

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

ESTUDO DA TENACIDADE À FRATURA DE UM TUBO SOLDADO DO AÇO
SUPERDUPLEX UNS S32760

José Eduardo Ferreira da Fonseca

Dissertação para obtenção do Título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
2014

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

ESTUDO DA TENACIDADE À FRATURA DE UM TUBO SOLDADO DO AÇO
SUPERDUPLEX UNS S32760

José Eduardo Ferreira da Fonseca
Engenheiro Metalúrgico

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

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre 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. Telmo Roberto Strohaecker

Prof. Dr. Afonso Reguly

Dr. Ricardo Collegari Jacques

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

“Somos o que fazemos,
mas somos, principalmente,
o que fazemos para mudar
o que somos.”

Eduardo Galeano

Dedico esta dissertação à minha família.

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Aços inoxidáveis duplex e superduplex.....	3
2.1.1 Propriedades mecânicas	4
2.1.2 Resistência à corrosão dos aços duplex	7
2.2 Proteção catódica	9
2.2.1 Proteção catódica nos AISD	10
2.2.2 Geração de hidrogênio durante a proteção catódica	11
2.3 Fragilização pelo hidrogênio.....	13
2.3.1 Difusão do hidrogênio	14
2.3.2 Mecanismos de fragilização pelo hidrogênio	16
2.3.3 Avaliação da fragilização por hidrogênio	17
2.3.4 Fragilização do AISD	18
2.4 Mecânica da fratura.....	18
2.4.1 CTOD (<i>Crack tip opening displacement</i>).....	20
2.4.2 A integral J.....	21
2.4.3 Curva R	24
2.5 Determinação do tamanho de trinca através do potencial elétrico	26
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1 Materiais	28
3.2 Corpos de prova de tenacidade à fratura.....	29

3.3	Proteção catódica	33
3.4	Instrumentação dos corpos de prova.....	34
3.4.1	<i>Clip gauge</i>	34
3.4.2	DCPD.....	36
3.5	Ensaio de <i>step loading</i>	39
3.6	Ensaio por controle de deslocamento	40
3.7	Cálculo de CTOD e integral J.....	41
3.8	Medida de tamanho de trinca.....	44
3.9	Análises fractográficas.....	45
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1	Materiais	46
4.2	Comprimento de trinca	50
4.3	Tenacidade à fratura ao ar.....	51
4.4	Tenacidade à fratura com potencial catódico de $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	53
4.5	Tenacidade à fratura com potencial catódico de $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	54
4.6	Iniciação de trinca e carga máxima.....	56
4.7	Curva R	59
4.8	Fractografias	60
4.8.1	Ensaio realizado ao ar.....	60
4.8.2	Ensaio realizado com proteção catódica de $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	63
4.8.3	Proteção catódica de $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	67
5.0	CONCLUSÕES	71
6.0	BIBLIOGRAFIA	72

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	EFEITO QUANTIDADE DE FERRITA EM AID NO ENSAIO DE IMPACTO CHARPY, ADAPTADO DE USA NICKEL DEVELOPMENT INSTITUTE (9).....	6
FIGURA 2.2	RESISTÊNCIA À CORROSÃO SOB TENSÃO POR CLORETO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS EM SOLUÇÕES DE CLORETO, ADAPTADO API TECHNICAL REPORT (10).....	8
FIGURA 2.3	SISTEMA DE PROTEÇÃO CATÓDICA EM ÁGUA DO MAR (11).....	10
FIGURA 2.4	MICROPILHA DE CORROSÃO AMPLIADA (13).	11
FIGURA 2.5	DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO, E-PH PARA O SISTEMA $Fe-H_2O$ A 25°C, MOSTRANDO A REGIÃO DE ESTABILIDADE DA ÁGUA ENTRE AS LINHAS TRACEJADAS (A) E (B).	12
FIGURA 2.6	ESQUEMA DO PROCESSO DE APRISIONAMENTO A FRENTE DA TRINCA (22).....	14
FIGURA 2.7	VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO HIDROGÊNIO PARA DIFERENTES AÇOS, ADAPTADO DE STROE (25).	15
FIGURA 2.8	DETERMINAÇÃO DO LIMAR DE FORÇA PARA O INÍCIO DA PROPAGAÇÃO DA TRINCA (28).	18
FIGURA 2.9	RELAÇÃO PARA OBTENÇÃO INDIRETA DO VALOR DE CTOD (32).	21
FIGURA 2.10	COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO TENSÃO-DEFORMAÇÃO DE MATERIAIS ELÁSTICOS NÃO LINEARES E MATERIAIS ELASTO-PLÁSTICOS (33).	22
FIGURA 2.11	CONTORNO DE INTEGRAÇÃO FECHADO ANTI-HORÁRIO PARA DETERMINAR INTEGRAL J (33).....	24
FIGURA 2.12	CURVA J-R ESQUEMÁTICA PARA UM MATERIAL DÚCTIL (33) (42).....	25
FIGURA 3.1	IMAGEM DO TUBO COMO RECEBIDO.	28
FIGURA 3.2	CORPO DE PROVA DE TRAÇÃO UTILIZADO (MM).	29
FIGURA 3.3	DIMENSÕES DO CORPO DE PROVA TIPO SENB DA MECÂNICA DA FRATURA (MM).....	30
FIGURA 3.4	REPRESENTAÇÃO DA ORIENTAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA (VERDE) EM RELAÇÃO AO TUBO.....	31
FIGURA 3.5	CORTES TRANSVERSAIS À SOLDA NO TUBO COMO RECEBIDO, 15 POR 7,5 MM.....	31
FIGURA 3.6	MACROGRAFIA DO MATERIAL RETIRADO DO TUBO.....	32
FIGURA 3.7	ESQUEMAS DOS ENTALHES, SENDO (A) METAL DE BASE, (B) METAL DE SOLDA E (C) ZONA TERMICAMENTE AFETADA.	32
FIGURA 3.8	SISTEMA DE POLARIZAÇÃO UTILIZADO.	34
FIGURA 3.9	DESENHO ESQUEMÁTICO DO CLIP GAUGE UTILIZADO NOS ENSAIOS.	35
FIGURA 3.10	APLICAÇÃO DE CARGA COM MONITORAMENTO DO CMOD EM PARALELO, ADAPTADO DE JOHNSEN (29).	36
FIGURA 3.11	AQUISIÇÃO DE CMOD POR TEMPO UTILIZADA.	36
FIGURA 3.12	DESENHO ESQUEMÁTICO DA INSTRUMENTAÇÃO DO CORPO DE PROVA PARA DCPD.	37
FIGURA 3.13	TERMINAIS PARA LEITURA DA TENSÃO.	38

FIGURA 3.14	CONTATOS DOS TERMINAIS ISOLADOS COM RESINA EPOXI.	38
FIGURA 3.15	CURVA FORÇA X DESLOCAMENTO, ADAPTADO DE BS7448 (37).	42
FIGURA 3.16	GRÁFICO PARA OBTENÇÃO DE V_p (37), ADAPTADO DE BS7448 (37).	43
FIGURA 3.17	MEDIDA DO COMPRIMENTO DE TRINCA.	45
FIGURA 4.1	MACROGRAFIA MOSTRANDO O CORDÃO DE SOLDA.	46
FIGURA 4.2	MACROGRAFIA REVELADA COM O ATAQUE ELETROLÍTICO.	47
FIGURA 4.3	MICROESTRUTURA DO METAL DE BASE REVELADA COM ATAQUE ELETROLÍTICO.	47
FIGURA 4.4	ZTA REVELADA COM O REAGENTE GROESBACK.	48
FIGURA 4.5	ZTA REVELADA COM ATAQUE ELETROLÍTICO EXIBINDO PORO.	48
FIGURA 4.6	ATAQUE GROESBACK REVELANDO DESCONTINUIDADE DE SOLDAGEM.	49
FIGURA 4.7	PERFIL DE DUREZA DO CORPO DE PROVA (0,3 KGF)	49
FIGURA 4.8	ENSAIO DE TRAÇÃO DO AISD.	51
FIGURA 4.9	CARGA X CMOD DOS ENSAIOS REALIZADOS AO AR.	52
FIGURA 4.10	CARGA X DESLOCAMENTO DOS ENSAIOS REALIZADOS AO AR.	52
FIGURA 4.11	CARGA X CMOD DOS ENSAIOS REALIZADOS A -650 mV _{ECS}	53
FIGURA 4.12	CARGA X DESLOCAMENTO DOS ENSAIOS REALIZADOS A -650 mV _{ECS}	54
FIGURA 4.13	CARGA X CMOD DOS ENSAIOS REALIZADOS A -850 mV _{ECS}	55
FIGURA 4.14	CARGA X DESLOCAMENTO DOS ENSAIOS REALIZADOS A -850 mV _{ECS}	56
FIGURA 4.15	PATAMAR DE INICIAÇÃO ENCONTRADO PARA CÁLCULO DO PARÂMETRO DE TENACIDADE (ZTA).	58
FIGURA 4.16	COMPARAÇÃO ENTRE AQUISIÇÃO DE DADOS REALIZADOS PELO CLIP GAUGE E DCPD (ZTA).	58
FIGURA 4.17	CURVA R DA ZTA.	59
FIGURA 4.18	METAL BASE ENSAIADO AO AR, INTERFACE ENTRE A PRÉ-TRINCA DE FADIGA (TOPO) E A FRATURA.	61
FIGURA 4.19	METAL BASE ENSAIADO AO AR, REGIÃO LOGO A FRENTE DA PRÉ-TRINCA DE FADIGA.	61
FIGURA 4.20	ZTA ENSAIADO AO AR, INTERFACE ENTRE A PRÉ-TRINCA DE FADIGA (TOPO) E A FRATURA.	62
FIGURA 4.21	ZTA ENSAIADA AO AR, REGIÃO LOGO A FRENTE DA PRÉ-TRINCA DE FADIGA.	62
FIGURA 4.22	METAL DE SOLDA ENSAIADO AO AR, INTERFACE ENTRE A PRÉ-TRINCA DE FADIGA (TOPO) E A FRATURA.	63
FIGURA 4.23	METAL DE SOLDA ENSAIADO AO AR, REGIÃO LOGO A FRENTE DA PRÉ-TRINCA DE FADIGA.	63
FIGURA 4.24	METAL BASE ENSAIADO COM PROTEÇÃO CATÓDICA DE -650 mV _{ECS} , INTERFACE ENTRE A PRÉ-TRINCA DE FADIGA (TOPO) E A FRATURA.	64
FIGURA 4.25	METAL BASE ENSAIADO COM PROTEÇÃO CATÓDICA DE -650 mV _{ECS} , REGIÃO LOGO A FRENTE DA PRÉ-TRINCA DE FADIGA.	65
FIGURA 4.26	ZTA ENSAIADA COM PROTEÇÃO CATÓDICA DE -650 mV _{ECS} , INTERFACE ENTRE A PRÉ-TRINCA DE FADIGA (TOPO) E A FRATURA.	65
FIGURA 4.27	ZTA ENSAIADA COM PROTEÇÃO CATÓDICA DE -650 mV _{ECS} , REGIÃO LOGO A FRENTE DA PRÉ-TRINCA DE FADIGA.	66
FIGURA 4.28	METAL DE SOLDA ENSAIADO COM PROTEÇÃO CATÓDICA DE -650 mV _{ECS} , INTERFACE ENTRE A PRÉ-TRINCA DE FADIGA (TOPO) E A FRATURA.	66

FIGURA 4.29	METAL DE SOLDA ENSAIADO COM PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, REGIÃO LOGO A FRENTE DA PRÉ TRINCA DE FADIGA.	67
FIGURA 4.30	METAL BASE ENSAIADO COM PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, INTERFACE ENTRE A PRÉ-TRINCA DE FADIGA (TOPO) E A FRATURA.	68
FIGURA 4.31	METAL BASE ENSAIADO COM PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, REGIÃO LOGO A FRENTE DA PRÉ-TRINCA DE FADIGA.	68
FIGURA 4.32	ZTA ENSAIADA COM PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, INTERFACE ENTRE A PRÉ-TRINCA DE FADIGA (TOPO) E A FRATURA.	69
FIGURA 4.33	ZTA ENSAIADA COM PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, REGIÃO LOGO A FRENTE DA PRÉ-TRINCA DE FADIGA.	69
FIGURA 4.34	METAL DE SOLDA ENSAIADO COM PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, INTERFACE ENTRE A PRÉ-TRINCA DE FADIGA (TOPO) E A FRATURA.	70
FIGURA 4.35	METAL DE SOLDA ENSAIADO COM PROTEÇÃO CATÓDICA DE $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ REGIÃO LOGO A FRENTE DA PRÉ TRINCA.	70

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1	PROPRIEDADES DE ALGUNS DOS PRINCIPAIS AID E AISD.....	6
TABELA 4.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL ESTUDADO.....	46
TABELA 4.2	DUREZA MÉDIA E DESVIO PADRÃO DAS REGIÕES MB, ZTA E MS DO AISD.....	49
TABELA 4.3	RESULTADOS DE COMPRIMENTO DE TRINCA ENCONTRADOS.....	50
TABELA 4.4	DADOS OBTIDOS NOS ENSAIOS DE TENACIDADE À FRATURA AO AR.	52
TABELA 4.5	DADOS DE TENACIDADE À FRATURA OBTIDOS NO POTENCIAL CATÓDICO DE $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	54
TABELA 4.6	DADOS DE TENACIDADE À FRATURA OBTIDOS NO POTENCIAL CATÓDICO DE $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$	55
TABELA 4.7	VALORES DE CTOD E INTEGRAL J DE CARGA MÁXIMA.....	56
TABELA 4.8	VALORES DE CTOD E INTEGRAL J DE INICIAÇÃO.	57
TABELA 4.9	TENACIDADE À FRATURA DE CARGA MÁXIMA PARA A ZTA.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AID	Aços Inoxidáveis Duplex
ZTA	Zona Termicamente Afetada
AISD	Aços Inoxidáveis Superduplex
PRE _N	<i>Pitting Resistance Equivalent Number</i>
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
€	Superfície disponível para adsorção do hidrogênio
HISC	<i>Hydrogen Induced Stress Cracking</i>
PPM	Parte por Milhão
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbicas de Face Centrada
CRA	<i>Corrosion Resistant Alloy</i>
BTD	Baixa Taxa de Deformação
MFLE	Mecânica da Fratura Linear-Elástica
MFEP	Mecânica da Fratura Elasto-Plástica
CTOD, δ	<i>Crack Tip Opening Displacement</i>
CMOD	<i>Crack Mouth Opening Displacement</i>
DCPD	<i>Direct Current Electric Potential Drop Method</i>
CT	<i>Compact Tension</i>

SENB	<i>Single Edge Notch Bending</i>
W	Altura do Corpo de Prova
MB	Material de Base
MS	Metal de Solda
a	Comprimento de Trinca
CP	Corpo de Prova
ER	Eletrodo de Referência
CE	Contra Eletrodo
K	Fator de Intensidade de Tensões
P	Força Aplicada no Corpo de Prova
S	Spam, Distância Entre Aplicadores de Tensão
B	Espessura do Corpo de Prova da Mecânica da Fratura
$f\left(\frac{a}{W}\right)$	Função do Comprimento de Trinca e Corpo de Prova

RESUMO

A operação segura e eficiente de unidades de produção de petróleo e gás depende essencialmente do desempenho de seus dispositivos, componentes e estruturas. Dutos rígidos são importantes componentes utilizados na indústria *offshore*, comumente empregados como *flowlines* e *risers*. Aços ao carbono, como o API 5L X65, são materiais tipicamente utilizados para essas aplicações, devido ao seu baixo custo relativo e disponibilidade. No entanto, para o pré-sal brasileiro, parece improvável o uso desses aços, uma vez que o óleo está contaminado por elevadas concentrações de CO₂, o que provoca a corrosão generalizada. Assim, as operadoras no Brasil devem considerar uma solução alternativa, como tubos cladeados ou ligas resistentes à corrosão (CRA). Aços inoxidáveis duplex e superduplex (AISD) surgiram na última década como um material alternativo para ambientes quimicamente agressivos. No entanto, de acordo com estudos recentes, quando catodicamente protegidos contra a corrosão, esses aços são vulneráveis ao trincamento induzido pelo hidrogênio (HISC). O objetivo deste trabalho é avaliar, através de ensaios de tenacidade à fratura, a susceptibilidade ao HISC de amostras do AISD soldadas, utilizando dois níveis diferentes de proteção catódica. Para a avaliação da tenacidade à fratura, decidiu-se utilizar o método de ensaio de *step loading*, pois esta prática é considerada mais realista já que as amostras são expostas ao hidrogênio durante todo o teste, ao invés de um simples pré-carregamento de hidrogênio como recomendado por alguns procedimentos. Os valores de tenacidade são dados em termos de CTOD e integral J. A tenacidade foi avaliada em termos de iniciação e carga máxima, utilizando corpos de prova do tipo SENB da mecânica da fratura. Os resultados aqui apresentados indicam que os AISD são bastante suscetíveis a HISC, especialmente na zona termicamente afetada, mesmo para potenciais pouco catódicos como -650 mV_{ECS}.

ABSTRACT

The optimized and secure operation of oil and gas floating production units depends essentially on the performance of their devices, components and structures. Rigid pipelines are key equipment used in the offshore industry commonly employed as flowlines and risers. Carbon steel such as API 5L X65 is the material of choice for those applications due to its low relative cost and availability. However, for the Brazilian pre-salt it seems unlikely the use of carbon steels, since the oil is contaminated by high concentrations of CO₂, which causes generalized corrosion. Therefore, operators in Brazil should consider an alternative solution, such as lined or clad pipes as well as corrosion resistant alloys (CRA). Duplex and superduplex stainless steels (SDSS) have emerged in the last decade or so as an alternative material for harsh environments. Nevertheless, according to recent studies, SDSS when cathodically protected against corrosion are prone to hydrogen induced stress cracking (HISC). The aim of this investigation is to evaluate through fracture toughness measurements the susceptibility of welded SDSS samples to HISC for two different levels of cathodic protection. For fracture toughness evaluation, we decided to use the step loading test method, since we understand that this practice is more realistic because samples are exposed to hydrogen during the entire tests instead of simple hydrogen pre-charging as recommended by some procedures. Fracture toughness values are given in terms of both CTOD and J-integral for crack initiation and maximum stress for SENB specimens. The results given here indicated that SDSS are quite susceptible to HISC especially in the heat affect zone even for potentials as negative as -650 mV_{sce}.

1.0 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis superduplex são conhecidos pela combinação de excelentes propriedades de resistência à corrosão com ótimas propriedades mecânicas. Muitas dessas propriedades são derivadas da combinação estratégica das propriedades de aços ferríticos e austeníticos. Dentre as principais aplicações dos aços superduplex, pode-se citar sistemas *offshore*, *flowlines*, vasos de pressão e tubulações em geral.

O uso de altas concentrações de Cr e Mo é a estratégia metalúrgica empregada para a obtenção de uma excelente resistência à corrosão localizada. A adição de Ni e N, por outro lado, estabiliza a microestrutura na fração ideal entre austenita e ferrita, proporcionando uma melhor combinação de propriedades mecânicas.

Embora apresente excelente resistência à corrosão generalizada e por pites em alguns casos, para operar satisfatoriamente, essas ligas devem ser protegidas catodicamente contra a corrosão. Esse é o caso de ambientes contendo altas concentrações de cloretos. Mesmo quando as condições de funcionamento não são tão extremas, o superduplex ainda pode ser indiretamente protegido catodicamente. Essa proteção desnecessária acontece devido ao contato elétrico com outras estruturas que devem ser protegidos contra a corrosão e a dificuldade de isolamento.

Contudo, esses aços são suscetíveis à fragilização pelo hidrogênio quando expostos a meios com proteção catódica. Essa situação pode ser agravada quando somada à sollicitação mecânica do componente. Com um defeito nucleado em tais circunstâncias, haverá um comprometimento da integridade estrutural, podendo resultar em fraturas catastróficas.

O objetivo deste trabalho é produzir dados adicionais sobre o efeito do hidrogênio devido à proteção catódica na tenacidade à fratura de uma junta soldada do aço UNS S32760 em um meio contendo água do mar sintética com dois diferentes potenciais catódicos.

Para avaliação da tenacidade à fratura, algumas técnicas, como o *step loading*, proporcionam aos ensaios exposições tão ou mais severas quanto as reais. Considerando a proximidade com a realidade, este trabalho utiliza esta metodologia para avaliar o comportamento de uma junta soldada.

Dentre as técnicas clássicas para monitoramento de trinca, a que mais se adapta à exposição ao meio é a de queda de potencial. Essa abordagem é amplamente conhecida para alguns tipos de corpos de prova da mecânica da fratura, sendo recentemente explorado para corpos de prova tipo SENB.

Com essa técnica, foi possível proceder com os ensaios de baixa taxa de deformação em corpos de prova do tipo SENB, obtendo valores de Integral J críticos.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços inoxidáveis duplex e superduplex

O desenvolvimento dos primeiros AID (Aços Inoxidáveis Duplex) se deu no início do século XX, nas décadas de 1920 e 1930, na Suécia. Problemas associados à corrosão intergranular, bastante comum nos aços inoxidáveis austeníticos contendo teores relativamente altos de carbono, motivaram esse desenvolvimento (1) (2) (3).

As primeiras gerações destes aços eram ligas ricas em cromo, níquel e molibdênio, com bom desempenho mecânico, porém apresentavam limitações quando soldadas. Sua ZTA (zona termicamente afetada) apresentava excessiva presença de ferrita, o que reduzia consideravelmente a tenacidade e a resistência à corrosão, limitando a utilização do material à condição de não soldado (3).

Com o aprimoramento das técnicas de refino siderúrgico, na década de 1960, o desenvolvimento dessas ligas foi acelerado. A partir da década de 1970, a introdução de nitrogênio, redução do teor de carbono em combinação com altos teores de cromo, aumentou a resistência à corrosão e promoveu a estabilidade da microestrutura duplex. O nitrogênio ligado ao duplex e melhor controle dos parâmetros de soldagem proporcionaram tenacidade e resistência à corrosão da ZTA, praticamente equivalentes a do metal de base. Essa evolução coincidiu com o desenvolvimento de campos de petróleo e gás localizados no Mar do Norte, gerando grande demanda por aços inoxidáveis com boa resistência à corrosão por cloretos e alta resistência mecânica (2) (3) (4).

A principal característica microestrutural desta classe de aços é a formação de uma estrutura mista com presença de ilhas de austenita dispersas em uma matriz ferrítica. As ligas são projetadas para quantidades de 50% de cada fase em sua microestrutura na condição de solubilizada (4) (5).

A distinção entre AID e AISD não é padronizada. O termo AISD é associado à existência de um teor de Cr maior do que 25%, Mo maior do que 3,5% e N maior do que

0,2%. Outra diferenciação de classes pode ser notada comparando uma medida de resistência à corrosão, o PRE_N (*Pitting Resistance Equivalent Number*): As séries duplex apresentam valores de PRE_N entre 30 e 36, enquanto que os AISD atingem valores na ordem de 40 (3).

Na linha evolutiva do duplex a última grande revolução foi o desenvolvimento dos aços Hiper Duplex. Possuem melhor resistência mecânica e resistência à corrosão, quando comparados a seus antecessores. São recomendadas para meios contendo alta quantidade de cloretos, como em equipamentos que operam em meios altamente agressivos como em refinarias de petróleo, trocadores de calor, etc. O valor do PRE_N para os hiper duplex está na ordem de 49 (4).

Devido a uma combinação única de resistência mecânica e resistência à corrosão localizada, os aços inoxidáveis duplex são materiais muito atraentes para aplicações *offshore*, como em *flowlines* e em dutos para transporte de óleo e gás em geral. Tem-se ainda aplicações em tubos sem costura, trocadores de calor, rolos de sucção em indústria de papéis, tubos soldados e componentes tubulares. Adicionalmente esses aços podem ser empregados em equipamentos que transportam gases com grande quantidade de compostos de enxofre, onde o H_2S , cloretos e elevadas temperaturas contribuem para condições de corrosão bastante severa (6).

2.1.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex são definidas pelas propriedades das fases que os compõem. A austenita garante ótima tenacidade e ductilidade. Já a ferrita apresenta tenacidade e ductilidade moderadas, soldabilidade limitada, ótima resistência à corrosão sob tensão, além de ser ferromagnética (3), o que é importante para os métodos de inspeção que dependem desta característica. É importante ressaltar que a melhor combinação de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão se alcança com frações de 50% de cada fase (4) (5). As propriedades de alguns dos principais AID e AISD são apresentadas na Tabela 2.1.

Tanto a resistência à tração quanto ao escoamento dos duplex são consideradas altas. A resistência aumenta e a ductilidade diminui conforme são adicionados mais elementos de liga, especialmente nitrogênio. A ferrita geralmente apresenta resistência

mecânica superior à austenita para uma mesma quantidade de elementos intersticiais. A solubilidade do nitrogênio e do carbono é muito maior na austenita do que na ferrita. Porém, na estrutura duplex, o nitrogênio é particionado para austenita e sua resistência mecânica chega a ser superior ao da ferrita. Esse fenômeno causa um efeito sinérgico, onde a estrutura ferrítica aumenta a resistência ao escoamento, enquanto a austenítica aumenta o limite de resistência devido ao fenômeno citado anteriormente (7).

