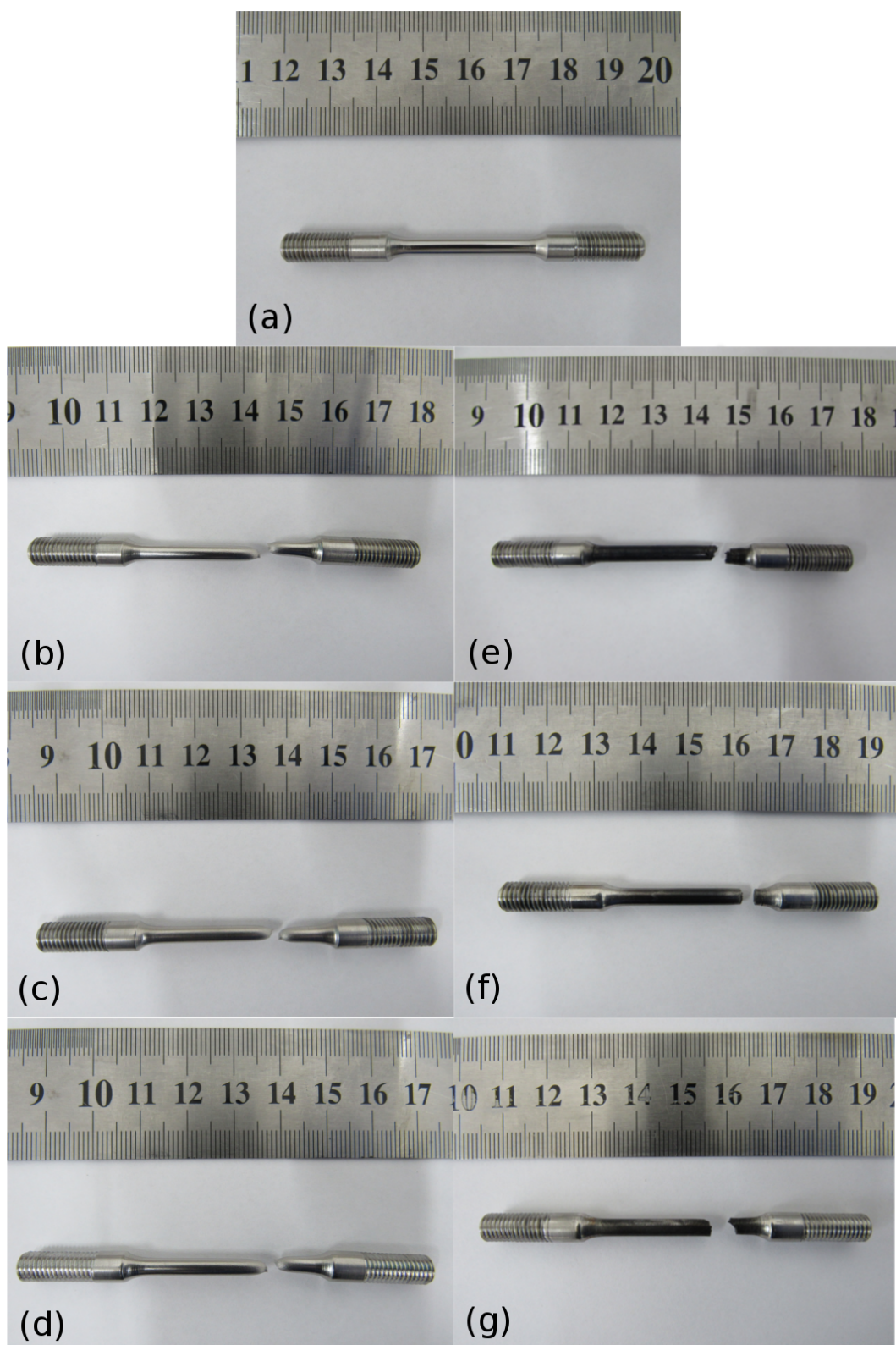


Figura 26- Imagens dos CPs (a) antes do teste, (b) CP1 - ar depois do teste, (c) CP2 - ar depois do teste, (d) CP3 - ar depois do teste, (e) CP3 - H₂S depois do teste, (f) CP5 - H₂S depois do teste, (g) CP7 - H₂S depois do teste.

Nas Figuras 27, 28, 29 e 30 pode-se observar algumas imagens das fraturas dos CPs analisadas no estereoscópio Olympus/SZ61 com 20 x de aumento.



Figura 27 - Imagem transversal do CP3 fraturado no meio inerte (ar). Ampliação 20x.

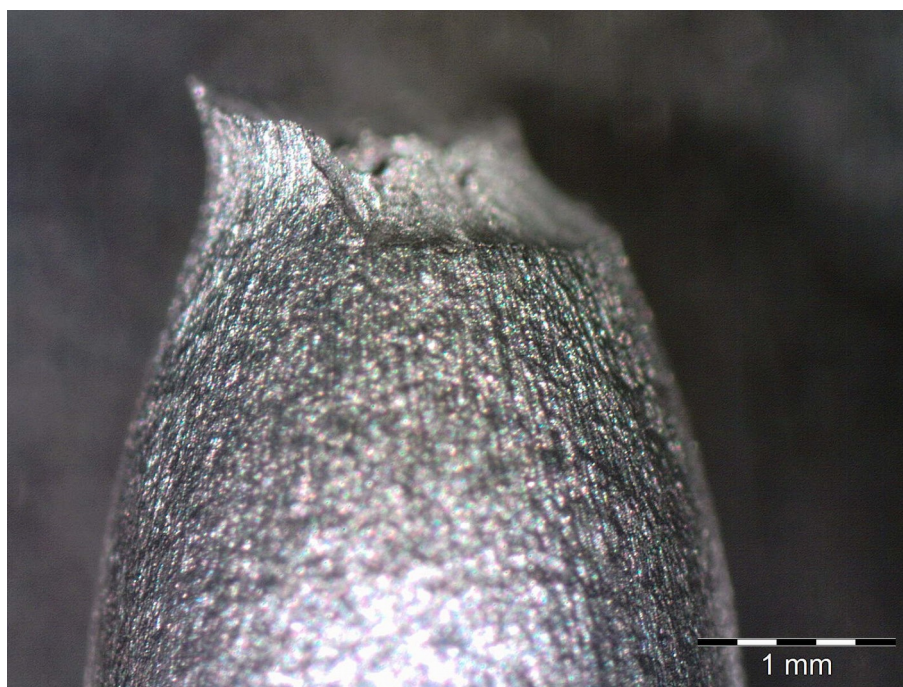


Figura 28 - Imagem longitudinal do CP3 fraturado em meio inerte (ar). Ampliação 20x.

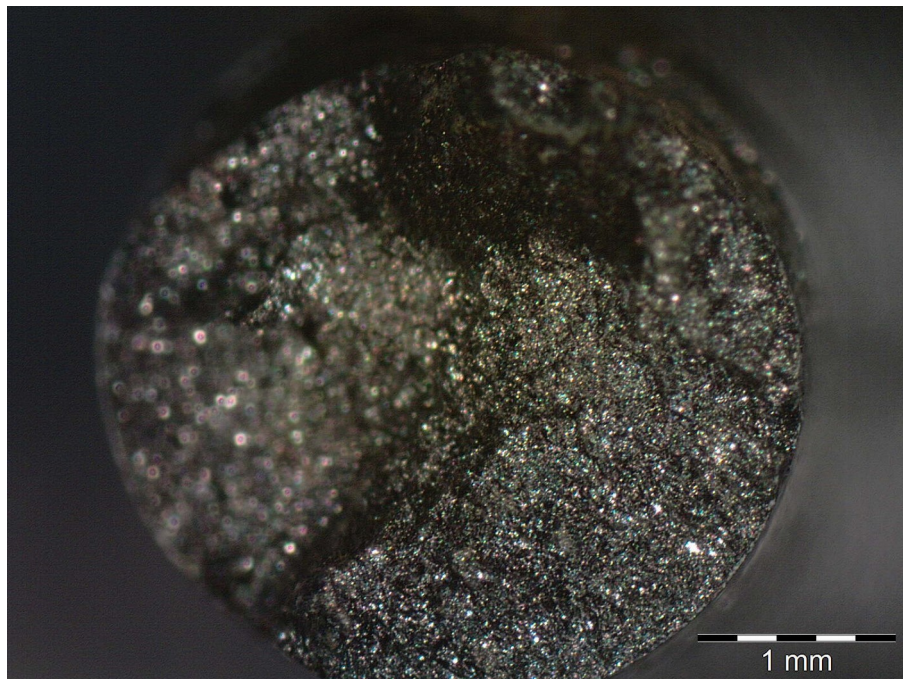


Figura 29 - Imagem transversal do CP3 fraturado no meio agressivo (Solução de 5% NaCl acidificada com ácido acético, saturada com H_2S). Ampliação 20x.

