

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

Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais

PPGE3M

EFEITO DO HIDROGÊNIO PRODUZIDO POR PROTEÇÃO CATÓDICA NAS TAXAS DE
PROPAGAÇÃO DE TRINCAS POR FADIGA NO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX
UNS S32750

RÔMULO FERNANDO GUERRA RIGONI

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO EM TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA

Porto Alegre

2019

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

Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais

PPGE3M

EFEITO DO HIDROGÊNIO PRODUZIDO POR PROTEÇÃO CATÓDICA NAS TAXAS DE
PROPAGAÇÃO DE TRINCAS POR FADIGA NO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX
UNS S32750

RÔMULO FERNANDO GUERRA RIGONI

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.

Porto Alegre

2019

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. Afonso Reguly, PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Tiago Falcade, PPGE3M/UFRGS

Dr. Toni Roger Schifelhain de Lima, FAURGS/UFRGS

Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

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

Ao Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF), o local em que fiz estudos, testes e diversas amizades. Em particular ao Grupo de Ensaio em Corrosão (GECOR) que acompanhou meu desenvolvimento e presença durante anos.

Aos meus amigos, com os quais comemorei vitórias e compartilhei derrotas, e me mantiveram são com o seu bom humor.

Finalmente, a minha família que me proporcionou minha formação e a possibilidade de estudar.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	18
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1.AÇOS INOXIDÁVEIS	20
2.1.1.Aços inoxidáveis ferríticos	21
2.1.2.Aços inoxidáveis austeníticos.....	21
2.1.3.Aços inoxidáveis martensíticos	23
2.1.4.Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação	23
2.1.5.Aços inoxidáveis dúplex	23
2.2.MECÂNICA DA FRATURA	26
2.2.1.Concentração de tensões em defeitos	26
2.2.2.Fator de intensidade de tensões.....	28
2.2.3.Estado de tensões	29
2.2.4.Zona plástica	31
2.3.FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO	34
2.3.1.Formação de hidretos.....	36
2.3.2.Decoesão facilitada pelo Hidrogênio (HEDE).....	36
2.3.3.Plasticidade localizada facilitada pelo Hidrogênio (HELP)	37
2.3.4.Emissão de discordâncias induzida por adsorção de Hidrogênio (AIDE)	39
2.3.5.Fragilização pelo Hidrogênio em aços inoxidáveis dúplex	40
2.4.FADIGA DOS MATERIAIS	42
2.4.1.Abordagem de vida total.....	44
2.4.2.Mecânica da fratura aplicada à fadiga.....	46

2.4.2.1. Estágio I: Próximo ao limiar	48
2.4.2.2. Estágio II: Crescimento estável	48
2.4.2.3. Estágio III: Ruptura final	49
2.5. INTERAÇÃO ENTRE FADIGA E FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO....	49
2.5.1. Modelos matemáticos	51_Toc6843337
2.5.2. Transientes de comportamento	54
2.5.3. Propagação de trincas em aços inoxidáveis dúplex	57
3. MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1. CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA	62
3.2. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	63
3.3. VARREDURAS DE FREQUÊNCIA	65
3.4. ENSAIOS DE TAXA DE PROPAGAÇÃO DE TRINCAS DE FADIGA	70
3.5. PROJEÇÃO DE CURVA	72
3.6. ANÁLISE FRACTOGRÁFICA	73
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.1. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	74
4.2. VARREDURAS DE FREQUÊNCIA	75
4.3. ENSAIOS DE TAXA DE PROPAGAÇÃO DE TRINCAS DE FADIGA	81
5. CONCLUSÕES	94
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
7. REFERÊNCIAS	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de fases Ferro-Cromo.....	21
Figura 2: Fluxograma de adições para aços inoxidáveis.	22
Figura 3: Diagrama pseudobinário de equilíbrio para os aços inoxidáveis dúplex.	24
Figura 4: Desenvolvimento dos aços inoxidáveis dúplex.	25
Figura 5: Representação esquemática das linhas de fluxo de tensão na presença de descontinuidades. a) Descontinuidade aguda; b) Descontinuidade amena.....	27
Figura 6: Modos de abertura I, II e III de uma trinca.	28
Figura 7: Formação de um estado de tensões biaxial de tensões na ponta da trinca. a) Campo sem descontinuidade. b) Com descontinuidade. c) Componentes de tensão nas direções x e y. 29	29
Figura 8: Reações do material à ponta da trinca, frente a um campo de tensões local.	30
Figura 9: Dependência da tenacidade à fratura com espessura e estado de tensões.....	31
Figura 10: Geometria da zona plástica a frente da trinca. O raio da zona é maior nas bordas, que está em estado plano de tensões.	32
Figura 11: Zonas à frente de uma trinca.....	33
Figura 12: Transporte de Hidrogênio na região da ponta da trinca.	35
Figura 13: Mecanismo de fragilização por formação de hidretos na ponta de uma descontinuidade.....	36
Figura 14: Mecanismo de fragilização por decoesão. a) Hidrogênio que migra para a zona de maior tensão hidrostática. b) Hidrogênio adsorvido na ponta de uma trinca. c) Decoesão na interface com uma partícula na matriz.....	37
Figura 15: Diagrama para ilustração do processo HELP.	38
Figura 16: Emissão de discordâncias na ponta da trinca facilitada pelo Hidrogênio adsorvido e a conseqüente propagação de trinca via coalescência de microcavidades.	40
Figura 17: Variáveis características de um carregamento de fadiga.	42

Figura 18: Tipos de carregamento de fadiga. a) Alternado b) Repetido c) Irregular ou aleatório.....	43
Figura 19: a) Planos atômicos sutilmente deslocados durante a fadiga. b) Deslocamento de planos atômicos mais acentuado c) Formação de microintrusões e microextrusões na superfície.	44
Figura 20: Curva S-N ou de Wöhler.....	45
Figura 21: Curva $a \times N$. Representação do crescimento de uma trinca para diferentes níveis de carregamento.	46
Figura 22: Curva característica do ensaio de propagação de trinca e seus estágios.....	47
Figura 23: Diferentes casos de integração de fadiga com meio agressivo.	50
Figura 24: Efeito do carregamento e frequência no mecanismo de fratura para o Alumínio em meio salino.	55
Figura 25: Dependência de da/dN (tipo B, em patamar) com carregamento e frequência.	56
Figura 26: Clivagem cíclica observada para alto ΔK , em que a clivagem cíclica é observada na ferrita (indicada por δ), e austenita (γ) forma ligamentos rompidos por sobrecarga.	58
Figura 27: a) Tamanho das estrias frágeis para diferentes carregamentos. b) Efeito de ΔK na presença de clivagem cíclica.	59
Figura 28: Organograma de testes.	61
Figura 29: Microestrutura para o aço inoxidável superdúplex UNS S32750. a) Seção longitudinal. b) Seção transversal. Reagente: Behara modificado. As ilhas de austenita (branco) encontram-se alinhadas na direção de laminação, em constraste com o fundo ferrítico (azul).	63
Figura 30: Dimensões em mm dos corpos de prova para os ensaios de tração.	65
Figura 31: a) Orientação do corpo de prova no tubo, designada L-R. b) Corpo de prova empregado nos testes de mecânica da fratura (<i>Single Edge Notched Bend</i>). Dimensões em mm.	66
Figura 32: Representação esquemática do sistema de proteção catódica.	67
Figura 33: Representação esquemática do circuito elétrico do sistema de queda de potencial.	68

Figura 34: a) Dispositivo de ensaio. b) Arranjo experimental, com corpo de prova de referência e eletrodos, em meio à cuba de ensaio.	68
Figura 35: Critério de incrementos de carga para a determinação do limiar de propagação, em paralelo com a metodologia padrão proposta por norma ASTM E647.	71
Figura 36: Curvas tensão vs deformação de engenharia para o aço UNS S32750.....	74
Figura 37: Comportamento segundo o modelo de sobreposição.....	75
Figura 38: a) Resultados das taxas de propagação em relação ao carregamento, para cada frequência, e suas linhas de tendência. b) Intersecção das curvas.	77
Figura 39: Fractografias para o carregamento de $8 \text{ MPa.m}^{1/2}$. A seta aponta o sentido de crescimento de trinca. Vê-se presença de estrias de fadiga e algumas regiões com clivagem cíclica (α , regiões escurecidas).	78
Figura 40: Fractografias para o carregamento de $11 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Há presença de estrias de fadiga e algumas regiões com clivagem cíclica (α), com comportamento similar a $8 \text{ MPa.m}^{1/2}$, porém com maior área de fratura frágil.	79
Figura 41: Fractografias para o carregamento de $15 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Nota-se a presença predominante de clivagem cíclica (α_{CC}) e não-cíclica (α_{NC}).....	79
Figura 42: Aspecto detalhado da superfície de fratura, mostrando a clivagem cíclica da ferrita (α), os ligamentos de austenita (γ) e o caminho da trinca desviando-os, em menor (a) e maior (b) aumento. ΔK de $11 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Em c) tem-se ΔK de $15 \text{ MPa.m}^{1/2}$	80
Figura 43: Resultados de taxa de propagação de trincas de fadiga ao ar.	82
Figura 44: Resultados de taxa de propagação de trincas de fadiga sob proteção catódica.	83
Figura 45: Curvas de taxas de propagação de trincas de fadiga sob proteção catódica deste estudo.	84
Figura 46: Interface entre pré-trinca e estágio I de propagação, $\Delta K=3,15 \text{ MPa.m}^{1/2}$ aproximadamente. a) Ar. b) Potencial de -1.100 mV_{ECS} . Somente estrias de fadiga dúcteis presentes, além de ligamentos de austenita.....	86

Figura 47: Superfície de fratura para $\Delta K=8 \text{ MPa.m}^{1/2}$. a) Ar. Somente apresenta estrias de fadiga. b) Potencial de $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Apresenta estrias de fadiga e algumas regiões com clivagem cíclica (α , regiões escurecidas)..... 87

Figura 48: Superfície de fratura para $\Delta K=11 \text{ MPa.m}^{1/2}$. a) Ar. Somente apresenta estrias de fadiga. b) Potencial de $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Similar a $\Delta K=8 \text{ MPa.m}^{1/2}$, porém a clivagem cíclica se mostra mais presente. Nota-se, no topo da imagem, o início de estrias mais espaçadas..... 88

Figura 49: Superfície de fratura para $\Delta K=15 \text{ MPa.m}^{1/2}$. a) Ar. Apresenta estrias de fadiga e microcavidades, indicando uma proximidade da propagação instável. b) Potencial de $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Apresenta clivagem cíclica com grande espaçamento contornando ligamentos de austenita. Também nota-se trincas secundárias. 89

Figura 50: Exemplos de clivagem cíclica observadas, usadas para cálculos do modelo de Holroyd. a) $8 \text{ MPa.m}^{1/2}$. b) $11 \text{ MPa.m}^{1/2}$ c) $15 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Como a propagação na ferrita desvia os ligamentos de austenita, o sentido de cada estria pode ser diferente da frente de propagação (seta vermelha). 91

Figura 51: Coeficiente de difusão calculado a partir das estrias, sendo mais elevado para maiores níveis de carregamento mecânico. 92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros pertinentes nos modelos de propagação de trinca, mostrado na Tabela 2.	51
Tabela 2: Modelos para taxas de propagação para múltiplas situações.....	52
Tabela 3: Composição química do aço UNS S32750.....	62
Tabela 4: Parâmetros de testes das varreduras de frequência com ΔK constante.....	69
Tabela 5: Propriedades de tração do aço UNS S32750.	74
Tabela 6: Funções de ajuste para cada carregamento.	76
Tabela 7: Parâmetros da Lei de Paris.....	85
Tabela 8: Relação entre carregamento, espaçamento de estrias e coeficiente de difusão.	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- α : Constante da reação de redução de Oxigênio
- δ : *Crack Tip Opening Displacement*(CTOD), abertura de ponta de trinca;
- Δa : Avanço da trinca;
- ΔH : Energia de ligação;
- ΔK : Amplitude de fator de intensidade de tensões durante a fadiga;
- ΔK_{Th} : Limiar de propagação de trincas de fadiga, ou *threshold*;
- ΔP : Amplitude de carregamento, de carga, de força;
- $\Delta\sigma$, σ_a : Amplitude de tensão aplicada, e semi-amplitude;
- Δx : Distância de penetração, de difusão de Hidrogênio;
- θ : Ângulo para coordenadas na zona plástica;
- σ : Tensão aplicada;
- σ_{max} , σ_m , σ_{Min} : Tensões máxima, média e mínima aplicadas durante a fadiga;
- σ_a :
- σ_{UTS} : *Ultimate Tensile Strength*, resistência à tração;
- σ_y : *Yield Strength*, tensão de escoamento;
- τ : Constante de taxa de reação para superfície limpa;
- χ : Fator do meio agressivo;
- A, m: Constantes da Lei de Paris;
- A_1 , A_2 , A_3 , A_4 : Componentes da fórmula de Johnson para determinação de tamanho de trinca;
- a: Comprimento da trinca;
- AIDE: *Adsorption-Induced Dislocation-Emission*, Emissão de discordâncias induzida por adsorção de Hidrogênio;
- ASTM: ASTM International, ou American Society for Testing and Materials;
- B, W: Espessura e largura do corpo de prova;
- C_H , C_{H+} : Concentração de Hidrogênio atômico e iônico;
- C_S , C_{crit} : Concentração de Hidrogênio em equilíbrio na rede cristalina e crítica para avanço de trinca;

CF: Corrosão fadiga;

CTOD: *Crack Tip Opening Displacement*, abertura de ponta de trinca;

da/dN: Taxa de crescimento de trinca por fadiga;

D_H: Coeficiente de difusão de Hidrogênio;

E: Módulo de elasticidade;

E'=Potencial na ponta da trinca;

EPD, EPT: Estado Plano de Deformações e Estado Plano de Tensões;

f: frequência de aplicação de carga na fadiga;

FPZ: *Fracture Process Zone*, Zona de Processo de Fratura;

i: Corrente elétrica;

i_c: Corrente de evolução de Hidrogênio;

H: Hidrogênio;

HEDE: *Hydrogen Enhanced Decohesion*, Decoesão facilitada pelo Hidrogênio;

HELP: *Hydrogen Enhanced Localized Plasticity*, Plasticidade localizada facilitada pelo Hidrogênio;

K: constante de taxa de reação;

K: Fator de intensidade de tensões;

K_{cliv}, K_{sat}: Fatores de intensidade de tensão associados à clivagem cíclica na ferrita;

K_{IC}, K_c: Fator de intensidade crítico de tensões, propriedade do material;

K_{ISCC}, K_{SCC}: Fator de intensidade de tensões de crescimento de trincas por corrosão sob tensão;

K_{Max}, K_{Min}: Fatores de intensidade de tensões máximo e mínimo durante a fadiga;

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura;

M_s, M_f: Temperaturas associadas ao início e término da formação da martensita, respectivamente;

N: Número de ciclos de fadiga;

N_f: Ciclo para o qual há falha da estrutura;

P: Força ou carga aplicada;

P₀: Pressão nominal de gás

P_{Max}, P_m, P_{Min}: Forças máxima, média e mínima aplicadas durante a fadiga;

PREN: *Pitting Corrosion Equivalent Number*, Número Equivalente de Resistência a Pites;

q, q_{sat} : Carga eletroquímica instantânea e de saturação de Hidrogênio;

R: Razão de carregamento;

r_p, r_c : Raios de zonas plásticas;

s: Espaçamento das estrias;

SAF: Sandvik Austenite Ferrite, designação de fabricante Sandvik;

SCC: *Stress Corrosion Cracking*, trincamento induzido por corrosão sob tensão;

SENB: *Single Edge Notched Bending*, geometria de corpo de prova;

T: Temperatura;

UNS: *Unified Numbering System*, nomenclatura de classificação de ligas;

V: Potencial elétrico instantâneo, medido pela técnica de queda de potencial;

V_0 : Potencial elétrico medido pela técnica de queda de potencial ao início do ensaio;

Y: Dimensão característica do arranjo experimental para medição via queda de potencial;

V_{ECS} : Potencial medido contra eletrodo de referência de Calomelano Saturado;

Y: Fator dependente da geometria para determinação de K;

RESUMO

Aços inoxidáveis dúplex são fortes candidatos para aplicação em componentes e equipamentos para a indústria *offshore* devido as suas boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Entretanto, uma barreira para a ampliação do uso destes materiais consiste na fragilização por Hidrogênio, que pode, entre outras fontes, decorrer do uso de proteção catódica em estruturas submersas. Este fenômeno é de grande complexidade, uma vez que os mecanismos possuem uma forte dependência de uma série de parâmetros, assim como não há um único tipo de teste e uma propriedade capazes de caracterizar o comportamento do material. Então, a necessidade de extensa pesquisa, com testes de duração intrinsecamente longa gera uma dificuldade na qualificação destes materiais em mais aplicações, além de um severo conservadorismo nos projetos de engenharia. Este trabalho visa caracterizar o comportamento do aço inoxidável superdúplex UNS S32750 protegido catodicamente sob um potencial de $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, sob carregamento de fadiga, através de uma abordagem de mecânica da fratura. Foram realizados ensaios de taxa de propagação de trincas, levantando-se a curva $da/dN \times \Delta K$, de modo a ver o efeito da fragilização por Hidrogênio em diversos estágios da vida em fadiga. Foram realizados também ensaios a ΔK constante varrendo a frequência de aplicação de carga, o que caracteriza o tempo para difusão do Hidrogênio à frente da trinca. Os parâmetros desta análise, juntamente aos mecanismos de fratura observados em ensaio, proveem modelos matemáticos que permitem determinar condições para que o aço fragilize, assim como a frequência de ensaio das curvas $da/dN \times \Delta K$, que compreende um compromisso entre conservadorismo e tempo hábil de ensaio. Foi observado na varredura de frequência que a difusão passa a ser mais importante para maiores valores de ΔK , o que está associado a uma maior quantidade de Hidrogênio que se aloja na zona à frente da trinca. As curvas $da/dN \times \Delta K$ também apontam que, para baixos níveis de ΔK e K_{max} , não há efeito da fragilização, o que também é suportado pelos aspectos fractográficos observados. A fragilização nestes aços está associada à clivagem cíclica da ferrita, um mecanismo cuja ativação depende da concentração de Hidrogênio que chega à ponta da trinca e da tensão necessária para clivagem. Isto reflete no fato que, em proteção catódica, não há deterioração do desempenho do aço inoxidável superdúplex UNS S32750 para baixos níveis de ΔK e K_{max} .

Palavras-chave: Aço inoxidável superdúplex, fadiga, mecânica da fratura, fragilização por Hidrogênio, taxas de propagação de trincas de fadiga, proteção catódica.

ABSTRACT

Duplex stainless steels are strong candidates to offshore and piping applications, given their good mechanical properties and corrosion resistance. However, a barrier to the expansion for the wider application of these materials consists of Hydrogen embrittlement provided by, among other sources, the use of cathodic protection on structures. This phenomenon is of great complexity, since the mechanisms depend strongly on a series of parameters, and there isn't a single type of experiment capable of completely characterizing the material behavior. Therefore comes the need of extense research, with long duration tests, which causes difficulty on the qualification of these materials for more applications, along with the employ of more conservative designs on engineering projects. This work seeks to characterize the behavior of the superduplex stainless steel UNS S32750 while cathodically protected by a potential of $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, under fatigue loading, using the fracture mechanics approach. Fatigue crack propagation rate test were performed, determining the $da/dN \times \Delta K$ curve to compare the effect of Hydrogen embrittlement on various stages of fatigue life. Fatigue tests at constant ΔK were also performed scanning the load frequency, which describes the time for Hydrogen diffusion to the crack tip. The results from this analysis, along with the fracture mechanisms observed in the samples, provide mathematical models with data allowing them to predict conditions necessary for the steel to embrittle, as well as the appropriate frequency for the determination of the $da/dN \times \Delta K$ curve, which involves a compromise between conservatism and test time. It was observed in the frequency scanning test that the diffusion has greater importance in high ΔK behavior, which is associated with a higher concentration of Hydrogen situated at the crack tip. The $da/dN \times \Delta K$ curves point that for low levels of ΔK and K_{max} , there is no effect from the embrittlement, which is also supported by the observed fractographic aspects. In these steels, the embrittlement is linked to the cyclic cleavage of ferrite, a mechanism dependant on the Hydrogen at the crack tip and the stress needed for cleavage to occur. This reflects on the fact that, under cathodic protection, there is no loss of performance of the superduplex stainless steel UNS S32750 for low levels of ΔK and K_{max} .

Keywords: Super duplex stainless steel, fatigue, fracture mechanics, Hydrogen embrittlement, fatigue crack propagation rate, cathodic protection.

1. INTRODUÇÃO

Ligas resistentes à corrosão, também conhecidas como CRA (*corrosion resistant alloys*), possuem ampla utilização em diversas aplicações industriais, como vasos de pressão, trocadores de calor, tubulações e componentes e equipamentos para uso *offshore*. Dentre estes materiais, a família dos aços inoxidáveis dúplex se caracteriza como uma excelente alternativa aos aços austeníticos convencionais, contando com boas propriedades mecânicas e elevada resistência à corrosão localizada (JOHANSSON, 1999; NILSSON, 1992).

No cenário da indústria *offshore*, estes aços comumente estão submetidos à proteção catódica, além de muitas vezes estarem em contato com aços ao carbono também protegidos, de modo que o potencial efetivamente aplicado seja excessivamente negativo. A contrapartida desta superproteção consiste na formação de um campo elétrico que atrai íons de Hidrogênio decorrentes da reação de hidrólise, que podem ser reduzidos à forma atômica quando adsorvidos na superfície metálica. Deste modo, podem difundir pela microestrutura e degradar as propriedades, o que é denominado de fragilização por Hidrogênio.