A resistência mecânica e a resistência à corrosão em temperaturas elevadas das ligas duplex são boas, sendo restrita sua utilização à temperatura máxima de 315°C devido à fragilização causada pela fase *alpha prime* (8). Os duplex continuam com boa tenacidade em temperaturas relativamente baixas, onde ocorre a maioria das aplicações de engenharia, mas estas ligas não podem ser usadas em serviços criogênicos, devido à presença da ferrita que é altamente prejudicada pela transição dúctil-frágil (4). A tenacidade e a temperatura de transição dos duplex variam com a quantidade de ferrita presente na microestrutura como mostra a Figura 2.1. Devemos observar também o efeito deletério da precipitação de algumas fases intermetálicas, tais como as fases *chi*, *alpha prime*, *sigma*. Por isso, parâmetros de tratamento térmico e soldagem devem ser seguidos minuciosamente (8) (9).

As propriedades mecânicas e o desempenho dos AID e AISD podem ser severamente afetados pela soldagem. Para manter o balanço microestrutural desses materiais e evitar a formação de fases intermetálicas indesejáveis, deve-se controlar minuciosamente os parâmetros de soldagem e os metais de adição. O balanço microestrutural do metal base (iguais proporções de ferrita e austenita) será afetado pelo ciclo térmico da soldagem. Se houver mudança neste balanço, a perda de propriedades pode ser significativa (8).

Tabela 2.1 Propriedades de alguns dos principais AID e AISD.

Nome Comercial	Código UNS	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Dureza Brinell	Alongamento Mínimo (%)
Type 239	S32900	620	485	269	15,0
3RE60	S31500	630	440	290	30,0
45M	--	588	392	277	40,0
44LN	S31200	690	450	293	25,0
2205	S31803	620	450	293	25,0
7-Mo Plus	S32950	690	485	293	15,0
DP3	S31260	690	485	290	20,0
UR 47N	--	690	500	--	25,0
64	--	620	450	302	18,0
255	S32550	760	550	302	15,0
DP3W	S39264	800	550	--	25,0
100	S32760	750	550	270	25,0
2507	S32750	795	550	310	15,0

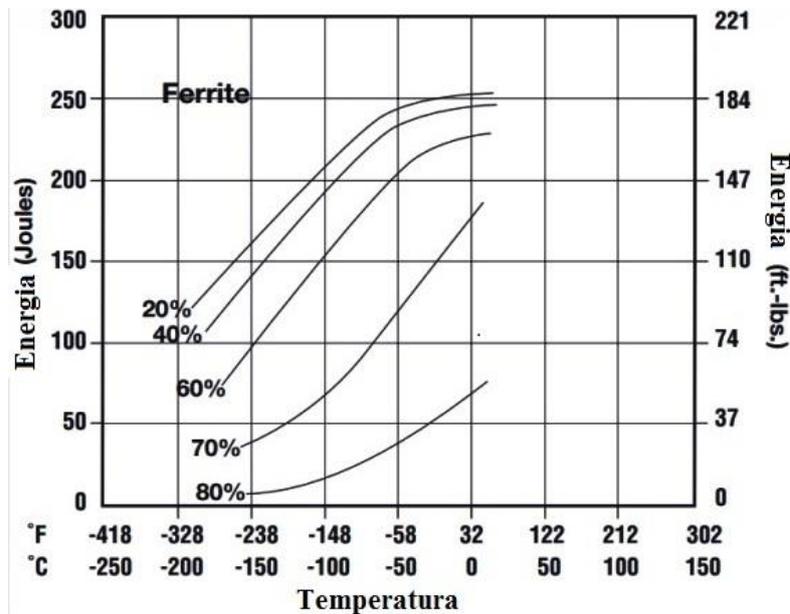


Figura 2.1 Efeito quantidade de ferrita em AID no ensaio de impacto Charpy, adaptado de USA Nickel Development Institute (9).

A resistência à fadiga e à corrosão-fadiga dos AISD são consideradas altas e superiores as dos aços inoxidáveis austeníticos, o que é associada a sua maior resistência mecânica. É observado que na fase ferrítica as trincas de fadiga crescem preferencialmente, sendo esse crescimento retardado pela fase austenítica. A resistência à fadiga pode ser otimizada mediante tratamento térmico de alívio de tensões, ainda que esse possa levar à precipitação de pequenas quantidades de fase sigma (7).

2.1.2 Resistência à corrosão dos aços duplex

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex, como em todos os aços inoxidáveis, depende da capacidade que esses materiais têm de criar e manter em um dado ambiente um filme de óxido que passiva o material. Os AID e AISD possuem sua composição química projetada de forma diferenciada, por isso sua resistência à corrosão é diferente de outras classes de aços inoxidáveis. Além da composição, outros fatores interferem nas propriedades de corrosão desses aços, tais como o tamanho de grão, precipitados intermetálicos, fases secundárias, acabamento superficial, etc.

A corrosão generalizada na prática não ocorre nos aços inoxidáveis, porque de fato esses aços formam um filme de óxido muito estável e aderido à superfície. Os duplex contam, ainda, com elementos de liga que inibem a corrosão por pites. A corrosão por pites acontece nos materiais que formam camada passivada, quando essa eventualmente se rompe, promovendo um processo de corrosão intenso e localizado. Os principais elementos inibidores desse tipo de corrosão são: cromo, molibdênio e nitrogênio. Quanto maior a concentração desses elementos no aço, maior a resistência a esse tipo de corrosão (3) (7).

A resistência à corrosão sob tensão por cloretos dos duplex é bem superior a dos aços inoxidáveis austeníticos. A interação mecânica e eletroquímica entre as fases ferrítica e austenítica acarreta na atenuação desse tipo de fenômeno (8).

Como já comentado, os AISD possuem um PRE_N (resistência equivalente a pites) maior do que 40. Esse valor é calculado de acordo com os elementos de liga presentes. A equação 2.1 é a mais utilizada para o cálculo de PRE_N .

Muitos parâmetros em serviço afetam a resistência à corrosão por pites, como a temperatura, concentração de cloretos, teor de oxigênio, presença de espécies oxidantes e pH. Em alguns casos, considera-se o efeito de outros elementos de liga presentes. O

tungstênio, o cobre, o fósforo e o enxofre são elementos que podem afetar o cálculo do PRE_N , como mostra a Equação 2.2 (4) (10). Alguns elementos de liga também podem diminuir o PRE_N .

$$PRE_N = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 16(\%N) \quad \text{Equação 2.1}$$

$$PRE_N = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 16(\%N) + 0,5\%W \quad \text{Equação 2.2}$$

A precipitação de fases intermetálicas pode ser prejudicial à resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex. Isso acontece porque com a precipitação dessas fases ocorre um consumo de importantes elementos de liga responsáveis pela formação da camada passiva. Por esse motivo, a zona afetada pelo calor de juntas soldadas (ZTA) tem sido o foco de muitas investigações, pois de fato essa é a região com maior variação microestrutural (6) (8). A Figura 2.2 mostra o desempenho superior dos AISD em corrosão sob tensão induzida por cloretos frente a alguns aços inoxidáveis austeníticos (10).

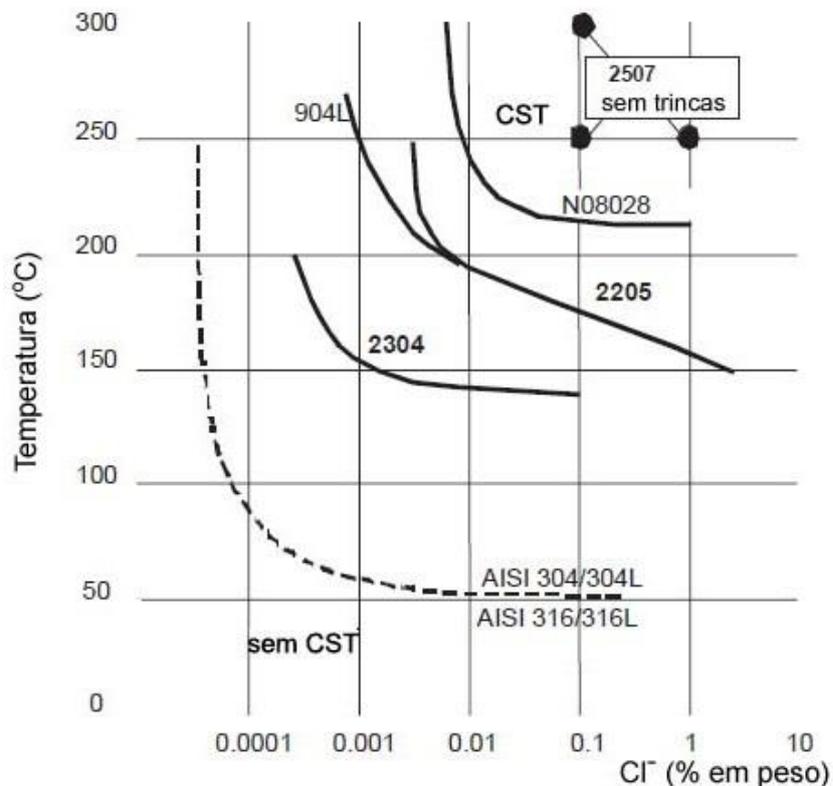


Figura 2.2 Resistência à corrosão sob tensão por cloreto de aços inoxidáveis austeníticos em soluções de cloreto, adaptado API Technical Report (10).

2.2 Proteção catódica

Quando expostos a determinados ambientes agressivos, a tendência dos materiais metálicos é a dissociação eletroquímica, tornando-se um íon em solução neste meio. Esse processo é mais intenso à medida que o metal é mais ativo ou menos nobre. Assim, a proteção catódica é empregada para manter a integridade das estruturas metálicas em meios corrosivos diversos (11).

O principal intuito da proteção catódica é a inversão desse processo natural, evitando que o material dissocie. Existem dois métodos de proteção catódica que são utilizadas: proteção por ânodos de sacrifício e proteção por corrente impressa (12) (13).

O potencial mínimo de proteção adotado para um aço é de -800 mV (negativo, pois quanto mais negativo, a proteção tende a ser maior), em relação à semicélula de Ag/AgCl, e -770 mV em relação ao eletrodo de calomelano saturado (SCE). Para outros metais e ligas, são outros os potenciais mínimos de proteção, dependendo do potencial natural de cada um (12).

No processo de proteção por ânodos de sacrifício o fluxo de corrente se origina da diferença de potencial existente entre o metal a ser protegido e aquele escolhido como ânodo (12). Os ânodos de sacrifício utilizados são geralmente o zinco ou alumínio, podendo ser usado o magnésio (13).

Utilizando eletrodos de sacrifício para proteger estruturas de aço submersas em ambientes marinhos, o potencial imposto ultrapassa $-1000\text{mV}_{\text{ECS}}$. Uma vantagem da utilização de métodos que apliquem corrente é o ajuste do potencial catódico imposto, diminuindo o hidrogênio produzido na reação. Outra vantagem em relação aos eletrodos de sacrifício é a possibilidade de proteção em eletrólitos de menor condutividade (11).

A Figura 2.3 ilustra o método de proteção catódica por corrente impressa, considerando um metal exposto a um ambiente contendo cloretos. Uma fonte geradora de corrente elétrica fornece um fluxo de corrente através de uma força eletromotriz necessária para a proteção da estrutura metálica. Desse modo o ânodo é polarizado a valores de potenciais mais nobres, sendo a diferença de potencial entre ânodo e o cátodo suprimida pela força eletromotriz (12).

2.2.1 Proteção catódica nos AISD

Tipicamente, a proteção catódica não é necessária para evitar a corrosão generalizada em água do mar nos AISD. O mesmo acontece com a corrosão por pites, pois o PRE_N desses aços é suficientemente alto. Porém, em condições severas de salinidade pode ocorrer corrosão por pites e por fresta. Para isto, considera-se que os AISD encontram-se bem protegidos em potenciais mais negativos do que -850 mV_{ECS} (14) (15) (16). Além disso, outras estruturas metálicas conectadas a um duto de AISD podem gerar um potencial residual.

Assim, para se garantir o exato potencial catódico aos AISD e não mais do que esse, é imprescindível um isolamento elétrico completo dos outros elementos estruturais que estejam protegidos a $-1.050 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$. Contudo, na maioria das vezes, essa prática acarreta em um custo muito elevado para o projeto. Por este motivo, estruturas de aço superduplex submersas em água do mar, muitas vezes, encontram-se sob proteção catódica a potenciais bem mais negativos do que o requerido. Na maioria dos casos, a proteção catódica do tipo galvânica é realizada por meio de ânodos de ligas de alumínio, apresentando seu potencial em torno de $-1.050 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$. Neste potencial, hidrogênio é gerado pela reação catódica (17).

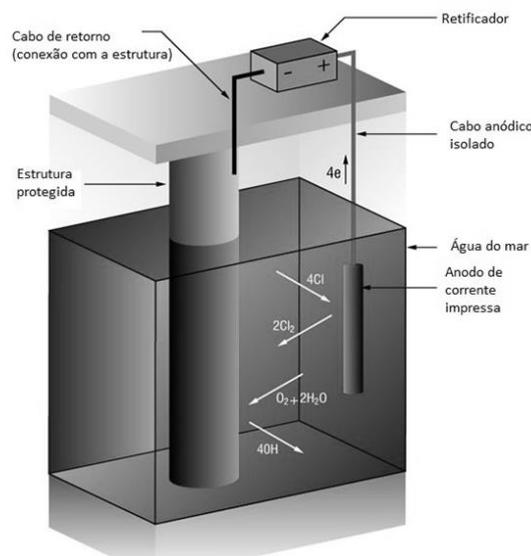


Figura 2.3 Sistema de proteção catódica em água do mar (11).

2.2.2 Geração de hidrogênio durante a proteção catódica

Para que se possa avaliar o processo de geração de hidrogênio, é preciso entender o mecanismo de formação de micropilhas de corrosão no material. Esse comportamento é inevitável, seja por razões pertinentes ao metal ou ao meio. Suas causas principais são as dissimilaridades entre metais, impurezas, tensões internas, aeração diferencial, diferença na composição do eletrólito, etc. A Figura 2.4 mostra uma ilustração do mecanismo de corrosão eletroquímica que ocorre na superfície do aço, fazendo uma analogia a uma célula eletroquímica (13).

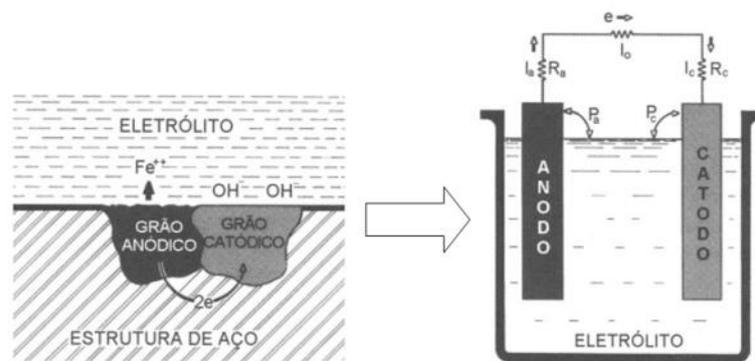
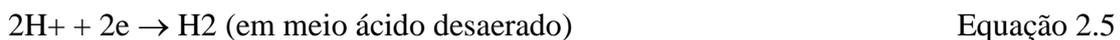
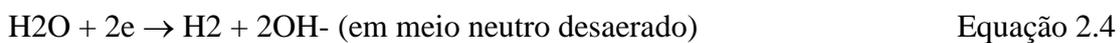


Figura 2.4 Micropilha de corrosão ampliada (13).

Para existir uma corrente de proteção nas áreas anódicas da estrutura a ser protegida, é necessário que reações de redução ocorram nas áreas catódicas. Nestas reações, a água tende a se dissociar em íons H^+ e OH^- (Equações 2.3 a 2.5, outras dissociações podem acontecer de acordo com o meio), que podem ser reduzidos com liberação de hidrogênio ou oxidados com liberação de oxigênio (13) (18).



A Figura 2.5 apresenta o diagrama E-pH de Pourbaix do sistema Ferro-Água. A região delimitada pelas linhas tracejadas e identificadas pelas letras (a) e (b) representa a estabilidade termodinâmica da água a 1 atm. Abaixo da linha (a), a água tenderá a se decompor por redução. Ou seja, quando a proteção catódica é aplicada, a produção de

hidrogênio na superfície do metal é uma das reações catódicas possíveis. Se a proteção catódica for aplicada em água do mar, existem duas reações que podem levar à formação de hidrogênio atômico, conforme Equações 2.6 e 2.7 que nada mais são que as Equações 2.4 e 2.5, modificadas (17).

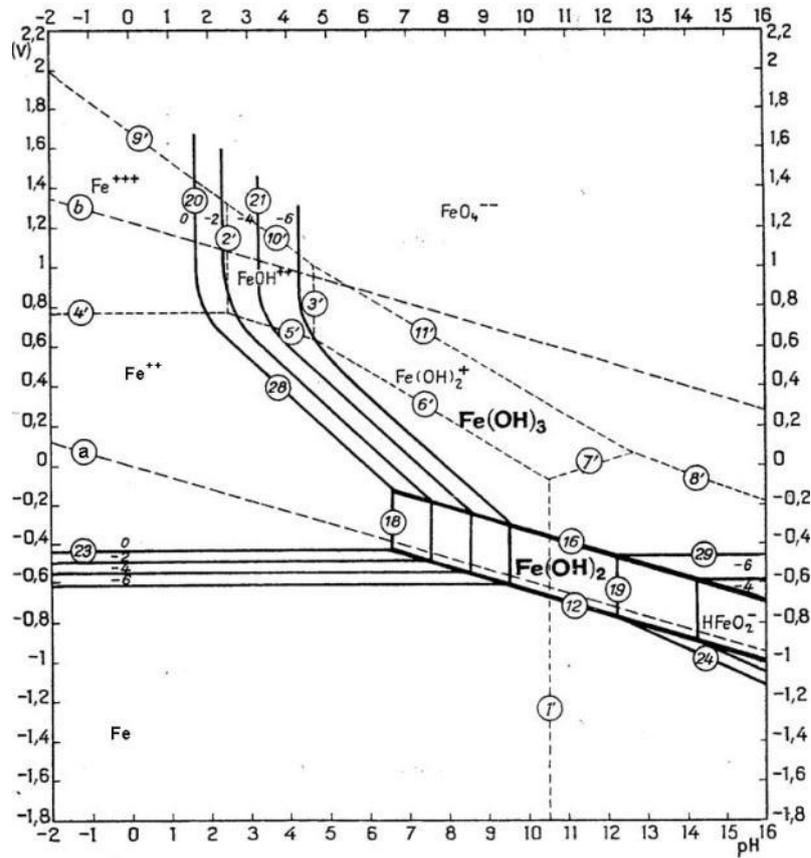


Figura 2.5 Diagrama de equilíbrio, E-pH para o sistema Fe-H₂O a 25°C, mostrando a região de estabilidade da água entre as linhas tracejadas (a) e (b).



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

Graças ao princípio físico das forças eletrostáticas, na qual dois corpos carregados opostamente interagem se atraindo (H⁺ e o catodo, Figura 2.3), uma parte do hidrogênio produzido é então adsorvida na superfície catódica, possibilitando sua difusão para o metal.

O hidrogênio passa da condição adsorvida (H_{ads}) para a absorvida (H_{abs}). Em alguns casos, o H^+ pode se recombinar, formando hidrogênio gasoso (H_2).

2.3 Fragilização pelo hidrogênio

O hidrogênio deteriora as propriedades mecânicas da maioria dos metais, diminuindo a capacidade de deformação plástica, promovendo inclusive redução de resistência mecânica (19) (20). O hidrogênio pode ser absorvido durante o processamento do material (aciaria, soldagem, deposição eletroquímicas de camadas, etc.) ou como resultado de interações com o meio. Esse fenômeno na língua Inglesa recebe o nome de *hydrogen induced stress cracking* (HISC).

No meio, o fenômeno de HISC geralmente ocorre nas regiões onde a corrosão é inexistente ou em regiões com proteção catódica. A corrosão geralmente acontece em áreas anódicas, enquanto o hidrogênio atômico é gerado em regiões catódicas. Assim, o HISC é relacionado com a difusão do hidrogênio atômico para o interior do metal (21).

O mecanismo de fragilização pelo hidrogênio varia de acordo com o material. A suscetibilidade à fragilização, geralmente, é maior com o aumento da resistência mecânica. Poucas partes por milhão (ppm) de hidrogênio são suficientes para fragilizar um material suscetível e eventualmente causar uma falha catastrófica (19).

O hidrogênio entra nos metais na forma atômica, e não como hidrogênio molecular. O átomo perde alguns ou todos os elétrons, tornando-se um pequeno íon carregado positivamente. A difusão ocorre intersticialmente na maioria dos metais, a uma taxa que é muito menos sensível a variações de temperatura do que a maioria dos processos controlados por difusão no estado sólido (19).

Em geral, qualquer processo de produção de hidrogênio atômico em uma superfície metálica irá induzir absorção de hidrogênio. Contudo, nem todos os átomos de hidrogênio produzidos são absorvidos. Uma fração grande combina ou recombina para formar bolhas de hidrogênio molecular gasoso (19).

Em relação à concentração de hidrogênio no material, deve-se considerar o campo de tensões aplicadas. Na região frente à ponta de uma trinca, o estado triaxial de tensões e a presença de uma zona plástica podem influenciar no acúmulo de hidrogênio. A

solubilidade do hidrogênio é aumentada pela presença de um campo de tensões elásticas trativas. Em particular, o comportamento elástico provocado pelo estado triaxial de tensões em frente à ponta da trinca causa uma rápida difusão. Na zona plástica em frente à ponta da trinca, por efeito da deformação plástica, há um aumento na densidade de discordâncias, aumentando a taxa de difusão do hidrogênio (20) (21).

A Figura 2.6 ilustra como o hidrogênio armazena-se na frente de uma trinca, através de etapas de transporte até a difusão para a área crítica.

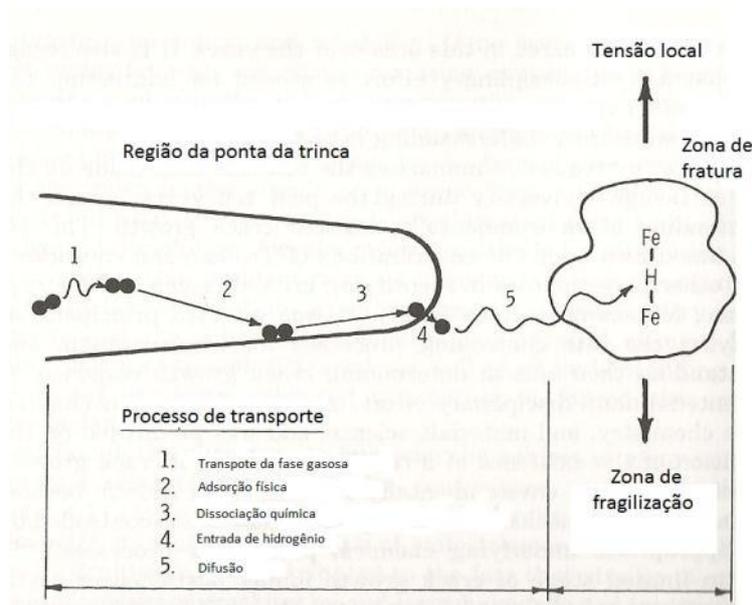


Figura 2.6 Esquema do processo de aprisionamento a frente da trinca (22).

Desta forma, pode-se relacionar a perda de propriedades mecânicas do material com a difusão do hidrogênio na região da ponta da trinca. Esse fenômeno pode ser governado por fatores químicos, eletroquímicos ou metalúrgicos (23).

2.3.1 Difusão do hidrogênio

Devido ao pequeno raio atômico, o hidrogênio ocupa os sítios intersticiais da rede cristalina dos metais. Nas estruturas cúbicas de corpo centrado (CCC), são favorecidos os sítios tetraédricos, enquanto nas estruturas cúbicas de face centrada (CFC), os sítios octaédricos (21) (24).

O transporte de hidrogênio, causado pela movimentação de discordâncias, é um importante mecanismo de estudo, pois causa uma rápida difusão. Essa mobilidade ocorre

durante a deformação plástica, onde as discordâncias móveis carregam “atmosfera” de hidrogênio (20) (21).

A difusão de hidrogênio ocorre de três maneiras: difusão no reticulado cristalino, difusão por caminhos facilitados e transporte por discordâncias. No reticulado, obedece a relações de Arrhenius e a Lei de Fick. A difusão por caminhos facilitados ocorre ao longo de caminhos favoráveis, como contornos de grão orientados, sendo insignificante para substâncias com rápida difusão intersticial, como a ferrita. Porém, esse último mecanismo, pode ser importante em metais CFC, como a austenita (21).