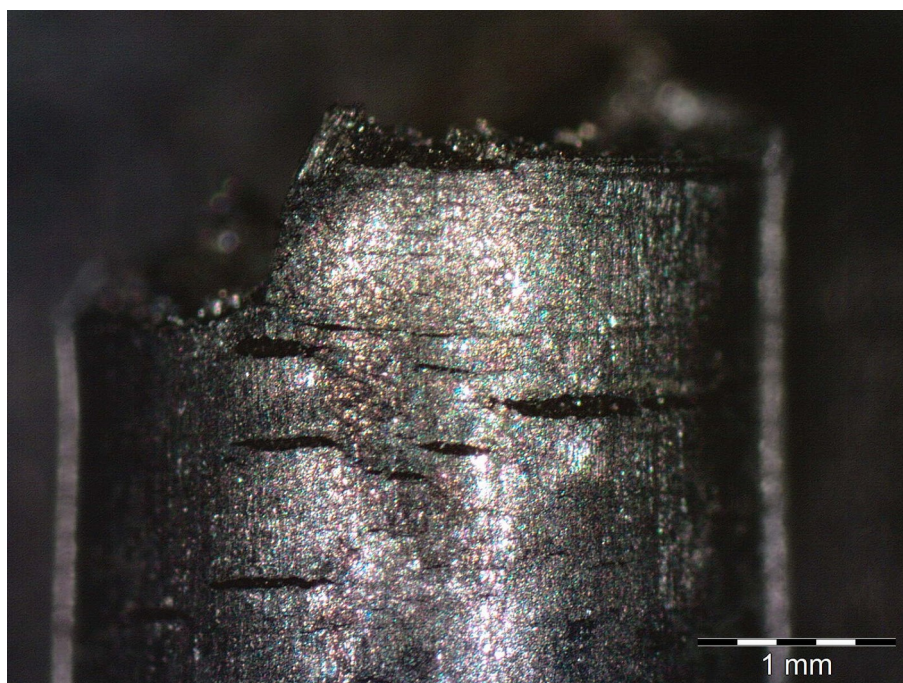


Figura 30 - Imagem longitudinal do CP3 fraturado no meio agressivo (Solução de 5% NaCl acidificada com ácido acético, saturada com H_2S). Ampliação 20x.

As imagens observadas nas Figuras 27, 28, 29 e 30 concordam com o gráfico apresentado na Figura 31. Observa-se que a redução de área, RA (%) foi menor para os CPs ensaiados em meio agressivo (H_2S) em relação aos CPs ensaiados em inerte (ar), o que é coerente com o tipo de fratura frágil, com pouca deformação plástica, na qual o CP fratura apresentando pouca estrição. Resultados similares para o aço duplex 2205 foram encontrados por ZAKROCZYMSKI, T. et al (2004) onde foram avaliadas as reduções de área dos CPs no ar e em diferentes meios agressivos (soluções contendo H_2SO_4 com carregamento catódico de hidrogênio).

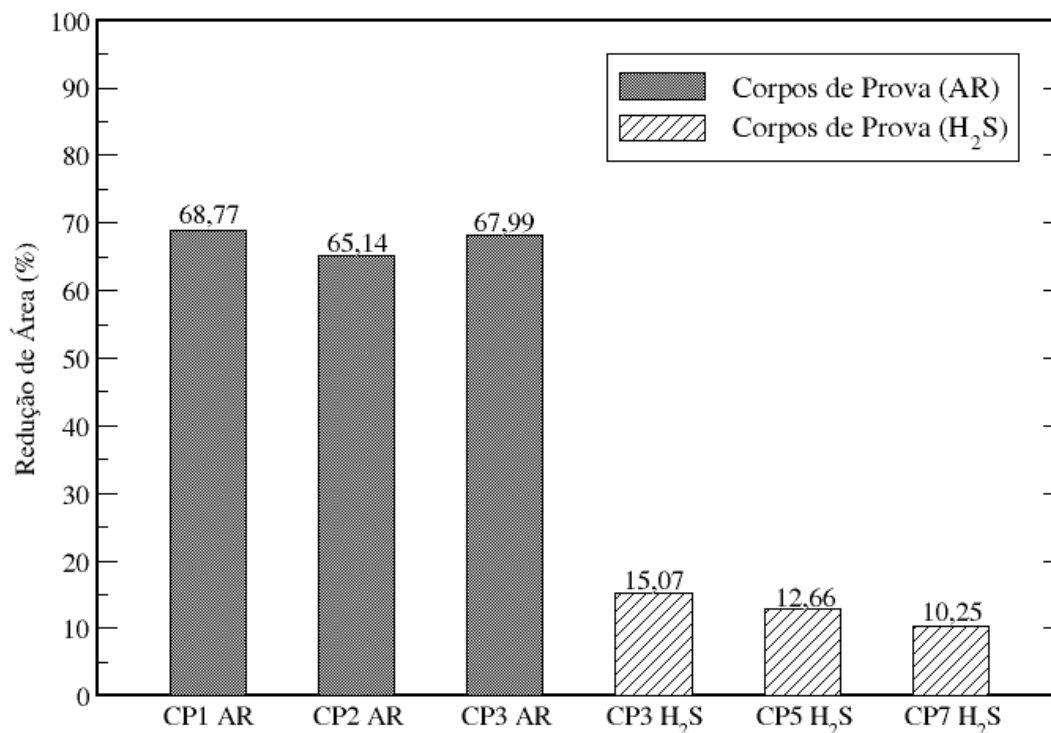


Figura 31 - Redução de área sofrida pelos CPs em meio inerte (Ar) e em meio agressivo (H_2S).

Tabela 10 – Valor obtido para a razão da redução de área.

Variável	Meio (Ar)	Meio (H_2S)
Razão da Redução de Área - RRA (%)	100	18,81

Um dos parâmetros de ductilidade obtidos neste trabalho foi a RRA(%) igual a 18,81 apresentado na Tabela 10, e segundo a norma NACE TM0198 (2016) valores próximos de 100 indicam que o material na condição de meio agressivo possui alta resistência, já valores baixos como o encontrado neste trabalho indicam baixa resistência, indicando susceptibilidade à corrosão sob tensão, especificamente a fragilização pelo hidrogênio.

5.5 Trincas secundárias

Nos CPs ensaiados em meio agressivo foi observada a presença de trincas secundárias através de imagens obtidas no estereoscópio, com ampliação de 20x, conforme Figura 30. No entanto, para análise do tipo de propagação dessas fissuras para o interior dos corpos de prova, considerando a estrutura bifásica desse aço, foi efetuada uma análise em microscópio, com ampliação de 100x, com embutimento a frio do corte longitudinal do CP em resina acrílica e ataque eletrolítico com NaOH 20%, 3V, 10 s para revelar as fases, austenita e ferrita presentes na estrutura.

O início da trinca pode ocorrer na superfície, bem como no interior do corpo de prova. Este fato, deve-se ao processo de difusão do hidrogênio através da estrutura cristalina do aço (ZHANG et al, 2015). O coeficiente de difusão do hidrogênio na ferrita é aproximadamente $6,0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ e na austenita é aproximadamente $1,4 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ (OLDEN V. et al, 2014). A difusão do hidrogênio ocorre principalmente devido a migração nos interstícios da rede cristalina. Quanto mais átomos na estrutura cúbica, mais densa é a rede, e mais difícil é a difusão. Desta forma, a difusão é mais rápida na estrutura cristalina cúbica de corpo centrada, na ferrita, em relação a estrutura cúbica de fase centrada, na austenita (YANG, 2017). Portanto, o hidrogênio consegue difundir-se mais facilmente na ferrita.