Há precedentes deste fenômeno nos aços dúplex, provocando trincamento e eventuais falhas (BAHRAMI et al, 2011; TURNBULL e HUTCHINGS, 1994, TAYLOR et al, 1999), o que torna o entendimento deste fenômeno pertinente para avaliações de integridade estrutural de componentes e estruturas, assim como para a correta seleção de materiais para determinadas condições de serviço.

Nestas aplicações, a presença de defeitos é inerente ao sistema, sejam eles induzidos pelas operações, pelo processo de fabricação ou instalação. Sob esforços cíclicos devido a mudanças de pressão, oscilação de marés e correntes marítimas, componentes, estruturas e equipamentos em geral estão sujeitas ao fenômeno de fadiga, o que pode levar à nucleação e propagação de trincas (HOLTAM e BAXTER, 2011; BAXTER et al, 2007). Por sua vez, estas descontinuidades podem atingir tamanhos tais que provoquem fratura ou vazamento, no caso de dutos.

Estes eventos podem ser evitados ou mitigados através da metodologia de integridade estrutural (tais como as contidas nas normas BS 7910 (2005) e API 579 (2007)), que determina condições adequadas de operação para os materiais, assim como prever falhas. Tais técnicas dependem fortemente da determinação de propriedades dos materiais segundo a mecânica da fratura, como o limiar de propagação de trincas e as taxas de propagação (ΔK_{Th} e da/dN , respectivamente).

Definida a importância destas propriedades, há de se determiná-las com metodologias representativas de todos os aspectos que podem influenciar no fenômeno, em particular para os aços dúplex, assim possibilitando seu emprego em diversas estruturas de forma segura. Entretanto, a sinergia entre fragilização por Hidrogênio e fadiga não é um fenômeno completamente compreendido, e a interação entre duas fases distintas dos aços dúplex, ferrita e austenita, consiste em uma dificuldade adicional para tal compreensão (JOHANSSON, 1999; TURNBULL e HUTCHINGS, 1994).

O cenário atual então com que haja a necessidade de extensa pesquisa contabilizando com o efeito de múltiplas variáveis, com testes de longa duração. Somado aos precedentes de falhas, a qualificação de aços superdúplex para emprego em estruturas suscetíveis à proteção catódica se torna um desafio, e portanto é restrita para estes materiais, ou utilizada com conservadorismo nos projetos de engenharia.

Este trabalho objetiva avaliar a interação entre os fenômenos de fadiga e fragilização por Hidrogênio em um aço superdúplex UNS S32750 sob a abordagem da mecânica da fratura, em amostras protegidas catodicamente a $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Propõe-se a utilização de ensaios de varredura de frequência de aplicação de carga, que possibilitam uma escolha de parâmetros ótimos de ensaio. O compromisso entre conservadorismo da investigação, associado a frequências baixas, e o tempo de ensaio depende crucialmente da escolha de frequência, que é auxiliada por esse estudo. Também, através de modelos matemáticos da literatura, é possível realizar projeções para situações experimentalmente mais complexas.

Tais modelos correlacionam a frequência de carregamento de fadiga com a difusão de Hidrogênio, o que permite a determinação de relações entre parâmetros práticos e seus efeitos nas propriedades do material.

A fragilização por Hidrogênio nestes aços, sob carregamento de fadiga, se manifesta com o mecanismo de clivagem cíclica proposto por Marrow et al, (1990, 1991, 1994), que contempla a difusão de Hidrogênio à frente da trinca e a clivagem da ferrita

Este trabalho visa, ainda, a determinação de condições de ativação deste mecanismo, garantindo condições de utilização sem demérito nas propriedades do material, assim como quantificar a fragilização por Hidrogênio em diferentes frequências e níveis de carregamento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. AÇOS INOXIDÁVEIS

Aços inoxidáveis são materiais de suma importância para a indústria de óleo e gás, pois ambientes marinhos apresentam fenômenos corrosivos que acarretam a perda de material em estruturas que devem operar por longos períodos. A resistência à corrosão deriva da adição de Cromo em solução sólida nestes aços, que forma uma fina camada de óxido (da ordem de poucos angstroms de espessura) passivante, ou seja, impede a reação de oxidação (INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009; KRAUSS, 2005).

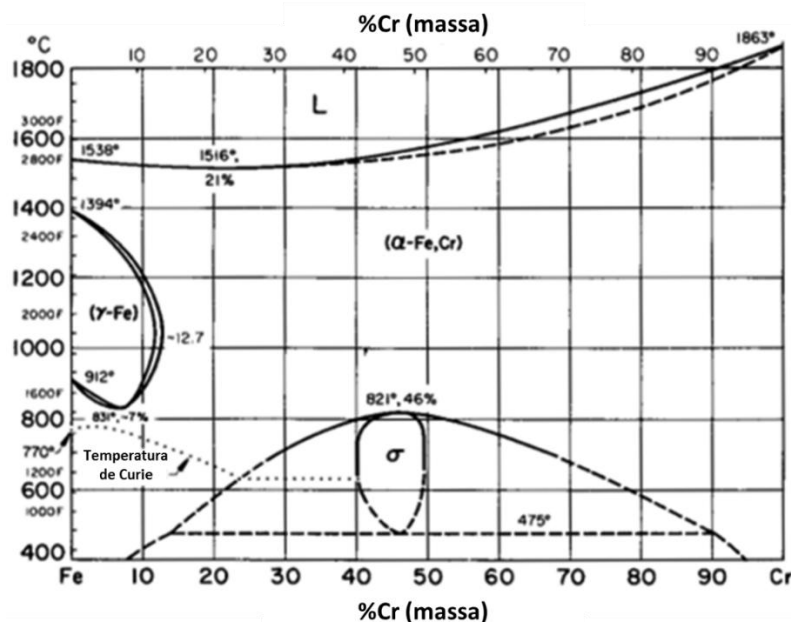
Esta camada passivante só se forma a partir de adições de Cromo acima de 10,5% em massa, de forma que este seja um pré-requisito para que a liga seja denominada inoxidável. As variações de aços inoxidáveis se distinguem pela adição de diferentes elementos para alterar a composição de fases, visando determinados níveis de resistência mecânica ou aumento de resistência à corrosão localizada, por exemplo (IRON & STEEL SOCIETY, 1999).

Os aços inoxidáveis se dividem em cinco classes, sendo elas:

- Aços inoxidáveis ferríticos;
- Aços inoxidáveis austeníticos;
- Aços inoxidáveis martensíticos;
- Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação;
- Aços inoxidáveis dúplex.

A estabilização das fases se baseia no diagrama Fe-Cr, mostrado na Figura 1. Para porcentagens em massa de Cromo acima a 12,7%, a ferrita (fase α , de estrutura cúbica de corpo centrado) é estável durante todo o intervalo de temperatura. Para que haja presença de austenita (fase γ , de estrutura cúbica de face centrada), a composição deve ser tal que atinja a lupa austenítica em algum intervalo de temperatura.

Figura 1: Diagrama de fases Ferro-Cromo.



Fonte: Adaptado de KRAUSS (2005).

2.1.1. Aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos se caracterizam pela presença de elementos estabilizadores da ferrita, como Nb, Al, Ti e principalmente Cr, em quantidades de 11 a 27% em massa. Deste modo, a ferrita é a única fase presente da temperatura ambiente até a fusão, não permitindo, portanto, ganho de resistência mecânica por tratamento térmico (DAVIS, 2000).

Comumente, também não é realizado trabalho a frio, uma vez que o ganho de resistência mecânica por encruamento nestes aços é baixo, e há perda significativa de tenacidade e ductilidade. Outra medida para manter estas propriedades em níveis aceitáveis é a de redução do teor de C para inibir a formação de carbonetos (KRAUSS, 2005).

2.1.2. Aços inoxidáveis austeníticos

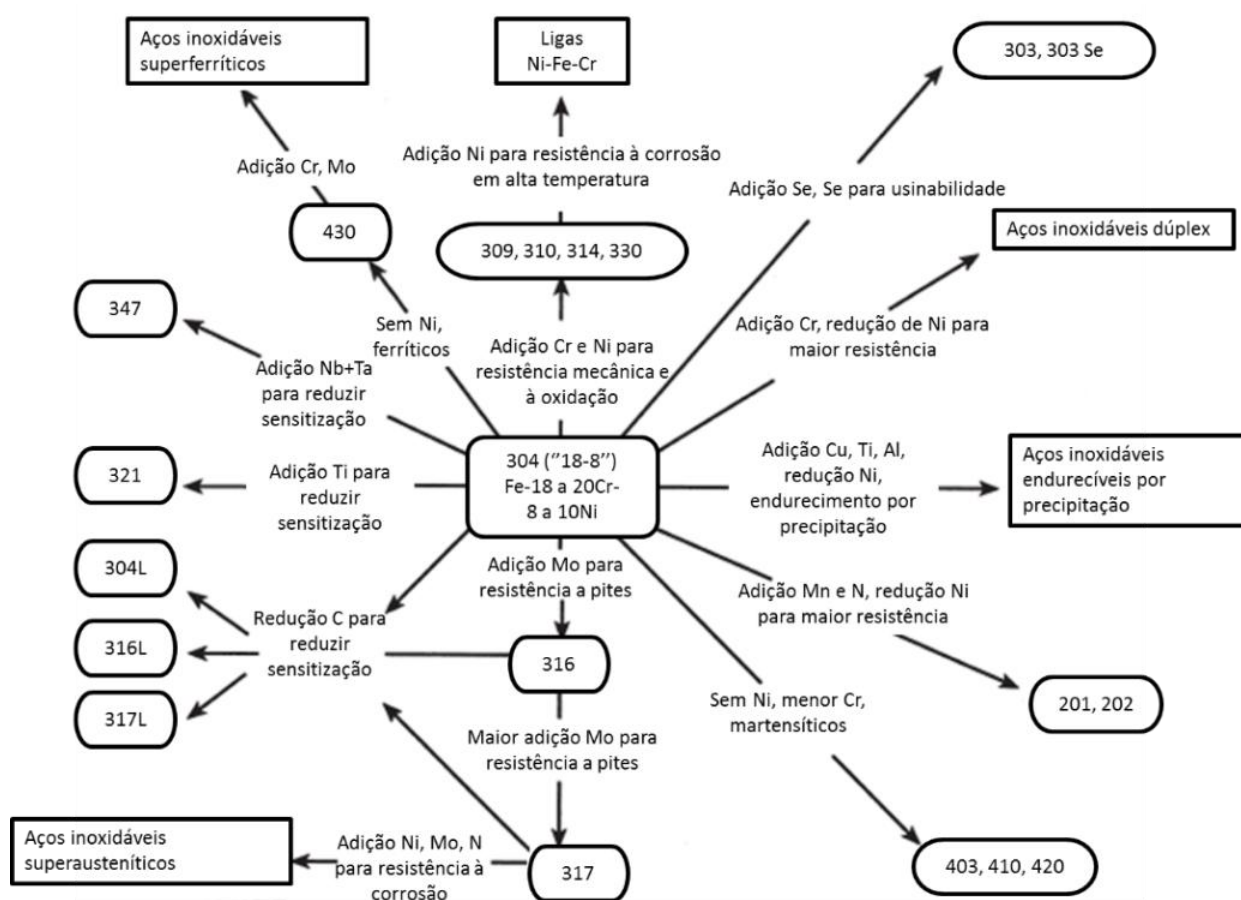
Os aços inoxidáveis austeníticos são constituídos por uma estrutura cúbica de faces centradas. Para se obter estes aços, há a necessidade de se expandir a lupa austenítica de modo que cubra todo o intervalo de temperatura, o que exige a adição de elementos estabilizadores desta fase, como o Níquel e o Nitrogênio. Isto impossibilita o aumento da resistência mecânica através de tratamentos térmicos, porém há uma boa resposta ao se aplicar o trabalho a frio (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Em geral, estes aços possuem de 16 a 26% de Cromo e 8 a 20% de Níquel, com o representante mais comum possuindo 18 e 8%, respectivamente, como o AISI 304, que é uma liga base para a fabricação de vários outros aços (DAVIS, 2000; LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Tipicamente, o Carbono é reduzido a teores inferiores a 0,08% para evitar a formação de carbonetos de cromo nos contornos de grão que reduzem a quantidade deste elemento em solução sólida na matriz. Este efeito, dito sensitização, favorece a corrosão intergranular (BHADESHIA e HONEYCOMBE, 2006; KRAUSS, 2005).

A Figura 2 ilustra as adições necessárias para que se consiga as alterações nas propriedades dos aços inoxidáveis, a partir do aço AISI 304, que é o exemplo mais representativo e comum desta classe.

Figura 2: Fluxograma de adições para aços inoxidáveis.



Fonte: Adaptado de DAVIS (2000).

São aços de menor resistência mecânica, mas de boa ductilidade e tenacidade. Adições e modificações nestes aços visam um aumento de resistência à corrosão, como o Mo para mitigar a corrosão localizada ou o Cr e o Ni para reduzir o efeito de corrosão a altas temperaturas (JOHANSSON, 1999; KRAUSS, 2005).

2.1.3. Aços inoxidáveis martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos têm como principal característica a combinação de uma liga resistente à corrosão e que possua resistência mecânica mais elevada do que as classes ferríticas e austeníticas. Para isto, faz-se o uso da transformação martensítica, o que reflete na necessidade da presença dos campos de fase α e γ em todo o intervalo de temperatura (KRAUSS, 2005).

O tamanho da lupa austenítica aumenta com a presença de C e N, com o primeiro elemento também tendo papel fundamental no ganho de resistência mecânica. Os teores de Cr são inferiores aos dos aços ferríticos, porém ainda precisam ser relativamente elevados para compensar a quantidade retida deste elemento na forma de carbonetos (DAVIS, 2000).

2.1.4. Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação

Esta classe de aços foi desenvolvida em virtude da necessidade de se dispor de aços com maior resistência mecânica e tenacidade, mas mantendo uma boa resistência à corrosão. São compostos por uma matriz dúctil com precipitados finos e dispersos (KRAUSS, 2005).

Além dos elementos Cr e Ni, também são adicionados outros elementos, como o Al, Cu e Ti para a formação dos compostos intermetálicos que vão garantir ganho de resistência mecânica por uma fina dispersão de precipitados coerentes. A matriz pode ser martensítica, semiaustenítica ou austenítica (DAVIS, 2000). As diferenças se baseiam também nas adições que podem atuar na estabilização da austenita, em outras palavras, nas temperaturas M_s e M_f , que governam a formação de martensita e o fenômeno de precipitação (KRAUSS, 2005).

2.1.5. Aços inoxidáveis dúplex

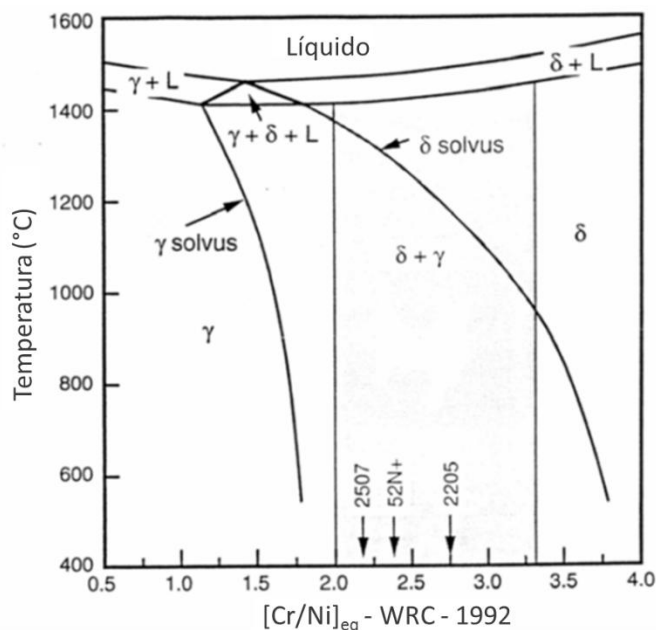
A motivação para o desenvolvimento dos aços inoxidáveis dúplex envolveu a necessidade de ligas com maior resistência mecânica e à corrosão (principalmente, resistência à corrosão localizada), com menor custo de fabricação (associado fortemente ao uso de Ni) em comparação

com ligas austeníticas (LIPPOLD e KOTECKI, 2005; NILSSON, 1992). Nesta classe, a estratégia envolve a formação tanto de ferrita quanto de austenita, idealmente em iguais frações volumétricas (INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009; JOHANSSON, 1999).

Estes aços são altamente ligados, com 17 a 30% de Cr e 3 a 13% de Ni, além de Mo e N. O primeiro elemento químico é utilizado para a estabilização da ferrita e aumento da resistência à corrosão localizada e por fresta em ambientes contendo cloretos, enquanto o N é utilizado para a estabilização da austenita (reduz a quantidade de Ni necessária), mitigar a formação de fases deletérias e aumentar a taxa de encruamento (INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009; KRAUSS, 2005; LIPPOLD e KOTECKI, 2005; GUNN, 1997).

Para a fabricação destes aços, o diagrama utilizado é o Fe e Cr/Ni equivalente, como o da Figura 3. A exemplo das ligas comerciais SAF 2205 e 2507, o aço deste trabalho, a solidificação ocorre com 100% de ferrita- δ , e a austenita se forma a partir desta durante o resfriamento (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Figura 3: Diagrama pseudobinário de equilíbrio para os aços inoxidáveis dúplex.



Fonte: Adaptado de LIPPOLD et al.(1994).

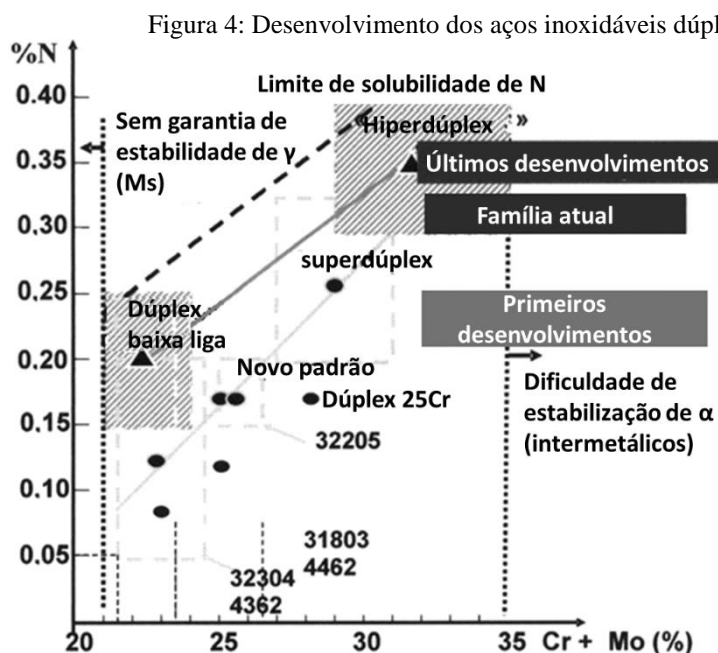
Uma maneira de se quantificar a resistência à corrosão diretamente pela composição química é através do Número Equivalente de Resistência a Pites (*Pitting Corrosion Equivalent Number*, PREN), que pode ser calculado pela Equação 1 (NILSSON, 1992):

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

Este número é utilizado para a diferenciação das subclasses dos aços dúplex (CHARLES, 2008), sendo elas:

- Aços inoxidáveis dúplex *lean* ou baixa liga. $\text{PREN} < 29$. O Molibdênio é mantido próximo a zero;
- Aços inoxidáveis dúplex. $29 \leq \text{PREN} < 39$;
- Aços inoxidáveis superdúplex. $40 \leq \text{PREN} < 47$;
- Aços inoxidáveis hiperdúplex. $47 \leq \text{PREN}$;

A Figura 4 apresenta, em forma gráfica, o desenvolvimento das classes em função das adições dos três elementos que compõem o PREN. Nota-se que entre a classe *lean* e hiperdúplex, há aproximadamente 10% de diferença no teor de Cr e 3,5% no teor de Mo (CHARLES, 2008; NILSSON, 1992).



Fonte: Adaptado de CHARLES (2008).

A excelente combinação de propriedades fez com que estes aços encontrassem uma série de aplicações na indústria do óleo e gás, com destaque para a resistência à corrosão em

ambientes contendo cloretos e a resistência à corrosão sob tensão. Componentes utilizados incluem, por exemplo, tubulações, bombas e componentes para árvore de natal molhada (CHARLES, 2008; OWCZAREK e ZAKROCZYMSKI, 2000; INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009).

Apesar de apresentarem boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, o comportamento em fadiga não é completamente compreendido (JOHANSSON, 1999), e o material é, em alguns casos, suscetível à fragilização pelo Hidrogênio, que pode ser causada, por exemplo, pelo uso de proteção catódica nas estruturas e componentes submarinos (BAHRAMI et al, 2011; CHARLES, 2008; OWCZAREK e ZAKROCZYMSKI, 2000; TAYLOR et al, 1999).