A Figura 2.7 mostra a variação do coeficiente de difusão do hidrogênio em alguns aços em função da temperatura.

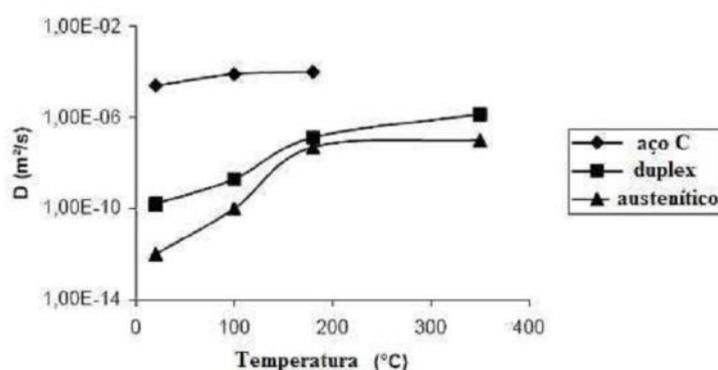


Figura 2.7 Variação do coeficiente de difusão do hidrogênio para diferentes aços, adaptado de Stroe (25).

Em geral, a força motriz para a difusão do hidrogênio é um gradiente na atividade do hidrogênio em solução. De uma forma mais simplificada, esta atividade é equivalente a um gradiente de concentração. Como resultado da elevada mobilidade do hidrogênio nos metais, a difusão térmica também pode ser relevante (19).

Os sítios de aprisionamento são defeitos do reticulado cristalino. O hidrogênio pode reduzir seu potencial químico, quando aprisionado. Ao entrar nesses, o hidrogênio apresenta pouca probabilidade de retornar aos interstícios do reticulado. O estudo do caráter dos sítios de aprisionamento é importante para determinar a reversibilidade da reação (20) (21).

2.3.2 Mecanismos de fragilização pelo hidrogênio

Em geral, os mecanismos de fragilização não são ainda muito bem compreendidos. São teorizados alguns mecanismos que podem causar fragilização dos metais por hidrogênio. A ação de cada mecanismo depende da condição exposta (ambiente, tensões, material), podendo haver atuação simultânea destes.

Dentre as proposições, uma sugere que a fragilização pelo hidrogênio é causada pela transformação martensítica da austenita. Com a introdução de hidrogênio em aços inoxidáveis austeníticos, este elemento expande a rede cristalina, causando tensões internas suficientes para que parte da austenita se transforme em martensita. A formação de martensita, o surgimento de tensões internas e a consequente nucleação de microtrincas se restringem às zonas superficiais, pois a difusibilidade do hidrogênio na austenita é baixa (26).

A teoria das pressões internas foi a primeira das teorias sobre fragilização. Sabe-se que os íons de hidrogênio tendem a se combinar, produzindo hidrogênio gasoso. Partindo dessa premissa, é possível entender que nos defeitos nos quais o hidrogênio se ancora, criam-se concentrações elevadas do gás. Proporcionalmente, um aumento pontual de pressão causada por esse fenômeno, é observado neste ponto, podendo alargar poros causando microtrincas (21) (24).

Na teoria da decoesão, a difusão do hidrogênio reduz a força coesiva entre os átomos do metal. O fato da superfície de fratura coincidir com o plano de clivagem do material pode ser uma evidência do mecanismo. Sendo assim, a fratura mostra-se de modo frágil, pois torna mais fácil o rompimento de ligações atômicas do que a deformação plástica. Ou seja, o principal ponto sobre esse mecanismo é a explicação sobre a propagação de trincas e não a nucleação destas (21).

Com a teoria da interação entre discordâncias, é sugerido que o hidrogênio afeta a mobilidade dessas (21). Devido à formação de atmosferas de Cottrell, a mobilidade das discordâncias é restringida frente à ponta da trinca, dificultando a deformação. O ancoramento das discordâncias acarreta na propagação da trinca em menores níveis de tensão aplicada. Por essa teoria, também podemos sugerir que o hidrogênio cause um efeito oposto, aumentando a mobilidade das discordâncias, promovendo um amolecimento

da região frente à ponta da trinca. Deformações localizadas levariam a um processo de fratura plástica localizada, causada pela redução local de resistência (24).

Com a formação de uma segunda fase no interior do material, pode-se mudar a sua resistência mecânica. No caso de hidretos metálicos, certamente o material será fragilizado. A concentração localizada de tensões no material promove o aumento da concentração de hidrogênio nestas regiões, facilitando a formação destes hidretos. No reticulado, esses hidretos promovem um aumento de volume local do reticulado e a diminuição da ductilidade (21) (24).

2.3.3 Avaliação da fragilização por hidrogênio

A norma ASTM F1624 estabelece um método acelerado para mensurar a tensão limiar ou o limiar de intensidade de tensão, tal como definido na ASTM E1681, para quantificar o HISC. Sua grande vantagem é o tempo (na ordem de dias), já que os ensaios mais tradicionais, tal como aquele que segue a norma ASTM E1681, podem ter duração de até um ano (27) (28).

Segundo a ASTM F1624 define-se o limiar de carregamento para propagação em função de uma variação de declividade da curva Força vs. Tempo, como pode ser visto na Figura 2.8. Essa curva é construída a partir de passos de carga com duração de poucas horas, essas cargas, por sua vez, dependem da dureza e da resistência mecânica do material. A ASTM F1624 prevê a utilização de no mínimo três corpos de prova (28).

Johnsen et al. (29) desenvolveram um método semelhante a ASTM F1624 para avaliação do limiar de carregamento. Este método se mostrou muito adequado para ligas resistentes à corrosão (CRA). Comparado ao método normatizado, este se diferencia no tempo de exposição ao ambiente, que é prolongado.

O pronunciamento dos mecanismos de HISC pode ser ainda observado através de ensaios de baixa taxa de deformação (BTD). A norma ASTM G129 (30) descreve todos os passos deste método, prevendo sua utilização no estudo da fragilização por hidrogênio.

Os ensaios de BTD mostram resultados qualitativos, pois devem ser comparados com corpos de prova não afetados pelo meio. A ação do meio pode depender do tempo de exposição, que varia com a taxa de deslocamento.

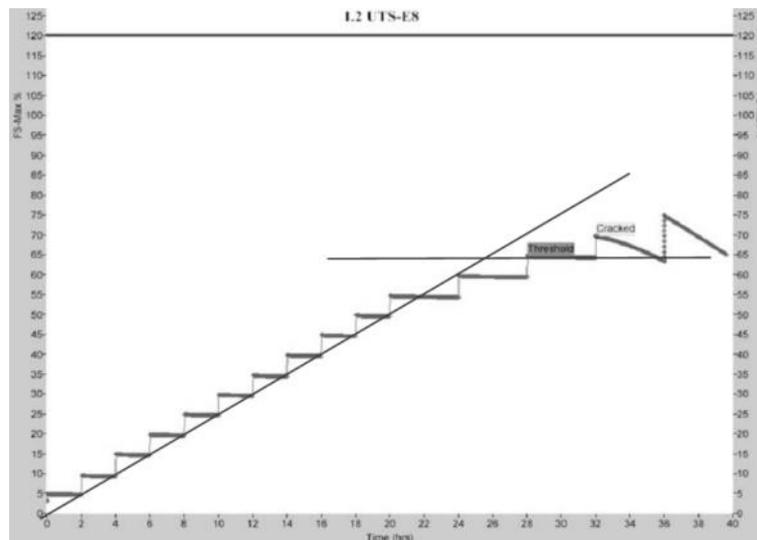


Figura 2.8 Determinação do limiar de força para o início da propagação da trinca (28).

2.3.4 Fragilização do AISD

Alguns trabalhos sugerem que o AISD é suscetível ao HISC quando exposto a elevadas tensões em conjunto com potencial catódico aplicado. A prática elaborada pela DNV-RP-F112 (31) especifica que essa fragilização ocorre em potenciais mais catódicos do que $-850 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Assim, Woolin e Gregori (16) observaram que o aço inoxidável deve ser mantido a um potencial não mais catódico que $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para não ocorrer o fenômeno de HISC.

Dos trabalhos anteriormente citados, Demori (6) mostrou qualitativamente a fragilização do AISD através de ensaios de BTD (30). Leite (8) quantificou essa fragilização com corpos de prova da mecânica da fratura. Ambos notaram uma influência deletéria do meio nesses aços (8).

2.4 Mecânica da fratura

A abordagem tradicional num projeto de engenharia prevê falhas por colapso plástico, isto é, tensão aplicada e resistência do material. Em contraste, a abordagem da mecânica da fratura considera mais variáveis interagindo com a tensão aplicada: tipo de descontinuidade e tenacidade à fratura. A mecânica da fratura quantifica a combinação crítica entre essas variáveis (32) (33).

O objetivo da mecânica da fratura é determinar a segurança de operação de componentes, possibilitando ao projetista obter valores quantitativos de tenacidade do material, permitindo projetos que aliem segurança e viabilidade econômica. De posse desses valores, é possível prever se certos defeitos levarão o componente à fratura catastrófica, para tensões normais de serviço, permitindo determinar o grau de segurança efetivo desse componente (32) (34).

A tenacidade à fratura é uma propriedade que descreve o desempenho de um material resistindo à fratura quando há algum tipo de descontinuidade. Este parâmetro é considerado uma propriedade do material e, portanto, deve ser independente de tamanho, geometria e níveis de carregamento para um material com uma determinada microestrutura. Um parâmetro confiável de tenacidade à fratura é um pré-requisito para o projeto de componentes estruturais com base nos princípios da Mecânica da Fratura (34).

Esse parâmetro deve ser escolhido de acordo com o regime no qual a fratura acontece. Quando o material rompe no regime linear-elástico, usa-se a Mecânica da Fratura Linear-Elástica (MFLE). Quando a fratura ocorre no regime elasto-plástico, usa-se a Mecânica da Fratura Elasto-Plástica (MFEP). É a espessura que ditará se o regime é o estado plano de deformação em que a MFLE é aplicável, ou o estado de plano de tensão em que a MFEP é aplicável (32) (34).

Existem métodos padronizados para a determinação da tenacidade à fratura sob condições de deformação plana (K_{Ic}). Esses parâmetros são válidos quando o tamanho da zona plástica à frente da ponta da trinca é pequeno. Tal parâmetro representa o campo de tensões à frente de um defeito (25) (33) (35).

Para materiais que apresentam uma parcela significativa de plasticidade antes do crescimento estável da trinca, os métodos de K_{Ic} não são mais aplicáveis. Normalmente, esse comportamento é mais comum, acompanhando a maioria das aplicações estruturais. Sob tais situações, a MFEP utiliza diversos métodos para lidar com relações não lineares entre o campo de tensões e o de deformações, como, por exemplo, o CTOD (*Crack Tip Opening Displacement*) e a integral J. Tais parâmetros quantificam a capacidade de deformação localizada à frente de um defeito, sendo também padronizados. Essas práticas são detalhadas segundo as normas ASTM E1820 e BS-7448 (32) (36) (37).

2.4.1 CTOD (Crack tip opening displacement)

O método de CTOD foi desenvolvido por Wells e Cottrell, de forma paralela e independente. Segundo eles, a ruptura de um componente contendo um defeito prévio, mesmo em materiais com boa capacidade de deformação localizada, se dá a partir de um valor crítico de abertura de trinca (δ_c). Este valor pode ser tratado como uma característica da região à frente da trinca para um dado material testado sob um dado conjunto de condições (32) (38) (39).

Cottrell notou que pequenos corpos de prova, que foram extraídos de chapas de aço de navios que haviam fraturado em serviço. Essas falhas aconteceram com tensões nominais bem inferiores à de escoamento do material, apresentando uma fratura frágil. Já os corpos de prova romperam após escoamento generalizado com uma aparência completamente dúctil (32) (33) (38).

Ao tentar medir valores críticos de K_{Ic} em diversos aços, Wells notou que estes materiais eram muito dúcteis para serem caracterizados pela MFLE. Examinando os corpos de prova, Wells observou que antes da fratura, a deformação plástica provocava um embotamento (arredondamento) da ponta da trinca e que o grau desse embotamento aumentava proporcionalmente à tenacidade do material. Esta observação levou Wells a propor o CTOD como um parâmetro de tenacidade à fratura (32) (33) (39).

O argumento utilizado para explicar este comportamento é o seguinte: um dado valor de abertura da ponta da trinca (CTOD) é necessário ser "acomodado" por um tamanho específico de zona plástica. Assim, considerando um determinado comprimento de trinca e um valor fixo de CTOD, pode-se concluir que o que ditará se uma amostra irá fraturar antes ou depois do escoamento geral, será simplesmente o tamanho da seção remanescente. Em outras palavras: se o tamanho da seção remanescente da peça trincada for pequeno o suficiente para que a zona plástica a envolva totalmente antes de ser atingido o valor de abertura crítico de trinca (δ_c), a fratura será dúctil. Se, ao contrário, a seção remanescente for de dimensões tais que o valor de δ_c seja pequeno em relação a esta, a fratura será predominantemente frágil (32) (33).

A Figura 2.9 apresenta a relação física do CTOD. Tal medida normalmente 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 (32). A relação entre esses valores está descrita nas normas ASTM E1820 e BS-7448 (36) (37).

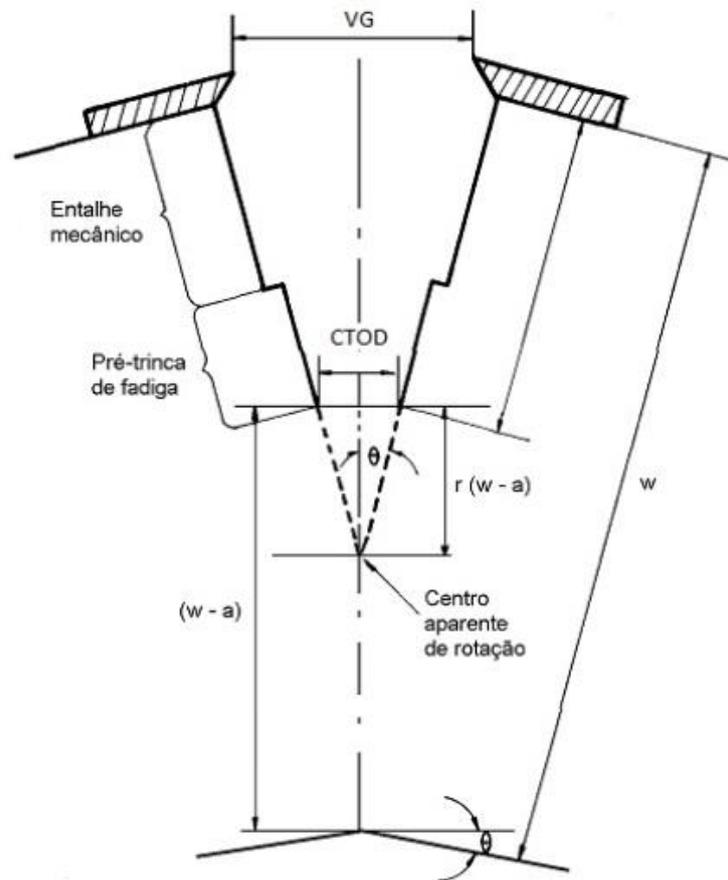


Figura 2.9 Relação para obtenção indireta do valor de CTOD (32).

2.4.2 A integral J

A Integral J foi proposta inicialmente por Rice para lidar com a presença de deformações plásticas na ponta da trinca. Essa proposição permitiu estender os conceitos da mecânica da fratura além dos limites da MFLE (33) (40).

Utilizando a teoria de deformação plástica e a hipótese de material elástico não linear, Rice mostrou que uma integral de linha independente do caminho de integração, denominada por ele de J, é igual à taxa de liberação de energia em um sólido com comportamento elástico não linear. A Figura 2.10 mostra o comportamento em tração de um material elástico não linear e um material elasto-plástico. Como se observa, para o caso de carregamento monotônico crescente, os dois materiais seguem a mesma curva tensão-

deformação. Porém, caso ocorra descarregamento, o material elástico não linear irá retornar pela mesma curva enquanto que o material elasto-plástico seguirá uma curva de descarregamento linear com inclinação igual ao seu módulo de elasticidade. Apesar deste comportamento não necessariamente persistir quando generalizado para três dimensões, existem muitos casos de interesse para os quais esta hipótese de igualdade entre um material elástico não linear e um elasto-plástico permanece válida. Portanto, uma análise que pressuponha comportamento elástico não linear pode ser válida para carregamento elasto-plástico caso não ocorra descarregamento (33) (40).

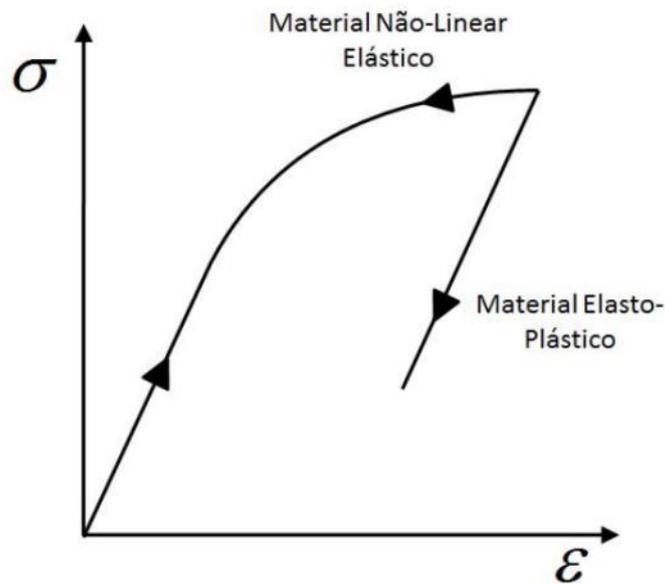


Figura 2.10 Comparação do comportamento tensão-deformação de materiais elásticos não lineares e materiais elasto-plásticos (33).

Considerando um contorno arbitrário com sentido anti-horário ao redor da ponta da trinca, como ilustrado na Figura 2.11, a Integral J pode ser definida conforme descrito na Equação 2.8, onde Γ denota um contorno fechado definido sobre um plano normal à frente da trinca, iniciando na face inferior da trinca e terminando na sua face superior. Enquanto n_j representa um vetor normal exterior ao contorno Γ , \bar{W} denota a energia de deformação por unidade de volume não deformado, $P_{ji} u_i$ são as componentes cartesianas do tensor de tensões (assimétricas) de Piola-Kirchoff e dos deslocamentos no sistema de coordenadas localizado na frente da trinca (33) (40).

$$J = \int_{\Gamma} \left[\bar{W} n_1 - P_{ji} \frac{\partial u_i}{\partial x_1} n_j \right] d\Gamma \quad \text{Equação 2.8}$$

Para o caso de material elástico linear, a Integral J é igual à taxa de liberação de energia G de Griffith, podendo ser relacionada com o fator de intensidade de tensões seguindo a Equação 2.9. A partir desta, relacionando-a com o estado plano de tensões, obtém-se a Equação 2.10. A Equação 2.11 é obtida relacionando-a ao estado plano de deformações. O módulo de elasticidade longitudinal é representado por E, o coeficiente de Poisson do material é representado por ν (33) (40).

$$J = \frac{K_I^2}{E'} \quad \text{Equação 2.9}$$

$$E = E' \quad \text{Equação 2.10}$$

$$E' = \frac{E}{(1-\nu^2)} \quad \text{Equação 2.11}$$

Tanto Anderson (33), bem como as normas relacionadas à tenacidade à fratura, estabelecem uma relação entre os valores de tenacidade à fratura J com valores de CTOD (36) (37). Com essa premissa, Walters et al. (41) validaram seu procedimento de obtenção de valores de J. O procedimento difere do tradicional por usar o deslocamento da máquina, prática não prevista pelas normas. Seus valores de J, quando comparados aos valores de CTOD obtidos diretamente, eram mais conservadores, ainda que não exibissem um erro maior do que 10%. Porém, esse procedimento, a priori, só pode ser aplicado em materiais com valores consideráveis de resistência mecânica (>650 MPa).

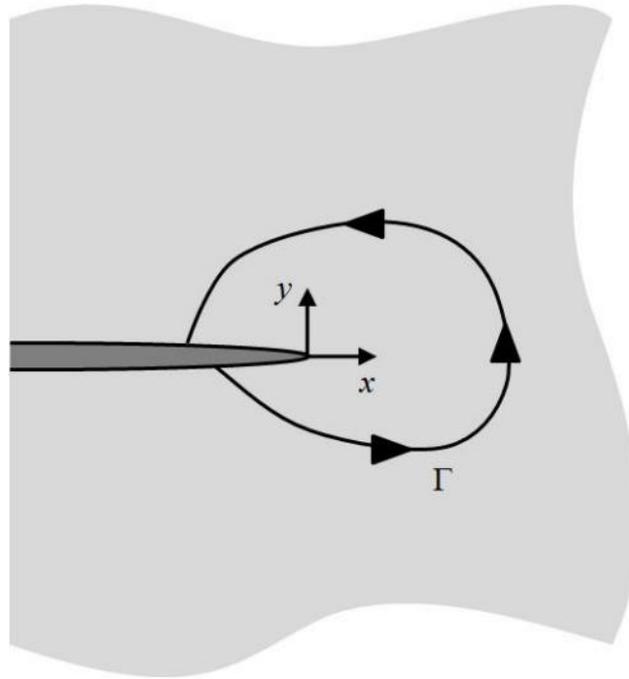


Figura 2.11 Contorno de integração fechado anti-horário para determinar Integral J (33).

2.4.3 Curva R

Muitos materiais com alta tenacidade não falham catastróficamente em valores particulares de J ou CTOD. Por outro lado, esses materiais mostram uma curva R crescente, onde esses valores de tenacidade crescem com o crescimento da trinca. Nos metais, uma curva R crescente é normalmente associada com o crescimento e coalescência de microcavidades (33) (42). As normas ASTM E1820 e BS7448 (36) (37) descrevem os procedimentos para a construção de curvas R para materiais elasto-plásticos, enquanto a norma ASTM E561 descreve o procedimento para determinar K_I versus o crescimento da trinca para materiais lineares-elásticos (43).

A Figura 2.12 mostra o formato típico de uma curva J-R. Nos estágios iniciais de deformação, a curva R tende à verticalidade. Há, na verdade, uma pequena quantidade de crescimento de trinca devido ao efeito de *blunting* (embotamento). Conforme o J cresce, o material falha localmente na ponta da trinca, avançando-a (33) (42).

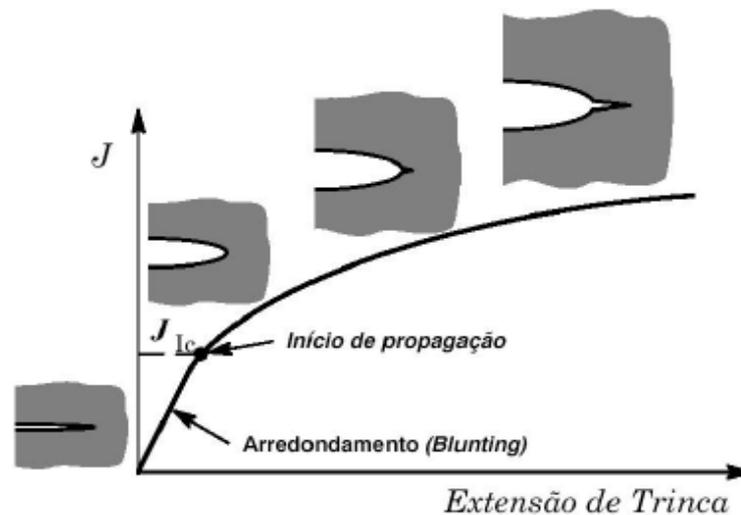


Figura 2.12 Curva J-R esquemática para um material dúctil (33) (42).

Uma medida de tenacidade à fratura J_{1c} é definida como iniciação de um crescimento instável da trinca. O ponto preciso em que o crescimento começa é pouco definido, conseqüentemente a definição de J_{1c} é relativamente arbitrária (33).

Enquanto a tenacidade de iniciação de propagação de um defeito informa sobre o comportamento de materiais dúcteis, a curva R descreve detalhadamente esse comportamento. O formato da curva R em dado tamanho de trinca indica a estabilidade relativa do crescimento da trinca, sendo menos esperado um crescimento instável de trinca de um material com uma maior inclinação da curva R (33) (42).

Os dados para a construção da curva R dependem da determinação do tamanho da trinca. O método mais comum, usando somente um corpo de prova, é o da *Compliance*. Outra técnica comumente aplicada, a análise visual, utiliza múltiplos corpos de prova. Todas essas práticas são normatizadas (36).