Segundo YOLOBORI et al, 2002 , o coeficiente de difusão é um fator muito importante na fragilização pelo hidrogênio em materiais metálicos. Ele estabeleceu um modelo no qual indica que a susceptibilidade a fragilização pelo hidrogênio é relacionado a taxa de difusão. Ainda, relatou que o aço inoxidável ferrítico é mais propenso a falhas frágeis, em relação ao aço inoxidável austenítico que tem melhor resistência a fragilização pelo hidrogênio (YANG, 2017).

Observa-se nas Figuras 32, 33 e 34 que o CP apresenta muitas trincas secundárias perpendiculares à carga aplicada, grande parte destas tiveram início na superfície e se propagaram para a estrutura interna do CP. Pode-se observar uma certa predominância das

fissuras nas regiões dos corpos de prova onde predomina a estrutura ferrita, mesmo que elas atravessem também a estrutura austenita, mas nesse caso, provavelmente por clivagem mecânica e não por fragilização pelo hidrogênio já que essa fase tem melhor resistência a esse processo de degradação. Os grãos de ferrita apresentaram fratura frágil pelo modo clivagem, característico da fragilização pelo hidrogênio. A morfologia da trinca levou a uma fratura transgranular. O mesmo resultado para o aço duplex foi encontrado por ZUCCHI et al (2006) e por CHAUNBO ZHENG e GUO YI, (2017).

A fratura transgranular para o aço duplex em ambiente com H₂S ocorre devido a fratura de modo de clivagem na ferrita, que provoca micro trincas na austenita, as quais permitem a entrada do hidrogênio na fase de austenita, sabidamente bem mais resistente à fragilização pelo hidrogênio e mais dúctil, concentrando-se particularmente ao longo dos planos, aumentando a movimentação das discordâncias. Neste cenário surge uma interface entre a região que sofre deformação plástica e a região que sofre a difusão do hidrogênio, de forma que quando a concentração de hidrogênio é alta o suficiente a trinca se propaga pela fase austenita (OLTRA R. et al, 1996) ; (LO, K.H. et al, 2009).

Neste mesmo contexto, alguns estudos relatam que as trincas secundárias são absorvidas ou mudam de direção quando encontram a fase austenita, mais resistente ao processo de fragilização pelo hidrogênio e mais dúctil CHAUNBO ZHENG e GUO YI (2017) e ZHANG et al (2015). As trincas secundárias apresentadas nos CPs ensaiados no meio agressivo (H₂S) parecem ser mais evidentes na fase ferrita, nos levando a sugerir que foram bloqueadas pela fase austenita, mais resistente a fragilização pelo hidrogênio e mais dúctil.

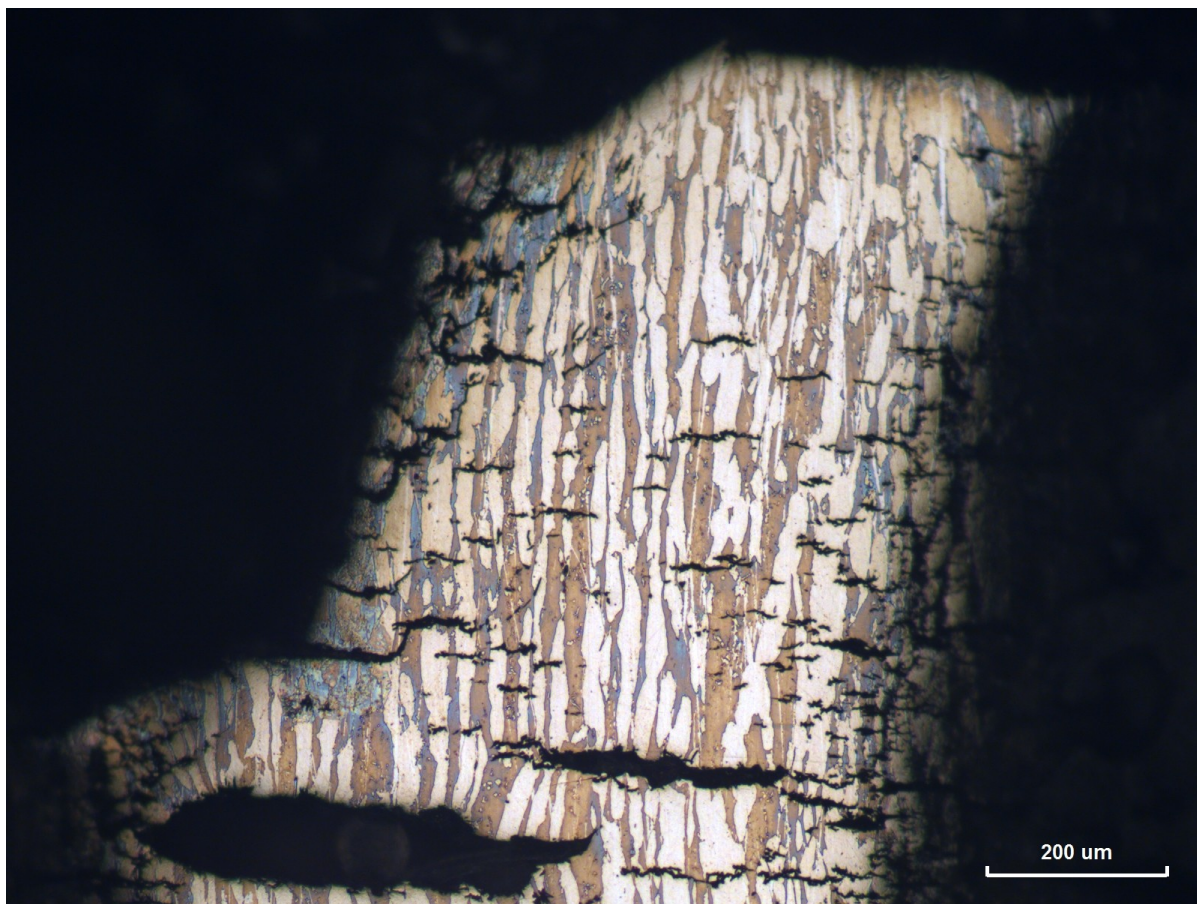


Figura 32 - CP3 ensaiado em meio agressivo (solução de 5% NaCl, pH 2,72 saturada com H₂S), mostrando as trincas secundárias perpendiculares a carga aplicada. Ataque eletrolítico com NaOH 20%, 3V, 10 s. Austenita fase clara. Ampliação 100x.