2.2. MECÂNICA DA FRATURA

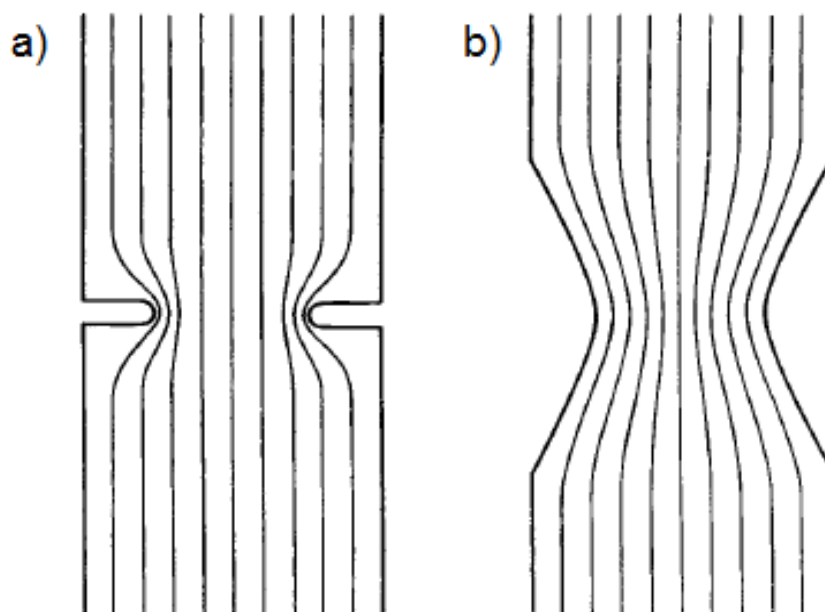
A mecânica da fratura é a área da engenharia que estuda o comportamento dos materiais frente a descontinuidades como trincas, sendo pertinente para projetos e estruturas que seguem a filosofia de tolerância ao defeito.

Esta abordagem permite a operação segura de componentes e estruturas trincados, quantificando a severidade dos esforços, determinando, inclusive, parâmetros de operação para a qual a falha do componente pode ser prevista e, conseqüentemente, controlada.

2.2.1. Concentração de tensões em defeitos

Um ponto importante para a determinação da severidade de um defeito é o entendimento de como a presença deste afeta o material com a aplicação de carregamento mecânico. Uma abordagem qualitativa utilizada é a de linha de fluxo, ou linhas de força, em que se faz uma analogia dos esforços com o escoamento de um fluido. A Figura 5 ilustra como estas seriam desviadas por descontinuidades, como entalhes, reduções abruptas de seção, inclusões, entre outras, chamadas de concentradores de tensão. O maior agrupamento das linhas corresponde a uma tensão local superior à nominal, aplicada remotamente (BRANCO et al, 1986).

Figura 5: Representação esquemática das linhas de fluxo de tensão na presença de descontinuidades. a) Descontinuidade aguda; b) Descontinuidade amena.



Fonte: STEPHENS e FUCHS, (2001).

Pode-se observar que esta concentração de tensões está associada ao quão aguda é a descontinuidade, e a orientação desta quanto ao tipo de carregamento também é pertinente quanto a sua interferência nas linhas. Determinações quantitativas do efeito destas descontinuidades se dão pelo uso de fatores de concentração de tensão (K_t), como na Equação 2. São utilizados em projetos de engenharia de maneira prática, atuando como simples multiplicadores da tensão nominal.

$$K_t = \frac{\sigma_{Local}}{\sigma_{Nominal}} \quad (2)$$

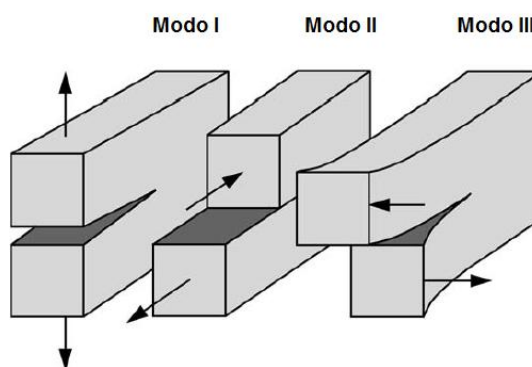
Esta abordagem só é válida para o caso puramente elástico, ou seja, não é possível ter estimativas reais das tensões sofridas para casos em que há deformação plástica na ponta de um entalhe (SCHIJVE, 2004). Por este motivo, não é possível empregar esta metodologia de cálculo para descontinuidades do tipo trincas. Sendo a separação entre as faces de uma trinca da ordem do espaçamento interatômico, um valor de K_t calculado resultaria em níveis de tensão não factíveis, quando na verdade há deformação na ponta desta, chamada embotamento, e que invalida as premissas do método (ANDERSON, 2004).

Outra limitação consiste na utilização em solicitações de fadiga, pois a solicitação não é suficientemente descrita somente com o valor de K_t , um parâmetro puramente geométrico. Necessita-se de mais informações do material, como sua sensibilidade ao entalhe.

2.2.2. Fator de intensidade de tensões

Para quantificar a severidade do defeito, o parâmetro utilizado pela mecânica da fratura é o fator de intensidade de tensões (K). Este se divide em três modos, distintos pelo tipo de esforço aplicado, como mostra a Figura 6.

Figura 6: Modos de abertura I, II e III de uma trinca.



Fonte: Adaptado de TED L. ANDERSON (2004).

Em geral, o modo I é o mais utilizado, por trabalhar somente com tensões trativas e ser o mais comumente observado. Uma forma genérica de K , para este modo, é apresentada na Equação 3:

$$K_I = \sigma \cdot Y \cdot \sqrt{a} \quad (3)$$

Sendo σ a tensão aplicada, a o comprimento da trinca e Y um fator dependente da geometria.

Pode-se atribuir a fratura de um material a um valor de K , sendo este chamado de K_{IC} no modo I. Esta é uma representação da tenacidade à fratura do material, que também pode ser quantificada em termos da mecânica da fratura elastoplástica, com parâmetros como a abertura da ponta da trinca (δ ou CTOD, *Crack Tip Opening Displacement*) ou Integral J.

Em aplicações práticas, esta propriedade pode ser usada para a determinação do tamanho crítico de defeito para uma determinada geometria e carregamento, por exemplo. Fazendo-se um rearranjo da Equação 3, obtém-se a Equação 4, que permite calcular o tamanho crítico de defeito para um determinado carregamento imposto, uma vez que se saiba o K_{IC} do material.

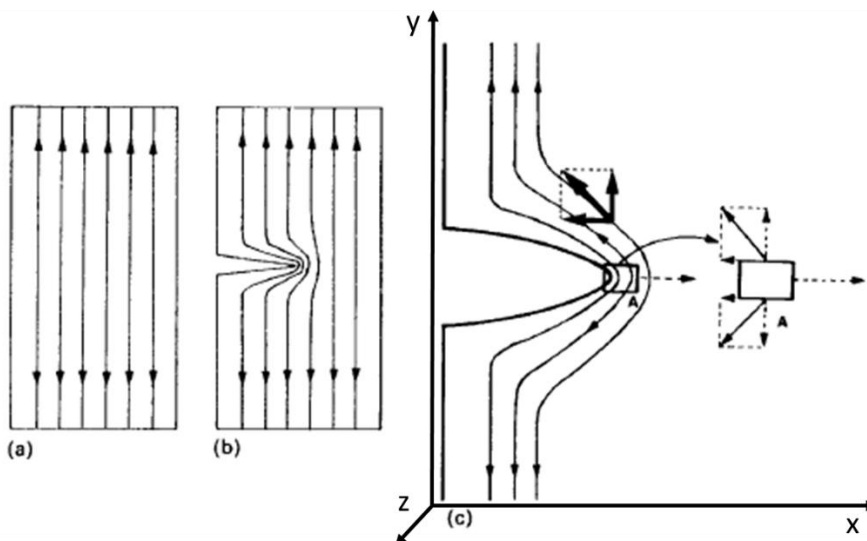
$$a_c = \left(\frac{K_{IC}}{\sigma \cdot Y} \right)^2 \quad (4)$$

2.2.3. Estado de tensões

O desempenho de um material depende do estado de tensões a que está submetido, de modo que este pode se comportar de uma maneira dúctil ou frágil.

Na Figura 7, considera-se uma chapa fina com uma descontinuidade, tensionada na direção longitudinal (y). As linhas de fluxo de tensão causam um desvio nas proximidades do defeito, de modo que surge uma componente de tensão na direção x, caracterizando um estado de tensões biaxial chamado de estado plano de tensões (EPT). As mesmas considerações sobre tensões mais elevadas para linhas mais agrupadas são válidas.

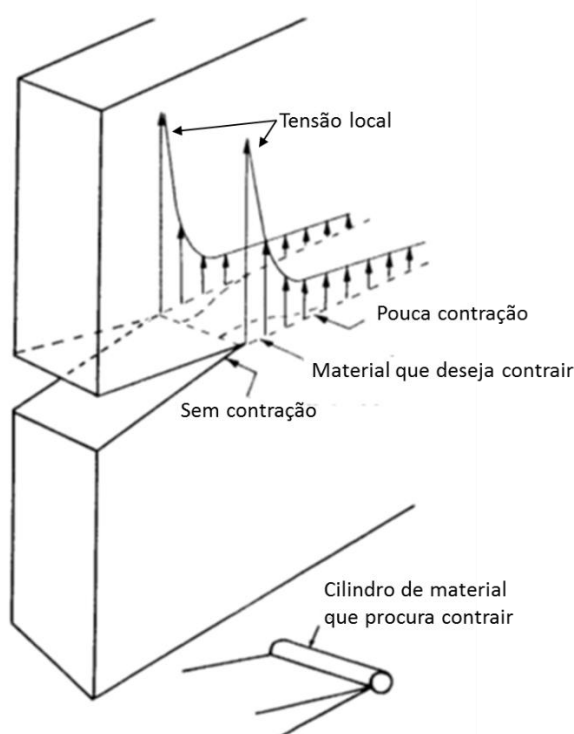
Figura 7: Formação de um estado de tensões biaxial de tensões na ponta da trinca. a) Campo sem descontinuidade. b) Com descontinuidade. c) Componentes de tensão nas direções x e y.



Fonte: adaptado de BROEK (1988).

Conforme aumenta-se a espessura do corpo estudado, a tensão na direção z passa a ter maior pertinência. Isso se dá pelo fato de que o material à frente da descontinuidade (imaginado como um cilindro na Figura 8) procura contrair nas direções x e z. Contudo, o material adjacente impede esta contração, provocando tensões trativas nestas mesmas direções (estado triaxial de tensões). Este efeito, chamado de constrição, cresce conforme há mais material adjacente, ou seja, aumenta para regiões situadas mais ao centro do corpo (BROEK, 1988).

Figura 8: Reações do material à ponta da trinca, frente a um campo de tensões local.



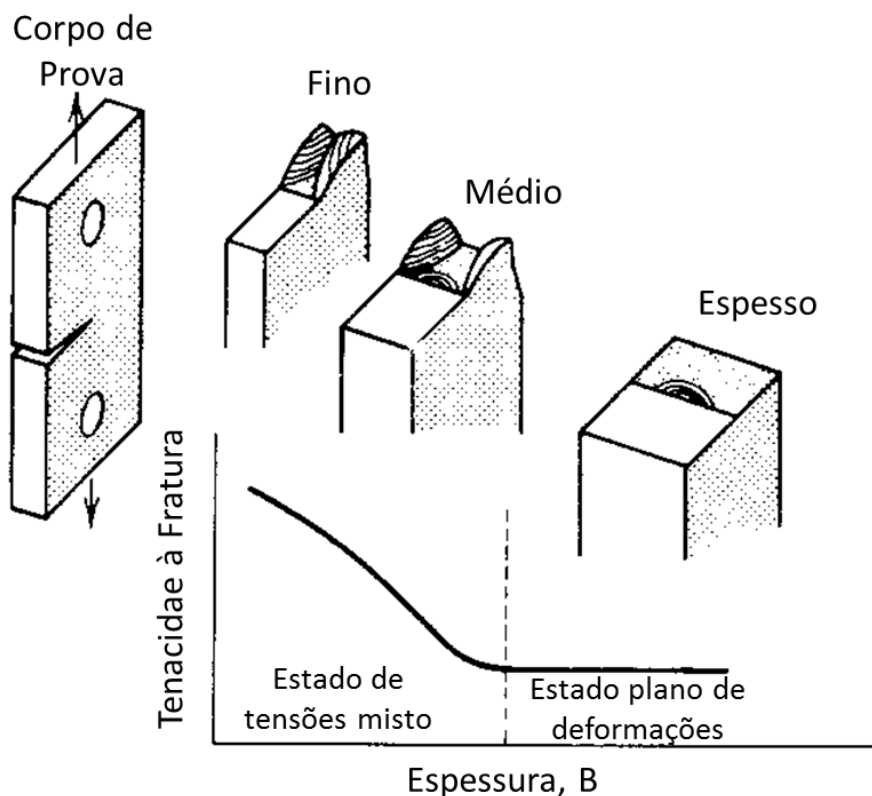
Fonte: Adaptado de BROEK (1988).

A triaxilidade é total após uma determinada espessura, o que caracteriza o estado plano de deformações (EPD), que está associado à tendência do material fraturar, ao invés de se deformar. A biaxilidade só é plena na superfície do corpo, uma vez que não há material adjacente para impedir a contração (ANDERSON, 2004). Desta forma, associa-se o estado biaxial com maior deformação. Já a triaxilidade aumenta a partir da superfície e é máxima no centro, sendo que o EPD só é alcançado quando o corpo tiver uma espessura mínima.

A importância destes efeitos pode ser vista através da tenacidade à fratura do mesmo material para diferentes espessuras de corpos de prova, como ilustrado na Figura 9. Com a maior

constricção, presente nos corpos de prova mais espessos (até uma espessura tal que a EPD é atingido), a deformação é impedida e, por isso, a fratura ocorre com menores esforços mecânicos, resultando em um menor valor de K_{IC} (DIETER, 1961).

Figura 9: Dependência da tenacidade à fratura com espessura e estado de tensões.



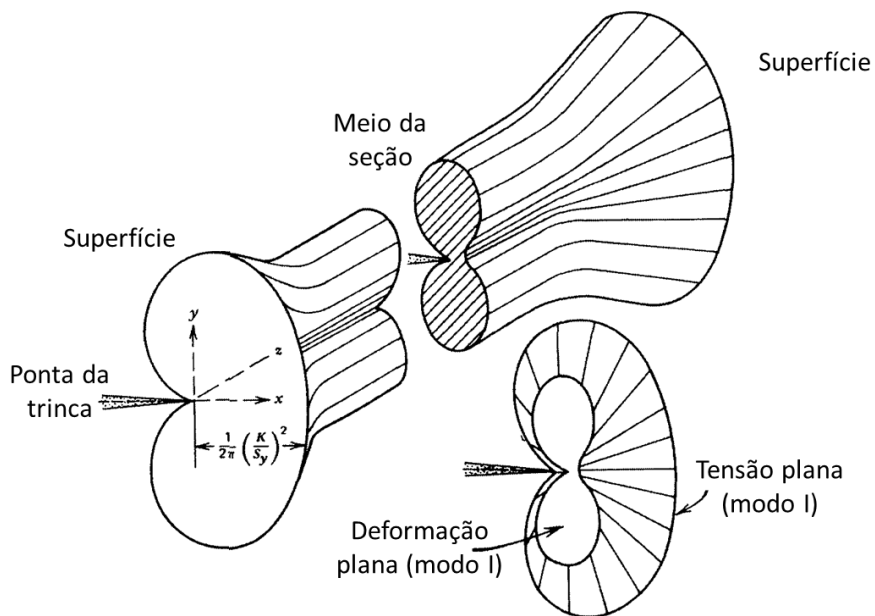
Fonte: Adaptado de DIETER (1961).

A diferença entre os estados de tensão que podem estar presentes dentro de um mesmo corpo afetam significativamente a quantidade de deformação à ponta da trinca.

2.2.4. Zona plástica

As tensões elevadas na região próxima à ponta de uma trinca fazem com que, localmente, haja deformação plástica. A região afetada é determinada a partir da ponta da trinca por uma distância chamada de raio da zona plástica (r_p). O estado de tensões também afeta esta extensão, uma vez que as bordas do material estão mais favoráveis à deformação (SCHIJVE, 2004; SURESH, 1998). O formato da zona plástica está ilustrado na Figura 10.

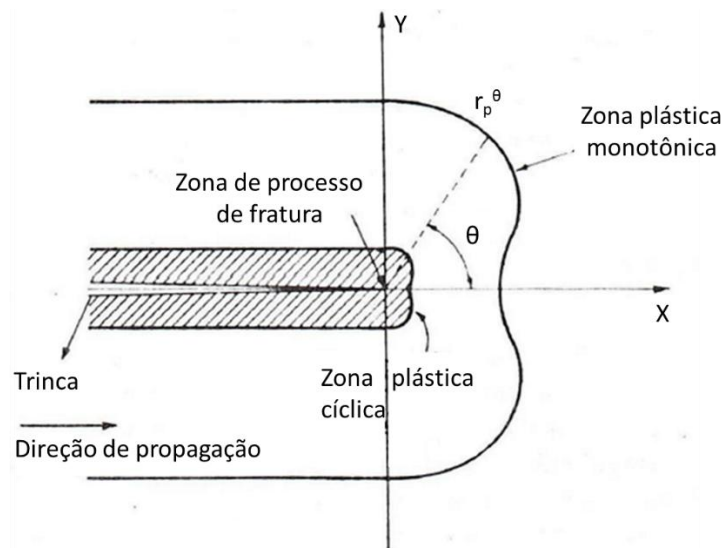
Figura 10: Geometria da zona plástica a frente da trinca. O raio da zona é maior nas bordas, que está em estado plano de tensões.



Fonte: Adaptado de STEPHENS; FUCHS (2001).

Conforme Branco (1986), esta extensão pode, na verdade, ser subdividida em três, ilustradas na Figura 11:

Figura 11: Zonas à frente de uma trinca.



Fonte: Adaptado de BRANCO et al (1986).

- Zona plástica monotônica, referente à carga aplicada somente em um sentido. Ou, no caso de fadiga, referente à carga máxima do ciclo. É dada pelas Equações 5 e 6, segundo Suresh (1998), nas quais σ_y representa a tensão de escoamento:

$$r_p = \frac{1}{3\pi} \left(\frac{K}{\sigma_y} \right)^2, \text{ para EPD} \quad (5)$$

$$r_p = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K}{\sigma_y} \right)^2, \text{ para EPT} \quad (6)$$

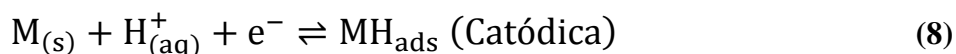
- Zona plástica cíclica, que está presente somente quando o carregamento possui caráter cíclico. A ponta da trinca é deformada após se aplicar o pico de carga máxima, ou seja, após a reversão do carregamento. Esta zona depende da força motriz da fadiga, ΔK , como visto na Equação 7, sendo menor que a zona plástica monotônica e envolvida por esta.

$$r_c \approx \frac{1}{\pi} \left(\frac{\Delta K}{2\sigma_y} \right)^2 \quad (7)$$

- Zona de processo de fratura. É uma zona de dimensões mínimas, com grande quantidade de discordâncias, em que a fratura se inicia. Estima-se que a extensão seja proporcional a duas vezes o δ (CTOD) aplicado (THODLA et al., 2012).

2.3. FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO

O emprego de componentes metálicos em ambiente marinho possui um agravante de grande relevância, a fragilização pelo Hidrogênio. A proteção contra corrosão de estruturas via proteção catódica tem como consequência a geração de H iônico, que pode ser reduzido e adsorvido pela superfície metálica, conforme a reação da Equação 8, em que M corresponde ao metal em solução.

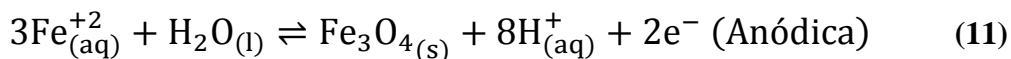


Na forma atômica, pode se recombinar com outro átomo ou íon através das reações das Equações 9 e 10, e assim passar para a forma gasosa (BOCKRIS; KHAN, 1993; LYON, 2010).



Porém, ao permanecer adsorvido, forma um gradiente de concentração entre a superfície e o núcleo, promovendo a difusão do átomo, que se aloja nos interstícios da rede cristalina e em armadilhas como discordâncias, vacâncias, superfícies livres e interfaces (LYNCH, 2012).

Apesar de em menor quantidade, também há geração de Hidrogênio em sistemas que apresentam corrosão, como mostra a reação da Equação 11, por exemplo (MARROW e KING, 1991).

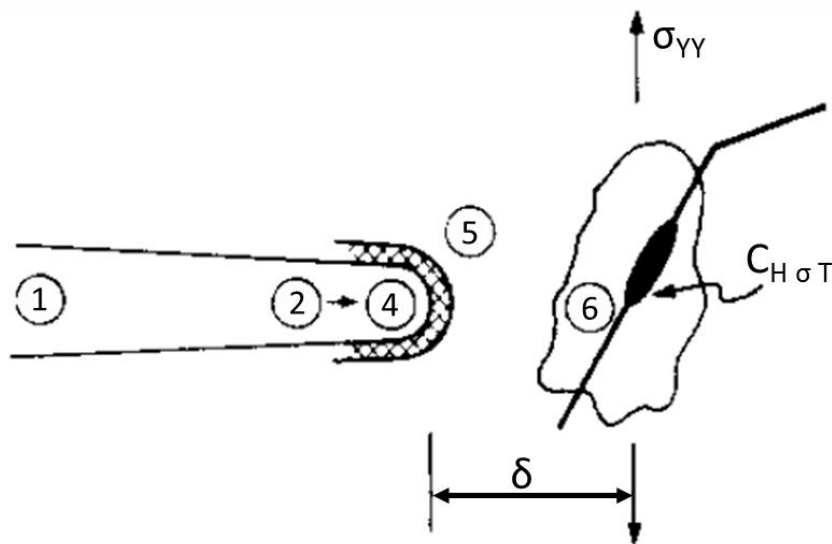


O Hidrogênio é capaz de deteriorar as propriedades do material, sendo que existem diversos mecanismos de fragilização descritos em detalhe na literatura. Um grande desafio do estudo deste fenômeno é a dependência de diversas variáveis, uma vez que a fratura está associada à microestrutura, resistência do material, difusão do átomo, efeito de tensões locais, interação com armadilhas e deformação, e as próprias condições de teste (CHARLES, 2008; LYNCH, 2012).