Convencionalmente, outra técnica muito explorada é a da *Direct Current Electric Potential Drop Method* (DCPD), ou queda de potencial. Esse método monitora o crescimento de trinca pela mudança dos valores de tensão elétrica causada pela perda de área pela seção do material. Quando uma corrente constante é aplicada a um corpo de prova, o potencial elétrico aumenta conforme a trinca cresce (44) (45).

Ferreira (46) avaliou a fragilização causada pelo hidrogênio no aço API C110 construindo curvas R. Os corpos de prova eram do tipo CT (*Compact Tension*). Para

adquirir os dados de crescimento de trinca, utilizou DCPD, tendo seu procedimento de acordo com as normas.

2.5 Determinação do tamanho de trinca através do potencial elétrico

A DCPD é uma técnica muito utilizada para monitorar o crescimento de trinca durante o teste de fadiga (47). É aplicada em muitos materiais que conduzem eletricidade em uma grande variedade de meios de teste.

A determinação do tamanho de trinca pelo potencial elétrico baseia-se no campo elétrico produzido em um corpo de prova trincado por um fluxo de corrente através dele, sendo função da geometria do corpo de prova e, em particular, do tamanho da trinca. Quando há crescimento de trinca, a área efetiva do corpo de prova decresce e a resistência elétrica aumenta. Dada uma corrente de entrada constante, a magnitude da diferença de potencial entre dois pontos fixos no corpo de prova pode ser relacionada ao comprimento de trinca (47).

A mudança do potencial pode ser registrada pelo tamanho da trinca analiticamente ou por calibração experimental. Os métodos básicos para a determinação do tamanho de trinca pela diferença de potencial elétrico utilizam corrente contínua ou alternada. A técnica mais comum é utilizando corrente contínua. Uma corrente passa através do corpo de prova resultando em um campo elétrico bidimensional constante em todos os pontos da espessura do corpo de prova (45).

O método de corrente contínua é suscetível a efeitos termoelétricos que produzem potenciais. Esse tipo de fenômeno ocorre devido ao campo elétrico do corpo de prova. Este potencial termoelétrico pode ser uma fração substancial da total da tensão. Portanto, o efeito termoelétrico está presente até mesmo sem a corrente de entrada, sendo possível explicá-lo pela subtração das medidas de potencial tomadas quando não houver fluxo de corrente. O efeito termoelétrico pode ser compensado pela tensão quando se inverte o fluxo de corrente (45).

As medidas de potencial elétrico podem ser feitas com algum equipamento que tenha resolução suficiente, com mínima precisão e estabilidade. O método de corrente contínua requer um equipamento capaz de adquirir pequenas mudanças no potencial (dependendo da situação, da ordem de microvolts) (45).

A expressão matemática usada para relacionar a medida de diferença de potencial ao comprimento de trinca é condicionada a uma calibração. A calibração típica do potencial é uma função da geometria do corpo de prova e da magnitude da corrente imposta e da instrumentação do corpo de prova (45).

A técnica de diferença de potencial foi primeiramente utilizada para determinação do comprimento de trinca por Barnette e Troiano (48) em corpos de prova com entalhe. Jonhson (44), mais tarde, desenvolveu uma expressão analítica, 2.12, para relacionar o potencial com o comprimento de trinca. Antunes et al. (49) partiram dessa premissa para validar a aplicação dessa metodologia em corpos de prova tipo SENB (*single edge notch bending*), obtendo resultados satisfatórios.

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\left(\frac{\cosh \frac{\pi x}{2W}}{\cos \frac{\pi a}{2W}} \right)}{\left(\frac{\cosh \frac{\pi x}{2W}}{\cos \frac{\pi a_0}{2W}} \right)} \quad \text{Equação 2.12}$$

Onde V é a tensão, x é relativo à coeficientes de ajuste. Os coeficientes a_0 e V_0 são coeficientes calibrados.

Enquanto a medida visual do comprimento de trinca é limitada à observação da superfície de fratura, a técnica de DCPD supre a medida do comprimento de trinca total incluindo o efeito da curvatura (47).

Jonhson (44) mostrou que a expressão teórica pode correlacionar o potencial com crescimento de trinca. A expressão é sensível aos parâmetros relativos ao corpo de prova, como as dimensões desse. A instrumentação do corpo de prova, aplicando corrente e de leitura de potencial também é relevante.

Lowes e Fearnough (50) observaram que o gráfico de deslocamento na abertura da trinca versus potencial era linear no ponto de iniciação de trinca e que se desviava da linearidade quando se introduziu uma pré-trinca.

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

A Figura 3.1 mostra tubo de AISD soldado pelo processo TIG e eletrodo revestido, utilizado em dutos para *flowlines*. A partir deste tubo, foram retirados os corpos de prova para todos os ensaios previstos aqui. Seu diâmetro externo é de seis polegadas, sendo a espessura de $\frac{3}{4}$ de polegada.



Figura 3.1 Imagem do tubo como recebido.

Com o intuito de verificar a composição química do material, realizou-se uma análise química com um espectrômetro de emissão ótica SPECTRA modelo Spectrolab LAVFA18.

O ataque macrográfico para revelação do cordão de solda foi realizado com o reagente composto por: 50 mL de HCl, 50 mL de H₂O, 20 mL de H₂O₂ (30%) em temperatura ambiente que, segundo a literatura, é o mais eficaz (8). As amostras foram imersas em solução por dois minutos, até o cordão se tornar aparente.

A caracterização microestrutural seguiu o procedimento metalográfico padrão. A sequência consiste em lixamento até a granulometria comercial de 600, efetuando-se o polimento com panos específicos e suspensão de alumina, sendo posteriormente atacadas quimicamente visando à revelação da microestrutura do material. Para tal foram escolhidos

dois ataques. O primeiro depende da ação eletrolítica de uma solução de KOH 56%, com uma tensão de 5 V aplicada por 10 segundos. Em paralelo, alguns corpos de prova foram atacados com o reagente Groesbeck na temperatura de 90°C por 20 segundos. Esse último consiste de uma mistura de 30g de KMnO_4 , 30g NaOH em 100 ml de água destilada.

Para a análise quantitativa das fases e do espaçamento austenítico na microestrutura, utilizou-se o software de análise de imagens Image J. A partir das metalografias, as fases presentes foram segmentadas e caracterizadas através das ferramentas do software.

Para a caracterização do comportamento mecânico do material, foram realizados ensaios de microdureza e tração. Os ensaios de microdureza foram efetuados na seção longitudinal em amostras preparadas para observação microestrutural. Os procedimentos obedeceram a norma NBR NM 188-1 (51), com carga de 0,3 kgf. O microdurômetro utilizado foi o modelo Duramin da marca Struers.

Os ensaios de tração foram baseados nas especificações técnicas da norma ASTM E8 (52) e realizados com o emprego de uma máquina servo-hidráulica modelo MTS 810. As dimensões dos corpos de prova utilizados nestes ensaios são apresentadas na Figura 3.2. O corpo de prova foi retirado do material de base com o intuito de validar as informações apresentadas pelo fabricante.

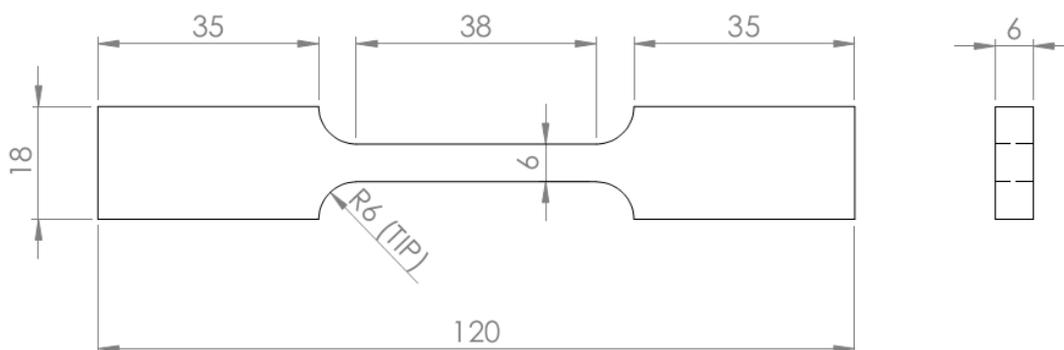


Figura 3.2 Corpo de prova de tração utilizado (mm).

3.2 Corpos de prova de tenacidade à fratura

Os ensaios de tenacidade à fratura foram realizados em corpos de prova tipo SENB da mecânica da fratura. A preparação desses corpos de prova obedeceu às normas de tenacidade à fratura BS7448 e ASTM E1820 (36) (37). A usinagem foi realizada com um equipamento de corte por eletroerosão a fio, da marca Fanuc, modelo Robocut, garantindo-se um bom acabamento superficial.

A Figura 3.3 exibe a construção do corpo de prova.

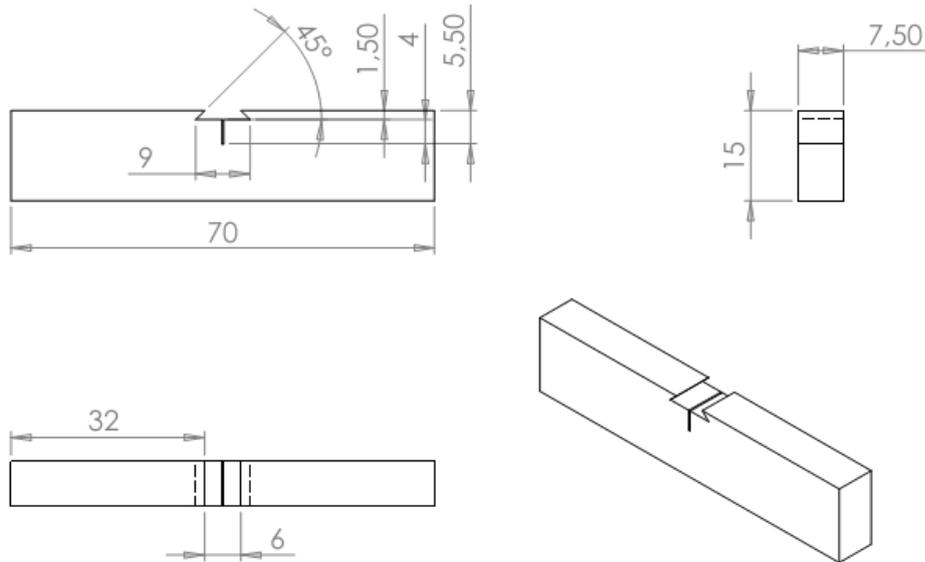


Figura 3.3 Dimensões do corpo de prova tipo SENB da mecânica da fratura (mm).

Os detalhes referentes à nomenclatura e especificações das dimensões seguem a norma ASTM E1820 (36). A espessura é representada por B ; W é a altura do corpo de prova; a é o comprimento da trinca.

A Figura 3.4 ilustra a relação da orientação dos corpos de prova em relação ao tubo. Alguns cortes para confecção são mostrados na Figura 3.5. Esses cortes foram realizados com dimensões de 15 mm por 7,5 mm, ou seja, dimensões finais da seção transversal. Os corpos de prova foram usinados seguindo a orientação L-R apresentada pela ASTM E1820 (36).

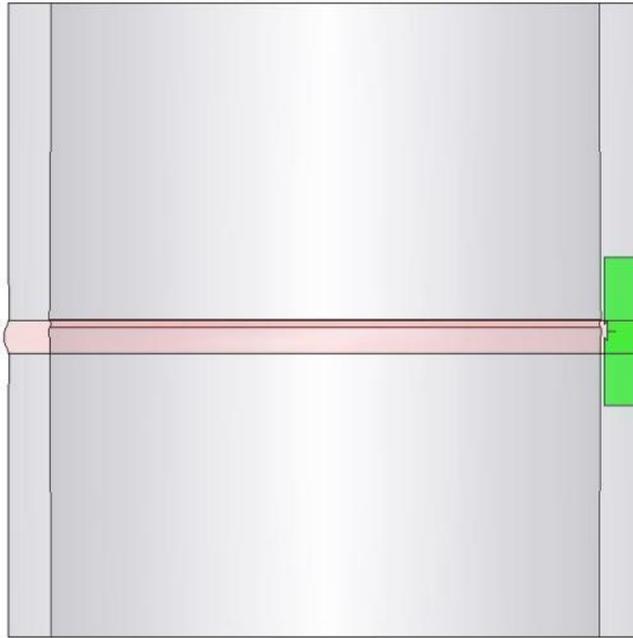


Figura 3.4 Representação da orientação dos corpos de prova (verde) em relação ao tubo.



Figura 3.5 Cortes transversais à solda no tubo como recebido, 15 por 7,5 mm.

O material retirado do tubo é apresentado na Figura 3.6. Nota-se a solda em destaque. O contraste da solda foi obtido através do ataque para revelação da macrografia.

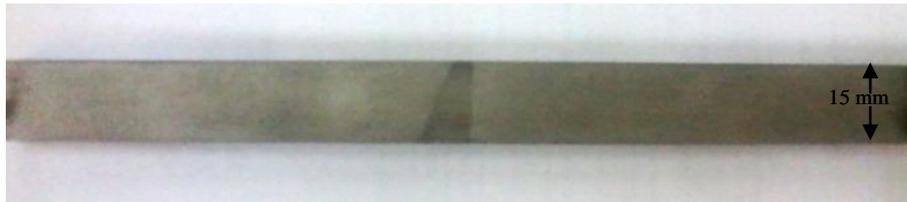


Figura 3.6 Macrografia do material retirado do tubo.

O artifício da macrografia foi usado para entalhar os corpos de prova de acordo com as regiões definidas para os ensaios. Foram retirados corpos de prova do material de base (MB), metal de solda (MS) e zona termicamente afetada (ZTA). O esquema para entalhar os corpos de prova, de acordo com a região, é apresentado na Figura 3.7.

A marcação realizada na Figura 3.7 (a) representa a posição final dos entalhes em corpos de prova da região do metal de base. A Figura 3.7 (b) representa a posição dos entalhes no corpo de prova do metal de solda, enquanto a Figura 3.7 (c) da zona termicamente afetada.

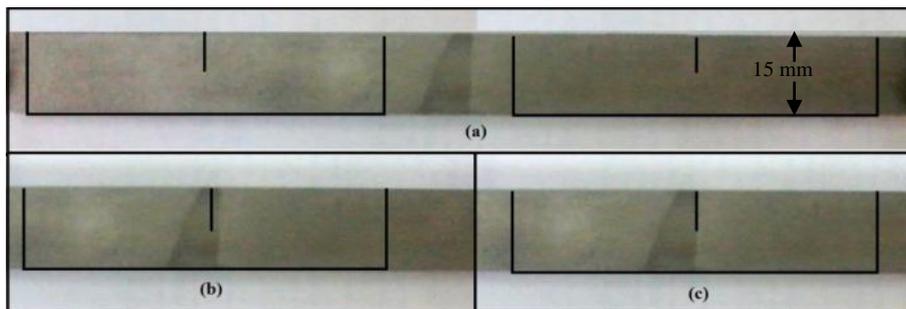


Figura 3.7 Esquemas dos entalhes, sendo (a) Metal de Base, (b) Metal de Solda e (c) Zona Termicamente Afetada.

A pré trinca de fadiga geralmente é introduzida com o intuito de simular o pior defeito possível, um defeito extremamente agudo atuando como concentrador de tensões. O pré-trincamento dos corpos de prova tipo SENB seguiu o procedimento descrito na ASTM E399 (35), buscando a relação a/W de 0,5. Para obter a pré-trinca, utilizou-se uma máquina servo-hidráulica modelo MTS 810.

É interessante observar que os resultados posteriores somente serão válidos se a relação de a/w inicial obedecer ao intervalo de 0,45 a 0,55. Esta prática é descrita pela norma BS 7448 (37).

3.3 Proteção catódica

Com o intuito de simular o efeito deletério do hidrogênio, os ensaios foram realizados utilizando proteção catódica. Os potenciais escolhidos simulam determinadas aplicações do material. Essa proteção pode ser realizada para evitar corrosão por fresta ou pite, em condições de utilização extrema. Pode ser comparada ainda com a proteção residual gerada por conexões com estruturas protegidas.

O pré-carregamento com hidrogênio, comum nesses ensaios, não foi realizado. Em alguns testes preliminares realizados no laboratório, foi observado que o resultado final não foi alterado pela ação de um pré-carregamento hidrogenado, conforme verificado por Johnsen (29).

Os corpos de prova foram polarizados por corrente impressa com dois potenciais diferentes: -650 mV e -850 mV em relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). As polarizações foram realizadas em temperatura ambiente.

Com relação à eletroquímica da proteção catódica, foi utilizado um potenciostato para aplicação da corrente. Os contraeletrodos utilizados são de titânio revestido com terras raras. O meio escolhido foi a água do mar sintética, sendo preparada conforme a norma ASTM D1141 (53). A Figura 3.8 exhibe o sistema de polarização, onde CP representa o corpo de prova, ER o eletrodo de referência e CE, o contra eletrodo ao fundo.

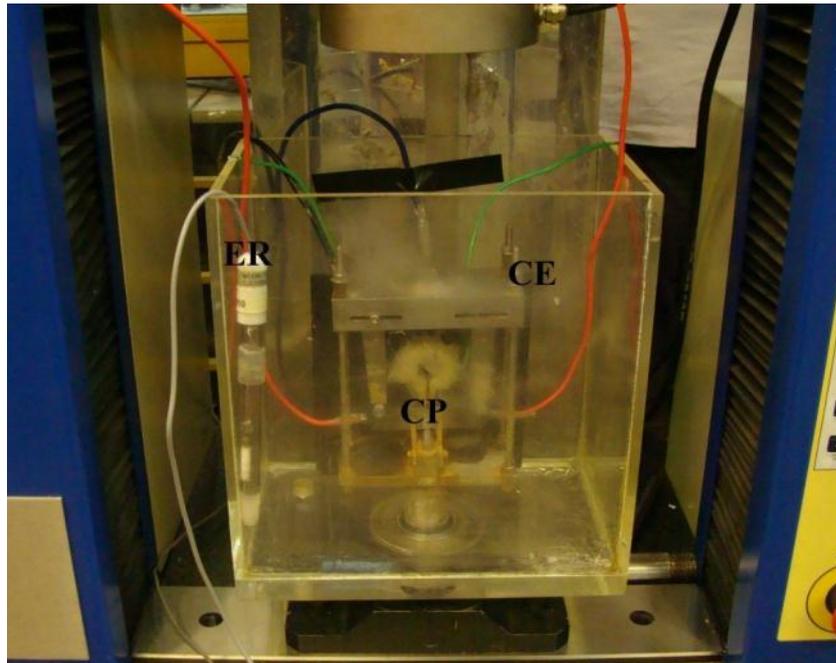


Figura 3.8 Sistema de polarização utilizado.

3.4 Instrumentação dos corpos de prova

A instrumentação dos corpos de prova depende dos parâmetros a serem adquiridos para avaliar a tenacidade à fratura do material. O *clip gauge* tem o intuito de gerar dados para quantificação do CTOD. A instrumentação para DCPD tem a capacidade de obter o tamanho da trinca instantâneo.

O tamanho da trinca pode ser obtido pelo método de *compliance*, Porém, as máquinas de ensaios disponíveis impossibilitam a utilização deste método, devido aos múltiplos passos de carregamento e descarregamento que deveriam ser empregados.

3.4.1 Clip gauge

Extensômetros submersíveis do tipo *clip gauge* foram utilizados para monitorar valores de abertura da boca da trinca (CMOD) dos corpos de prova em função do tempo. O *clip gauge* é apresentado na Figura 3.9.

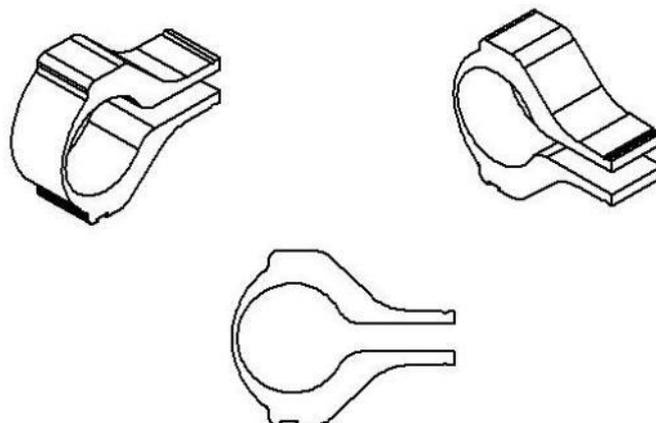


Figura 3.9 Desenho esquemático do *Clip gauge* utilizado nos ensaios.

Os dados de CMOD foram coletados com um sistema de aquisição do tipo *Spider 8*. Um tambor de calibração com resolução de 0,02 mm foi utilizado para aferição e calibração dos *clip gauges*, garantindo sua confiabilidade.

A Figura 3.10 mostra o procedimento adotado por Johnsen (29) para determinação do limiar de propagação subcrítica da trinca. Observa-se que durante o passo de aplicação de uma carga, o valor do CMOD, que no passo anterior estava estável, continua crescendo, mesmo sem ser estabelecido um novo patamar de carregamento. Na ocorrência do fenômeno, calcula-se o valor de CTOD relativo ao limiar de propagação subcrítica, chamado de δ_i .

Além da propagação subcrítica da trinca, é possível obter os valores de CTOD crítico a partir da medida do CMOD. A Figura 3.11 mostra o procedimento de Johnsen (29) adaptado conforme a aquisição de sinal usada.

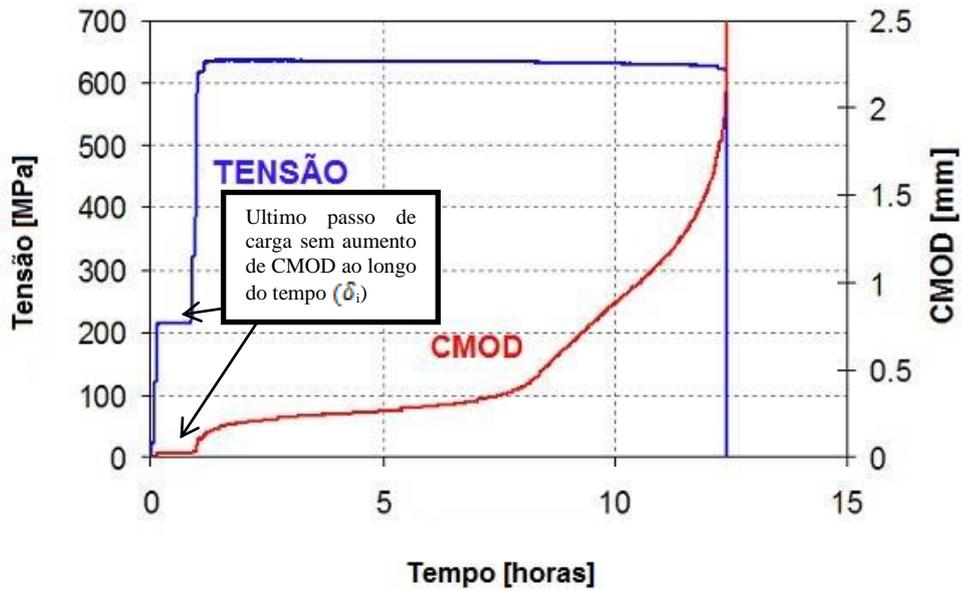


Figura 3.10 Aplicação de carga com monitoramento do CMOD em paralelo, adaptado de Johnsen (29).

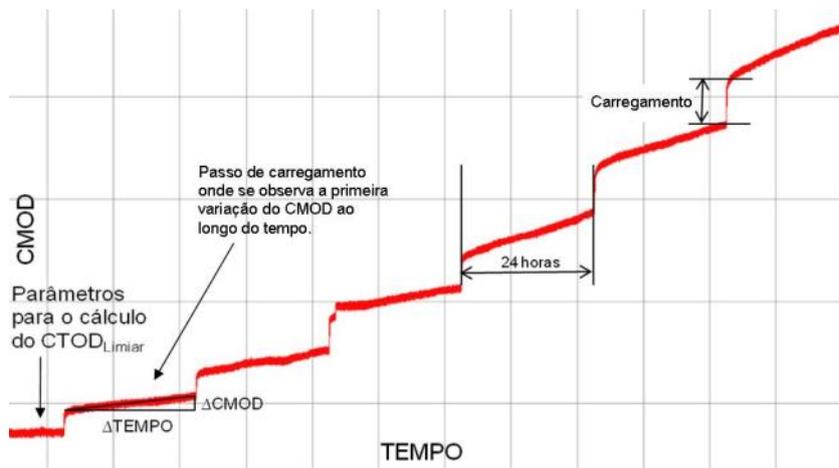


Figura 3.11 Aquisição de CMOD por tempo utilizada.

3.4.2 DCPD

Para monitorar o crescimento de trinca, foi utilizado o método de DCPD. O esquema da instrumentação do corpo de prova apresenta-se na Figura 3.12, seguindo Antunes et al. (49).

A aquisição dos dados de tensão foi efetuada com um multímetro digital de 8 dígitos e meio de resolução, ou seja, na ordem de microvolts. Essa precisão é importante, pois possibilita a avaliação de pequenos incrementos de trinca.