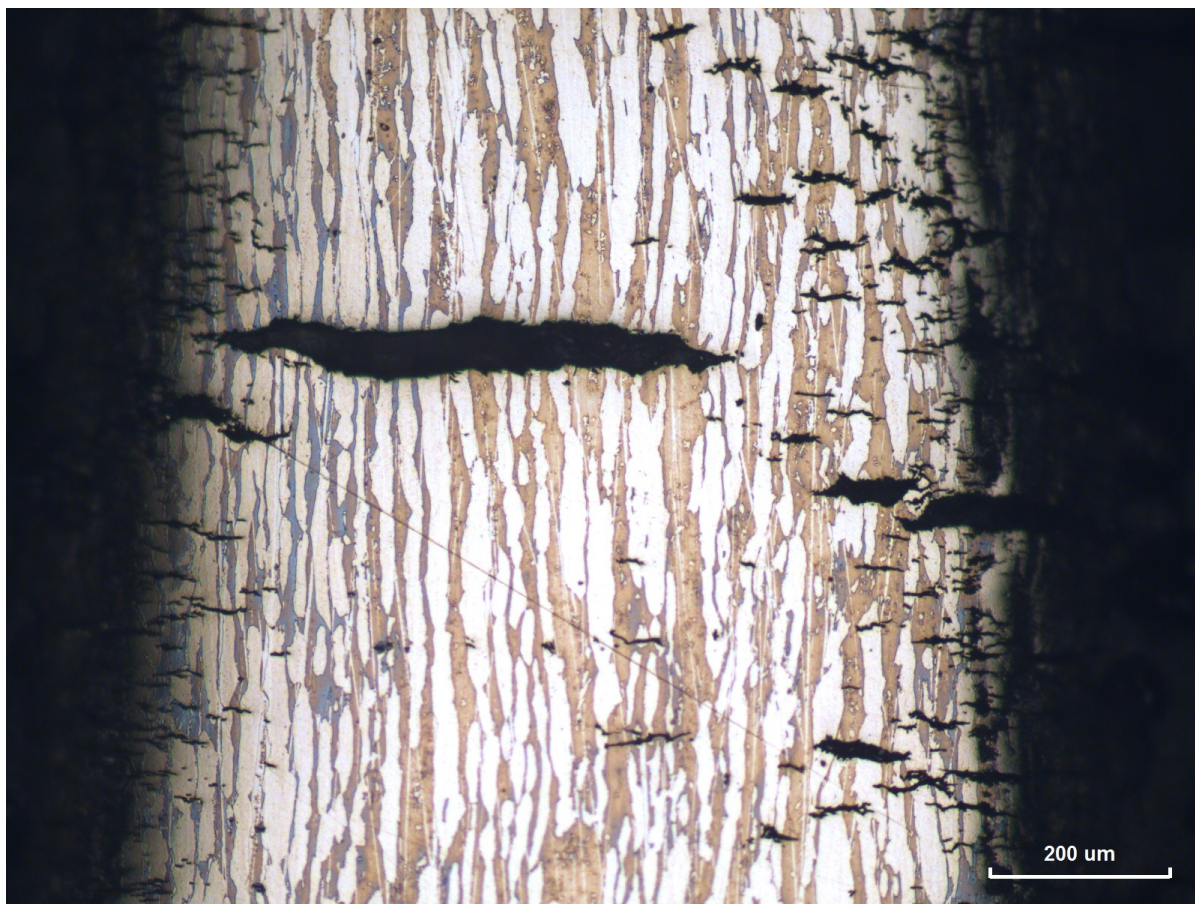


Figura 33 - CP3 ensaiado em meio agressivo (solução de 5% NaCl, pH 2,72 saturada com H₂S), mostrando as trincas secundárias perpendiculares a carga aplicada. Ataque eletrolítico com NaOH 20%, 3V, 10 s. Austenita fase clara. Ampliação 100x.

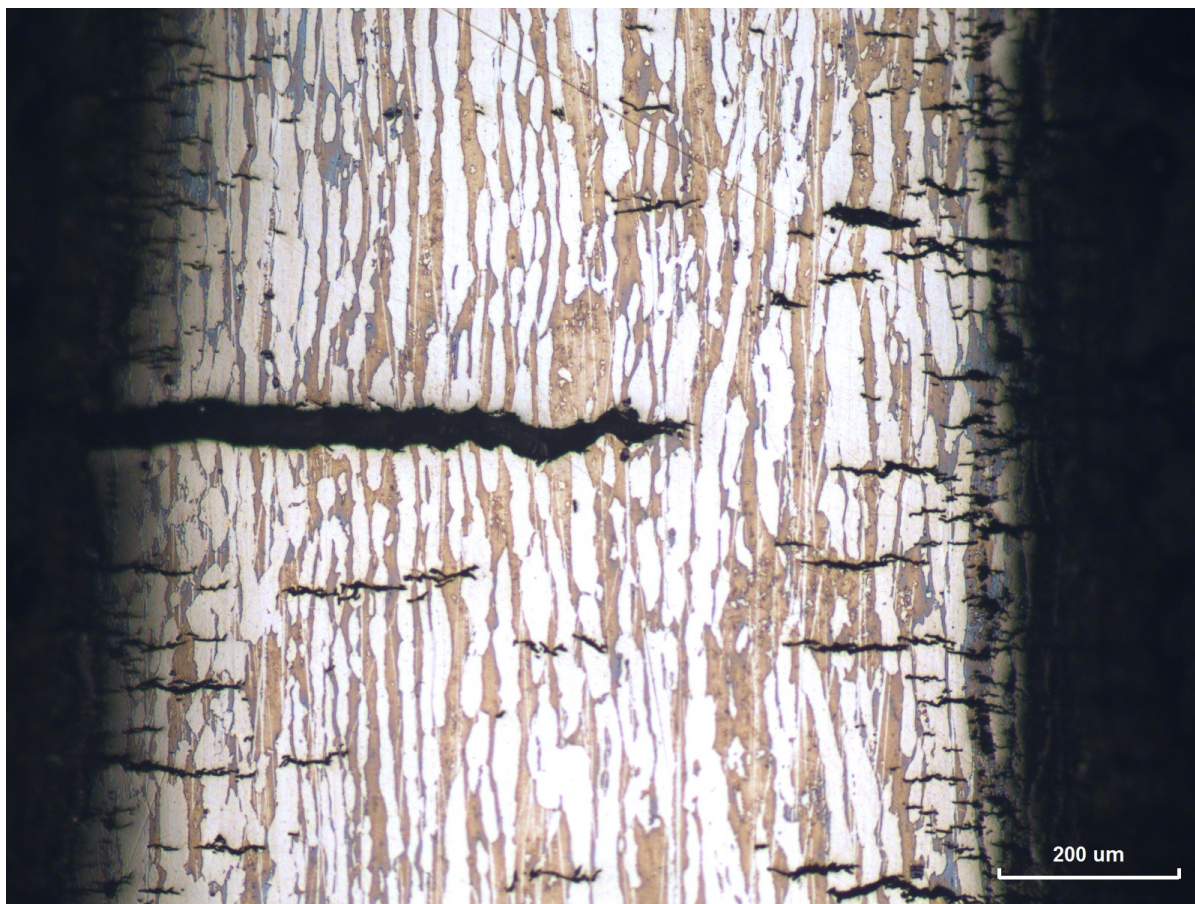


Figura 34 - CP3 ensaiado em meio agressivo (solução de 5% NaCl, pH 2,72 saturada com H₂S), mostrando as trincas secundárias perpendiculares a carga aplicada. Ataque eletrolítico com NaOH 20%, 3V, 10 s. Austenita fase clara. Ampliação 100x.

Para fins de comparação, um CP ensaiado em meio inerte (ar) foi preparado com o mesmo procedimento (embutimento a frio do corte longitudinal do CP em resina acrílica e ataque eletrolítico com NaOH 20%, 3V, 10 s). Por comparação da Figura 35 com as Figuras 32 a 34, constata-se que o ensaio em meio inerte (ar) isoladamente não causa nenhum tipo de fissura (trincas secundárias). No entanto, quando na presença de tensão aplicada (tração) e meio agressivo (H₂S), o CP apresentou várias trincas secundárias, desta forma, sendo a combinação responsável pelas fissuras e degradação observadas.