Na Figura 12, Gangloff (1988) ilustra o transporte de Hidrogênio para a situação de um componente trincado, com oferta dos íons H^+ a partir do eletrólito. O processo ocorre através dos possíveis passos:

1. Redução de O;
2. Dissolução de cátions e hidrólise;
3. Redução de H^+ a H;
4. Redução de H_2O a H (hidrólise);
5. Solubilização de H na rede cristalina e armadilhas;
6. Difusão até a zona de processo de fratura, que fica a uma distância equivalente a δ (CTOD), que possui retículo cristalino dilatado e solubilidade mais elevada, denotada por $C_{H\sigma T}$;

Figura 12: Transporte de Hidrogênio na região da ponta da trinca.



Fonte: Adaptado de GANGLOFF (1988).

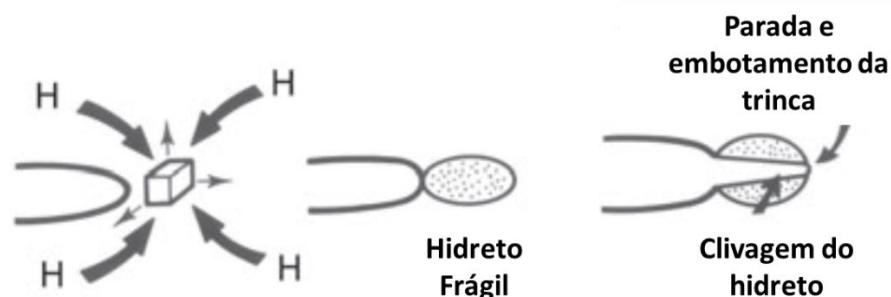
Devido à grande importância e complexidade, há vasto material na literatura a respeito da fragilização, porém não há um consenso nem um único mecanismo atuante que explique satisfatoriamente todas as situações que ocorrem. Os mecanismos mais consolidados e aceitos serão brevemente descritos a seguir.

2.3.1. Formação de hidretos

Em materiais em que a formação de hidretos é termodinamicamente favorável, como no Vanádio, Zircônio e Titânio e suas ligas, por exemplo, estes hidretos são responsáveis pela fragilização. Tais compostos se formam na ponta de trincas devido a alta tensão hidrostática, que favorece a difusão de Hidrogênio. Estas fases nucleiam e crescem até que haja clivagem, resultando em crescimento da trinca e interrupção deste crescimento quando a trinca atinge a matriz novamente (BARNOUSH, 2007; LYNCH, 2012).

Na Figura 13, está ilustrado o processo, com a formação de um hidreto à frente de um defeito, em uma região de alta tensão hidrostática.

Figura 13: Mecanismo de fragilização por formação de hidretos na ponta de uma descontinuidade.



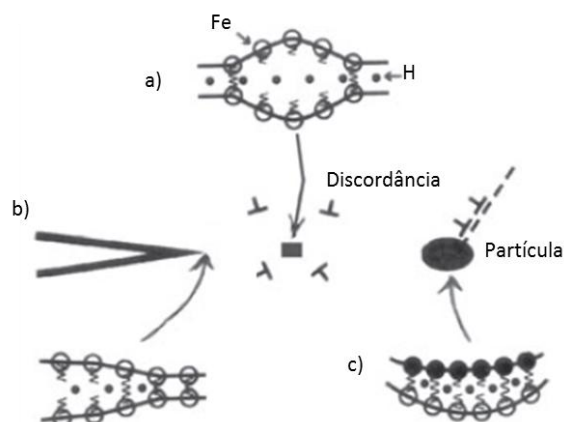
Fonte: Adaptado de LYNCH (2012).

2.3.2. Decoção facilitada pelo Hidrogênio (HEDE)

Em inglês conhecida por *Hydrogen Enhanced Decohesion* (HEDE), o mecanismo de decoção possui ampla aceitação e é coerente com o observado em ligas de alta resistência. Primeiramente, considera-se que o Hidrogênio difunde para zonas em que o retículo cristalino esteja dilatado, como a zona de processo de fratura, à frente da trinca. Então, é aprisionado em regiões como contornos de grão ou interfaces (BARNOUSH, 2007; SHREIR et al, 1963).

A fragilização em si se baseia na redução da força interatômica dos átomos de Ferro (ou entre a matriz metálica e uma partícula), promovida pela doação do elétron da camada 1s do Hidrogênio para a camada incompleta 3d da nuvem eletrônica do Ferro, o que reduz localmente a resistência mecânica do material, permitindo uma separação dos átomos e a propagação de uma trinca (LYNCH, 2012; ROBERTSON et al., 2015). Na Figura 14, está ilustrado o processo para três casos distintos de localização do Hidrogênio, incluindo a matriz metálica sem defeito, com defeito do tipo trinca, e uma partícula na matriz, como um precipitado.

Figura 14: Mecanismo de fragilização por decoesão. a) Hidrogênio que migra para a zona de maior tensão hidrostática. b) Hidrogênio adsorvido na ponta de uma trinca. c) Decoesão na interface com uma partícula na matriz.



Fonte: Adaptado de LYNCH (2012).

Este mecanismo comumente se faz presente em casos de ligas ferrosas de alta resistência, e é coerente com os modelamentos matemáticos da mecânica da fratura, pois os aprisionamentos ocorreriam no caminho de uma trinca (BARNOUSH, 2007; GANGLOFF, 2003).

2.3.3. Plasticidade localizada facilitada pelo Hidrogênio (HELP)

Também conhecido por *Hydrogen Enhanced Localized Plasticity* (HELP). Este mecanismo sugere que os efeitos de fragilização estão associados à interação do Hidrogênio com discordâncias. Ocorre a difusão do átomo de Hidrogênio para a região de mais alta tensão hidrostática, sendo que este se aloja no núcleo de discordâncias e no campo de deformação que as envolve, similar ao que ocorre em uma atmosfera de Cottrell (BARRERA et al., 2018; GANGLOFF, 2003; LYNCH, 2012).

Havendo uma certa quantidade de Hidrogênio, simulações, pelo método de elementos finitos, sugerem que esta atmosfera se localiza no núcleo de uma discordância (o local de maior deformação, e portanto, com maior espaço), o que reduz a energia elástica do campo de deformação, e portanto a repulsão entre múltiplas discordâncias e obstáculos, como contornos de grão e carbonetos. Desta forma, a mobilidade é facilitada, refletindo em uma menor tensão necessária para movê-las (BARNOUSH, 2007; GANGLOFF, 2003; SHREIR et al, 1963).

Na literatura, discute-se sobre a propagação de uma trinca via coalescência de microcavidades, uma vez que a deformação é facilitada, e assim formaria cavidades mais

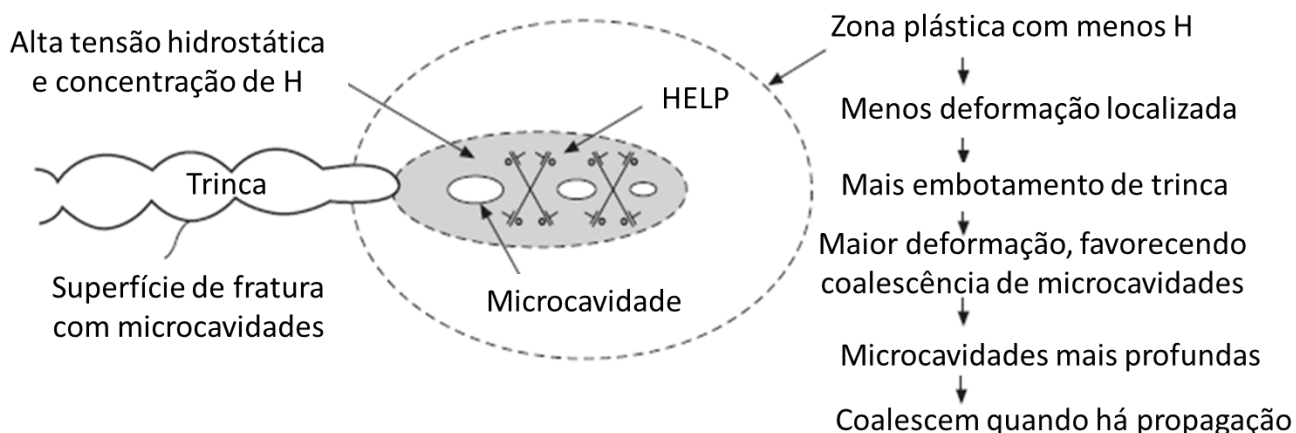
profundas em comparação com ambientes inertes. Apesar de ser um processo que aumenta a plasticidade, macroscopicamente as fraturas possuem características frágeis (BARNOUSH, 2007; SHREIR et al, 1963; LYNCH, 2012; ORIANI e HIRTH, 1985).

Como se observa na Figura 15, a zona plástica contém teores menores de Hidrogênio para posições mais afastadas da ponta da trinca e, portanto, a deformação não é localizada. Isto favorece o embotamento da trinca e a formação de cavidades (ou vazios) profundos por causa da alta tensão. Quando ocorre a propagação, o Hidrogênio migra para a região que contém estes vazios, e promove a coalescência.

Como apontam Barnoush (2007) e Lynch (2012), é crucial para o funcionamento deste processo que o átomo consiga difundir de modo que acompanhe o movimento de discordâncias. Assim, observa-se uma grande sensibilidade à taxa de deformação em testes de sistemas que incorporam o mecanismo HELP.

Atenta-se que ainda há a necessidade de desenvolvimento matemático para este modelo, não havendo base para análises de integridade estrutural para predição de parâmetros de mecânica da fratura (GANGLOFF, 2003).

Figura 15: Diagrama para ilustração do processo HELP.



Fonte: Adaptado de LYNCH (2012).

2.3.4. Emissão de discordâncias induzida por adsorção de Hidrogênio (AIDE)

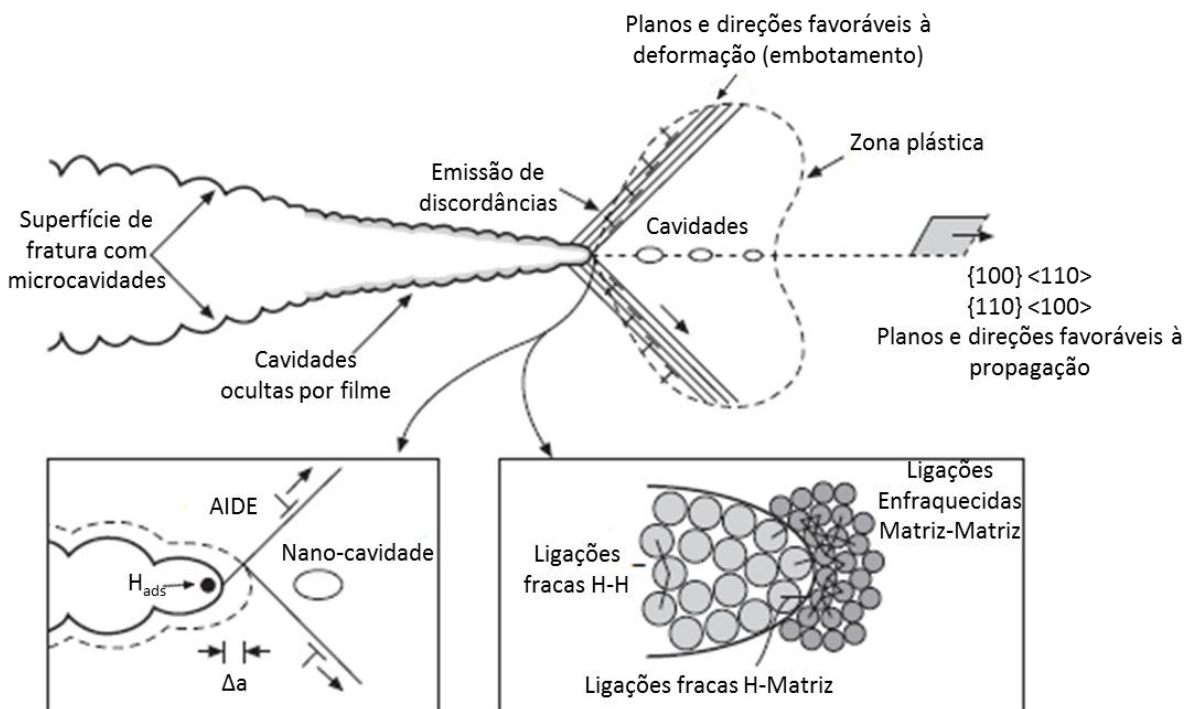
Proposto inicialmente por Lynch em 1976 como *Adsorption-Induced Dislocation-Emission* (AIDE), também é um mecanismo baseado na interação com discordâncias. Possui uma maior complexidade, pois depende do efeito combinado de adsorção de Hidrogênio com a emissão de discordâncias (termo que abrange a nucleação e movimentação).

Em um ambiente inerte, a emissão de discordâncias, na região próxima a uma trinca, é dificultada, devido ao fato de que as ligações atômicas são suficientemente fortes. A maioria das discordâncias emitidas promove embotamento e poucas interceptam planos que causam crescimento via coalescência de microcavidades com a ponta da trinca, sendo que, para que isto ocorresse, seriam necessários valores elevados de tensão aplicada (BARRERA et al., 2018; LYNCH, 2012).

Já na presença de Hidrogênio, a nucleação das discordâncias é facilitada, pois há Hidrogênio adsorvido na ponta da trinca que enfraquece as ligações atômicas, de modo que haja uma maior quantidade de discordâncias ativas, e conseqüentemente há mais delas que se movimentam em planos que promovem avanço de trinca. Isto se traduz em uma menor tensão para provocar a coalescência de microcavidades com a trinca, constituindo, portanto, a fragilização (BARRERA et al., 2018; RAJA e SHOJI, 2011).

A Figura 16 mostra o processo para uma situação que o Hidrogênio adsorvido provém de uma reação de corrosão, que gera um filme na superfície das faces da trinca

Figura 16: Emissão de discordâncias na ponta da trinca facilitada pelo Hidrogênio adsorvido e a consequente propagação de trinca via coalescência de microcavidades.



Fonte: Adaptado de RAJA e SHOJI (2011).

2.3.5. Fragilização pelo Hidrogênio em aços inoxidáveis dúplex

Em aços inoxidáveis dúplex, o transporte de Hidrogênio é um aspecto mais complexo, uma vez que a interação com duas fases tão distintas não é prevista pela Lei de Fick. A ferrita pode apresentar um coeficiente de difusão até 10^8 vezes maior do que o da austenita. Alguns modelos na literatura (OWCZAREK e ZAKROCZYMSKI, 2000; OLDEN et al, 2008; TURNBULL e HUTCHINGS, 1994) procuram quantificar diversos efeitos, tais como:

- Formato e distribuição das fases;
- Solubilidade, que é muito superior na austenita;
- Mecanismo de fragilização (*HEDE*, *HELP*, *AIDE*, etc...);
- Atuação de armadilhas na interface entre as fases;

É possível verificar nestes trabalhos que o transporte nestes aços tem como passo controlador a difusão pela ferrita, enquanto a austenita age como obstáculo. A necessidade de desvio no trajeto do Hidrogênio introduz o conceito de tortuosidade, o que diminui o coeficiente de difusão. Há uma queda de 400 vezes neste coeficiente para os aços dúplex, se comparados ao

ferro puro (somente ferrita presente) (OWCZAREK e ZAKROCZYMSKI, 2000; TURNBULL e HUTCHINGS, 1994).

A difusão do hidrogênio tem um impacto direto nas propriedades, de forma que quanto maior for a mobilidade deste elemento, mais intensos serão os efeitos adversos nas propriedades mecânicas. No trabalho de Meinhardt et al., (2017), o aço superdúplex UNS S32760 foi testado em uma condição de proteção catódica de potencial de $-895 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, e a tenacidade à fratura decaí nesta condição. Entretanto, foi observado que, com a trinca alinhada paralelamente às ilhas de austenita (de modo que a difusão é facilitada), a queda é consideravelmente acentuada comparado ao caso do alinhamento perpendicular (com as ilhas de austenita atuando como barreiras).

Sendo a difusão um passo de enorme importância para a fragilização, há um reflexo claro na necessidade de diretrizes para a seleção de parâmetros de teste que caracterizem corretamente o desempenho de um material. O trabalho de Scheid et al (2017) investiga, para o mesmo aço desta dissertação de mestrado, isto é, o UNS S32750, a dependência da tenacidade à fratura com relação ao potencial catódico e a taxa de K. O primeiro se relaciona de forma que, quanto mais negativo, maior a geração de Hidrogênio e, portanto, maior é o gradiente de concentração que é a força motriz para a difusão. Já o segundo se relaciona com o tempo de difusão que é maior para taxas menores de K. As conclusões deste trabalho evidenciam que o mecanismo de fratura, juntamente ao valor da tenacidade à fratura, é alterado para condições que favorecem o transporte, ou seja, potenciais mais negativos e ensaios mais lentos (menores taxas de K). Estas condições mais severas provocam uma maior ocorrência de clivagem na ferrita, e um mecanismo similar a uma clivagem progressiva que predomina na austenita, chamado de *step-wise cracking* (OLTRA et al, 1996). É pertinente também observar que, para potenciais tão negativos quanto $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, a dependência da taxa de K se apresenta de forma menos acentuada, o que indica que o gradiente de concentração é grande o suficiente para compensar o efeito do tempo de difusão.

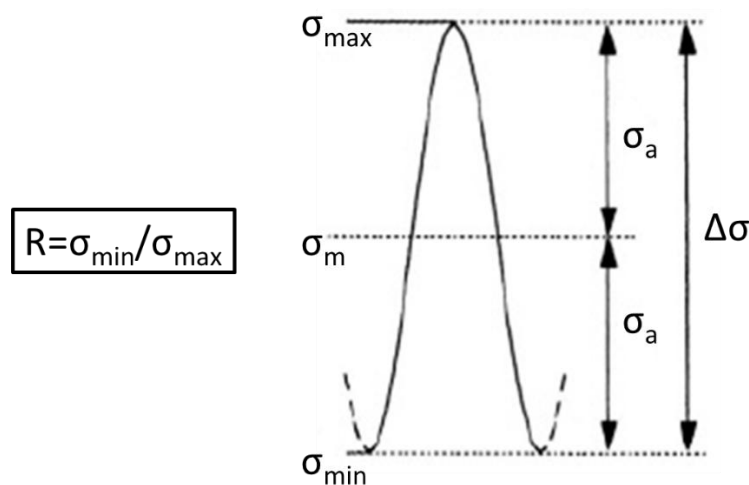
Hás aspectos da fragilização pelo Hidrogênio, nesta classe de materiais, que só se manifestam em condições de carregamento de fadiga, possuindo dependência de parâmetros que definem a força motriz para o crescimento de trincas, a difusão de Hidrogênio, e a propagação por clivagem, por exemplo.

2.4. FADIGA DOS MATERIAIS

A fadiga é um processo de mudança progressiva dos materiais, envolvendo tensões ou deformações cíclicas, geralmente associado com trincamento e falha do componente (SURESH, 1998).

Para os estudos em fadiga, necessita-se de uma definição do carregamento. Para tal, considera-se que a aplicação de esforços ocorre de forma senoidal ao longo do tempo. Na Figura 17, estão apresentadas as variáveis características de tensão máxima, mínima e média (σ_{\max} , σ_{\min} e σ_m , respectivamente). A amplitude de tensão, a tensão de amplitude e a razão de carregamento ($\Delta\sigma$, σ_a e R , respectivamente) também são utilizadas, sendo definidas matematicamente pelas Equações 12 e 13.

Figura 17: Variáveis características de um carregamento de fadiga.



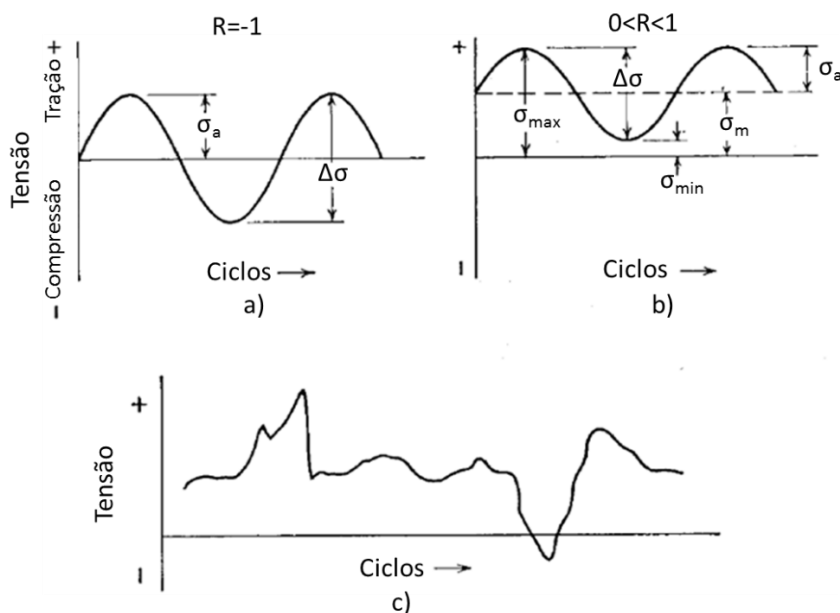
Fonte: Adaptado de SCHIJVE (2004).

$$\Delta\sigma = \sigma_{\text{Max}} - \sigma_{\text{Min}} = \sigma_{\text{Max}} \cdot (1 - R) \quad (12)$$

$$R = \frac{\sigma_{\text{Max}}}{\sigma_{\text{Min}}} = \frac{P_{\text{Max}}}{P_{\text{Min}}} \quad (13)$$

Através destes parâmetros, pode-se descrever vários tipos de carregamentos cíclicos, a exemplo do modo alternado (Figura 18a) e do modo repetido (Figura 18b). Carregamentos irregulares, como a da Figura 18c, são encontrados na prática, mas devem receber um tratamento matemático para serem interpretados como um carregamento senoidal.