A Figura 3.12 apresenta o esquema das ligações dos terminais onde é aplicada a corrente, mostrando também os terminais onde é medida a tensão resultante. A ligação dos terminais ao corpo de prova foi realizada através de solda ponto. O terminal de corrente foi ligado no ponto central das extremidades do corpo de prova.

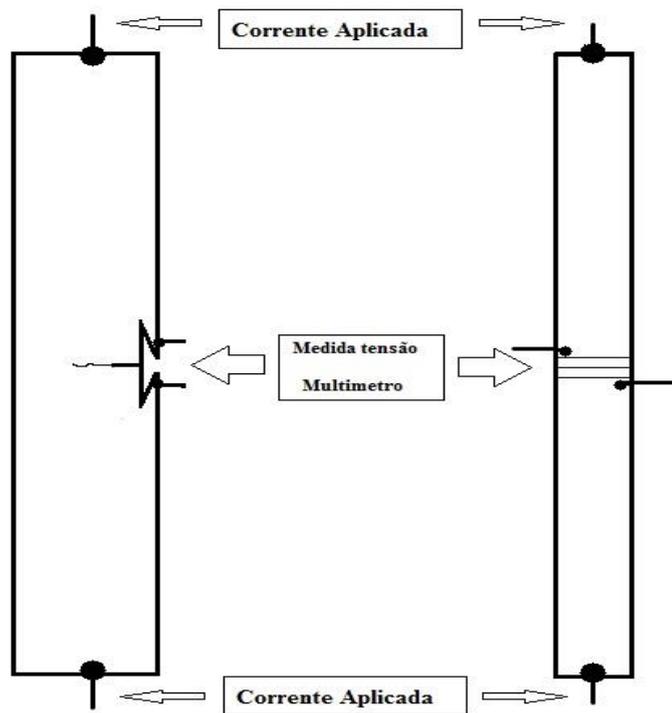


Figura 3.12 Desenho esquemático da instrumentação do corpo de prova para DCPD.

Para a ligação dos terminais de medida de potencial deve ser observada a posição da solda desses terminais, pois esse parâmetro é determinante no resultado das equações de comprimento de trinca. Na medida de tensão, o ponto de aquisição foi posicionado a 1 mm em relação a extremidade do rabo de andorinha, distanciando também 1 mm da extremidade do corpo de prova, como apresentado pela Figura 3.13.

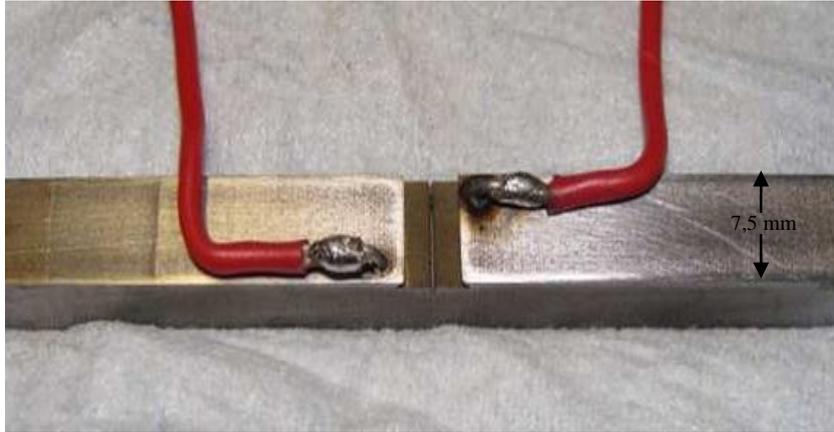


Figura 3.13 Terminais para leitura da tensão.

Para evitar a ação do meio sobre os terminais e uma possível desconexão, foi aplicada uma resina epoxi, isolando os contatos. Esta resina é inerte e estável ao meio, possibilitando o total isolamento dos terminais, como exibido na Figura 3.14.

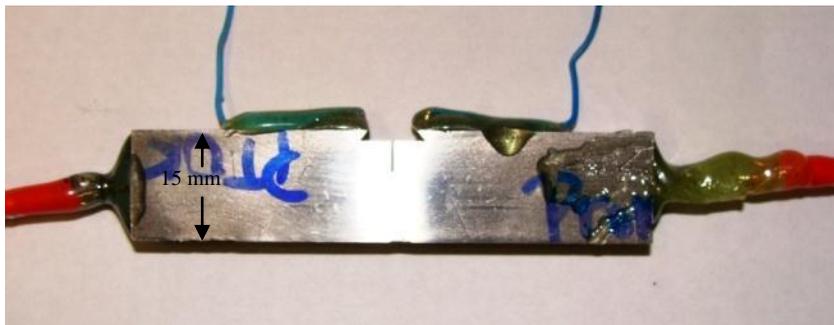


Figura 3.14 Contatos dos terminais isolados com resina epoxi.

Para o cálculo do tamanho de trinca foi utilizada a Equação 3.1 validada por Antunes et al. (49). Todos os coeficientes da Equação 3.1 são descritos nas Equações 3.2 a 3.7.

$$a = \frac{2W}{\pi} \cos^{-1} \sqrt{\left[\frac{1 - B_1^2}{B_2 - B_1^2 B_3} \right]} \quad \text{Equação 3.1}$$

$$\text{Onde } B_1 = \frac{e^{v/2K} - 1}{e^{v/2K} + 1} \quad \text{Equação 3.2;}$$

$$B_2 = \operatorname{sech}^2\left(\frac{\pi f}{2W}\right) \quad \text{Equação 3.3;}$$

$$B_3 = \operatorname{sech}^2\left(\frac{\pi d}{2W}\right) \quad \text{Equação 3.4;}$$

$$K = \frac{v_{cal}}{2 \ln \left[\operatorname{mod} \left(\frac{\alpha + \beta}{\alpha - \beta} \right) \right]} \quad \text{Equação 3.5;}$$

$$\alpha = \sqrt{\operatorname{mod} \left[B_2 \cos^2 \frac{\pi a_{cal}}{2W} - 1 \right]} \quad \text{Equação 3.6;}$$

$$\beta = \sqrt{\operatorname{mod} \left[B_3 \cos^2 \frac{\pi a_{cal}}{2W} - 1 \right]} \quad \text{Equação 3.7.}$$

Onde ; “ a_{cal} ” representa o comprimento inicial da trinca; “ d ” representa a distância da conexão de corrente com o plano da trinca; “ e^v ” é a tensão medida; “ f ” representa a distância da conexão de leitura de potencial com o plano da trinca e “ v_{cal} ” é a tensão inicial.

3.5 Ensaio de *step loading*

Os ensaios com a técnica de *step loading* foram baseados na norma ASTM F1624 (28). Esse ensaio possibilita a determinação do limiar (*threshold*) dos parâmetros de tenacidade assistido pelo meio, também chamado iniciação. Além dos valores relativos à iniciação, podemos obter os valores de carga máxima.

Estes ensaios consistiram de passos de carregamento aumentando o fator de intensidade de tensões (K apresentado na Equação 3.8). Para os três primeiros passos, o aumento de carga foi relativo ao aumento do fator de intensidade de tensões em 5 MPa·m^{1/2}, e de 2 MPa·m^{1/2} para os passos posteriores até a fratura. Para obtenção das cargas levou-se em conta um valor de a/W inicial igual a 0,5, calculado conforme a Equação 3.8, válida para corpos de prova tipo SENB (35). Para as dimensões do corpo de prova utilizado, cada 1 MPa·m^{1/2} equivale a 86,3 N.

$$K = \frac{PS}{BW^{\frac{3}{2}}} f\left(\frac{a}{W}\right)$$

Equação 3.8

Onde K é o fator de intensidade de tensões; P representa a força aplicada no corpo de prova; S é o Spam, ou a distância entre os dois aplicadores de tensão causando flexão; B é a espessura; e $f\left(\frac{a}{W}\right)$ é função do tamanho da trinca, tipo e altura do corpo de prova (tabelado), os valores são detalhados na BS 7448 (37).

Os passos de carga foram aplicados com periodicidade de 24h quando submetidos à ação do meio, permanecendo com a carga constante durante este período. O término dos ensaios se deu na fratura dos corpos de prova, quando é determinado o valor máximo de tenacidade à fratura do material.

Para os ensaios realizados ao ar foi adotado um menor intervalo entre os passos de carga, isto é, uma hora. Esta prática tem como objetivo diminuir o tempo de ensaio. A partir desse detalhe, o restante do procedimento de ensaio foi exatamente igual aos testes realizados em água do mar com proteção catódica.

Todos os ensaios foram realizados na máquina de ensaios mecânicos EMIC com capacidade para ensaios até 20 kN.

3.6 Ensaio por controle de deslocamento

Nos ensaios envolvendo o meio é necessária uma velocidade de deslocamento suficientemente baixa para permitir a ação do hidrogênio. Levando em consideração a simulação da ação do meio, foi escolhida a velocidade mínima de operação do equipamento 2×10^{-6} mm/s. Com esses ensaios, a partir dos mesmos corpos de prova padronizados, é possível obter valores de tenacidade à fratura. Os valores obtidos serão comparados com o método do *Step Loading*.

Ambos os ensaios foram realizados na máquina de ensaios mecânicos EMIC com capacidade para 30 kN.

3.7 Cálculo de CTOD e integral J

Conforme ASTM E-1820 (36) e BS7448 (37), o valor da integral J é dividido entre a componente elástica (J_{el}) e a componente plástica (J_{pl}), como demonstrado na Equação 3.9. Estes valores são determinados separadamente. O objetivo é melhorar a precisão do J estimado e obter um valor de J consistente quando as condições aplicadas são próximas ao regime linear elástico.

$$J = J_{el} + J_{pl} \quad \text{Equação 3.9}$$

Para cada etapa de carregamento que a trinca cresce, o valor de J_{el} é obtido diretamente através da Equação 3.10.

$$J_{el} = \frac{K_i^2 (1-\nu^2)}{E} \quad \text{Equação 3.10}$$

Sendo K_i o fator intensidade de tensões em dado momento, ν o coeficiente de Poisson do material, para os aços é de 0,3; E o módulo de elasticidade do material. A componente plástica instantânea (J_{pl}) é obtida através da Equação 3.11. Podemos ainda resumir a Equação 3.11 na Equação 3.12, caso a força máxima seja utilizada para encontrar o valor da integral J.

$$J_{pl(i)} = \left[J_{pl(i-1)} + \left(\frac{\eta_{pl}}{b_{(i-1)}} \right) \left(\frac{A_{pl(i)} - A_{pl(i-1)}}{B_N} \right) \right] \times \left[1 - \gamma_{pl} \left(\frac{a_{(i)} - a_{(i-1)}}{b_{(i-1)}} \right) \right] \quad \text{Equação 3.11}$$

$$J_{pl} = \frac{\eta_{pl} A_{pl}}{B(W-a_0)} \quad \text{Equação 3.12}$$

Onde A_{pl} é a área abaixo da curva força (“F”) x deslocamento (“q”), como apresentado pela Figura 3.15; $B_N = B$ se não há entalhes laterais no CP, sendo B a espessura do CP; b_i representa a medida de $W-a_i$; Os valores de $\eta_{pl} = 1,9$ e $\gamma_{pl} = 0,9$ se A_{pl} for usado para calcular a integral J; $(i-1)$ representa os valores dos incrementos imediatamente anteriores.

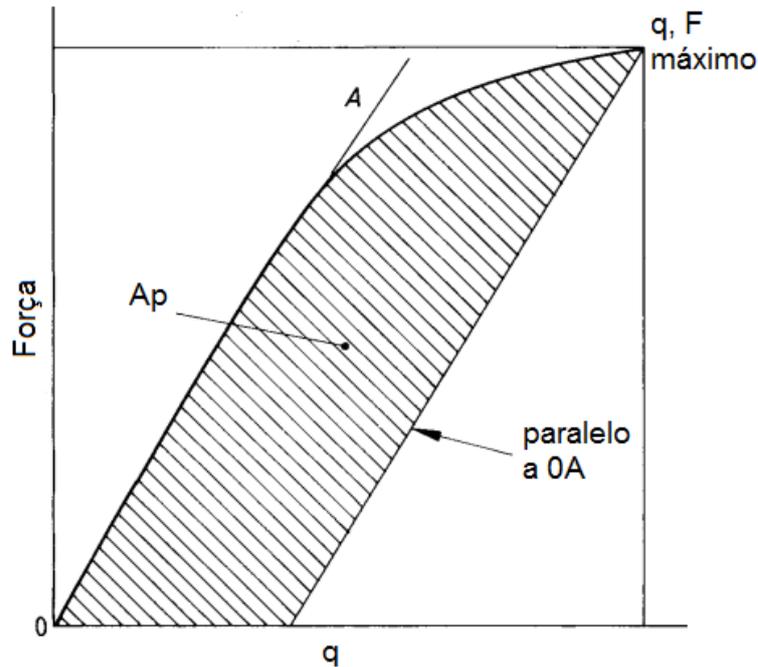


Figura 3.15 Curva Força x Deslocamento, adaptado de BS7448 (37).

Com o cálculo de J e com o tamanho da trinca medido de $(a_i - a_0)$, onde a_0 é o tamanho da trinca antes do início do ensaio, a curva J-R é obtida aplicando-se as Equações 3.9 a 3.11 para os sucessivos incrementos do crescimento da trinca.

Para a utilização da Equação 3.11, são necessárias medidas simultâneas de carga, deslocamento e comprimento da trinca.

Conforme a BS7448 (37), o valor de CTOD em um determinado valor de carga dá-se a partir da obtenção de V_p , conforme a Figura 3.16.

Obtendo o Valor de “ V_p ”, que no caso dos corpos de prova do tipo SENB pode ser obtido com o extensômetros tipo *clip gauge*, deve-se obter outros parâmetros conforme a Equação 3.13.

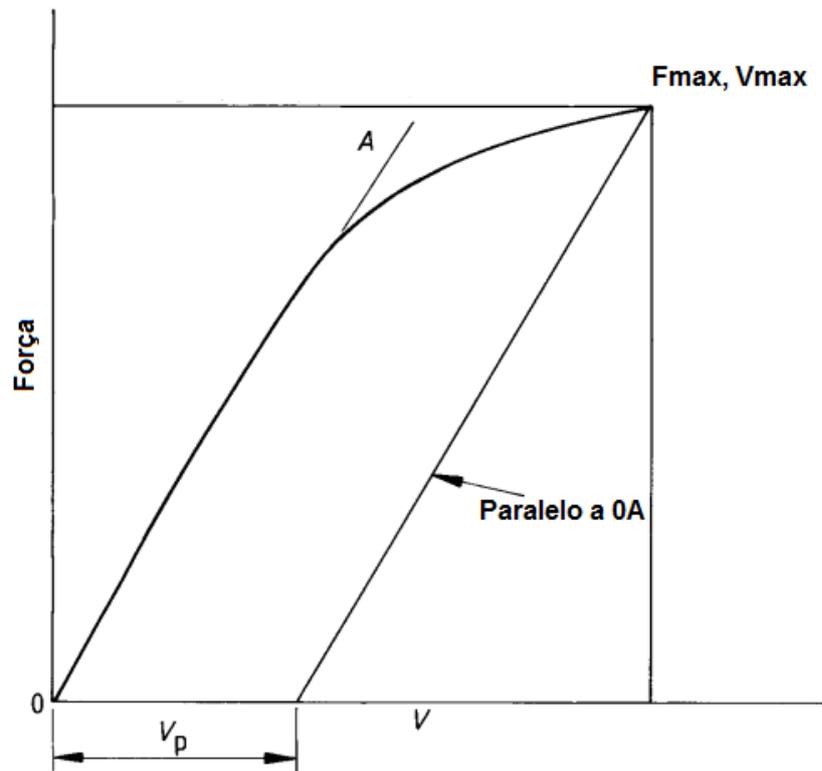


Figura 3.16 Gráfico para obtenção de V_p (37), adaptado de BS7448 (37).

Fisicamente, “ V_p ” significa a porção plástica da abertura da boca do entalhe (CMOD). A reta paralela à deformação elástica (“ OA ”), passando pelo ponto de força máxima, tem o intuito de excluir a componente elástica. Analogamente, esse processo poderia ser reproduzido pela medida direta do CMOD num corpo de prova submetido à carga “ F_{max} ”.

$$\delta = \frac{(1-\nu^2)K^2}{2\sigma_{YS}E} + \frac{0,4(W-a_0)(V_p)}{0,4W+0,6a_0+z} \quad \text{Equação 3.13}$$

Onde δ representa o valor de CTOD; ν representa o coeficiente de Poisson; K é o fator de intensidade de tensões; W é a altura do corpo de prova; a_0 é o comprimento inicial de trinca; V_p representa a componente plástica da leitura de CMOD; σ_{YS} é a tensão de escoamento do material; E é o modulo de elasticidade do material e z é a distância do plano de medição do CMOD até o topo do corpo de prova.

A norma ASTM E1820, ainda estabelece uma relação entre CTOD e integral J. A Equação 3.14 estabelece essa relação como:

$$\delta = \frac{J}{m\sigma_Y} \quad \text{Equação 3.14}$$

O coeficiente δ é o CTOD; J é o valor da integral J; σ_Y representa a tensão de escoamento; “m” é o coeficiente resultante da Equação 3.15:

$$m = A_0 + A_1 \left(\frac{\sigma_{YS}}{\sigma_{TS}} \right) + A_2 \left(\frac{\sigma_{YS}}{\sigma_{TS}} \right)^2 + A_3 \left(\frac{\sigma_{YS}}{\sigma_{TS}} \right)^3 \quad \text{Equação 3.15}$$

A tensão de escoamento é representada por σ_{YS} ; a tensão máxima σ_{TS} ; os coeficientes A_0 , A_1 , A_2 e A_3 são coeficientes resultantes das Equações 3.16 a 3.19.

$$A_0 = 3,18 - 0,22 \left(\frac{a}{w} \right) \quad \text{Equação 3.16}$$

$$A_1 = 4,32 - 2,23 \left(\frac{a}{w} \right) \quad \text{Equação 3.17}$$

$$A_2 = 4,44 - 2,29 \left(\frac{a}{w} \right) \quad \text{Equação 3.18}$$

$$A_3 = 2,05 - 1,06 \left(\frac{a}{w} \right) \quad \text{Equação 3.19}$$

3.8 Medida de tamanho de trinca

As medidas referentes aos tamanhos de trinca dos corpos ensaiados foram realizadas conforme mostra a Figura 3.17. A partir da média dos cinco valores registrados, foi encontrado o comprimento da trinca usado nas equações.

O valor foi somado ao valor do comprimento usinado para acoplamento do *clip gauge*, que equivale a 1,5 mm. A medida até o final do corpo de prova não pode ser direta, pois esse 1,5 mm encontra-se em outro plano, no processamento da imagem, esse valor seria distorcido.

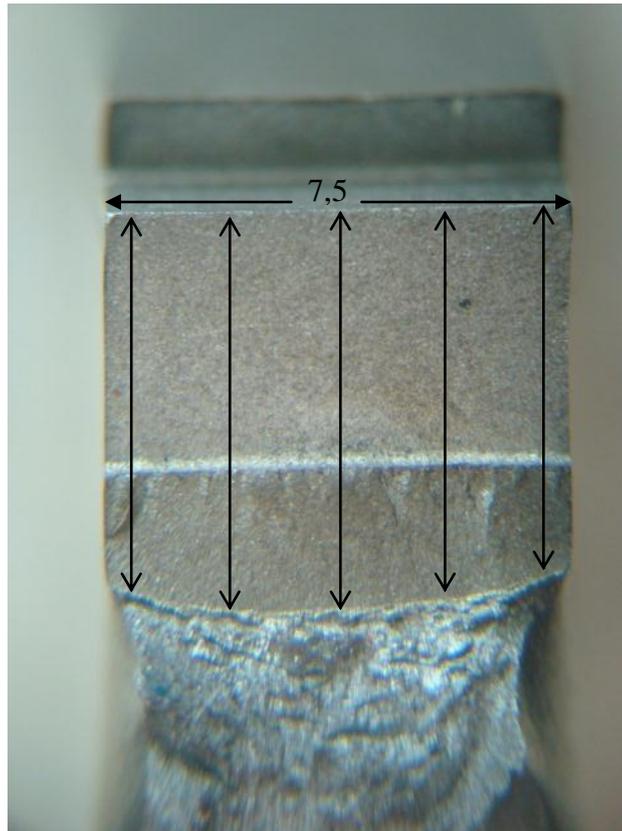


Figura 3.17 Medida do comprimento de trinca.

Além das equações da mecânica da fratura, a calibração do valor inicial de trinca é utilizada para calibrar a DCPD.

3.9 Análises fractográficas

As superfícies das fraturas foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) Shimadzu SS-550.

As fraturas analisadas correspondem aos ensaios de tenacidade à fratura ao ar e em água do mar sintética com proteção catódica. As imagens de interesse foram capturadas logo após a trinca de fadiga, na região da interface entre esta e a fratura. Os corpos de prova rompidos nos ensaios de tenacidade à fratura em água do mar foram limpos com ácido nítrico a 60°C, por vinte minutos, conforme sugere a norma ASTM G1 (54), para remoção do carbonato de cálcio e do hidróxido de magnésio (camada calco magnesiana) precipitados durante o ensaio.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Materiais

A composição química do material utilizado (metal base) nos ensaios de tenacidade à fratura consta na Tabela 4.1. Trata-se do aço inoxidável superduplex UNS S32760, com um PRE_n calculado de 42,2.

Tabela 4.1 Composição química do material estudado.

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	W	Cu
% peso	0,0729	0,368	0,444	0,0165	<0,001	25,83	6,81	3,98	0,0166	0,118

A título de ilustração, as Figuras 4.1 e 4.2 mostram macrografias da solda circunferencial que une os tubos de superduplex. Como comentado no capítulo anterior, corpos de prova serão preparados a partir desta junta soldada para a avaliação do efeito do hidrogênio sobre a tenacidade à fratura.

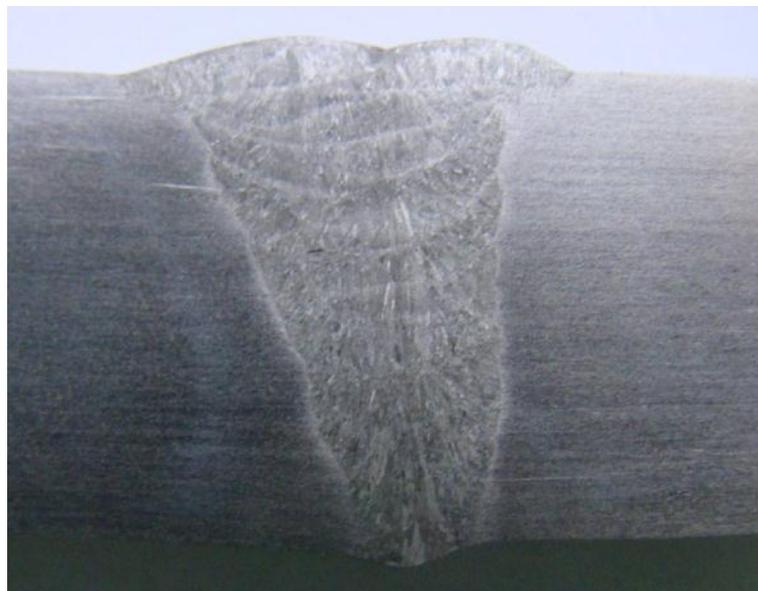


Figura 4.1 Macrografia mostrando o cordão de solda.

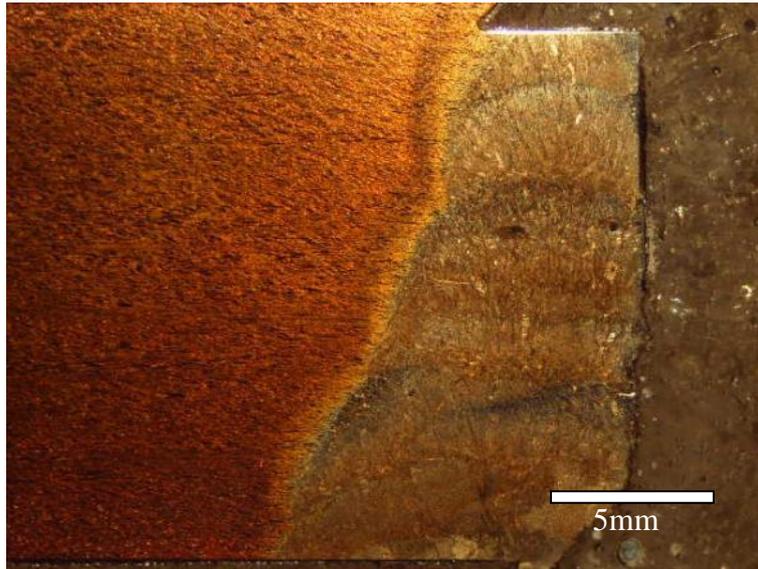


Figura 4.2 Macrografia revelada com o ataque eletrolítico.