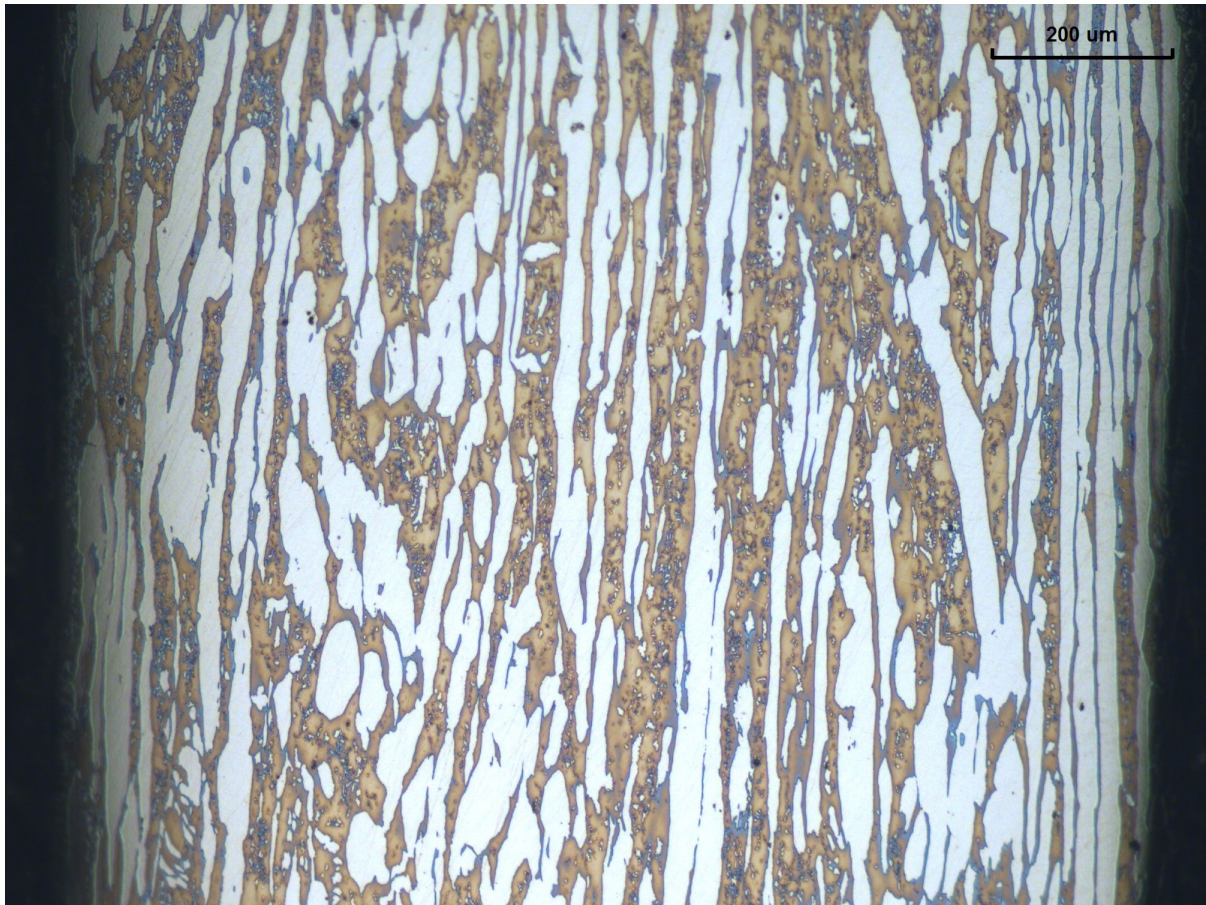


Figura 35 - CP3 ensaiado em meio inerte (ar), mostrando a ausência de trincas secundárias perpendiculares a carga aplicada. Ataque eletrolítico com NaOH 20%, 3V, 10 s. Austenita fase clara. Ampliação 100x.

5.6 Análise da superfície de fratura

Com o objetivo de analisar os diferentes modos de fraturas dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração BTB, nas condições de meio inerte (ar) e agressivo (H_2S), foram realizadas imagens no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Nas Figuras 36 e 37 podemos observar a superfície de fratura dúctil do aço duplex 2205 ensaiado ao ar. Podemos observar a presença de microcavidades, *dimples*, que ao coalescerem favorecem a fratura, sendo uma característica da fratura dúctil. O mesmo resultado foi encontrado na literatura com estudos sobre o aço duplex por CHUANBO ZHENG e GUO Yi (2017).

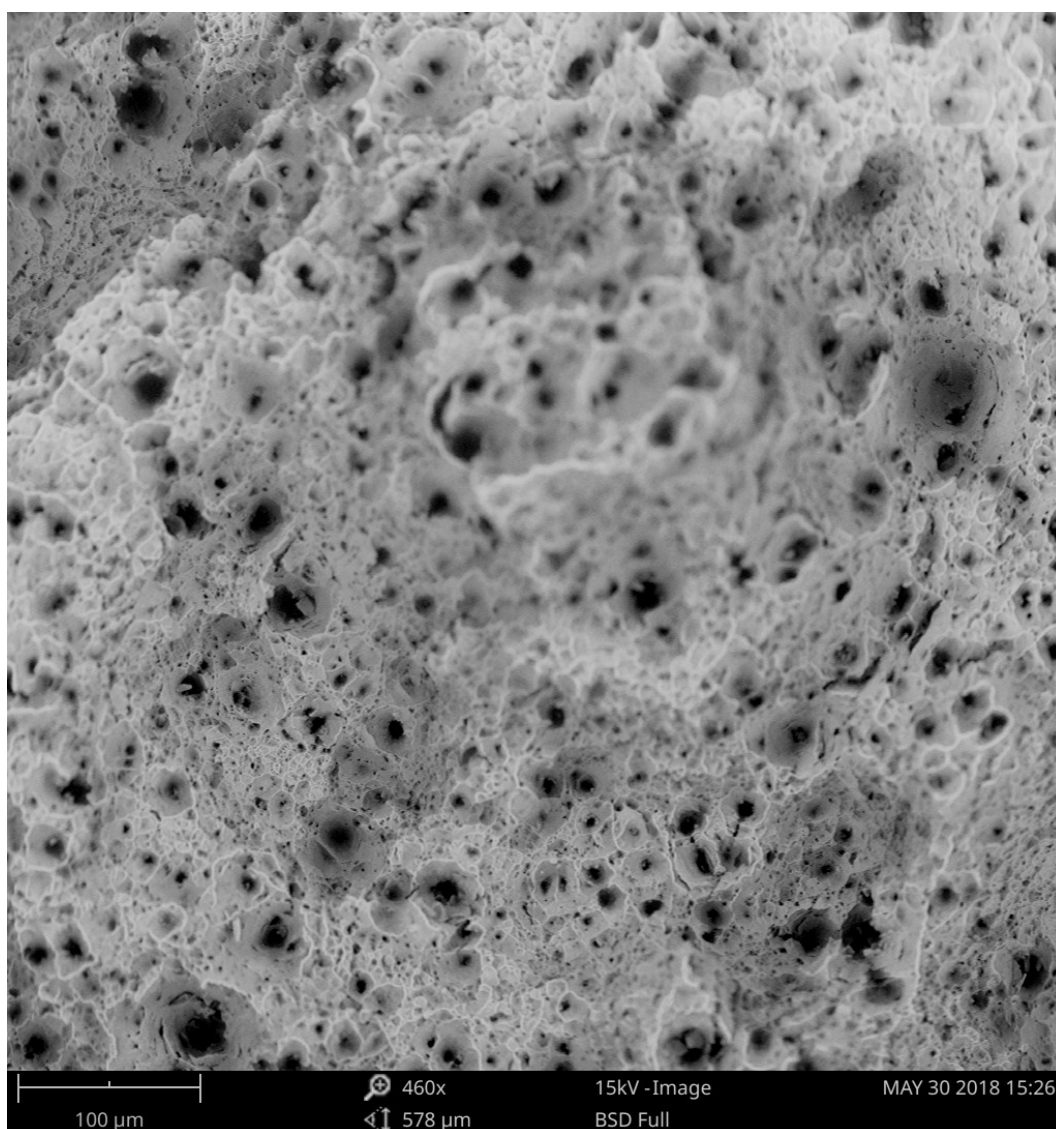


Figura 36 - Superfície de fratura do aço duplex 2205 ensaiado ao ar, CP3. Observa-se a fratura dúctil característica da coalescência das microcavidades. Ampliação 460x.