Figura 18: Tipos de carregamento de fadiga. a) Alternado b) Repetido c) Irregular ou aleatório.



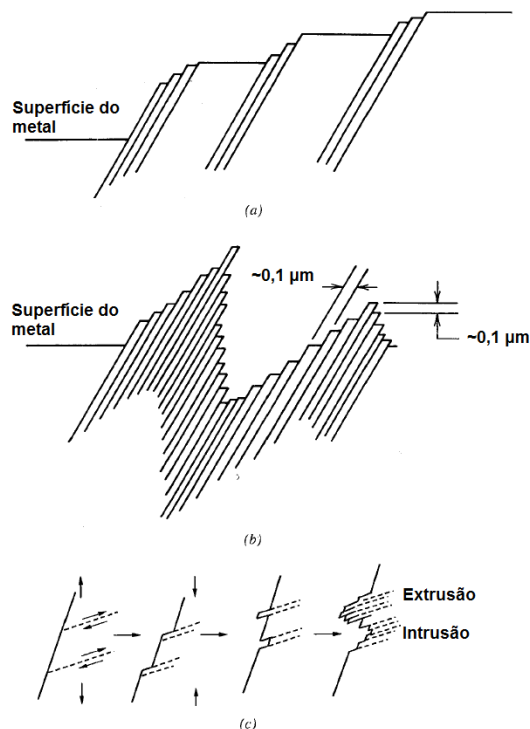
Fonte: Adaptado de DIETER (1961).

O fenômeno da fadiga também pode ter como origem gradientes de temperatura em um mesmo componente ou o movimento relativo oscilante entre superfícies, por exemplo.

A etapa inicial do fenômeno envolve a nucleação de uma trinca frente ao carregamento imposto. A tensão cíclica imposta, mesmo inferior à tensão de escoamento do material, é capaz de deslocar planos atômicos de forma permanente, formando microintrusões e microextrusões (SCHIJVE, 2004). Esta deformação plástica localizada acaba por criar um ponto concentrador de tensões, ou seja, um ponto em que a tensão real é superior à nominal, o que facilita a nucleação de trincas que propagarão e levarão o material à ruptura.

A Figura 19 ilustra o processo, em que inicialmente a fadiga provoca um desalinhamento dos planos, que se intensifica até formar pequenas descontinuidades.

Figura 19: a) Planos atômicos sutilmente deslocados durante a fadiga. b) Deslocamento de planos atômicos mais acentuado c) Formação de microintrusões e microextrusões na superfície.



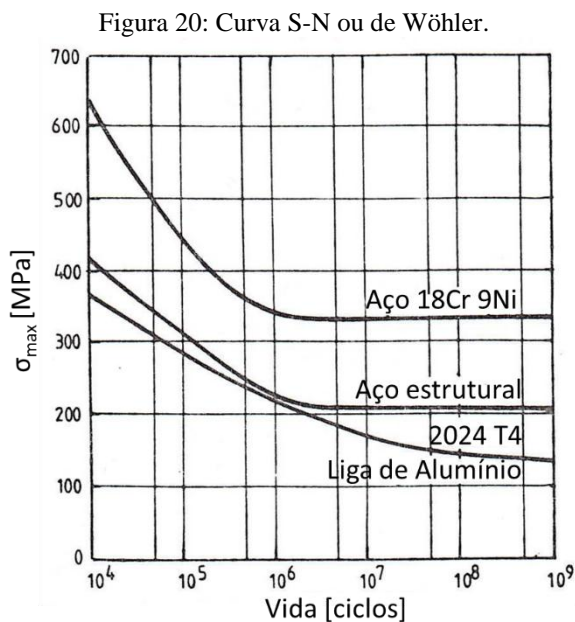
Fonte: Adaptado de STEPHENS e FUCHS (2001).

Entretanto, nem sempre os defeitos que ocasionam a falha são advindos da deformação plástica localizada, mas já estão presentes na estrutura, como defeitos de fabricação ou instalação, provenientes da laminação ou soldagem, por exemplo (BRANCO et al, 1986).

Desta forma, nota-se que a falha do componente acontece após decorrido um certo tempo, mesmo que indícios do fenômeno já estejam presentes (como deformação localizada na superfície do material ou trincas visíveis).

2.4.1. Abordagem de vida total

Uma maneira de se avaliar o comportamento em fadiga de um material é a abordagem de vida total, que propõe a realização de ensaios com carregamento cíclico até a fratura. Para cada nível de tensão aplicada, existe um certo número de ciclos até a ruptura (N_f). O resultado gráfico se chama curva S-N ou de Wöhler, conforme mostra a Figura 20.



Fonte: BRANCO et al (1986).

Para tensões máximas altas, próximas ao limite de resistência do material, o número de ciclos suportado pelo material é próximo a 1, pois se assemelha a um ensaio de tração. Ao se reduzir a tensão aplicada, a vida em fadiga aumenta. Para componentes lisos e em meio inerte, aços podem apresentar uma assíntota horizontal, chamada de limite de fadiga. Este ponto caracteriza uma tensão tal que, para valores aplicados abaixo desta, o material suporta um grande número de ciclos, dito vida infinita (BRANCO et al 1986; SCHIJVE, 2004).

Esta abordagem é chamada de vida total, pois agrega os fenômenos de nucleação, crescimento e ruptura de forma única, isto é, em N_f . Considera-se que a maior parte da vida em fadiga é gasta na formação de uma trinca, enquanto a etapa de crescimento é pouco significativa, o que nem sempre é verdadeiro (STEPHENS e FUCHS, 2001).

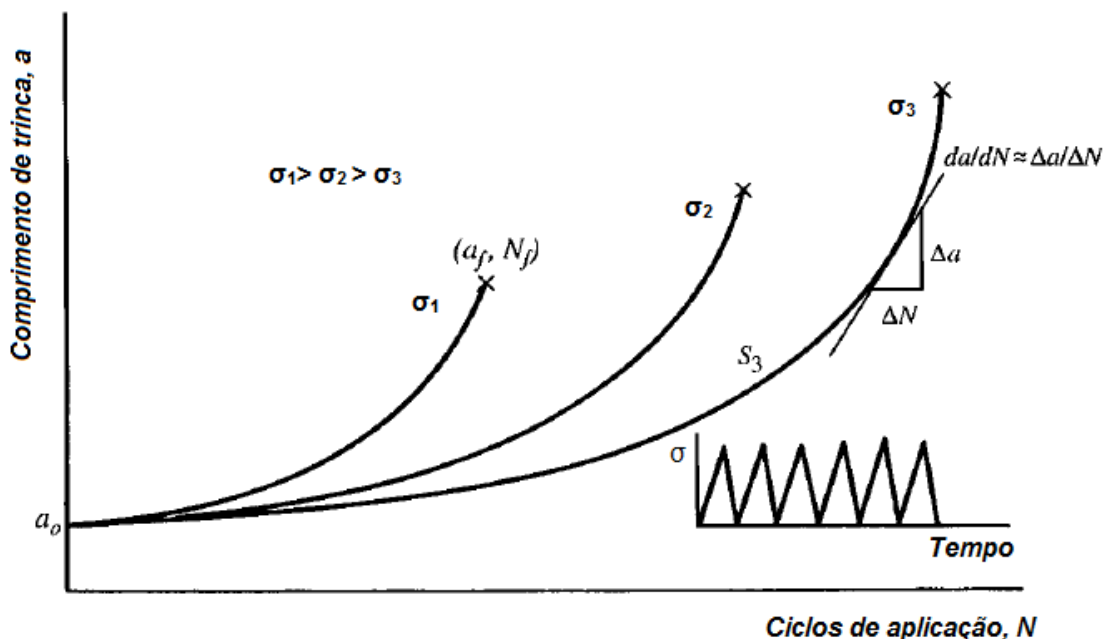
Apesar de amplamente utilizada, a metodologia que emprega as curvas S-N apresenta, portanto, uma grande limitação para situações com concentradores de tensões ou defeitos já presentes na estrutura, uma vez que a nucleação não mais representa uma parcela importante da vida do material (DOLPHIN e TICE, 1992).

Outras limitações incluem a correlação com variáveis em meios corrosivos e fenômenos localizados, que são questões críticas para algumas aplicações. Tubulações rígidas, por exemplo, necessitam de estudos de mecânica da fratura para se caracterizar mais corretamente os fenômenos atuantes.

2.4.2. Mecânica da fratura aplicada à fadiga

A aplicação da mecânica da fratura em fenômenos de fadiga possibilita a previsão de vida remanescente em casos mais práticos. Para isto, é necessário se analisar a força motriz para a propagação e a velocidade desta. Na Figura 21, pode-se observar que, para maiores carregamentos (σ_{\max}), trincas crescem mais rapidamente, atingindo a ruptura em um menor número de ciclos.

Figura 21: Curva $a \times N$. Representação do crescimento de uma trinca para diferentes níveis de carregamento.

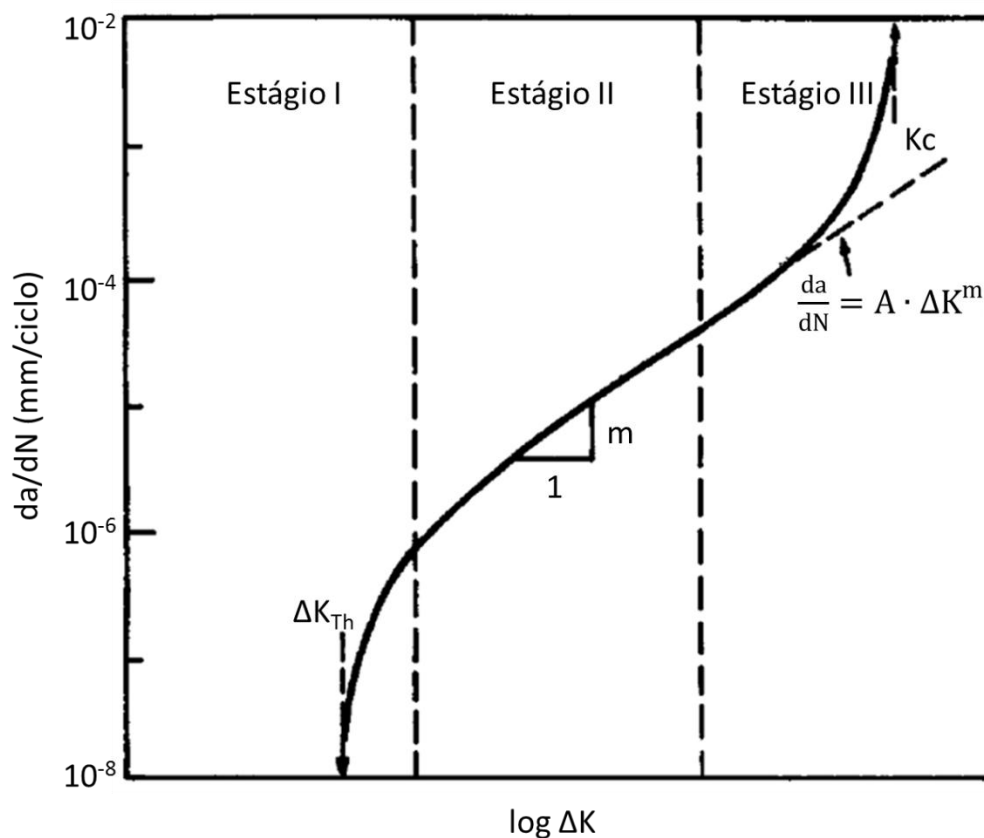


Fonte: Adaptado de STEPHENS e FUCHS (2001).

Segundo a mecânica da fratura, o comportamento do material é descrito pela taxa de propagação da trinca (da/dN) para cada carregamento, que é referido em termos do fator de intensidade de tensões. As definições de K_{\max} e K_{\min} são análogas à tensão na abordagem de vida total, correspondendo ao K aplicado no instante de carga máxima e mínima, respectivamente. ΔK , a diferença entre eles, incorpora as informações de tensão e de tamanho de trinca em um único parâmetro de força motriz.

Curvas do tipo $da/dN \times \Delta K$, como a da Figura 22, são utilizadas para caracterizar o crescimento de trincas em diversos sistemas, sendo claramente divididas em três estágios distintos (SURESH, 1998).

Figura 22: Curva característica do ensaio de propagação de trinca e seus estágios.



Fonte: Adaptado de SURESH (1998).

As informações contidas neste tipo de curva são utilizadas para a previsão de vida remanescente de um componente ou estrutura, uma vez que, sabendo-se a taxa com que a trinca cresce, é possível calcular quantos ciclos restam até que se atinja o tamanho crítico. Normas de integridade estrutural, como a BS7910 (2005), fornecem as diretrizes para as aplicações, assim como dados conservadores de curvas para referência.

2.4.2.1. Estágio I: Próximo ao limiar

O limiar de propagação, denotado por ΔK_{Th} (de *threshold*, do inglês), é definido como o valor de ΔK tal que, abaixo deste, não há propagação de trincas, o que é do interesse de aplicações práticas (BROEK, 1982; STEPHENS e FUCHS, 2001). Por se tratar de uma assíntota vertical, há a necessidade do estabelecimento de um valor operacional para se caracterizar uma taxa de propagação nula. A norma ASTM E647 (2014) recomenda o valor de 10^{-7} mm/ciclo.

O formato da curva acima do valor de ΔK_{Th} contém taxas baixas porém crescentes, em um intervalo de 10^{-7} a 10^{-6} mm/ciclo. É fortemente dependente da microestrutura, uma vez que a zona plástica cíclica é da ordem de grandeza do tamanho de grão. A razão de carregamento é de suma importância, porque os fenômenos de fechamento de trinca podem estar bastante presentes com os valores diminutos de K aplicados, resultando em taxas e limiares não conservadores (IACOVIELLO et al, 1999; KUHN, 2011; PETIT e MAILLARD, 1979; SURESH, 1998; VOSIKOVSKY, 1979).

O estudo deste estágio, apesar das dificuldades de determinação, justifica-se pelo fato de que estruturas com trincas que se enquadram neste estágio passam uma parte apreciável da vida em serviço nesta condição (DOLPHIN e TICE, 1992; BROEK, 1982).

2.4.2.2. Estágio II: Crescimento estável

Caracterizado pelo aspecto linear na curva em escala logarítmica, sendo o estágio com a maior utilização prática na previsão de vida remanescente, englobando taxas de propagação da ordem de 10^{-6} a 10^{-2} mm/ciclo. Este comportamento estável é comumente descrito pela lei de Paris, como mostra a Equação 14 (STEPHENS e FUCHS, 2001).

$$\frac{da}{dN} = A \cdot \Delta K^m \quad (14)$$

Onde A e m são constantes referentes ao sistema material e meio. Este é o modelo mais simples e amplamente aceito. Porém, outros equacionamentos procuram abranger em uma única expressão as assíntotas verticais e outros efeitos, como o da razão de carregamento, por exemplo (BRANCO et al, 1986; SCHIJVE, 2004). Estes efeitos, contudo, são diminutos, uma vez que os valores de K aplicados geralmente se encontram suficientemente elevados para evitar fenômenos de fechamento de trinca (SURESH, 1998; VOSIKOVSKY, 1979). Também se nota que a

microestrutura também tem efeito reduzido, uma vez que a zona plástica tem extensão superior ao tamanho de grão.

O efeito de meios agressivos neste estágio depende de uma série de fatores (como composição do meio, frequência e razão de carregamento), uma vez que efeitos sinérgicos e passos controladores lentos podem estar presentes.

2.4.2.3. Estágio III: Ruptura final

Durante o estágio final de propagação, trincas crescem com taxas elevadas, da ordem de 10^{-2} mm/ciclo e acima, até que atinjam o tamanho crítico de defeito. Por apresentarem valores de K_{max} comparáveis à K_c , mecanismos de fratura mais típicos de carregamento estático podem ser observados na superfície de fratura, como clivagem, coalescência de microcavidades e fratura fibrosa (SCHIJVE, 2004; ANDERSON, 2004).

O comportamento neste estágio está fortemente atrelado ao valor de tenacidade à fratura, pois durante o carregamento K_{max} atinge valores de magnitude próxima a K_C . Para um mesmo ΔK , uma razão de carregamento mais elevada resulta em um K_{max} maior, de modo que este parâmetro tem forte influência nas taxas de crescimento.

A alta velocidade de propagação faz com que não haja grande influência do meio externo, já que os fenômenos de transporte podem ser mais lentos (SURESH, 1998; VOSIKOVSKY, 1979).

Uma vez que não é possível assegurar a operação segura com altas taxas de propagação e com crescimento instável, o estudo deste estágio tem pouca aplicação prática.

2.5. INTERAÇÃO ENTRE FADIGA E FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO

Para o entendimento da sinergia entre estes dois fenômenos, há a necessidade da abordagem das condições para a ocorrência, o que separa situações em que a fragilização ou a fadiga são fenômenos concorrentes ou não. Além disto, a quantificação dos efeitos também deve ser realizada, sendo que para tal se utilizam modelos matemáticos. Conforme Gangloff (1990), a Figura 23 mostra os três casos básicos, em termos de uma curva da/dN vs K_{max} :

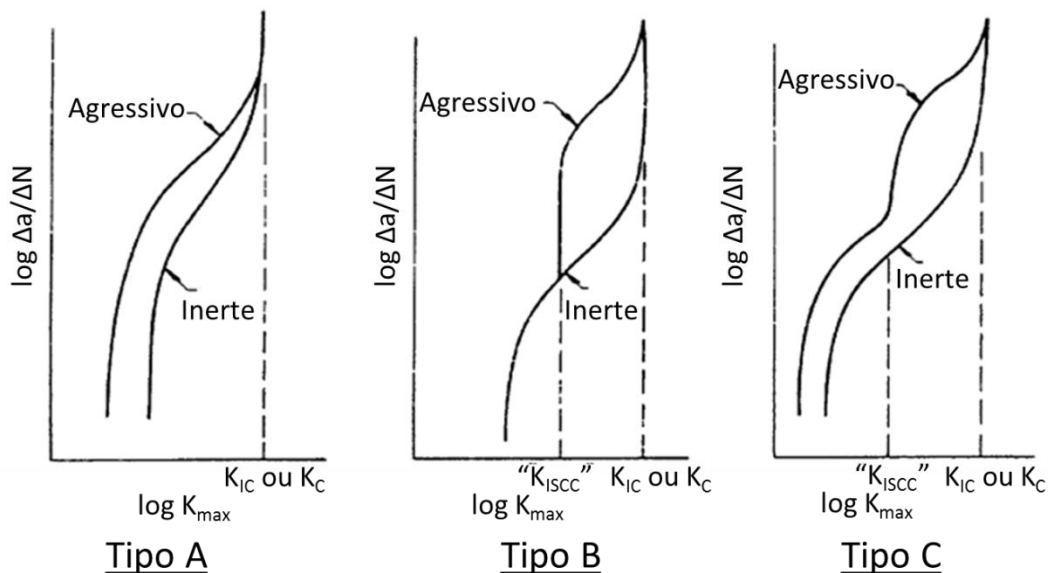
- Tipo A. Há um efeito combinado da fadiga e do meio. É um cenário comum para ligas de média resistência mecânica e com resistência à corrosão sob tensão. Há dependência do

tempo de exposição e da ciclagem. O incremento em da/dN (ou $\Delta a/\Delta N$, alternativamente) pode ser diferente ou inexistente para diferentes níveis de ΔK ;

- Tipo B: Os efeitos são puramente mecânicos até que os valores de K aplicados na fadiga atinjam o valor de K_{SCC} , que representa o crescimento de trincas por corrosão sob tensão (*Stress Corrosion Cracking*). O aspecto cíclico não apresenta influência, somente o tempo. Também pode apresentar a forma de um patamar, dado por passos controladores como transporte, difusão e tempo de reação (CHENG e CHEN, 2017; BAXTER et al, 2007).
- Tipo C. Uma combinação entre os tipos A e B;

Ressalta-se também que o limiar de propagação pode ou não sofrer alteração dependendo do sistema material-meio.

Figura 23: Diferentes casos de integração de fadiga com meio agressivo.



Fonte: Adaptado de GANGLOFF (1990).

Modelos matemáticos exercem uma função importante para a quantificação de efeitos de variáveis do meio, agregando fenômenos cinéticos e de transporte ao entendimento da mecânica da fratura. Também deve-se atentar para as condições para que tais fenômenos se manifestem e causem uma degradação apreciável nas propriedades dos materiais, além de como estes mecanismos podem ser identificados em um sistema.

2.5.1. Modelos matemáticos

Abordagens de diferentes níveis de complexidade foram desenvolvidas para abranger diferentes fenômenos de corrosão sob tensão, corrosão-fadiga e fragilização pelo Hidrogênio. Para reações e fenômenos que acontecem em curtos espaços de tempo, inferiores ao tempo entre ciclos usuais de carregamento, é possível se apresentar uma expressão simples, como aquela dada na Equação 15 (ANDERSON, 2004), para casos do tipo A:

$$\left(\frac{da}{dN}\right)_{\text{Agressivo}} = \phi \left(\frac{da}{dN}\right)_{\text{Inerte}} \quad (15)$$

Em que ϕ é uma constante, sendo que representa simplesmente uma multiplicação da taxa de propagação, podendo ou não ser dependente de ΔK . Devido a sua simplicidade, não é capaz de contemplar todos os fenômenos relacionados à fragilização pelo Hidrogênio. É necessário uma fundamentação matemática mais complexa para corretamente descrever certos efeitos, como a cinética de reações de superfície, difusão e trincamento (THODLA et al., 2010).