Na Figura 4.3, observa-se a microestrutura do metal de base (MB) revelada por ataque eletrolítico, sendo constituída por 54,4% de ferrita e 45,6% de austenita.



Figura 4.3 Microestrutura do metal de base revelada com ataque eletrolítico.

As Figuras 4.4 a 4.6 apresentam a região da ZTA do AISD. A Figura 4.5 apresenta um defeito de soldagem do tipo poro. Uma descontinuidade de maior gravidade quase do tipo trinca pode ser observada na Figura 4.6. Também se pode observar nas imagens o metal base, com sua estrutura duplex, e o metal de solda (MS).

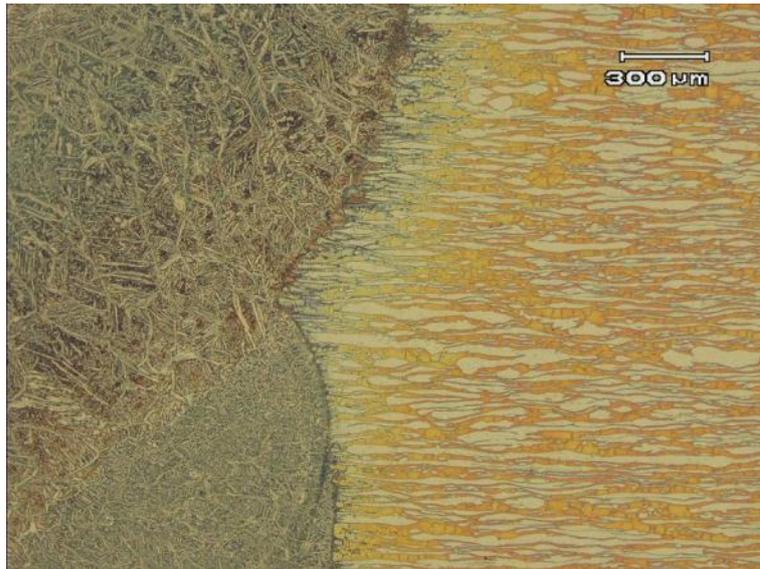


Figura 4.4 ZTA revelada com o reagente Groesback.

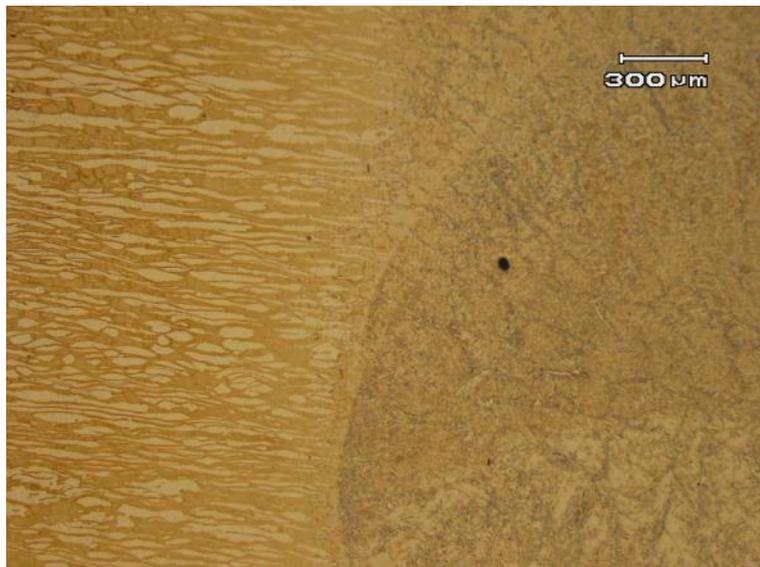


Figura 4.5 ZTA revelada com ataque eletrolítico exibindo poro.



Figura 4.6 Ataque Groesback revelando descontinuidade de soldagem.

O perfil de dureza exibido na Figura 4.7 foi construído ao longo de uma linha que vai desde o metal base até o metal de solda. A Tabela 4.2 mostra a média de durezas obtidas em cada região analisada. Essas durezas foram realizadas utilizando a carga de 0,3 kgf.

Tabela 4.2 Dureza média e desvio padrão das regiões MB, ZTA e MS do AISD.

	MB	ZTA	MS
Dureza Média [HV 0,3 kgf]	307,6	330,2	301
Desvio Padrão [HV 0,3 kgf]	12,7	10,5	26,2

Perfil de Dureza

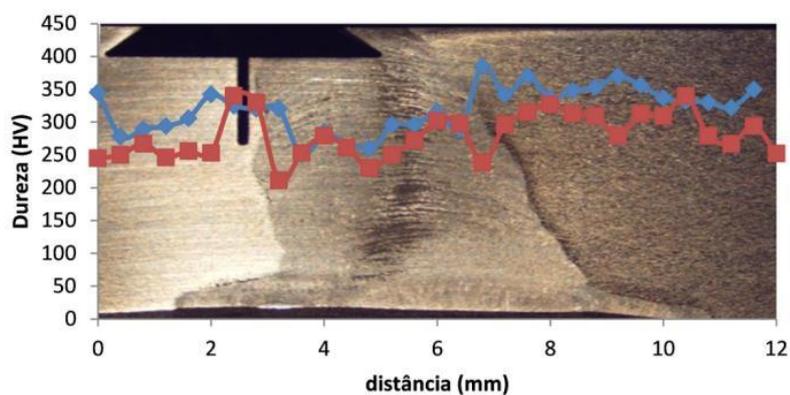


Figura 4.7 Perfil de dureza do corpo de prova (0,3 kgf)

A Figura 4.8 mostra o resultado do ensaio de tração de uma amostra de metal base do aço superduplex. Normalmente esse ensaio normatizado necessita de mais corpos de prova para validação dos valores. Porém, nesse caso, foi realizado com o critério de comparação com os valores das especificações do material fornecidos pelo fabricante. A tensão de escoamento (σ_y) alcançou o valor de aproximadamente 750 MPa, enquanto o módulo de elasticidade (E) ficou na ordem de 200 GPa, valores esses condizentes com aqueles apresentados nos dados fornecidos pelo fabricante do material.

4.2 Comprimento de trinca

A **Error! Reference source not found.**exibe os resultados de comprimento de pré-trinca obtido pela análise visual após os ensaios. A precisão dos valores de trinca é determinante para a obtenção de resultados coerentes de tenacidade à fratura.

Tabela 4.3 Resultados de comprimento de trinca encontrados.

Região\meio	Ar	-650mV _{ECS-SL}	-850mV _{ECS-SL}
Material de base	7,9	7,9	7,6
ZTA	8,0	7,6	7,8
Solda	8,4	7,9	8,1

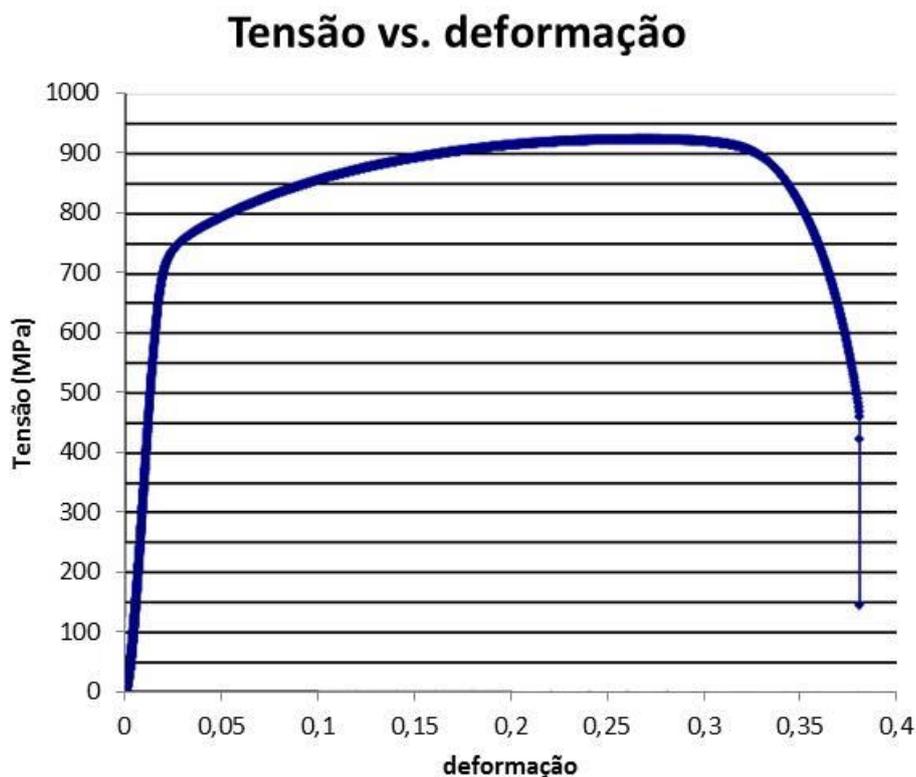


Figura 4.8 Ensaio de tração do AISD.

4.3 Tenacidade à fratura ao ar

A Figura 4.9 mostra os resultados de carga x CMOD dos ensaios de tenacidade à fratura realizados ao ar. A partir dessas curvas, é possível obter os valores de V_p , que em seguida serão empregados para calcular o CTOD. A Figura 4.10 mostra os resultados de carga x deslocamento, de onde é possível obter os valores de A_{pl} , indispensáveis para o cálculo de integral J. A Tabela 4.4 apresenta todos os dados obtidos nos ensaios de tenacidade à fratura ao ar para as três regiões das juntas soldadas, isto é, os valores de V_p e A_{pl} , bem como aqueles calculados de CTOD e integral J. Adicionalmente, a Tabela 4.4 também dá os valores respectivos de K. Os resultados apresentam a média da tenacidade revelada por três amostras. Para realização destes ensaios, os steps de carga atuavam com uma hora de intervalo, resultado na duração de um dia para cada ensaio.

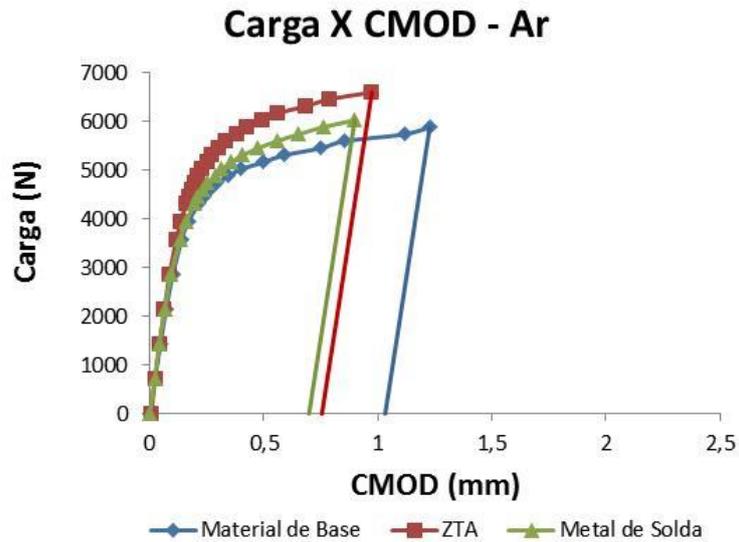


Figura 4.9 Carga x CMOD dos ensaios realizados ao ar.

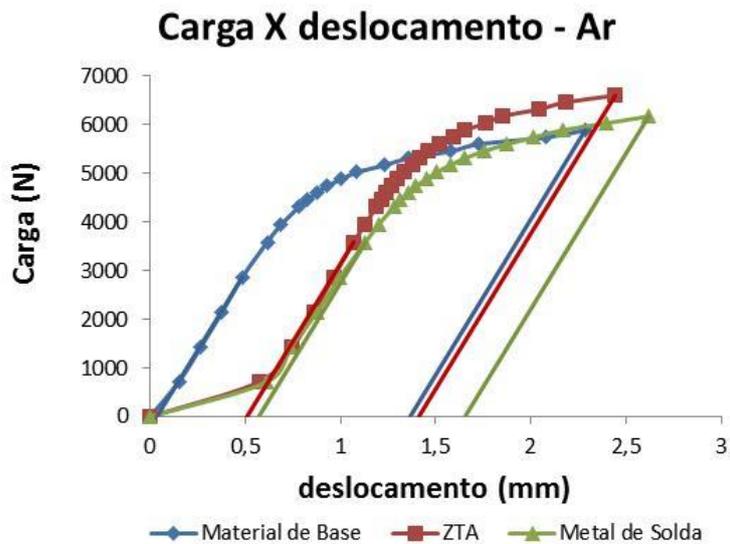


Figura 4.10 Carga x deslocamento dos ensaios realizados ao ar.

Tabela 4.4 Dados obtidos nos ensaios de tenacidade à fratura ao ar.

	V _p	A _{pl}	K _{máx} [MPa.m ^{-1/2}]	CTOD [mm]	J [KJ/m ²]
Material de Base	1,03	7059,948	73,9	0,29	275
ZTA	0,75	5493,123	86,6	0,21	234
Metal de Solda	0,69	6050,373	87,5	0,17	267

4.4 Tenacidade à fratura com potencial catódico de $-650\text{ mV}_{\text{ECS}}$

As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam os resultados de carga x CMOD e carga x deslocamento dos ensaios realizados em água do mar sintética sob proteção catódica de $-650\text{ mV}_{\text{ECS}}$, respectivamente. Como nos ensaios ao ar, a partir desses gráficos, obtêm-se os valores de V_p e A_{pl} . A Tabela 4.5 mostra os valores de V_p e A_{pl} encontrados, bem como os valores calculados de CTOD e integral J, além do parâmetro K para as diferentes regiões da junta soldada. Para realização destes ensaios, os steps de carga atuavam com um dia de intervalo, resultado na duração de um mês para cada ensaio.

Os resultados apresentam a média da tenacidade revelada por três amostras. O controle de pH, temperatura e potencial foi realizado diariamente com o intuito de simular condições reais de aplicação.

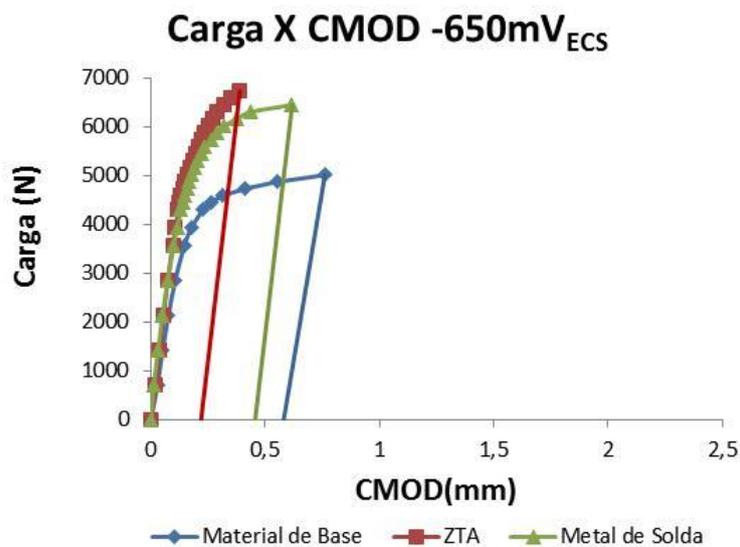


Figura 4.11 Carga x CMOD dos ensaios realizados a $-650\text{ mV}_{\text{ECS}}$.

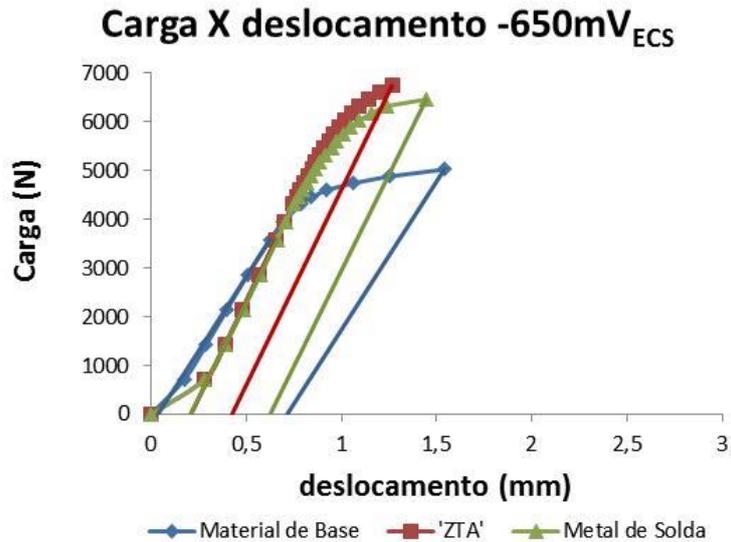


Figura 4.12 Carga x deslocamento dos ensaios realizados a $-650\text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Tabela 4.5 Dados de tenacidade à fratura obtidos no potencial catódico de $-650\text{ mV}_{\text{ECS}}$.

	V _p	A _{pl}	K _{máx} [MPa.m ^{-1/2}]	CTOD [mm]	J [KJ/m ²]
Material de Base	0,58	5212,744	63,5	0,15	130
ZTA	0,22	2073,904	69,2	0,07	67
Metal de Solda	0,46	3138,839	81,7	0,12	121

4.5 Tenacidade à fratura com potencial catódico de $-850\text{ mV}_{\text{ECS}}$

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram os resultados de carga x CMOD e carga x deslocamento dos ensaios de tenacidade à fratura realizados em água do mar sintética sob proteção catódica de $-850\text{ mV}_{\text{ECS}}$, respectivamente. A Tabela 4.6 apresenta os valores encontrados de V_p e A_{pl}, bem como aqueles calculados de CTOD e integral J, bem como os valores respectivos de K. Para realização destes ensaios, os steps de carga atuavam com um dia de intervalo, resultado na duração de um mês para cada ensaio.

Os resultados apresentam a média da tenacidade revelada por três amostras. O controle de pH, temperatura e potencial foi realizado diariamente com o intuito de simular condições reais de aplicação.

Tabela 4.6 Dados de tenacidade à fratura obtidos no potencial catódico de $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

	V _p	A _{pl}	K _{máx} [MPa.m ^{-1/2}]	CTOD [mm]	J [kJ/m ²]
MB	0,45	2610,716	65,4	0,14	104
ZTA	0,2	1857,927	65,7	0,06	48
MS	0,18	799.051	62,7	0,04	47

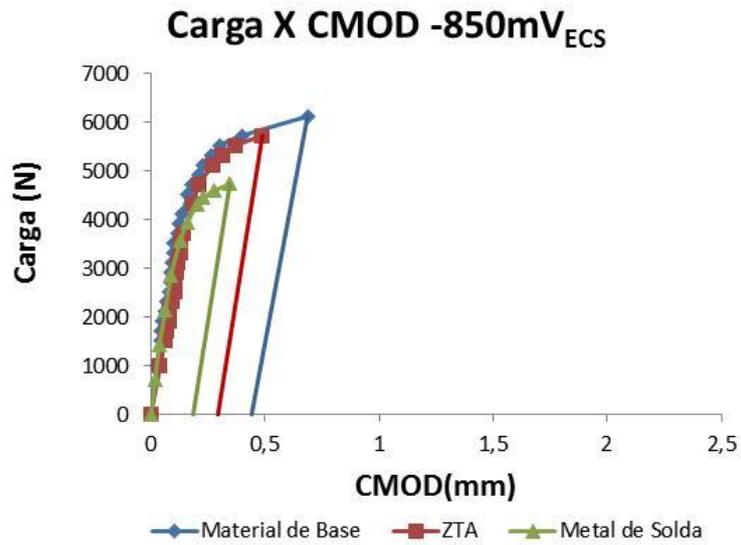


Figura 4.13 Carga x CMOD dos ensaios realizados a $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

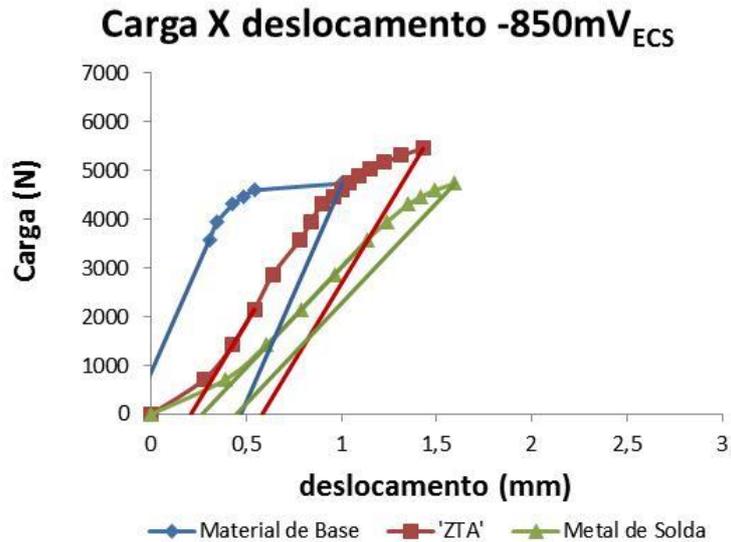


Figura 4.14 Carga x deslocamento dos ensaios realizados a $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

4.6 Iniciação de trinca e carga máxima

A Tabela 4.7 apresenta todos os valores de CTOD e integral J de carga máxima obtidos nos ensaios de tenacidade à fratura apresentados na seção anterior. Já a Tabela 4.8 exhibe os valores de tenacidade à fratura de iniciação, obtidos a partir de procedimento específico definido no capítulo Materiais e Métodos. A Figura 4.15 mostra resumidamente como a iniciação é definida.

A partir de uma análise das Tabela 4.7 e 4.8, percebe-se claramente que o metal de solda a $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ apresenta os menores valores de tenacidade à fratura entre todas as condições avaliadas. A zona termicamente afetada também mostra uma redução significativa de tenacidade à fratura quando sob proteção catódica em água do mar sintética, mesmo para o potencial menos catódico de $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Tabela 4.7 Valores de CTOD e integral J de carga máxima.

	CTOD _{max} [mm]			J _{max} [kJ/m ²]		
	Ar	-650 mV _{ECS}	-850 mV _{ECS}	Ar	-650 mV _{ECS}	-850 mV _{ECS}
MB	0,29	0,15	0,14	275	130	104
ZTA	0,21	0,07	0,06	234	67	48
MS	0,17	0,12	0,04	267	121	47

Tabela 4.8 Valores de CTOD e integral J de iniciação.

	CTOD _i [mm]		J _i [kJ/m ²]	
	-650 mV _{ECS}	-850 mV _{ECS}	-650 mV _{ECS}	-850 mV _{ECS}
MB	0,10	0,006	33,1	24,5
ZTA	0,006	0,005	25,35	22,5
MS	0,15	0,005	25,63	20,5

O hidrogênio absorvido devido às reações que ocorrem durante a proteção catódica reduziu significativamente a tenacidade do material, principalmente da ZTA e MS. Observa-se uma redução de aproximadamente 50% da tenacidade do metal base, porém a redução na solda é maior. Este fato acontece devido o aporte térmico que promove um desbalanço de fases e alterações morfológicas que acabam impactando negativamente nas propriedades mecânicas.

Estas reduções de tenacidade podem estar ligadas à precipitação de fases deletérias, como intermetálicos e carbonetos (8). Contudo, pelas avaliações microestruturais realizadas aqui, não foi possível identificar tais fases e todo prejuízo às propriedades mecânicas pelo ingresso de hidrogênio. Também não foi possível identificar as alterações de forma, tamanho e distribuição das fases presentes no material.

Observando os valores de iniciação, nota-se que a magnitude destes é bem pequena. Fato é que esses valores são muito pequenos para serem usados em projetos de engenharia convencional. Porém, em situações reais, com esses valores alcançados, uma trinca se propaga somente com a ação do meio. Também, quanto maior a sollicitação, mais facilmente a trinca se propaga.

A fim de se verificar o método mais preciso para determinar a iniciação de trinca, foi realizado um teste com um corpo de prova instrumentado por queda de potencial e também com *clip gauge* (CMOD). A Figura 4.15 mostra que, de acordo com os dados produzidos pelo *clip gauge*, a iniciação ocorre em 144 horas, o que também pode ser observado na Figura 4.16 como o ponto de inflexão na curva CMOD *versus* tempo. Contudo, os dados produzidos pelo método da queda de potencial divergem, porque de fato a iniciação de acordo com este método ocorre para um tempo menor, sendo aproximadamente 72 horas.