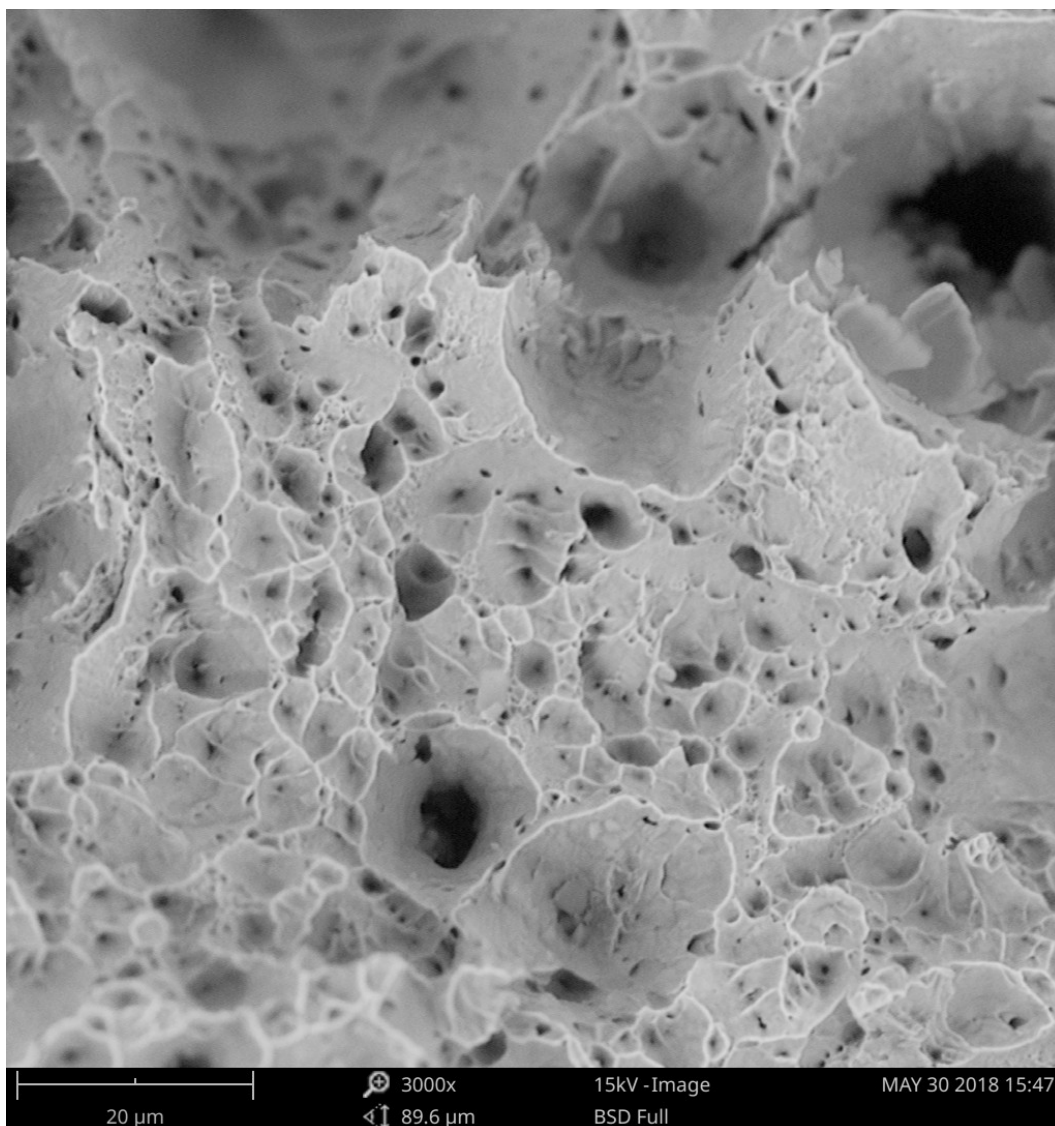


Figura 37 - Superfície de fratura do aço duplex 2205 ensaiado ao ar, CP3. Observa-se fratura dúctil característica da coalescência das microcavidades. Ampliação 3000x.

No entanto, para os CPs ensaiados no meio agressivo (H_2S) a análise ficou comprometida, e não foi possível identificar o tipo de fratura por esta técnica. Nas Figuras 38, 39 e 40 é possível observar regiões da superfície de fratura com aspecto de corrosão e outras regiões com aspecto de depósito de produto de corrosão.

Acreditamos em duas possibilidades para a existência da região com ataque corrosivo (quadro “a” da Figura 38). Seu surgimento pode ter ocorrido por processos de corrosão durante o ensaio, com formação de produtos de corrosão, provavelmente sulfetos. Alternativamente seu surgimento pode ter ocorrido devido a reações durante a limpeza química, pela solução usada

para tentar remover os produtos que recobriam a região da fratura dificultando a análise dessa zona.

Já para as regiões com produto de corrosão (quadro “b” da Figura 38), provavelmente a limpeza química aplicada foi ineficiente na remoção do produto de corrosão formado sobre o CP durante o ensaio no meio agressivo (H_2S).

A utilização do MEV não foi eficaz para detecção do tipo de fratura dos CPs ensaiados no meio agressivo (H_2S). Alternativamente a identificação como fratura transgranular foi possível através de análise metalográfica longitudinal dos corpos de prova através da observação de trincas secundárias.

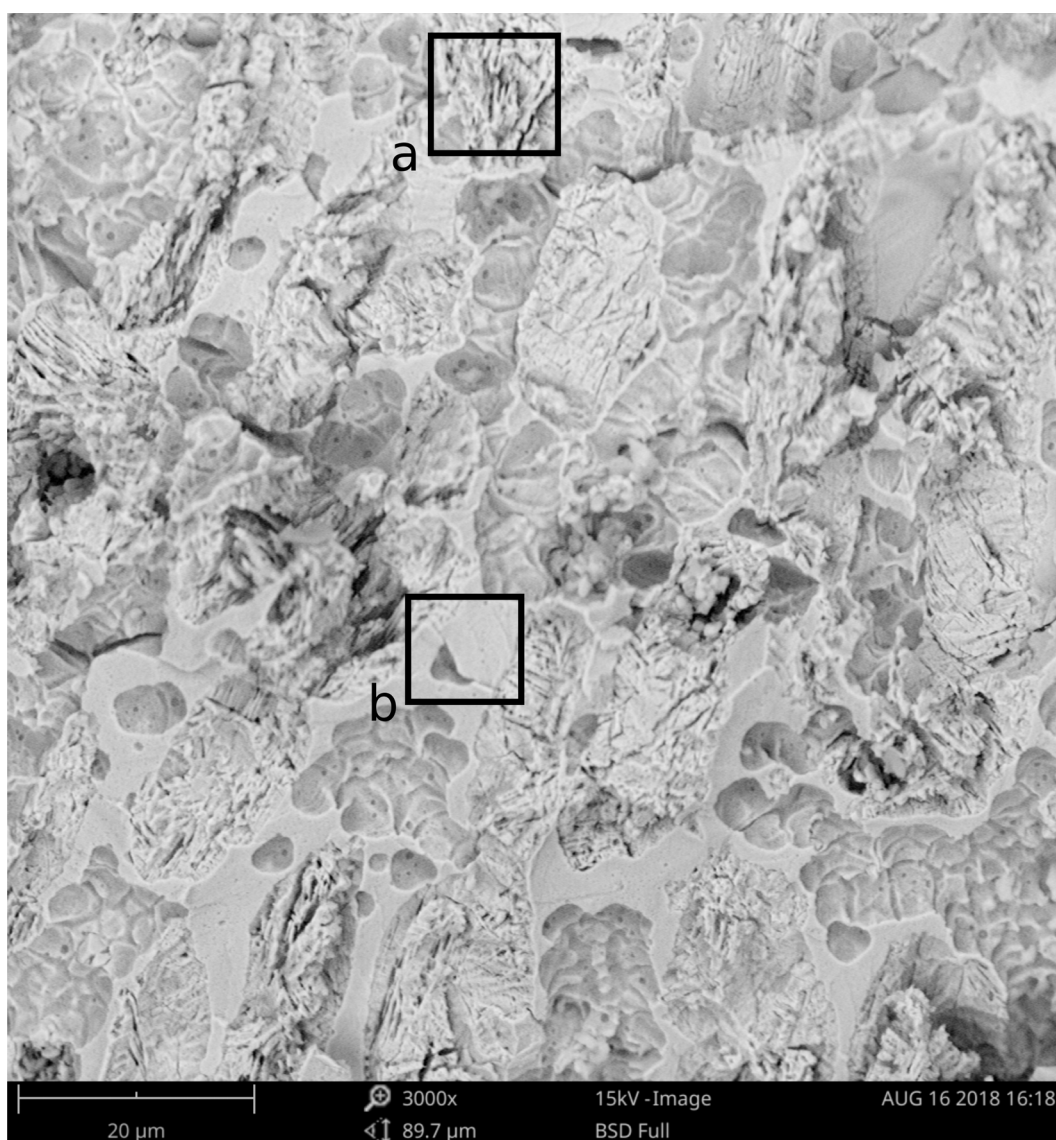


Figura 38 - Superfície de fratura do aço duplex 2205 ensaiado em meio agressivo (solução de 5% NaCl, pH 2,72 saturada com H_2S), CP3. Ampliação 3000x.