Nas Tabelas 1 e 2, estão ilustrados, respectivamente, parâmetros que devem ser considerados e os modelos com seus passos controladores para diferentes situações (GANGLOFF, 1990).

Tabela 1: Parâmetros pertinentes nos modelos de propagação de trinca, mostrado na Tabela 2.

Parâmetros dos modelos		
E=Módulo de elasticidade	q=Carga eletroquímica	τ =constante de taxa de reação para superfície limpa
Δx =distância de penetração de H	σ_y =Tensão de escoamento	α =Constante da reação de redução de Oxigênio
C_H =Concentração de Hidrogênio	f=Frequência	V=Abertura de boca de trinca
C_{H^+} =Concentração de Hidrogênio iônico	I=Taxa de produção de H	P_0 =Pressão nominal de gás
T=Temperatura	a_0, A, A', A'', R =Constantes	D_H =Coeficiente de difusão de H
θ =Fração de superfície	ΔH =Energia de ligação H-discordância	E' =Potencial na ponta da trinca
χ =Fator do meio agressivo	s=espaçamento das estrias	k=constante de taxa de reação

Tabela 2: Modelos para taxas de propagação para múltiplas situações.

Modelo	Processo controlador	Proporcionalidade de da/dN	Predição da propagação (Δa)
Scott	Geração de Hidrogênio na ponta da trinca	$\left(\frac{da}{dN}\right)_{patamar} \propto i_c$	$A \left(\frac{1}{f}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$
Gangloff	Competição entre redução de O ₂ e H ⁺	$\left(\frac{da}{dN}\right)_{CF} \propto C_H$	$A' (V_{max})^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha a_0}{f V_{max}}\right)$
Wei et al.	Fluxo molecular, Transporte de gás	$\left(\frac{da}{dN}\right)_{CF} \propto C_H \propto \theta$	$\left(\frac{da}{dN}\right)_{CF,SAT} \cdot \left(\frac{P_0}{f}\right) / \left(\frac{P_0}{f}\right)_{SAT}$
	Reação metal-gás	$\left(\frac{da}{dN}\right)_{CF} \propto C_H \propto \theta$	$\left(\frac{da}{dN}\right)_{CF,SAT} \cdot (1 - \exp\left(\frac{-kP_0}{f}\right))$
	Transferência de carga por reação transiente	$\left(\frac{da}{dN}\right)_{CF} \propto C_H \propto q$	$\left(\frac{da}{dN}\right)_{CF,SAT} \cdot (1 - \exp\left(\frac{-\tau}{f}\right))$
Holroyd & Hardie	Difusão de Hidrogênio na zona plástica	$\left(\frac{da}{dN}\right)_{Agressivo} \propto \frac{\Delta x}{N}$	$4 \sqrt{\left(D_H/f\right)}$
Kim et al.	Difusão de Hidrogênio na zona plástica	$\left(\frac{da}{dN}\right)_{CF} \propto \frac{\Delta x}{N}$	$A'' \cdot \left(\frac{P_0 D_H}{f}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \cdot \Delta K^2$
Austin & Walker	Difusão de Hidrogênio na zona plástica	$\left(\frac{da}{dN}\right)_{Agressivo} = \left(\frac{da}{dN}\right)_m \cdot \chi$	$\frac{\Delta x - s}{f_p - s} \cdot (\delta - s)$ $\left(\frac{da}{dN}\right)_{patamar} = 37,7 \frac{\sigma_y}{E} \sqrt{\left(D_H/f\right)}$

Fonte: Adaptado de GANGLOFF (1990).

Scott et al (1983), por exemplo, procuram relacionar a taxa de propagação de patamar do tipo B com a corrente de evolução de Hidrogênio, i_c , um parâmetro eletroquímico e uma constante B. A Equação 16 representa o modelo proposto, cuja premissa é que a taxa é limitada pelo fornecimento de Hidrogênio a uma zona de tamanho similar à zona plástica monotônica

(associada puramente ao K_{max}). Entretanto, este modelo se mostrou inconsistente para casos em que da/dN independe da frequência.

$$\frac{da}{dN} = B \cdot i_C \quad (16)$$

Naturalmente, é difícil que um único modelo consiga englobar as contribuições mecânica e química, tendo tantos efeitos sinérgicos dependentes de oclusão da ponta da trinca, campo de tensões, deformação, interação de Hidrogênio com discordâncias, entre outros fenômenos (PIASCIK e GANGLOFF, 2013). Dentre os pontos em comum entre os modelos, há a existência de uma zona fragilizada a frente da trinca, de dimensões comparáveis às zonas plásticas (GREEN e KNOTT, 1989; HOLROYD e HARDIE, 1983; MARROW et al, 1990; THODLA et al., 2012). O crescimento pode ser descontínuo, com esta zona equivalente ao avanço da trinca, ou pode ocorrer de forma contínua.

Os modelos procuram separar as contribuições, de forma que o modelo de sobreposição de Wei (WEI e SHIM, 1983), na Equação 17, propõe uma estrutura conveniente para tratamento de fenômenos dissimilares:

$$\left(\frac{da}{dN}\right)_{\text{Agressivo}} = \left(\frac{da}{dN}\right)_{\text{Inerte}} + \left(\frac{da}{dN}\right)_{\text{CF}} + \left(\frac{da}{dN}\right)_{\text{SCC}} \quad (17)$$

Neste modelo, as propriedades são aditivas, sendo que a resposta do material em ambiente inerte se soma aos efeitos de corrosão fadiga (CF), que engloba reações de superfície e difusão de H, além de efeitos de trincamento induzido por corrosão sob tensão (*Stress Corrosion Cracking*, SCC), com efeitos de corrosão independentes de caráter cíclico (HOLROYD e HARDIE, 1983; WEI e GAO, 1983).

Em seu trabalho recente com o aço API X65 em meio *sour*, Thodla et al (2012) postularam equações tanto para o controle por reações superficiais quanto por difusão. Para o primeiro caso, da/dN é dado pela Equação 18.

$$\left(\frac{da}{dN}\right)_{\text{CF}} = \left(\frac{da}{dN}\right)_{\text{Sat}} \cdot \frac{q}{q_{\text{sat}}} = \left(\frac{da}{dN}\right)_{\text{Sat}} \cdot (1 - e^{-\frac{\tau}{f}}) \quad (18)$$

Em que se relaciona a taxa de propagação com o andamento da reação de geração de Hidrogênio na ponta da trinca. A carga elétrica da reação é dada por q , e τ é uma frequência característica. A taxa de propagação aumenta até que a carga elétrica de Hidrogênio atinja a saturação (q_{sat}), maximizando com o valor de $(da/dN)_{sat}$.

Para o controle por difusão, as equações seguem uma forma similar ao modelo de Holroyd e Hardie (1983). Como mostra a Equação 19, estima-se a extensão fragilizada à ponta da trinca como um Δa , sendo o avanço realizado quando esta extensão atinge um valor crítico de concentração de Hidrogênio (C_{crit}) (THODLA et al., 2012).

$$\Delta a = 2\sqrt{D_H t} \cdot \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{C_{crit}}{C_S} \right) \quad (19)$$

Em que C_S corresponde à concentração à frente da trinca, em equilíbrio, e D_H corresponde ao coeficiente de difusão. Para se transformar em uma taxa de crescimento, basta-se dividir pelo número de ciclos, e considerar t como o intervalo entre ciclos ($1/f$). Na Equação 20, está representada esta transformação.

$$\left(\frac{da}{dN} \right)_{CF} = \frac{2}{N} \cdot \sqrt{\frac{D_H}{f}} \cdot \operatorname{erf}^{-1} \left(1 - \frac{C_{crit}}{C_S} \right) \quad (20)$$

Nota-se que, assumindo crescimento contínuo, $N=1$. Uma versão simplificada está mostrada na Equação 21.

$$\left(\frac{da}{dN} \right)_{CF} = \text{Constante} \cdot f^{-\frac{1}{2}} \quad (21)$$

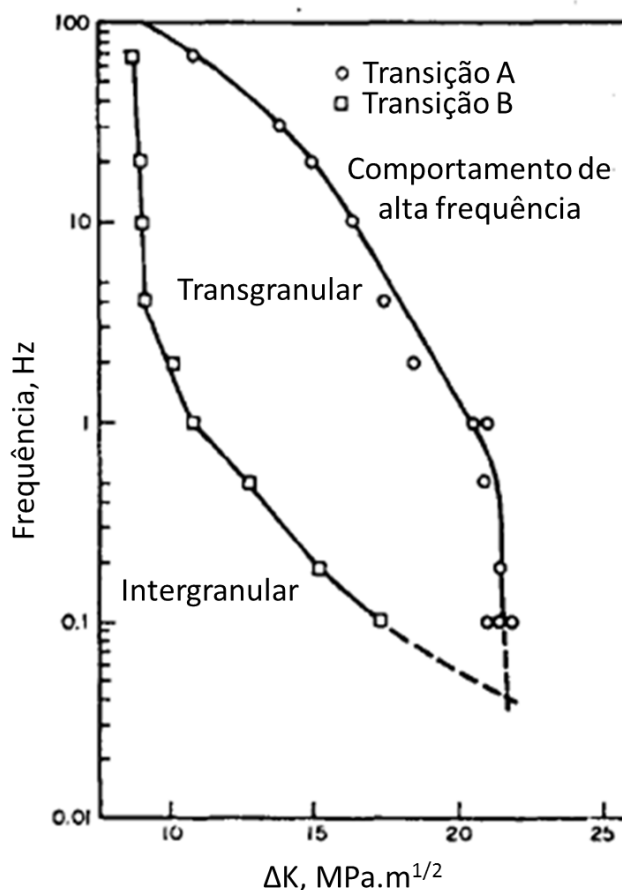
2.5.2. Transientes de comportamento

Efeitos de corrosão e fragilização pelo Hidrogênio podem ter magnitudes diferentes no comportamento em fadiga, dependendo simultaneamente do nível de carregamento e da frequência. O mecanismo de propagação e fragilização também é passível de mudanças.

No caso estudado por Holroyd e Hardie (1983) em ligas de alumínio em meio salino, o mecanismo de fratura se altera de intergranular para transgranular, para um mecanismo de formação de estrias como num caso ao ar, chamado por eles de “comportamento de alta frequência”.

Estas transições estão ilustradas na Figura 24. O mecanismo de fratura intergranular corresponde a uma predominância da corrosão, enquanto a fratura de “alta frequência” corresponde a mecanismos puramente mecânicos, enquanto os efeitos combinados fazem com que a trinca propague de forma transgranular. Caso se aumente o tempo para as reações de corrosão (diminuindo-se a frequência), é necessário que o carregamento seja mais elevado (ΔK superior) para que ocorra este tipo de fratura.

Figura 24: Efeito do carregamento e frequência no mecanismo de fratura para o Alumínio em meio salino.

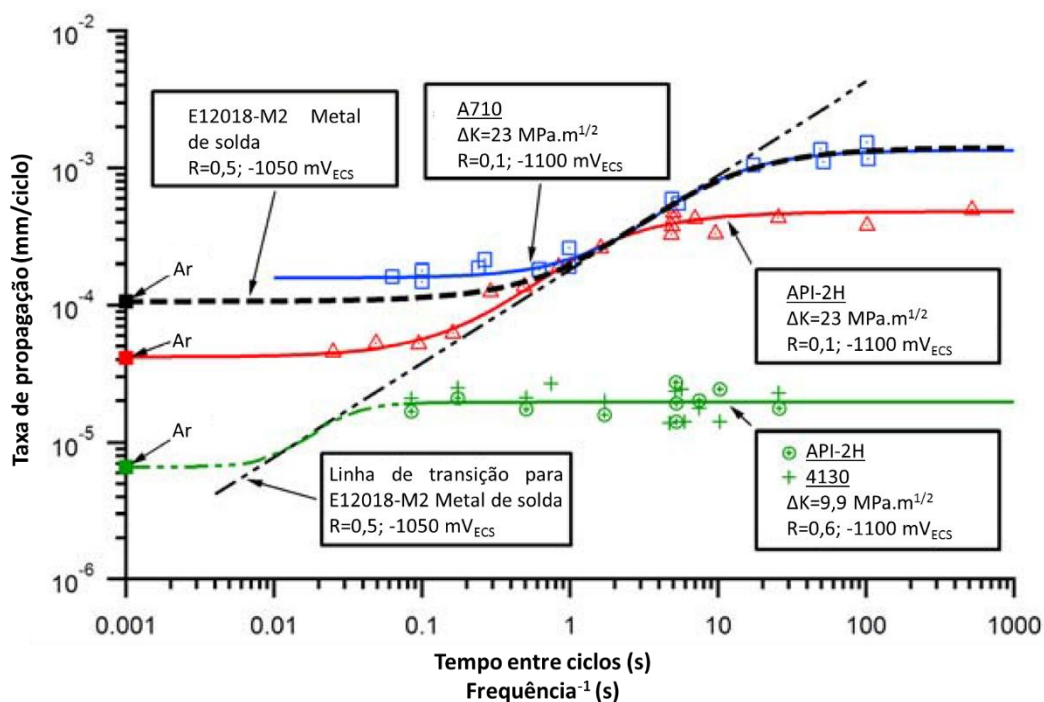


Fonte: Adaptado de HOLROYD e HARDIE (1983).

Em casos de proteção catódica, já foi observado que o limiar e o estágio I de propagação são pouco afetados, de modo que sejam similares ou iguais ao valor da propriedade ao ar. Menores frequências ainda causam um aumento na taxa de propagação, porém este é menos pronunciado (BAXTER et al, 2007; HUNEAU e MENDEZ, 2006; VOSIKOVSKY, 1978). A propagação estável pode ser tanto do tipo A quanto B, tendo uma dependência mais acentuada da frequência.

No trabalho de Knop et al (2010), observa-se que as taxas de propagação aumentam para menores valores de frequência, devido ao maior tempo para difusão. Entretanto, um patamar de da/dN se forma a partir do momento em que há a saturação de Hidrogênio, de modo que a taxa se torna insensível ao tempo. Observa-se que, para maiores valores de ΔK , maiores são os tamanhos de zona plástica cíclica, e portanto comportam mais átomos de Hidrogênio. Há então a necessidade de tempos de difusão mais longos para que a saturação ocorra, ou seja, frequências menores. Os autores propõem, ainda, uma linha de transição que rege esta dependência, como mostrado na Figura 25.

Figura 25: Dependência de da/dN (tipo B, em patamar) com carregamento e frequência.



Fonte: Adaptado de KNOP et al. (2010).

Estas frequências mínimas podem atingir até mesmo valores reduzidos como 0,001 Hz, dependendo do carregamento e do ambiente ao qual o material é submetido (THODLA et al., 2010, 2012).

Destaca-se o trabalho de Bahrami et al (2011), nos aços superdúplex UNS S32750 e UNS S32205 em proteção catódica de -1.100 mV_{ECS} , em que a estabilização para menores valores de ΔK se dá para 0,3 Hz. Para maiores carregamentos, a dependência é mais complexa e pode não apresentar estabilização para valores praticáveis de frequência.

2.5.3. Propagação de trincas em aços inoxidáveis dúplex

O comportamento de aços inoxidáveis dúplex possui aspectos diferenciados de aços mais comuns devido as diferentes respostas dadas pelas duas fases. Como possuem coeficientes de expansão térmica diferentes, é inerente a presença de tensões residuais, sendo elas compressivas na ferrita e trativas na austenita (JOHANSSON, 1999).

Quanto ao desempenho frente a carregamento cíclico, observa-se que os aços com 50 a 60% de ferrita possuem os maiores limites de fadiga. Nestas situações também deve-se atentar que a fase em que as trincas nucleiam depende do nível de tensão, porém geralmente nucleiam na ferrita em condições de fadiga de baixo ciclo.

Para fadiga de baixo ciclo, caracterizada por maiores amplitudes de deformação, o comportamento e a iniciação são regidos pela ferrita, enquanto a austenita possui maior participação em menores carregamentos, de modo que, para fadiga de alto ciclo, há um comportamento similar aos materiais austeníticos. A iniciação, porém, pode variar de acordo com o teor de Nitrogênio (JOHANSSON, 1999; MATEO et al., 1996).

Ao ar, a propagação se dá por um processo de formação de estrias dúcteis na ferrita, que possuem maior espaçamento quando afastadas de ligamentos formados pelos grãos de austenita, sendo que estes acabam por falhar por conta da estrição (BASSIDI et al., 1983; KRISHNAN et al, 2013; MARROW et al, 1990).

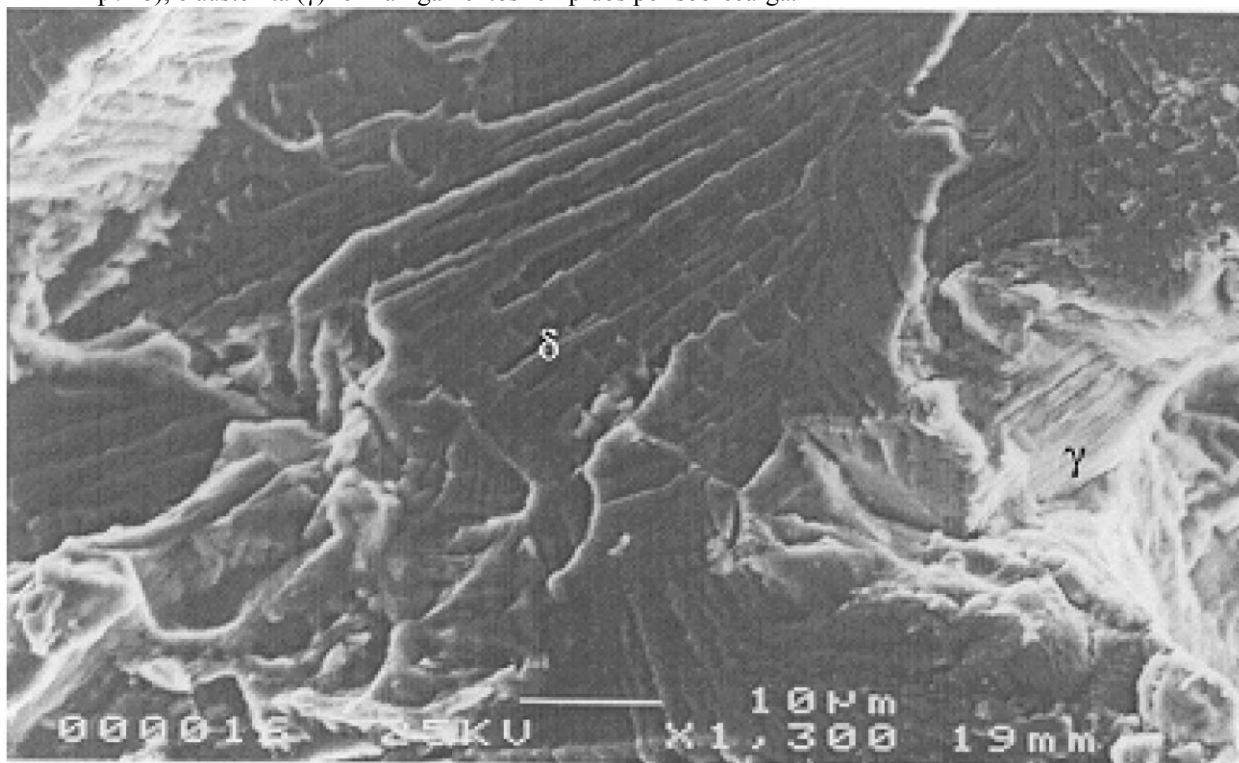
Johansson (1999) e Marrow (1991) observam ainda o efeito do tamanho de grão, uma vez que a taxa de propagação é reduzida para microestruturas em que uma ponta de trinca deve cruzar vários contornos de grão entre as duas fases, uma vez que há fenômenos de reiniciação envolvidos nas interfaces.

Com respeito à fragilização pelo Hidrogênio, o comportamento do tipo A é mais comumente observado, sem a presença de patamares ou súbitas reduções da dependência da taxa de propagação com ΔK . Isto condiz com o comportamento observado para o carregamento estático, com a propagação de trincas só sendo evidenciada para valores de K_{max} elevados, da ordem de 100 a 150 MPa.m^{1/2} (MARROW et al, 1991).

A magnitude da fragilização é dependente do carregamento, com o mecanismo de fratura e a taxa de propagação similares ao comportamento ao ar para baixos valores de ΔK . Quando fragilizada, a ferrita não falha mais pela formação de estrias dúcteis, mas por um mecanismo

denominado como “clivagem cíclica” pela literatura.(BASSIDI et al., 1983; KRISHNAN, 1997; MARROW; et al, 1991, 1994). O aspecto fractográfico está exemplificado na Figura 26.