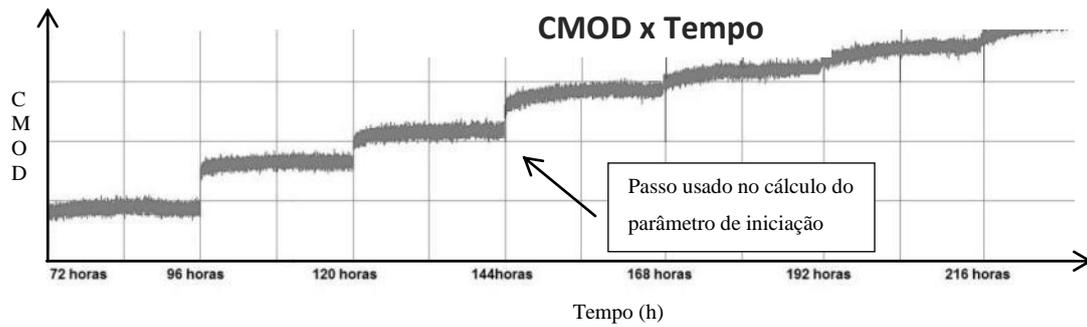


Figura 4.15 Patamar de iniciação encontrado para cálculo do parâmetro de tenacidade (ZTA).

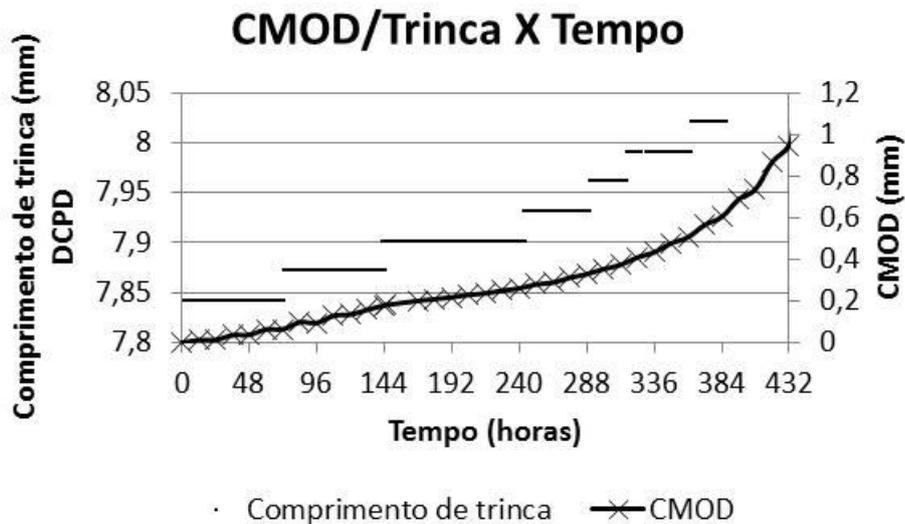


Figura 4.16 Comparação entre aquisição de dados realizados pelo Clip gauge e DCPD (ZTA).

Como comentado, existe uma importante discrepância entre os dois métodos empregados aqui para determinar a iniciação. Outros autores já indicaram preocupação quanto à forma mais indicada para avaliar iniciação. Salvati (55) notou que havia um crescimento de trinca, constatado por metalografia, mesmo para aquelas amostras carregadas com cargas inferiores aos patamares de iniciação. Portanto, assume-se aqui que o crescimento subcrítico lido pelo método da queda de potencial deve ser o mais correto.

Deve-se observar que o cálculo de tenacidade à fratura leva em consideração o comprimento de trinca. Algumas práticas sugerem a utilização do comprimento inicial de trinca, o que pode tornar o resultado bastante conservador. Assim, discute-se aqui o valor desses dados de iniciação.

4.7 Curva R

Devido à complexidade da instrumentação dos corpos de prova para construção da curva R, foi escolhida a ZTA. O efeito negativo do hidrogênio, mesmo nos potenciais menos negativos dos ensaios realizados foi decisivo nesta escolha. Os ensaios de BTDC produziram as curvas R apresentadas na Figura 4.17. Os valores de tenacidade à fratura de carga máxima para a ZTA estão dados na Tabela 4.9. É importante salientar que esses valores são maiores que aqueles obtidos pelo método de *Step Loading*. Essa divergência pode ser explicada pela natureza do ensaio já que pelo método de *Step loading* a trinca fica exposta ao ambiente por um tempo mais prolongado, produzindo resultados mais conservadores. Tudo indica que ao se reduzir ainda mais a velocidade de deformação no teste de BTDC mais próximos serão os resultados daqueles produzidos pelo método do *Step Loading*. É importante observar que para os diferentes potenciais catódicos, ensaios preliminares indicaram que a corrente aplicada pelo aparato de queda de potencial não interfere no procedimento de proteção catódica.

Os resultados de CTOD da Tabela 4.9 foram calculados a partir dos valores de J_{max} . Nota-se claramente a influência do valor de potencial catódico sobre a tenacidade à fratura, indicando que a -850 mV_{ECS} essa propriedade fica bastante comprometida pelo efeito do hidrogênio.

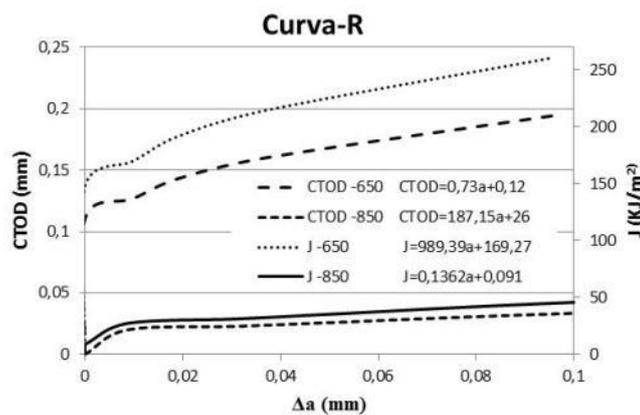


Figura 4.17 Curva R da ZTA.

Tabela 4.9 Tenacidade à fratura de carga máxima para a ZTA.

	CTOD _{max} [mm]			J _{max} [kJ/m ²]		
	ar	-650 mV _{ECS}	-850 mV _{ECS}	Ar	-650 mV _{ECS}	-850 mV _{ECS}
ZTA	0,6	0,2	0,04	940	260	63,6

4.8 Fractografias

A fim de avaliar a influência do hidrogênio produzido pela proteção catódica sobre os micromecanismos de fratura, as superfícies de fratura dos corpos de prova dos ensaios de tenacidade à fratura foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura. O foco principal da observação é a região central do corpo de prova, imediatamente após a pré-trinca de fadiga.

4.8.1 Ensaio realizados ao ar

As Figuras 4.18 a 4.23 apresentam as fractografias dos corpos de prova ensaiados ao ar. Figuras 4.18 e 4.19 correspondem aos corpos de prova do metal base, enquanto que as Figuras 4.20 e 4.21 representam as fraturas da ZTA e, finalmente, as Figuras 4.22 e 4.23 são referentes ao metal de solda. As Figuras 4.18, 4.20 e 4.22 apresentam a interface entre a pré-trinca de fadiga e fratura produzida pelos ensaios. Já as Figuras 4.19, 4.21 e 4.23 representam a região imediatamente após a pré trinca de fadiga. Para todas as fraturas produzidas ao ar, o micromecanismo de fratura foi predominantemente dúctil, a presença de *dimples* (coalescência de microcavidades) caracteriza esse modo de fratura.

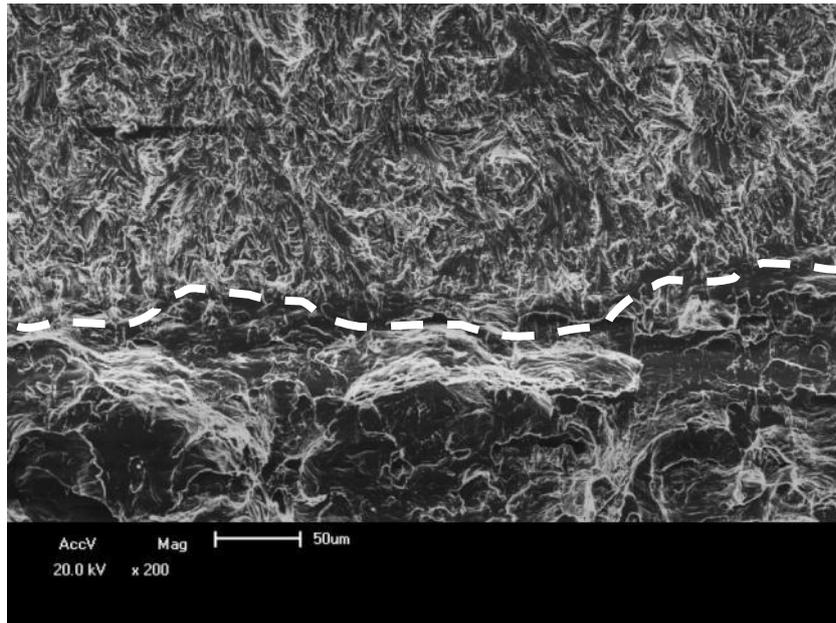


Figura 4.18 Metal base ensaiado ao ar, interface entre a pré-trinca de fadiga (topo) e a fratura.

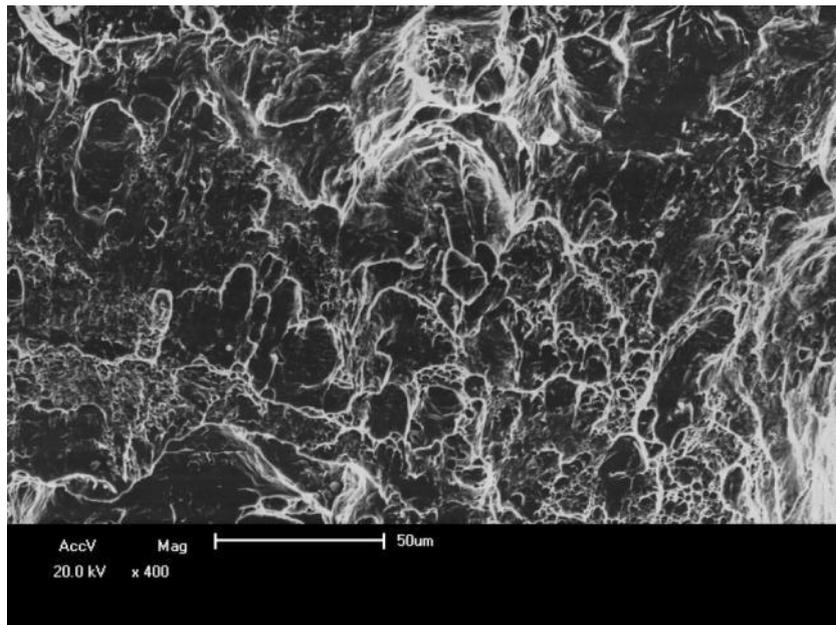


Figura 4.19 Metal base ensaiado ao ar, região logo a frente da pré-trinca de fadiga.

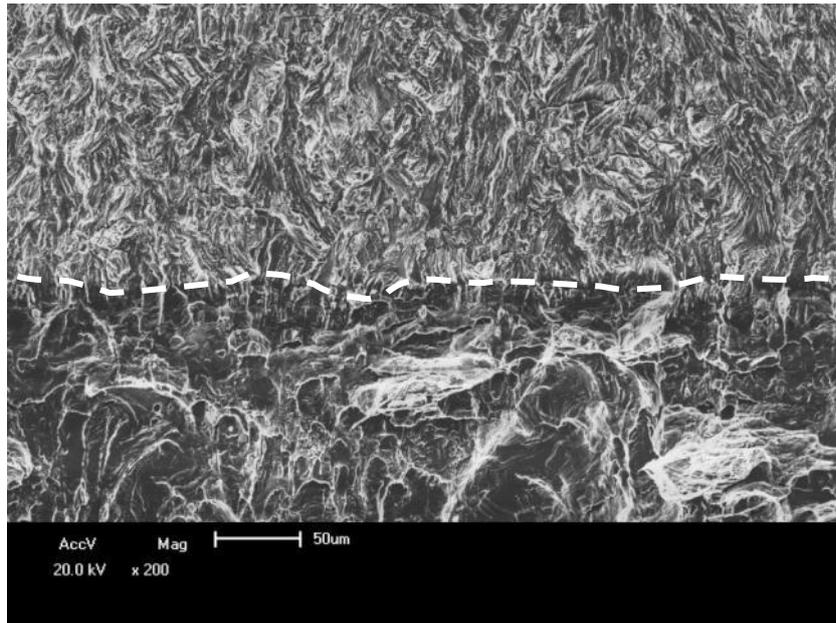


Figura 4.20 ZTA ensaiado ao ar, interface entre a pré-trinca de fadiga (topo) e a fratura.

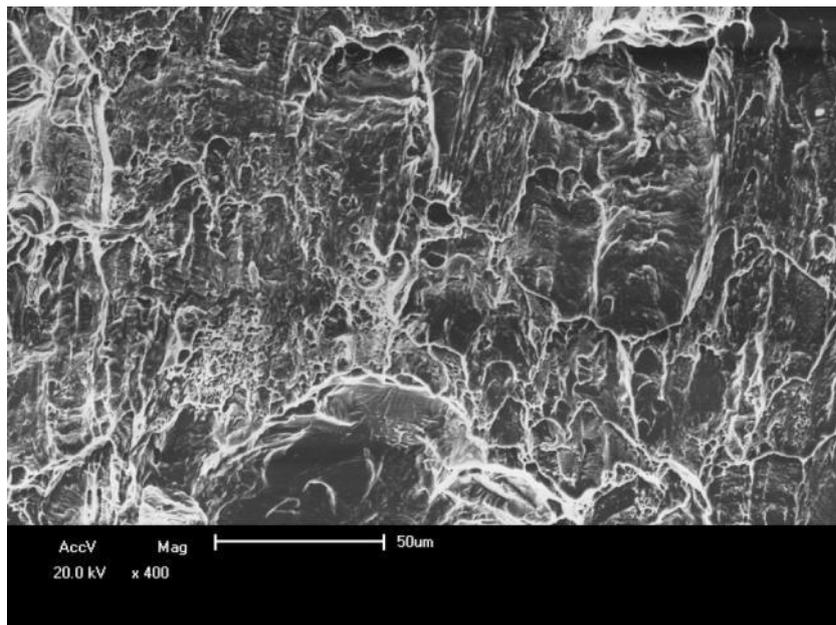


Figura 4.21 ZTA ensaiada ao ar, região logo a frente da pré-trinca de fadiga.

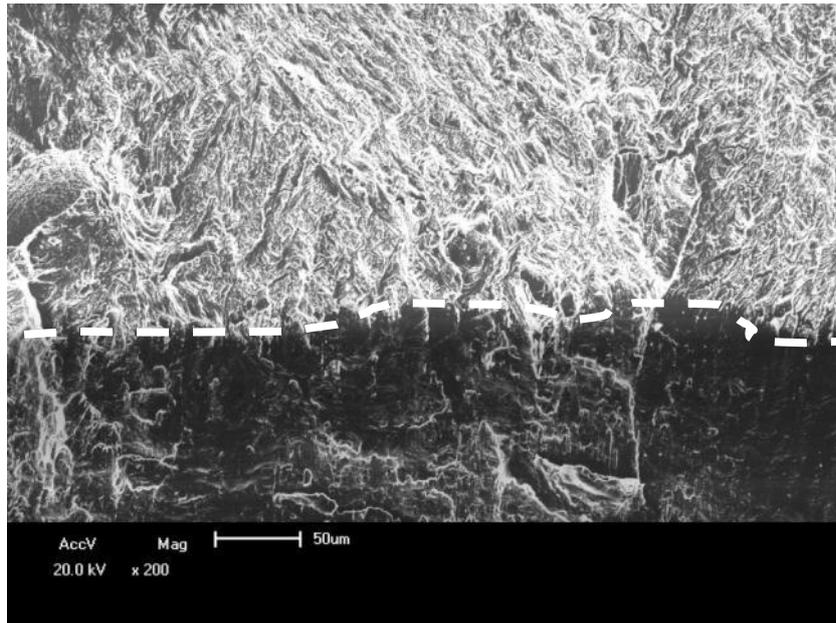


Figura 4.22 Metal de solda ensaiado ao ar, interface entre a pré-trinca de fadiga (topo) e a fratura.

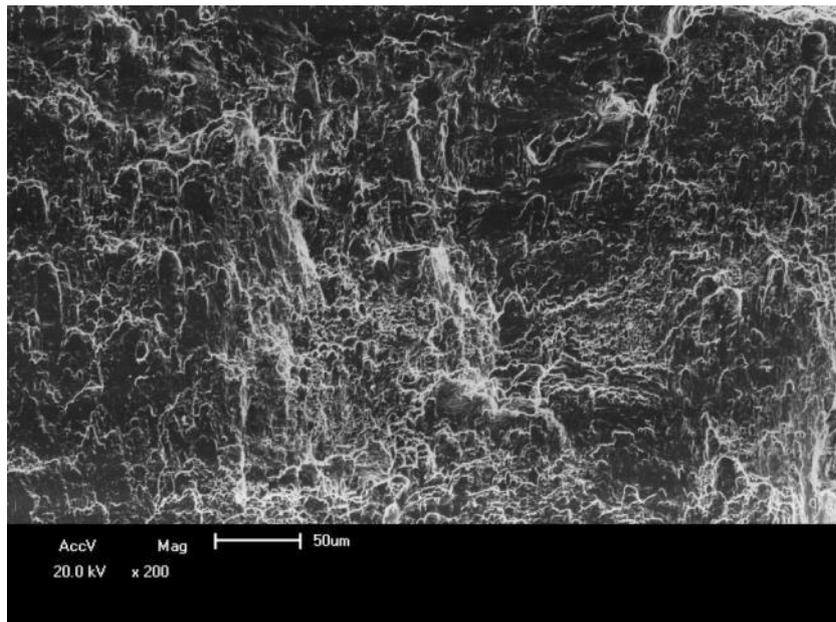


Figura 4.23 Metal de solda ensaiado ao ar, região logo a frente da pré-trinca de fadiga.

4.8.2 Ensaio realizado com proteção catódica de $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

As Figuras 4.24 a 4.29 apresentam as fractografias do material ensaiado com proteção catódica de $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Assim como no caso anterior, algumas imagens mostram a região de interface entre a pré-trinca de fadiga e a fratura de ensaio, enquanto outras

apresentam uma visão mais detalhada da região de fratura logo após a pré-trinca, sempre ao centro do corpo de prova.

Para o metal base, nota-se claramente que o hidrogênio produziu certo grau de fragilização, mudando o micromecanismo de fratura de coalescência de microcavidades (ensaios ao ar) para uma fratura predominantemente por clivagem e quasi-clivagem, como mostra as Figuras 4.24 e 4.25.

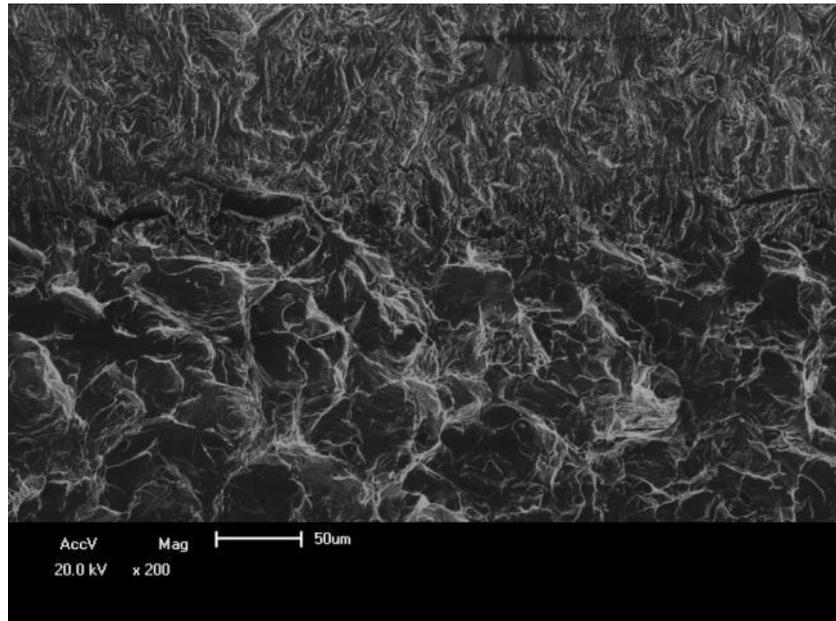


Figura 4.24 Metal base ensaiado com proteção catódica de $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, interface entre a pré-trinca de fadiga (topo) e a fratura.

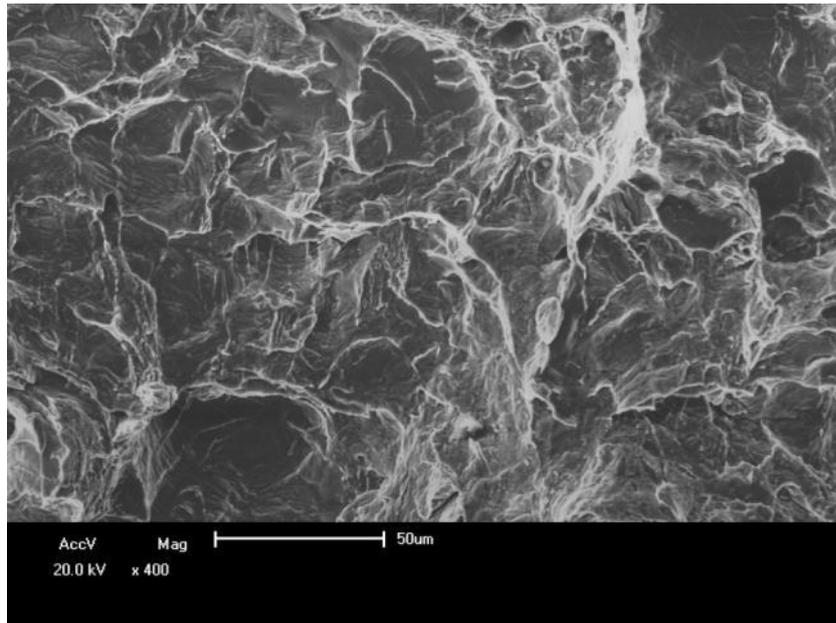


Figura 4.25 Metal base ensaiado com proteção catódica de $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, região logo a frente da pré-trinca de fadiga.

Para a ZTA, conforme mostram as Figuras 4.26 e 4.27, o efeito do hidrogênio foi mais severo, produzindo uma fratura mista de clivagem e algumas facetas intergranulares e também trincas secundárias. Conforme a literatura, o aspecto intergranular de fratura é tipicamente causado pela ação do Hidrogênio (6) (8) (16).

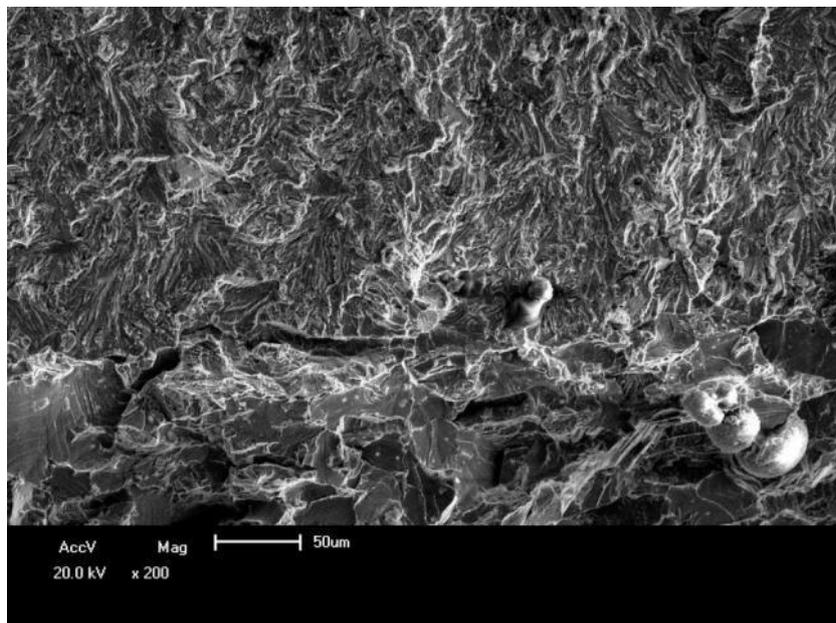


Figura 4.26 ZTA ensaiada com proteção catódica de $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, interface entre a pré-trinca de fadiga (topo) e a fratura.

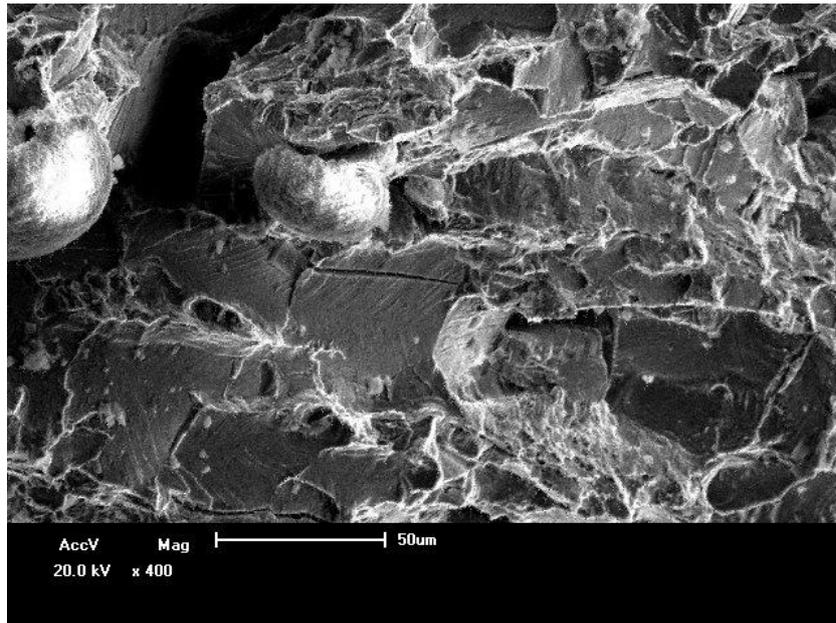


Figura 4.27 ZTA ensaiada com proteção catódica de $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, região logo a frente da pré-trinca de fadiga.