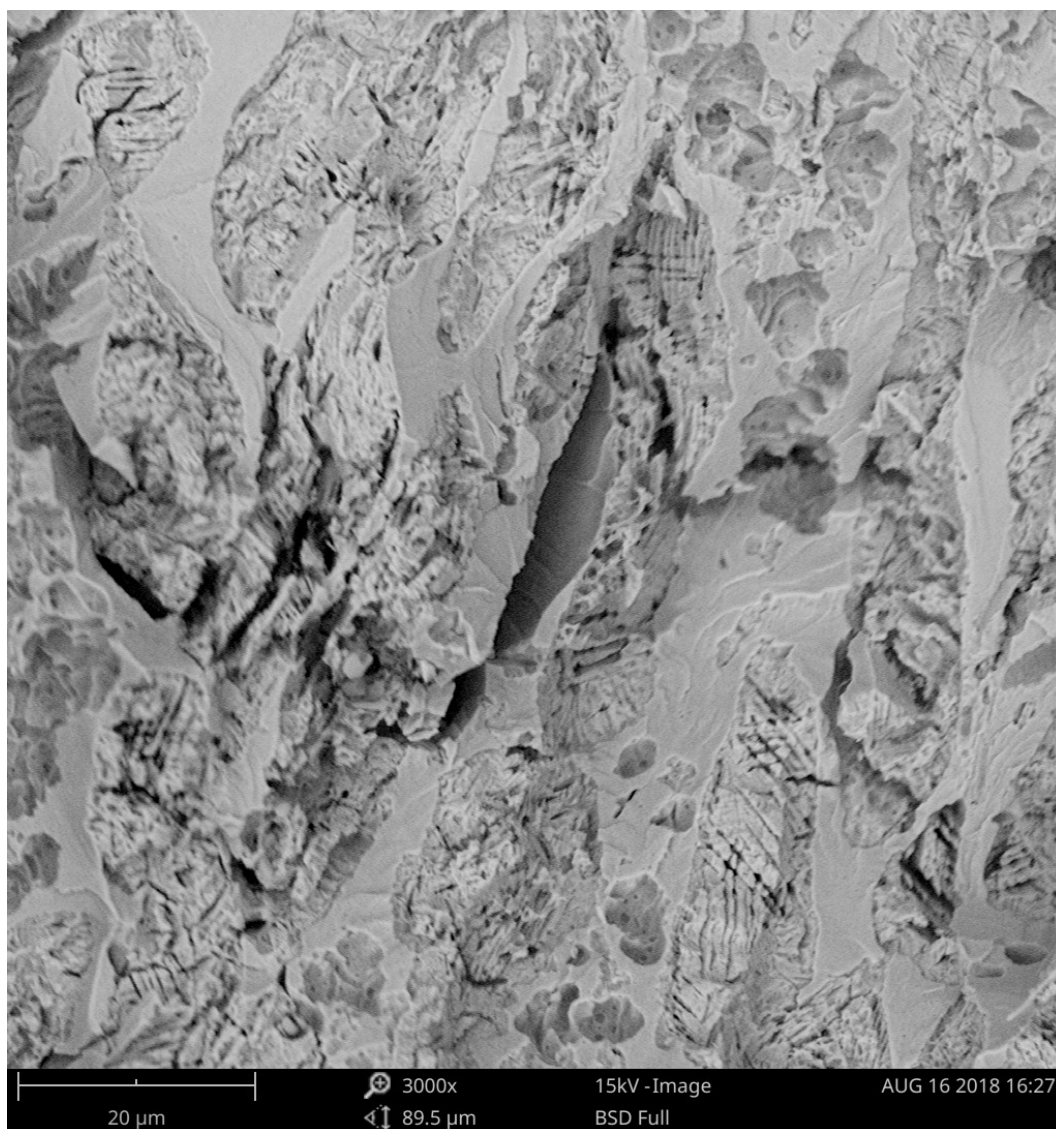


Figura 39 - Superfície de fratura do aço duplex 2205 ensaiado em meio agressivo (solução de 5% NaCl, pH 2,72 saturada com H₂S), CP3. Observa-se trinca profunda. Ampliação 3000x.

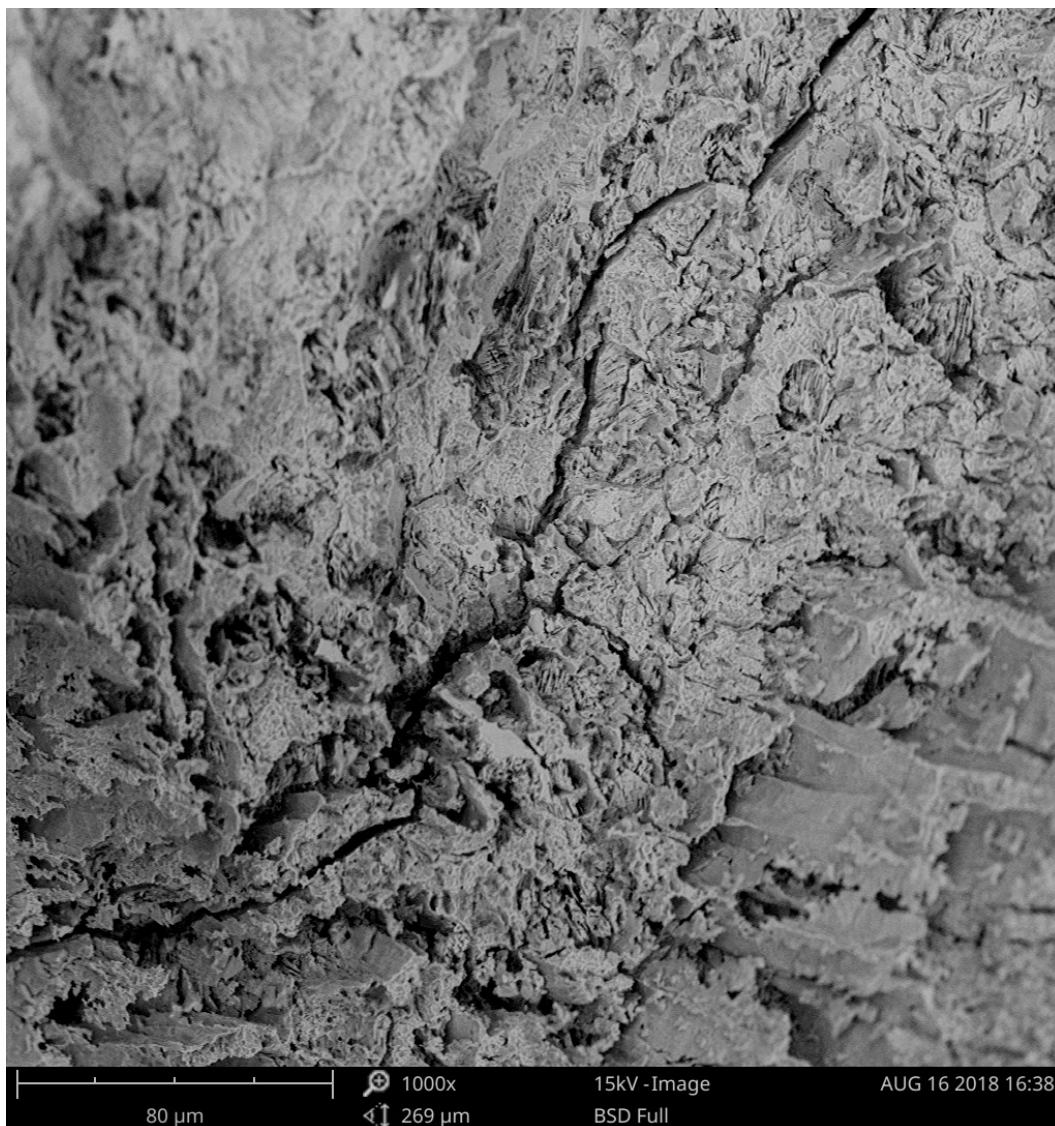


Figura 40- Superfície de fratura do aço duplex 2205 ensaiado em meio agressivo (solução de 5% NaCl, pH 2,72 saturada com H₂S), CP3. Observa-se trincas profundas. Ampliação 1000x.

Nas Figuras 39 e 40 observamos que a superfície de fratura apresenta trincas profundas, que podem estar relacionadas com as trincas secundárias encontradas, sendo também indicadores de uma fratura frágil. O mesmo tipo de trinca apresentado na superfície de fratura foi encontrado por CHUANBO ZHENG e GUO YI (2017). No entanto, pela dificuldade de acesso à região da fratura, pelas razões já expostas, podem ser também fissuras no produto de corrosão que reveste essa região e não no aço.