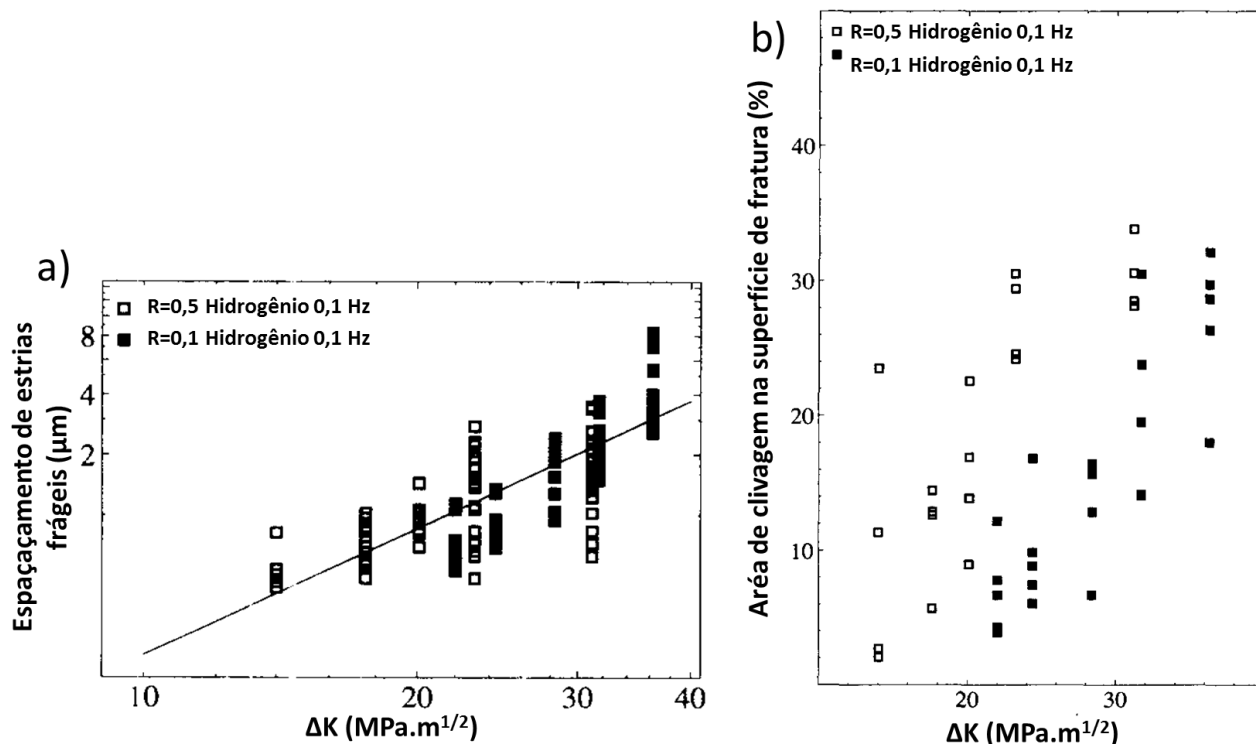
Figura 26: Clivagem cíclica observada para alto ΔK , em que a clivagem cíclica é observada na ferrita (indicada por δ), e austenita (γ) forma ligamentos rompidos por sobrecarga.



Fonte: Adaptado de KRISHNAN (1997).

A presença de clivagem cíclica na superfície de fratura está fortemente atrelada ao carregamento, como se pode observar na Figura 27, em que maiores valores de ΔK causam maior espaçamento das estrias frágeis. Apesar da dispersão não permitir afirmar o efeito do K_{max} (através da razão de carregamento) neste aspecto, o efeito deste parâmetro é mais visível na fração de área que apresenta clivagem cíclica (KRISHNAN et al, 2013).

Figura 27: a) Tamanho das estrias frágeis para diferentes carregamentos. b) Efeito de ΔK na presença de clivagem cíclica.



Fonte: Adaptado de MARROW et al (1991).

A interação entre a fragilização pelo Hidrogênio e fadiga nos aços dúplex possui uma dependência complexa de múltiplos parâmetros. Marrow et al (1994,1991) investigaram a esta dependência, propondo o seguinte processo:

1. A zona fragilizada pelo Hidrogênio à frente da trinca é governada por ΔK , uma vez que depende do tamanho da zona plástica cíclica.
2. A tensão (ou K aplicado) necessária para a fratura é reduzida nesta região por conta da concentração de Hidrogênio. Para que a clivagem cíclica ocorra, a tensão máxima (ou K_{max}) deve ser superior a um determinado valor, denominado K_{cliv} . Uma vez que esta condição seja atendida, a presença de clivagem cíclica aumenta até que um determinado valor de K_{max} seja atingido, denominado K_{sat} .
3. A frequência está associada com o transporte de Hidrogênio para a zona fragilizada, que é menor para valores reduzidos de ΔK , de modo que o tempo para o transporte seja menos crítico. Por outro lado, a fragilização para maiores níveis de carregamento possui uma dependência mais forte com a frequência, já que há a

necessidade de maiores tempos para que toda a zona atinja uma determinada concentração de Hidrogênio.

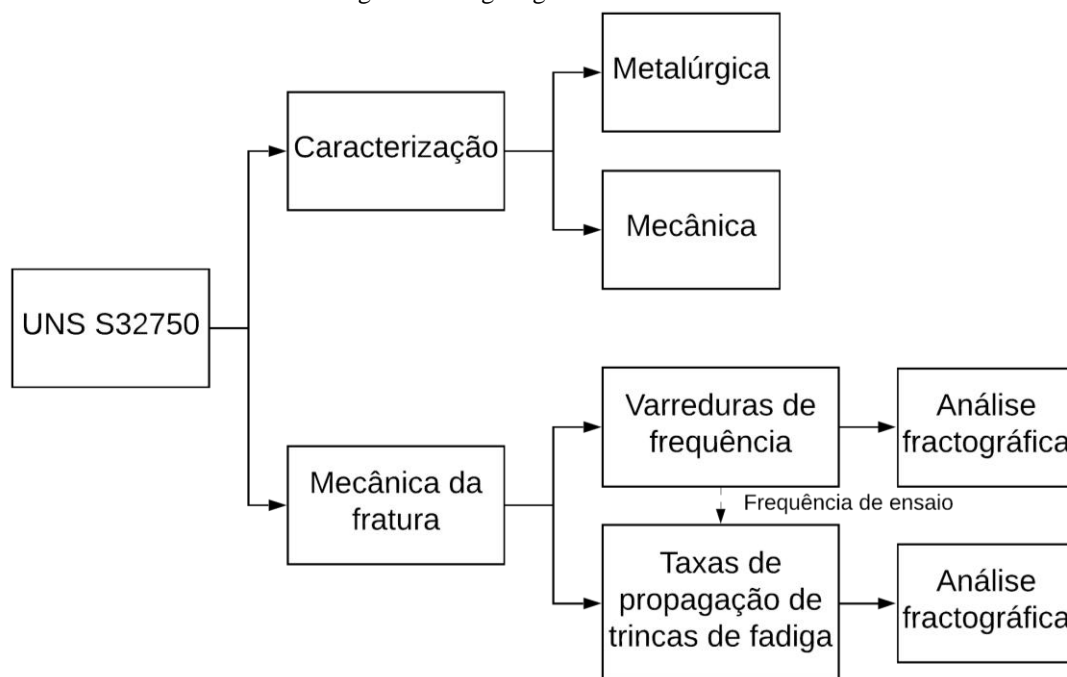
Para o aço dúplex Zeron 100 em Hidrogênio gasoso, Marrow e King (1991) encontraram os valores de K_{cliv} e K_{sat} como 20 e 40 MPa.m^{1/2}, com a taxa de propagação só sendo fortemente modificada após a saturação com 30% de área de clivagem cíclica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foi investigado o aço inoxidável superdúplex UNS S32750, também conhecido comercialmente como SAF 2507, cujas amostras foram obtidas a partir de tubos de 168 mm de diâmetro externo e 18,5 mm de espessura de parede.

Os testes realizados dividem-se entre caracterização do material e ensaios da mecânica da fratura, conforme o organograma da Figura 28. A caracterização fornece dados e características essenciais para cálculos e interpretação dos resultados.

Figura 28: Organograma de testes.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Os ensaios de mecânica da fratura por sua vez contemplam a avaliação da taxa de propagação de trincas de fadiga em uma situação com presença de Hidrogênio proveniente de proteção catódica de potencial de $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

A curva $da/dN \times \Delta K$ descreve o comportamento do material, porém o ensaio necessário para determiná-la é de longa duração e com influência forte da frequência de aplicação de carga. Assim, é necessário utilizar uma frequência baixa o suficiente para que a difusão de Hidrogênio permita os mecanismos de fragilização, porém alta o suficiente para que o tempo de ensaio seja praticável.

Portanto, tornam-se necessários os testes de varredura de frequência, que visam quantificar este efeito, em termos de taxa de propagação, para diferentes níveis de ΔK . Estes testes geram uma resposta mais rápida e pontual para a interação entre difusão de Hidrogênio e trincas, e alimentam modelos matemáticos como o de Wei, e o de Holroyd e Hardie, que auxiliam o entendimento.

Uma vez quantificado este efeito, determina-se a frequência a ser utilizada nos testes de taxa de propagação de trincas de fadiga. Ainda, a partir destes dois tipos de teste, pode-se realizar projeções da curva $da/dN \times \Delta K$ para outras frequências, que seriam de maior dificuldade experimental para se determinar.

3.1. CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA

A composição química do material foi obtida via espectrometria de emissão ótica em um equipamento da marca Spectro, modelo Spectrolab, e consta na Tabela 3 em comparação com os valores nominais. Nota-se que a composição é próxima à nominal, com PREN de 43, como é especificado para esta classe de aço inoxidável.

Tabela 3: Composição química do aço UNS S32750.

Elemento	Ni	Cr	Mo	Mn	Si	C	P	S	N
Teor nominal (%massa)	7	25	4	≤1,2	≤0,8	≤0,030	≤0,025	≤0,015	0,3
Teor real (%massa)	6,51	25,6	3,88	0,46	0,32	0,015	0,019	<0,001	0,28

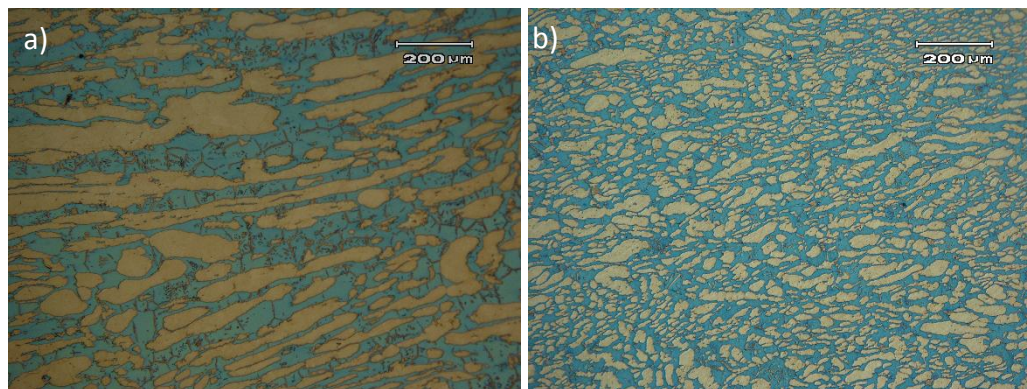
Fonte: Adaptado de SANDVIK (2018) e PRÓPRIO AUTOR.

Para a avaliação da microestrutura, foram seguidas as etapas que fazem parte do procedimento padrão de preparação, envolvendo o lixamento com granulação 80 a 600 e polimento com pasta diamantada. Para a revelação da microestrutura, as amostras foram atacadas com o reagente Behara modificado, de proporções: 10 mL de HCl, 40 mL de água destilada, 0,5 g de metabissulfito de Potássio e 1 g de bifluoreto de Amônio.

As metalografias referentes à caracterização metalúrgica encontram-se na Figura 29. A microestrutura encontrada é a típica desta classe de material, com matriz bifásica composta por

ilhas de austenita em um fundo ferrítico. O alinhamento da microestrutura se dá na direção de laminação.

Figura 29: Microestrutura para o aço inoxidável superdúplex UNS S32750. a) Seção longitudinal. b) Seção transversal. Reagente: Behara modificado. As ilhas de austenita (branco) encontram-se alinhadas na direção de laminação, em contraste com o fundo ferrítico (azul).



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

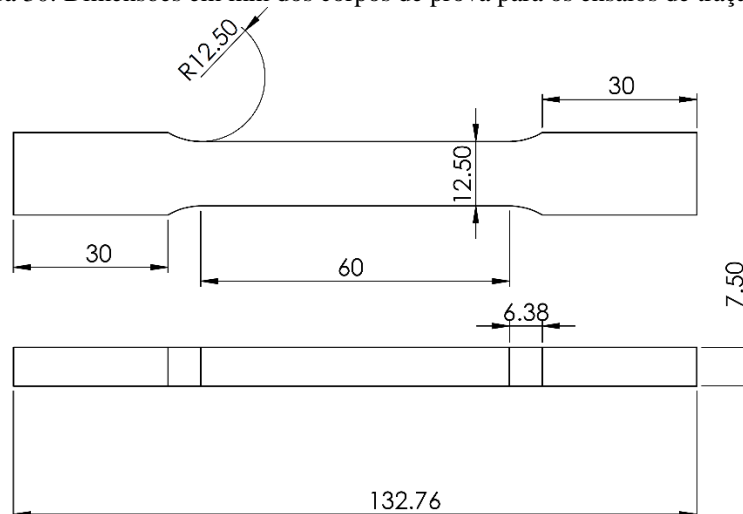
A proporção de fases foi determinada via análise de imagens através do software ImageJ, resultando em aproximadamente 52% de ferrita e 48% de austenita.

3.2. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A partir do tubo, foram usinados corpos de prova de tração para a obtenção das propriedades mecânicas do material. Foram seguidas as relações dimensionais para tubos de grande diâmetro, conforme a norma ASTM E8 (2016), com desenho e dimensões nominais apresentados na

Figura 30. As amostras foram usinadas de forma que o sentido longitudinal coincidissem com a direção de laminação.

Figura 30: Dimensões em mm dos corpos de prova para os ensaios de tração.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Os ensaios foram realizados em triplicata em uma máquina eletromecânica, modelo Instron 5585H, via controle de deslocamento, com velocidade do travessão de 0,125 mm/s, equivalendo a uma taxa de deformação de aproximadamente $6E-5$ 1/s. A deformação foi determinada através de um extensômetro de tração do tipo *clip gage* integrado à própria máquina.

Adicionalmente, foram acoplados extensômetros de resistência elétrica para deformação (*strain gages*) para a determinação do módulo de elasticidade e do coeficiente de Poisson, conforme as diretrizes das normas ASTM E111 (2017) e E132 (2017).

3.3. VARREDURAS DE FREQUÊNCIA

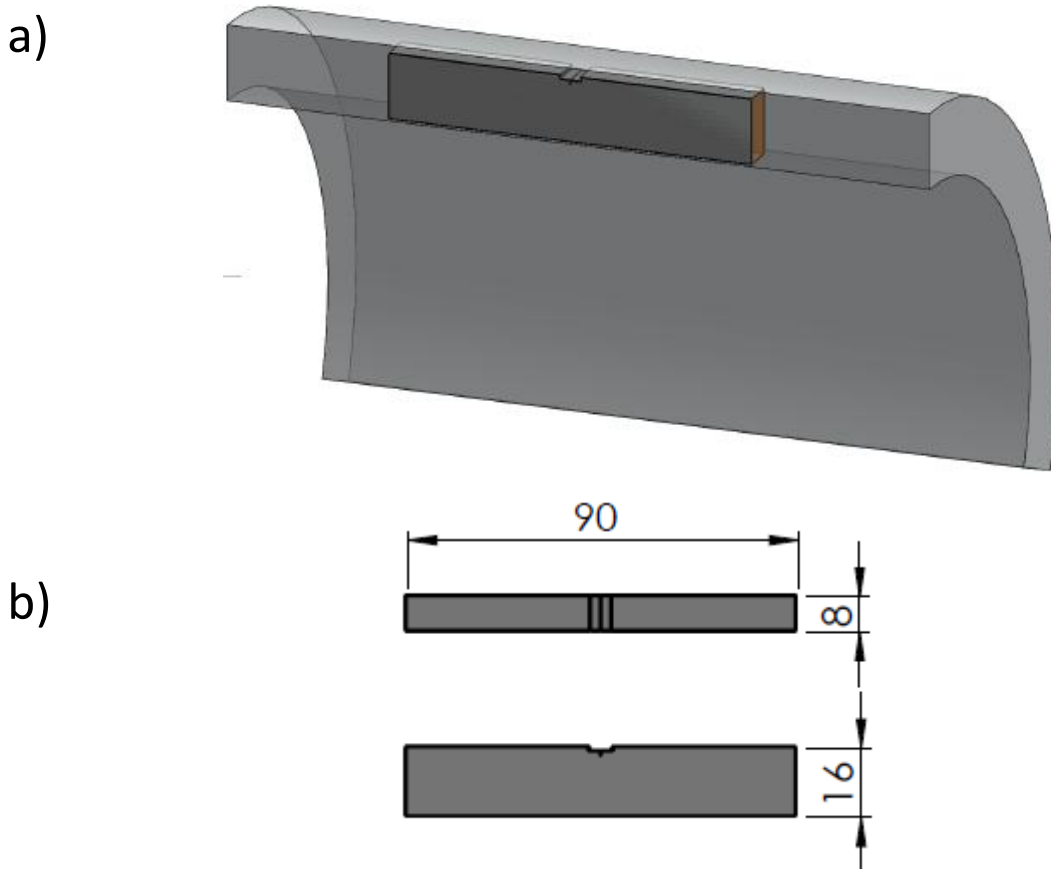
As varreduras são estudos paramétricos em ensaios da mecânica da fratura. Consistem na avaliação do efeito de diferentes frequências de aplicação de carga na taxa de propagação de trinca (da/dN). O propósito deste tipo de ensaio é definir as frequências para os ensaios de taxa de propagação, assim como fornecer dados para os modelos matemáticos.

Para este tipo de avaliação, aplica-se um ΔK constante, ajustando-se a força aplicada de acordo com o avanço da trinca. É importante que seja feito deste modo, para que o efeito da força motriz da fadiga seja igual para todas as frequências.

O tipo de corpo de prova utilizado, ilustrado na Figura 31, possui a configuração SENB, cujas relações dimensionais e equações para os cálculos de K se encontram na norma ASTM E399 (2013). Atenta-se para a orientação L-R, de entalhe na direção radial, que constitui o caso

em que a difusão de Hidrogênio até a ponta da trinca encontra-se debilitada, pois deve desviar das ilhas de austenita.

Figura 31: a) Orientação do corpo de prova no tubo, designada L-R. b) Corpo de prova empregado nos testes de mecânica da fratura (*Single Edge Notched Bend*). Dimensões em mm.

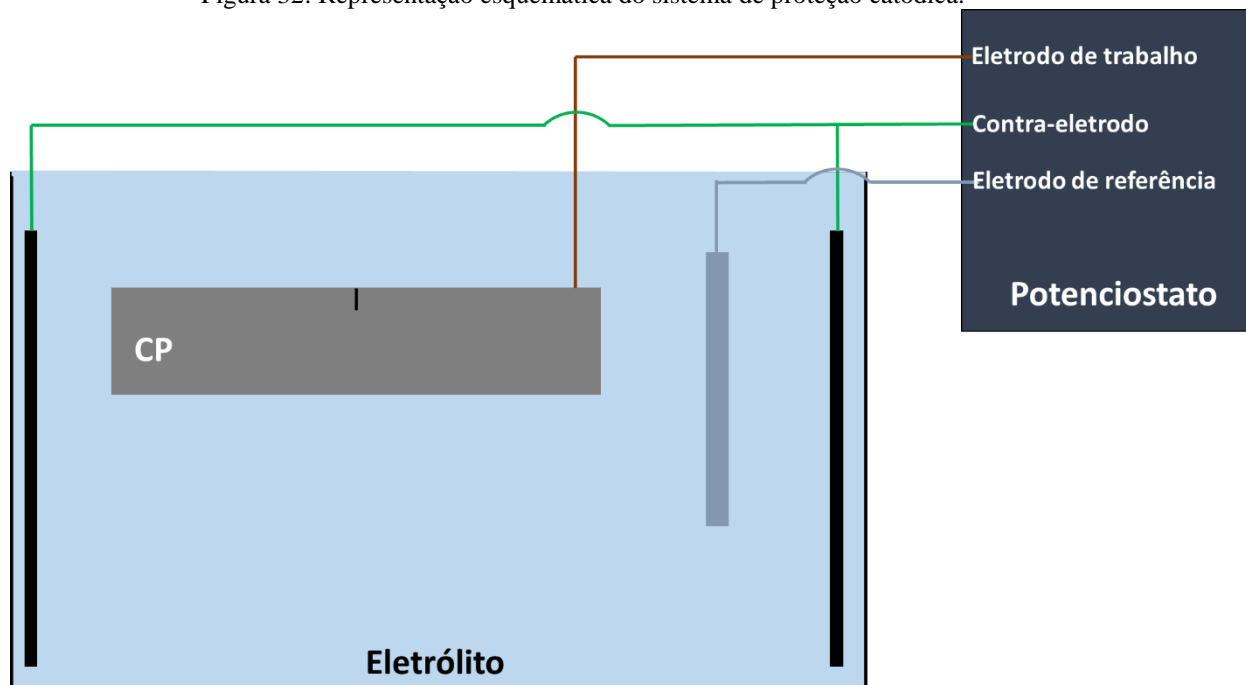


Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

O processo de pré-trincamento foi realizado por fadiga em máquina servo-hidráulica MTS modelo 810, com monitoramento do tamanho de trinca pela técnica de *compliance*, conforme ASTM E1820 (2016). Seguiu-se com o crescimento das trincas até que estas atingissem a razão de a/W de 0,2, com K_{\max} próximo a $16 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, com uma razão de carregamento de 0,10.

As varreduras de frequência foram realizadas em água destilada com 3,5% de NaCl, sob o potencial de $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, simulando um caso de geração de Hidrogênio por superproteção catódica. Para tal, foi aplicado um potencial constante por meio de um potenciostato, contando com um eletrodo de referência de calomelano saturado e contraeletrodos de Titânio revestidos com óxidos de terras raras. O esquema de ligação está apresentado na Figura 32.

Figura 32: Representação esquemática do sistema de proteção catódica.