Para o metal de solda, como mostram as Figuras 4.28 e 4.29, o micromecanismo de fratura foi predominantemente por clivagem e quasi-clivagem, com algumas regiões contendo *dimples*.

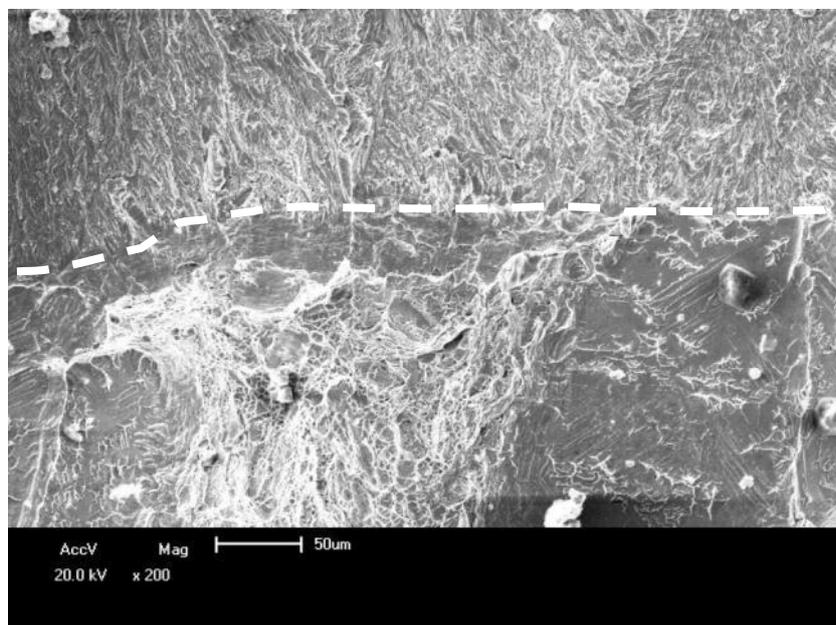


Figura 4.28 Metal de solda ensaiado com proteção catódica de $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, interface entre a pré-trinca de fadiga (topo) e a fratura.

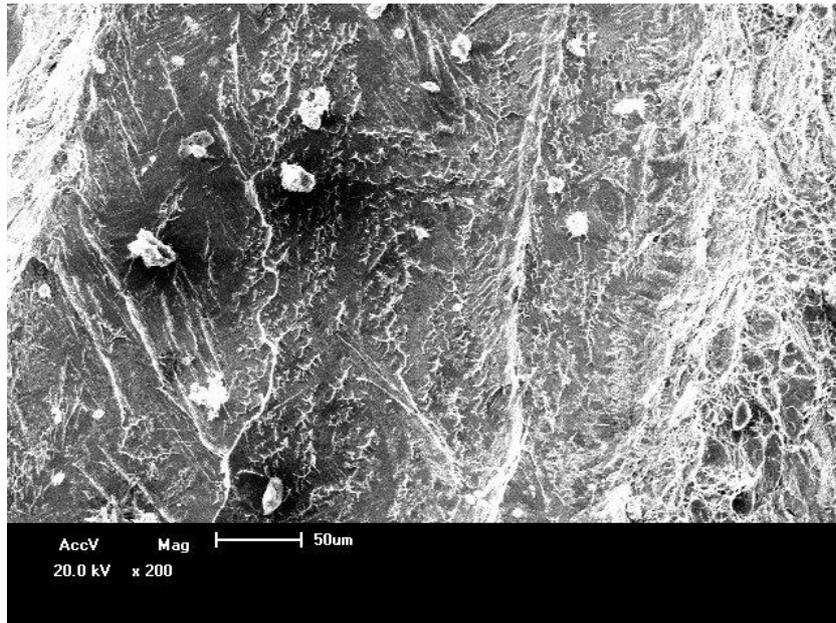


Figura 4.29 Metal de solda ensaiado com proteção catódica de $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, região logo a frente da pré trinca de fadiga.

4.8.3 Proteção catódica de $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

As Figuras 4.30 a 4.35 apresentam as fractografias do material ensaiado com proteção catódica de $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Assim como nos casos anteriores, algumas imagens mostram a região de interface entre a pré-trinca de fadiga e a fratura de ensaio, enquanto outras apresentam uma visão mais detalhada da região de fratura logo após a pré-trinca, sempre ao centro do corpo de prova.

O metal base apresentou um modo de fratura frágil, do tipo clivagem e quasi-clivagem, como mostram as Figuras 4.30 e 4.31.

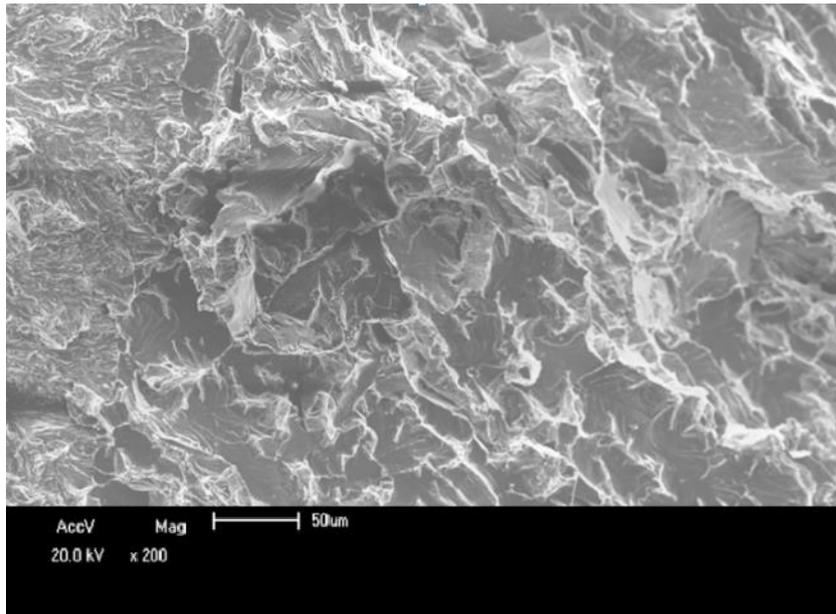


Figura 4.30 Metal base ensaiado com proteção catódica de $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, interface entre a pré-trinca de fadiga (topo) e a fratura.

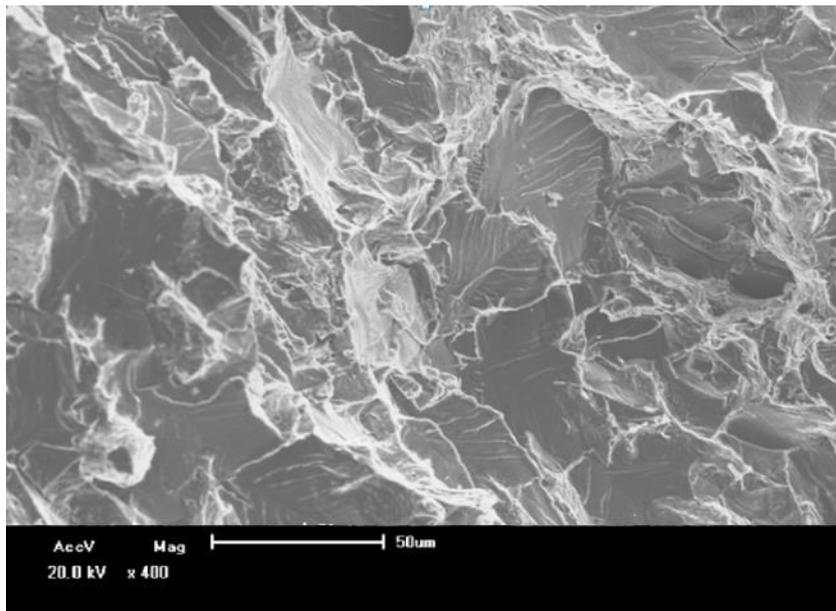


Figura 4.31 Metal base ensaiado com proteção catódica de $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, região logo a frente da pré-trinca de fadiga.

As Figuras 4.32 e 4.33 apresentam as superfícies de fratura da ZTA, indicando um micromecanismo de fratura bastante frágil predominantemente intergranular com trincas secundárias.

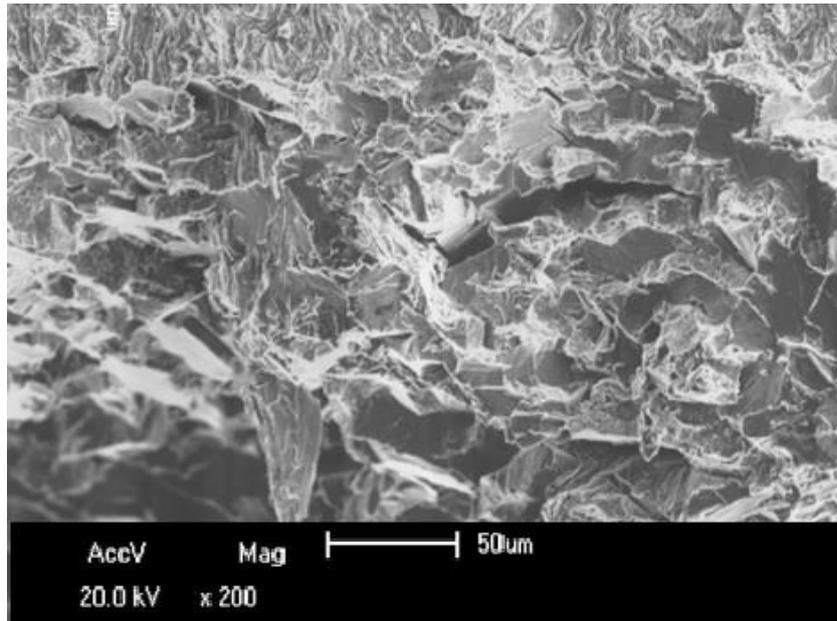


Figura 4.32 ZTA ensaiada com proteção catódica de $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, interface entre a pré-trinca de fadiga (topo) e a fratura.

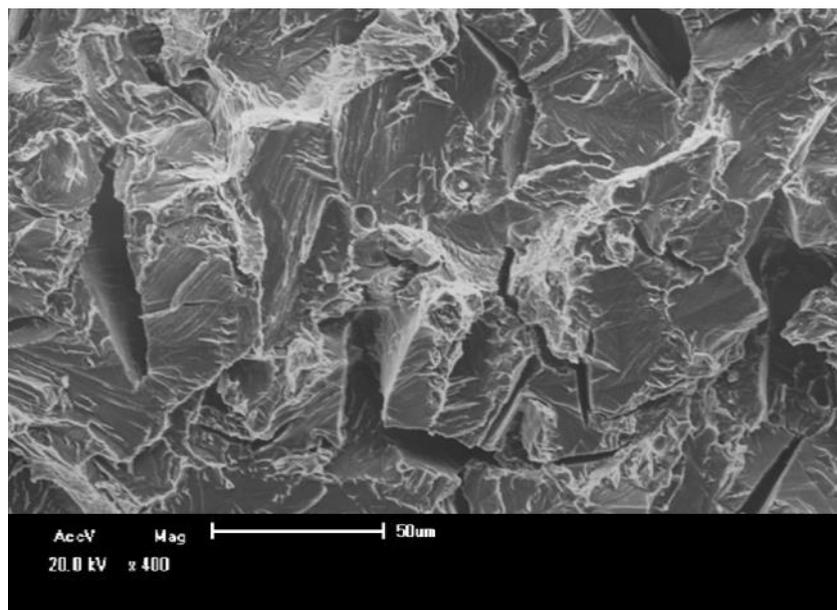


Figura 4.33 ZTA ensaiada com proteção catódica de $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, região logo a frente da pré-trinca de fadiga.

As Figuras 4.34 e 4.35 mostram que, para o metal de solda, o micromecanismo de fratura foi por clivagem.

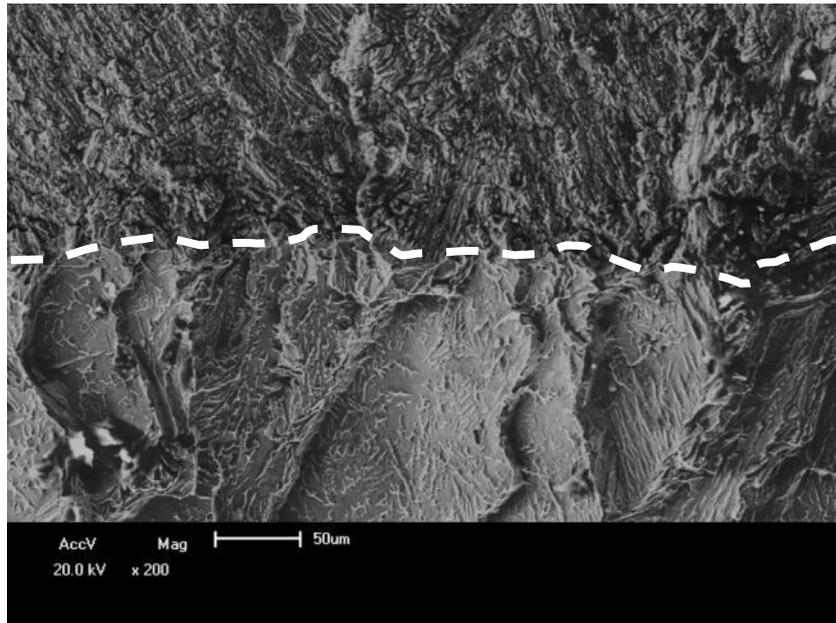


Figura 4.34 Metal de solda ensaiado com proteção catódica de $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, interface entre a pré-trinca de fadiga (topo) e a fratura.

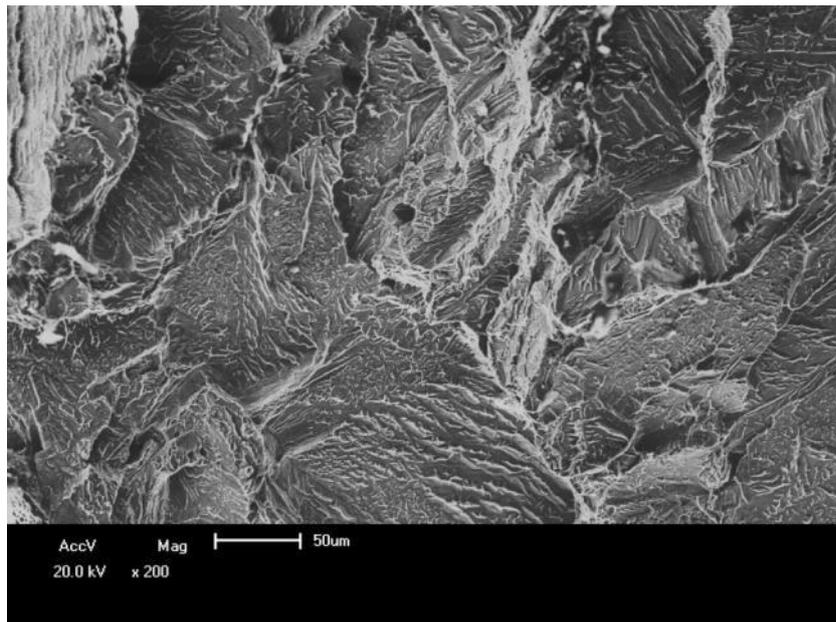


Figura 4.35 Metal de solda ensaiado com proteção catódica de $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ região logo a frente da pré trinca.

5.0 CONCLUSÕES

Uma avaliação do efeito do hidrogênio produzido pela proteção catódica sobre a tenacidade à fratura de juntas soldadas de aços inoxidáveis superduplex foi realizada, sendo que as seguintes conclusões podem ser dadas.

1. Quanto mais negativo for o potencial catódico aplicado maior é o risco de trincamento induzido pelo hidrogênio;

2. O potencial catódico de $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ já é considerado crítico quando é aplicada uma velocidade de carregamento suficientemente baixa. Isso pode ser observado com o comportamento da ZTA, que apresentou uma redução de tenacidade à fratura similar àquela observada para o potencial de $-850 \text{ mV}_{\text{ECS}}$;

3. Quando usado o método de BTM para a comparação entre as condições testadas, os valores de J_{max} são relativamente maiores do que aqueles obtidos por *step loading*;

4. Os micromecanismos de fratura definidos pelas análises das superfícies de fratura foram coerentes com as reduções de tenacidade observadas;

5. A existência de uma diferença nos valores de tamanho trinca obtidos pelos métodos de DCPD e convencional indica a necessidade de um estudo prévio para a definição do método mais adequado. Os cálculos realizados com tamanho de trinca inicial tendem a tornar os resultados mais conservadores. O conservadorismo dos resultados deve ser reduzido no momento que o tamanho de trinca instantâneo é relacionado com a carga aplicada, resultando um parâmetro de tenacidade mais preciso. Também deve-se observar a velocidade de deslocamento da máquina, pois esta interfere nos valores de tenacidade, indicando ser mais relevante que o potencial catódico aplicado.

6.0 BIBLIOGRAFIA

1. **Armas, I. A.** *Duplex stainless steel: brief history and some recent alloys - Recent Patents on Mechanical Engineering*. 2008.
2. **Olsson, J. e Snis, M.** *Duplex – A New Generation of Stainless Steels for Desalination Plants. Desalination - Desalination*. 2007.
3. **IMOA.** *Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels*. 2009. 2nd edition. Vol. 29.
4. **Gunn, R.** *Duplex Stainless Steel Microstructure, Properties and Applications*. 2003.
5. **Solomon, H. D. e Devine Jr., T.M.** *Selection of Wrought Duplex Stainless Steels*. USA : ASM International, 1993.
6. **Demori, D. M.** *Avaliação do aço UNS S32760 submetido ao ensaio de BTD: influência da proteção catódica*. Dissertação para obtenção do título de mestre, PPGE3M – UFRGS, 2011.
7. **Smuk, O.** *Microstructure and Properties of Modern Superduplex Stainless Steels*. 2004.
8. **Leite, R. A.** *Avaliação da Tenacidade à Fratura de uma Junta Soldada de um Aço Inoxidável Superduplex com a Utilização de Proteção Catódica*. Dissertação para obtenção do título de mestre, PPGE3M – UFRGS, 2009.
9. **USA Nickel Development Institute.** *High Performance Stainless Steel*. Pitsburg : s.n., 1993.
10. **API Technical Report.** *Use of Duplex Stainless Steels in the Oil Refining Industry*. 2005. 1st Ed..

11. **Baxter, R. e Britton, J.** Offshore cathodic protection. <http://www.cathodicprotection101.com>. [Online]
12. **Gentil, V.** *Corrosão*. Rio de Janeiro : Editora Guanabara, 1993. Segunda edição.
13. **Dutra, A. C. e Nunes, A. C.** *Proteção Catódica*. Rio de Janeiro : Editora Interciência, 2011. 5º Edição.
14. **American Society for Testing and Materials.** *Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels*.
15. **Norsok .** *Design Guideline to Avoid Hydrogen Induced Stress Cracking in Subsea Duplex Stainless Steels*. s.l. : Workshop, 2005.
16. **Woolin, P. e Gregori, A.** *Avoiding hydrogen embrittlement stress cracking of ferritic austenitic stainless steel under cathodic protection*. 2004.
17. **Vitiello, R. P.** *Trincamento sob tensão induzido pelo hidrogênio em aços Superduplex submetidos à proteção catódica*. Dissertação para obtenção do título de mestre, PPGE3M – UFRGS 2009.
18. **Pourbaix, M.** *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Houston, USA : NACE International Cebelcor, 1974.
19. **Rogers, H. C.** *Hydrogen Embrittlement of Metals*. 3819. 1968. Vol. 159.
20. **Afroz, B.** *Hydrogen Embrittlement*. 2011.
21. **Gingell, A.** *A Bibliographical study of hydrogen trapping and embrittlement in linepipesteels*. 1997.
22. **Wei, R. P., et al.** *Fracture mechanics and surface chemistry investigations of environment assisted crack growth*. 6th edition.
23. **Kehler, B. A. e Scully, J. R.** Predicting the effect of applied potential on crack tip hydrogen concentration in low alloy martensitic steels. *NACE*. 2007.

24. **El-Yazgi, A. A.** *The effect of hydrogen on the mechanical behaviour of duplex stainless steel.* 1995.
25. **Stroe, M.E.** *Hydrogen embrittlement of ferrous materials.* Buxelas : s.n., 2006.
26. **Bromley, D. M.** *Hydrogen Embrittlement testing of austenitic Stainless steels SUS 316 and 316L.* Vancouver : s.n., 2008.
27. **American Society for Testing and Materials.** *ASTM E1681 - Standard Test Method for Determining Threshold Stress Intensity Factor for Environment-Assisted Cracking of Metallic Materials.* 2008.
28. —. *ASTM F1624 - Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique.* 2012.
29. **Johnsen, R., Nyhus, B. e Wastberg, S.** *Hydrogen Induced Stress Cracking (HISC) of Stainless Steels Under Cathodic Protection in Seawather - Presentation of a New Test Method.* 2009.
30. **American Society for Testing and Materials.** *ASTM G129 - Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking.* 2006.
31. **DNV-RP-F112.** *design of duplex stainless steel subsea equipment exposed to cathodic protection.* s.l. : Høvik, 2006.
32. **Strohaecker, T. R.** *Mecânica da Fratura.* Porto Alegre : s.n., 2007.
33. **Anderson, T. L.** *Fracture Mechanics Fundamentals and Applications.* 2004.
34. **P., Ipiña J. E.** *Elementos de Mecanica de Fractura.* Neuquén : s.n., 1987.
35. **American Society for Testing and Materials.** *ASTM E399 - Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness K_{Ic} of Metallic Materials.* 2009.
36. —. *ASTM E1820 - Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness.* 2011.

37. **British Standards Institution.** *BS7448 - Fracture mechanics toughness tests.* 1991.
38. **Cottrell, A. H.** *Theoretical Aspects of Radiation Damage an Brittle Fracture in Steels Pressure Vessels.* 1961.
39. **Weels, A. A.** *Unstable Crack Propagation in Metals - Cleavage and Fast Fracture.* 1961.
40. **Rice, J. R.** *A Path Independent Integral and the Approximate Analysis of Strain Concentration by Notches and Cracks .* 1968.
41. **Walters, C. L., O., Voormeeren L. e Janssen, M.** *Draft: The Use of Crosshead Displacement in Determining Fracture Parameters.* 2013.
42. **Saxena, A.** *Elastic-Plastic Fracture Mechanics for EGINEERS.* 1997.
43. **American Society for Testing and Materials.** *ASTM E651 - Standard Test Method for K-R Curve Determination.* 2010.
44. **Johnson, H. H.** *Electric Potential Technique For Determining Slow Crack Growth.* 1965.
45. **American Society for Testing and Materials.** *ASTM E647 - Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates.* 2013.
46. **Ferreira, R. J.** *Avaliação da Fragilização pelo Hidrogênio do Aço API C110 Utilizado na Indústria do Petróleo.* Dissertação para obtenção do título de mestre, COPE – UFRJ 2002.
47. **McKeighan, P. C. e D.J., Smith.** *Determining the Potential Drop Calibration of a Fatigue Crack Growth Specimen Subject to Limited Experimental Observations.* 1994. ASTM International
48. **Barnett, W. J. e Troiano, A. R.** *Crack Propagation in the hydrogen Induced Brittle Fracture of Steel.* 1965.

49. **R., Antunes M. e al., et.** *Validation Methodology of Crack Growth Measurements Using Potential Drop Method on SENB Specimens*. 2013. ASME 2013 32nd International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering
50. **Lowes, J. M.; Fearnough, G. D.** *Mechanics, Engineering Fracture. 14th Symposium, vol. II: testing and applications*. 1971.
51. **Associação Brasileira de Normas Técnicas.** *ABNT NM 188-1: Materiais metálicos - Dureza Vickers* . 1999.
52. **American Society for Testing and Materials.** *ASTM E8 - Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*. 2013.
53. **American Society of Testing and Metals.** *ASTM D1141 - Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*. 1998.
54. **American Society of Testing and Materials.** *ASTM G1 - Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. 2011.
55. **Salvati, J. P.** *Determinação do Valor de CTOD de Iniciação em um Aço Inoxidável Superduplex 25Cr Submetido a Proteção Catódica*. Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Metalúrgica, UFRGS, 2013.