6 CONCLUSÕES

- A máquina de tração para ensaios BTB de 1,5 toneladas respondeu muito bem aos testes, sendo possível obter curvas coerentes tanto em relação aos ensaios ao ar quanto em meio agressivo.
- Através dos resultados obtidos nas curvas tensão *versus* deformação aparente foram observadas quedas do limite de resistência, do alongamento e do tempo até a fratura quando em meio agressivo, relativamente aos ensaios realizados ao ar na mesma taxa de deformação. Logo, o comportamento do material no meio agressivo pode ser atribuído a fragilização pelo hidrogênio.
- O valor baixo de razão de Redução de Área RRA(%) igual a 18,81 encontrado para o material em meio agressivo (H₂S) indica susceptibilidade à corrosão sob tensão, especificamente a fragilização pelo hidrogênio.
- As imagens obtidas no microscópio, com ampliação de 100x, indicaram que os CPs ensaiados no meio agressivo (H₂S) sofreram fratura frágil do tipo transgranular.
- As trincas secundárias apresentadas nos CPs ensaiados no meio agressivo (H₂S) são mais evidentes na fase ferrita, levando a sugerir que foram bloqueadas em parte pela fase austenita, mais resistente ao hidrogênio e mais dúctil.
- Na análise da região da fratura obtida através do MEV, conclui-se que os CPs ensaiados em meio inerte (ar) apresentaram uma superfície de fratura dúctil, já para os CPs ensaiados no meio agressivo (H₂S) não foi possível identificar o tipo de fratura pela observação dessa região, devido a presença de produtos de corrosão a base de sulfetos que impediram a visualização do aço.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Uso de um suporte que acomode dois relógios, e um sketch de arduino que possibilite realizar uma curva obtendo os valores médios de deslocamento de dois relógios, com o objetivo de minimizar desvios na parte elástica da curva tensão *versus* deformação aparente;
- Estudo do comportamento do aço duplex em ensaios de tração BTM variando a concentração de H₂S, a fim de encontrar a concentração segura, ou seja, a mínima que o aço duplex suportaria.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

API RP 17B, 2002. *Recommended Practice for Flexible Pipe*, 3 ed, Washington, American Petroleum Institute.

ARDUINO – Disponível em: <<https://www.arduino.cc/>>. Acesso: 19/05/2018.

ASTM, *Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking*, 2013.

ASTM G1, *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens*, 1999.

ASM HANDBOOK, *Fractography*. ASM Handbook, Vol.12, Ed.9, 1987.

ASM HANDBOOK, *Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*. Vol. 13A, 2003.

CAMACAM. Ligas especiais, Fabricação e Distribuição. Disponível em: <<http://camacam.com.br/produtos-ligas-especiais/duplex-2205-f51/>>. Acesso: 01/05/2018.

CARTER, T.J., CORNISH, L.A. *Hydrogen in metals*. Engineering Failure Analysis: 2001.

CHATTERJEE, U. K. *Stress corrosion cracking and component failure: Causes and prevention*. Sādhanā, Vol. 20, Parte 1, Fevereiro 1995, pp.165-184.

CHATZIDOUROS E.V., et al. *Effect of hydrogen on fracture toughness properties of a pipeline steel under simulated sour service conditions*. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 43, 2018.

CHENG, Y.F. *Analysis of electrochemical hydrogen permeation through X-65 pipeline steel and its implications on pipeline stress corrosion cracking*. International Journal of Hydrogen Energy 32, 1269-1276, 2006.

CHUANBO ZHENG and GUO YI. *Investigation the influence of hydrogen on stress corrosion cracking of 2205 duplex stainless steel in sulfuric acid by electrochemical impedance spectroscopy*. Corros Rev, vol 35(1), 23-33, 2017.

COELHO, Paloma Pereira da Silva. *Estudo da susceptibilidade à corrosão sob tensão em atmosfera de H₂S das armaduras de tração de dutos flexíveis*. Dissertação de mestrado, Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ), Rio de Janeiro, Setembro, 2013.

GENTIL, Vicente. *Corrosão*. LTC: Rio de Janeiro, 2 edição, 1996.

IMOA - International Molybdenum Association. *Orientações práticas para processamento dos aços inoxidáveis duplex*. Associação Internacional do Molibdenio: Londres, 3 edição, 2014.

JEBARAJ, A. Vinoth, et al. *Weldability, machinability and surfacing of commercial duplex stainless steel AISI2205 for marine applications – A recent review*. Journal of Advanced Research, 2017.

KANE, R.D. and CAYARD M.S. *Roles of H₂S in the behavior of engineering alloys: A review of literature and experience*. NACE International, Corrosion 98, paper nº 274, 1998.

LACERDA, José Carlos. *Comportamento em fadiga e corrosão de um aço UNS S31803 com diferentes frações de ferrita-austenita*. Ouro Preto: 2015.

LEITE, Antonio Marcos dos Santos. *Investigação da resistência à corrosão por pites do aço inoxidável tipo 2404 (UNS S82441) submetido à soldagem por atrito com pino não consumível (FSW)*. Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2017.

LYNCH, S.P. *Mechanistic and fractographic aspects of stress-corrosion cracking (SCC)*. Defence Science and Technology Organisation (DSTO), Australia. Woodhead Publishing Limited, 2011.

LO, K.H. et al. *Recent developments in stainless steels*. Materials Science and Engineering, R 65, 39-104, 2009.

MILELLA, Pietro Paolo. *Fatigue and Corrosion in Metals*. Springer – Verlag Italia, 2013.

NACE MR0175/ISO 15156-1. *Petroleum and natural gas industries – Materials for use in H₂S containing Environments in oil and gas production*, 2001.

NACE TM0177-2016, *Standard Test Method – Laboratory Testing od Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stree Corrosion Cracking in H₂S Environments*, 2016.

NACE TM0198/2016, *Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistance Alloys for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service*, 2016.

OLDEN V. et al. *FE simulation of hydrogen diffusion in duplex stainless steel*. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 39, pág 1156-1163, 2014.

OLTRA, R. et al. *Localized hydrogen cracking in the austenitic phase of a duplex stainless steel*. Scripta Materialia, Vol 35, Número 9, pág 1101-1105, 1996.

PETROBRAS, Fatos e Dados. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/conheca-curiosidades-sobre-equipamentos-de-nossos-sistemas-submarinos.htm>>. Acesso: 15/12/2018.

SANTA MARIA M.S. and TURNBULL A., *The effect of H₂S concentration and pH on the cracking resistance of AISI 410 stainless steel in 5% brine*. Corrosion Science, Vol. 29, No. 1, 1989.

SEDRIKS, A. John. *Corrosion of stainless steels*. Second edition. New York: John Wiley, 1996.

SHOJI, T., et al. *Factors affecting stress corrosion cracking (SCC) and fundamental mechanistic understanding of stainless steels*. Tohoku University, Japan. Woodhead Publishing Limited, 2011.

SUPPLYLINE. World's largest valve stock range. Disponível em:

<http://globalsupplyline.com.au/f51_cd3mn_4a_duplex_valves/>. Acesso: 01/05/2018.

TSAY L.W., et al. *Hydrogen-enhanced cracking of 2205 duplex stainless steel*. Fatigue Fract Engng Mater Struct, vol 30, pág 1228 - 1236, 2007.

T.L. Anderson. *Fracture Mechanics, Fundamentals and Applications*. 3º ed. Taylor e Francis Group, New York, 2005.

VALLOUREC. World leader in premium tubular solutions. Disponível em:

<<http://www.vallourec.com/DRILLINGPRODUCTS/EN/Products/grades/Pages/Sour-Service-Grades.aspx>>. Acesso: 19/05/2018.

V. KAIN. *Stress corrosion cracking (SCC) in stainless steels*. Bhabha Atomic Research Center, India. Woodhead Publishing Limited, 2011.

YANG, He et al. *Diffusion coefficient of hydrogen interstitial atom in α -Fe, γ -Fe and ϵ -Fe crystals by first-principle calculations*. International Journal of Hydrogen Energy, Vol.42, pág 27438-27445, 2017.

YOLOBORI, A.T. et al. *The characteristics of hydrogen diffusion and concentration around a crack tip concerned with hydrogen embrittlement*. Corrosion Science, Vol. 44, pág 407-424, 2002.

ZANG, Yu-Fu, et al. *Research on Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steel 2205 in Multi-Medium Environment*. Metallurgical and Mining Industry, Número 9, 2015.

ZUCCHI, F., et al. *Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel under cathodic protection in acidic artificial sea water in the presence of sulphide ions*. Corrosion Science, Vol. 48, pág 522-530, 2006.