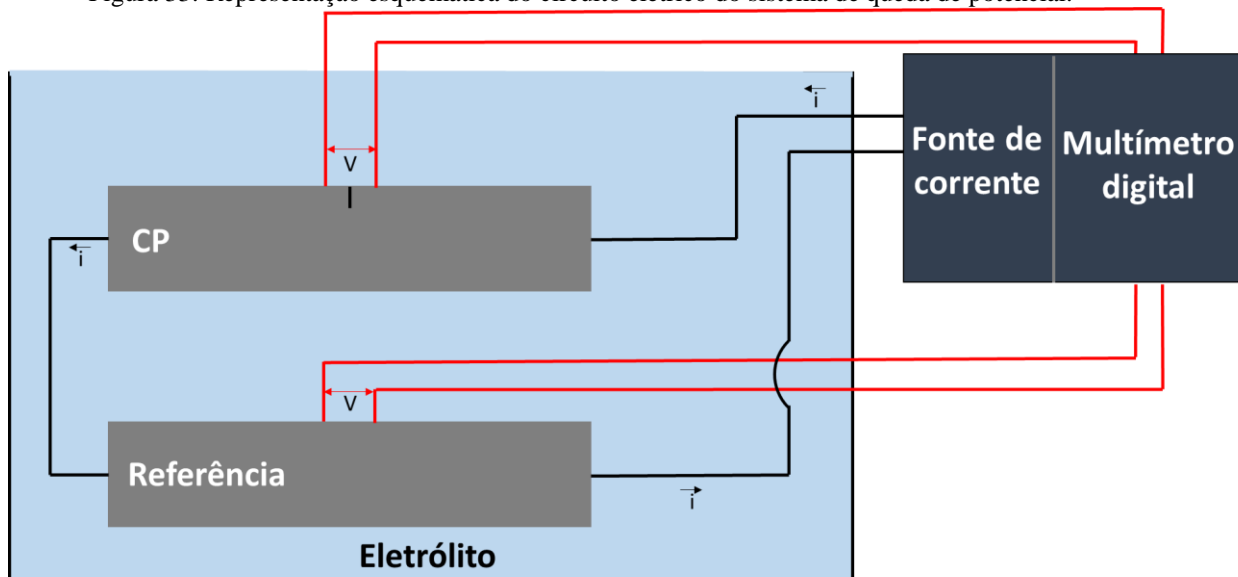
Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

O dispositivo contendo o corpo de prova ficou imerso na solução de ensaio, que foi reposta e controlada de modo que o pH permanecesse próximo a 6,5. Os corpos de prova foram hidrogenados por 3 dias antes do início do ensaio, sob as mesmas condições.

As varreduras de frequência foram realizadas em uma máquina servo-hidráulica de modelo MTS Landmark, com software integrado de controle e medição de tamanho de trinca via técnica de queda de potencial MTS Test Suite. Foi utilizado um corpo de prova de referência para compensações térmicas. A Figura 33 apresenta o circuito elétrico do sistema de queda de potencial.

Na Figura 34, mostra-se, esquematicamente, o dispositivo de teste de flexão e o arranjo experimental empregado nos ensaios.

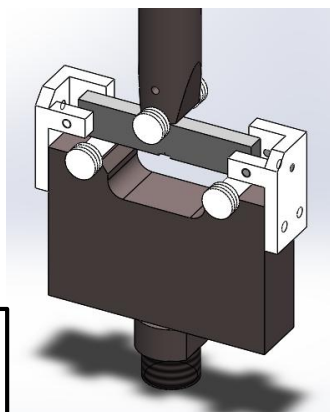
Figura 33: Representação esquemática do circuito elétrico do sistema de queda de potencial.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Figura 34: a) Dispositivo de ensaio. b) Arranjo experimental, com corpo de prova de referência e eletrodos, em meio à cuba de ensaio.

a)



Corpo de prova de referência

Contra-eletrodo

b)



Eletrodo de referência

Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

A fórmula de Johnson, apresentada nas Equações 22 a 24, foi utilizada para o cálculo do tamanho de trinca. Neste formato, a_0 e V_0 são o tamanho de trinca e potencial dissipado ao início

do ensaio, enquanto a e V são valores instantâneos, com W e y sendo dimensões características do corpo de prova e arranjo experimental. Considerações a respeito da utilização desta técnica de medição para esta geometria estão presentes nos trabalhos de Schwalbe e Hellmann (1981), Holtam (2010) e Antunes et al (2013).

$$a = \frac{2W}{\pi} \cdot \cos^{-1} \left(\frac{A_1}{\cosh\left\{\frac{V}{V_0} \cdot \cosh^{-1}\left(\frac{A_1}{A_2}\right)\right\}} \right) \quad (22)$$

$$A_1 = \cosh\left(\frac{\pi y}{2W}\right) \quad (23)$$

$$A_2 = \cos\left(\frac{\pi a_0}{2W}\right) \quad (24)$$

Devido ao sistema integrado, foi possível manter o valor de ΔK fixo. Isto foi realizado a cada ciclo, após a medição do tamanho de trinca, em que o software de controle reduziu a amplitude de força (ΔP) para o valor necessário. Na Tabela 4, apresenta-se as cinco frequências e o três níveis de ΔK selecionados.

Tabela 4: Parâmetros de testes das varreduras de frequência com ΔK constante.

Material	Varreduras de frequência							
	Carregamento (ΔK constante)			Frequência [Hz]				
	ΔK [MPa.m ^{1/2}]	K_{max} [MPa.m ^{1/2}]	R					
UNS S32750	8	40	0,8	0,2	N.A.	1	2	5
	11	55	0,8	0,2	0,5	1	2	5
	15	75	0,8	0,2	0,5	1	2	5

Uma vez que a fragilização possui forte dependência com ΔK , foram selecionados três níveis de carregamento. Atenta-se para os valores de K_{max} , parâmetro importante para a clivagem cíclica. A razão de carregamento escolhida foi de 0,80 para evitar fenômenos de fechamento de trinca.

Cada etapa consiste em uma propagação de 0,3 a 0,5 mm a um determinado ΔK e uma determinada frequência. Valores instantâneos de da/dN foram calculados de acordo com a técnica do polinômio incremental, descrita em detalhe na norma ASTM E647 (2014).

Consiste, essencialmente, no ajuste de polinômios do segundo grau para diversos segmentos da curva de tamanho de trinca por tempo. O valor instantâneo de da/dN é dado pela derivação de cada segmento.

3.4. ENSAIOS DE TAXA DE PROPAGAÇÃO DE TRINCAS DE FADIGA

Os testes de propagação de trincas por fadiga têm como objetivo determinar as curvas $da/dN \times \Delta K$ do material. Foram executados utilizando o mesmo arranjo experimental das varreduras de frequências. As mesmas preparações foram empregadas, com etapas e arranjos experimentais de pré-trincamento e pré-hidrogenação idênticas.

Devido à extensa duração dos ensaios, duplicatas não foram realizadas.

A norma ASTM E647 (2014) apresenta as diretrizes e metodologias padronizadas para a determinação de curvas $da/dN \times \Delta K$. A metodologia mais comum é denominada de “amplitude de carga constante”, e consiste na aplicação de um ΔP constante, como indica o nome, e o aumento do tamanho de trinca gera um aumento em ΔK . Uma dificuldade deste modo consiste na determinação de limiares, pois deve-se iniciar o ensaio aplicando uma amplitude ΔK_0 , que deve ser próxima a ΔK_{Th} . Testes preliminares determinaram que valores entre 2,85 a 3,15 MPa.m^{1/2} são estimativas satisfatórias para ΔK_0 .

Devido à preocupação com a determinação do limiar de propagação, decidiu-se elevar a razão de carregamento para o máximo permitido pelo sistema de controle, isto é, 0,85. Propõe-se que com este parâmetro elevado, evita-se a influência do fenômeno de fechamento de trinca (como mecanismo de asperezas, presente nesta família de aços de acordo com Johansson (1999) e Iacoviello et al (1999)) nas taxas de propagação, em especial no estágio próximo ao limiar.

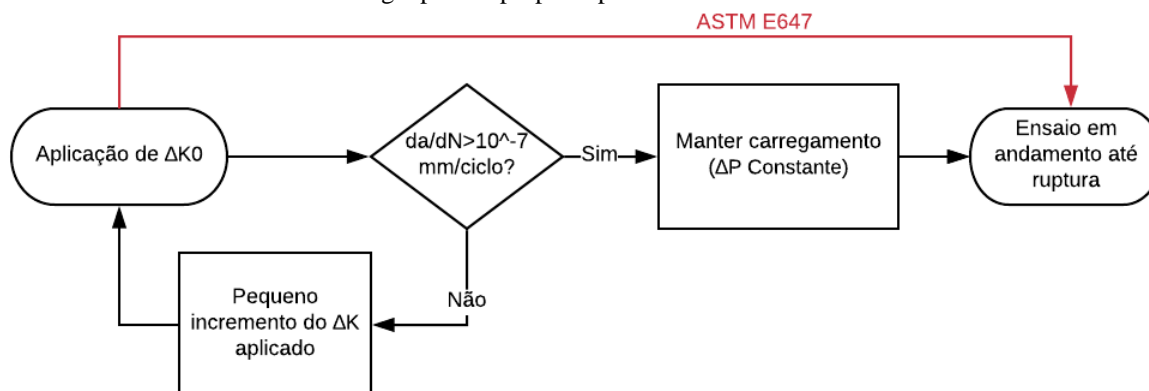
Por não possuir uma restrição quanto à frequência, o ensaio ao ar foi realizado a 20 Hz, uma frequência elevada, de modo que o teste é relativamente rápido mesmo com estimativas conservadoras de ΔK_0 .

No entanto, ensaios no meio utilizam frequências menores, sendo inerentemente mais demorados, o que pode ser amplificado por escolhas conservadoras de ΔK_0 , resultando em períodos de teste sem crescimento de trinca nem geração de dados relevantes. Frente a estas dificuldades, duas medidas foram adotadas para solucioná-las:

- Realização das varreduras de frequência (descritas anteriormente) previamente aos ensaios de crescimento de trinca em fadiga, com o objetivo de se selecionar parâmetros conservadores, porém praticáveis em tempo hábil;
- Elaboração de critérios para a determinação do limiar de propagação, e aumentos de carga em caso de não crescimento da trinca;

Na Figura 35, ilustra-se o critério adotado na determinação do limiar de propagação na forma de um fluxograma, com a comparação da metodologia de amplitude de carga constante descrita em ASTM E647 (2014). O critério de incrementos de carga consiste em, a partir de um ΔK_0 inicial, conservador e abaixo do limiar esperado, proceder-se de acordo com as etapas descritas abaixo.

Figura 35: Critério de incrementos de carga para a determinação do limiar de propagação, em paralelo com a metodologia padrão proposta por norma ASTM E647.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

1. Aplicação de carga durante 10^5 ciclos (o que corresponde a 28 horas para uma frequência de 1 Hz, por exemplo), o necessário para detectar trincas compatíveis com a resolução dos equipamentos;
2. Avaliação do Δa apresentado. Caso seja inferior a 0,01 mm, o valor de da/dN é inferior a 10^{-7} mm/ciclo, sendo esta a taxa associada ao limiar;
3. Caso $\Delta K < \Delta K_{Th}$, aumenta-se a amplitude de carga de forma a aumentar o ΔK em $0,33 \text{ MPa.m}^{1/2}$, retornando-se ao passo 1 até que se ultrapasse o limiar e se atinja o estágio I de propagação;

4. Caso $\Delta K > \Delta K_{Th}$, a amplitude de carregamento (ΔP) é mantida, de modo que a trinca cresça até que o corpo de prova seja rompido.

Para o ensaio em proteção catódica de -1.100 mV_{ECS} , foi definido, a partir dos resultados da varredura, que a frequência utilizada seria de 1 Hz para toda a curva. Após um tempo extenso no estágio I de crescimento (cerca de 3 meses), foi possível determinar o valor do limiar e estimar a equação de ajuste que representa o estágio I de propagação, similar ao contido nas normas de integridade estrutural BS 7910 (2005). Então, aumentou-se a carga de forma a se determinar as taxas de crescimento para o estágio II, a partir do ΔK de $7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Manteve-se a mesma amplitude de força até a ruptura e separação do corpo de prova.

3.5. PROJEÇÃO DE CURVA

Devido à típica extensa duração de testes de taxa de propagação de trinca e da aplicação de frequências baixas, uma solução adotada pela prática recomendada DNVGL-RP-F108 (2017) consiste na projeção de curvas.

Para tal, se realiza a determinação da curva $da/dN \times \Delta K$ em uma frequência praticável (f_1), e uma varredura contendo as frequências de interesse (sendo f_1 praticável e f_2 baixa), obtendo-se valores de da/dN associados. Assim, assume-se uma relação proporcional como a Equação 25:

$$\left(\frac{da}{dN_{f1}}\right) / \left(\frac{da}{dN_{f2}}\right) = \text{Fator de correção} \quad (25)$$

Deste modo, divide-se todos os valores de taxa de propagação da curva $da/dN \times \Delta K$ pelo fator de correção, e assim se obtém a curva $da/dN \times \Delta K$ para a frequência f_2 .

Entretanto, há de se considerar que este procedimento é proposto para situações contemplando somente taxas de propagação estável (estágio II), e para da/dN em patamar (tipo B, conforme Gangloff) em altos níveis de ΔK (25 a $38 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$).

Assim, este tratamento matemático não contempla o estudo do limiar de propagação, nem situações de fragilização pelo Hidrogênio, em que o aumento da taxa de propagação (em relação às taxas ao ar) é também dependente do nível de ΔK .

Se utiliza neste trabalho um refinamento desta projeção, em que a partir das varreduras de frequência se obtém um “fator de correção” que atua como uma função do valor de ΔK (o fator

é, portanto, maior para níveis mais elevados de ΔK). A exemplo, se faz uma projeção para a curva $da/dN \times \Delta K$ com frequência de 0,2 Hz a partir da curva experimental executada a 1 Hz.

Acrescenta-se que, para realizar projeções para frequências não contempladas nas varreduras, deve-se primeiro prever o da/dN esperado e o respectivo “fator de correção” através de Equações como as contidas em 17 a 21.

3.6. ANÁLISE FRACTOGRÁFICA

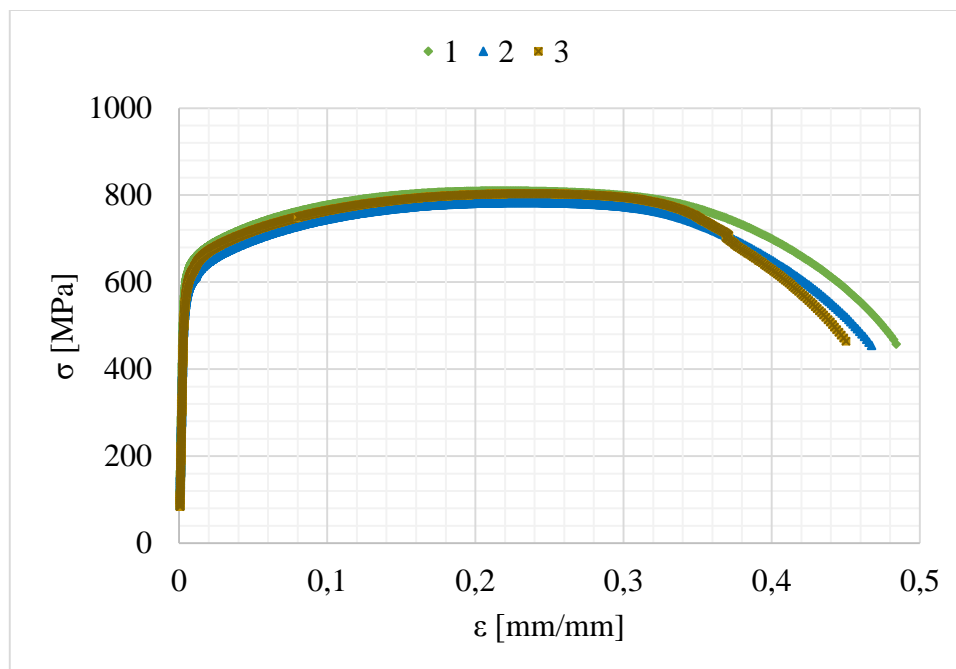
Para a avaliação das superfícies de fratura dos ensaios de varredura de frequência e de taxa de propagação de trincas, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo ZEISS EVO MA10. Tais análises foram realizadas com o intuito de se identificar os micromecanismos de fratura, presença de estrias de fadiga, clivagem cíclica e quaisquer outros indícios de fragilização pelo Hidrogênio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

As curvas tensão vs deformação de engenharia do aço UNS S32750, obtidas a partir dos ensaios de tração instrumentados, estão apresentadas na Figura 36. Já a Tabela 5 mostra as propriedades de tração calculadas a partir da média aritmética de três ensaios.

Figura 36: Curvas tensão vs deformação de engenharia para o aço UNS S32750.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Tabela 5: Propriedades de tração do aço UNS S32750.

Propriedade	Valor Médio	Desvio padrão
Tensão de escoamento (0,2% <i>offset</i>) [MPa]	591	14
Resistência à tração [MPa]	798	22
Alongamento [%]	46,7	1,4
Módulo de elasticidade [MPa]	191.900	6.400
Coefficiente de Poisson [-]	0,248	0,009

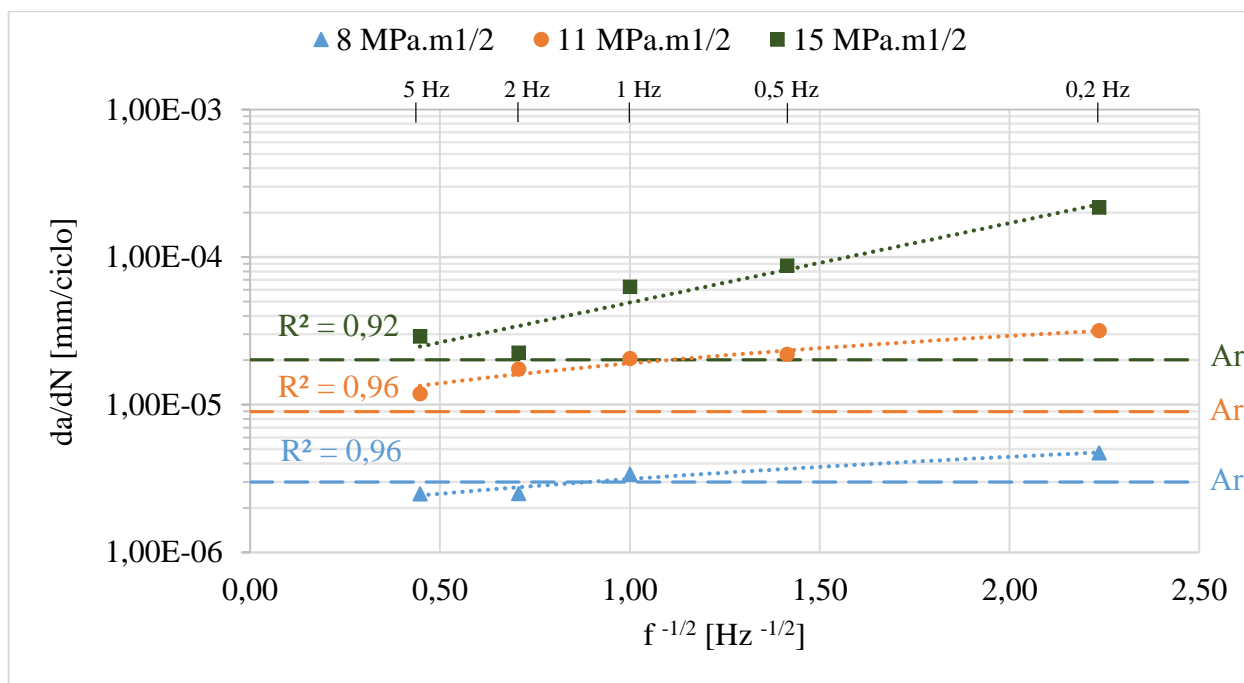
4.2. VARREDURAS DE FREQUÊNCIA

A Figura 37 mostra os resultados dos testes de varredura de frequência, com os dados representados na forma das Equações 20 e 21, isto é, com da/dN em função de $f^{-1/2}$.

Nota-se que as taxas de propagação para a maior frequência (5 Hz) estão próximas aos resultados da curva de propagação ao ar para os mesmos ΔK (representadas pelas linhas tracejadas), o que aponta que há problemas de transporte, não havendo tempo suficiente entre os ciclos para que haja difusão de Hidrogênio em quantidade significativa. Já para as menores frequências, o efeito é conforme o esperado, em que o maior tempo entre ciclos possibilita que uma maior quantidade de armadilhas esteja saturada com Hidrogênio e promova uma maior taxa de propagação.

A partir das curvas de ajuste, é evidente a mudança de inclinação (ou seja, a dependência de da/dN com a frequência) para maiores valores de ΔK , o que se deve ao maior tamanho da zona plástica associada. Sendo uma região de maior deformação, há uma maior quantidade de armadilhas de Hidrogênio, e portanto necessita-se de um tempo de difusão mais longo para saturá-las. O avanço da trinca é conseqüentemente maior, posto que a maior concentração de Hidrogênio fragiliza uma zona maior à frente da trinca, que é clivada.

Figura 37: Comportamento segundo o modelo de sobreposição.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

O comportamento regido pelas retas de ajuste indica que o modelo de sobreposição é capaz de prever o da/dN para outras frequências. Isto possibilita a execução de ensaios utilizando frequências mais elevadas (como 1 Hz) e a projeção dos resultados para opções experimentalmente complexas (0,2 Hz, por exemplo), porém comumente encontradas em situações reais. Como citado anteriormente, a prática descrita em DNVGL-RP-F108 (2017) fornece instruções gerais para este tipo de análise, com certas restrições, e portanto neste trabalho foram feitas alterações para a adequação ao fenômenos envolvidos.

Também, de maneira mais prática e simples, esta estratégia pode ser utilizada como fator de penalização em campo. Para tal, as equações estão mais precisamente documentadas na Tabela 6.

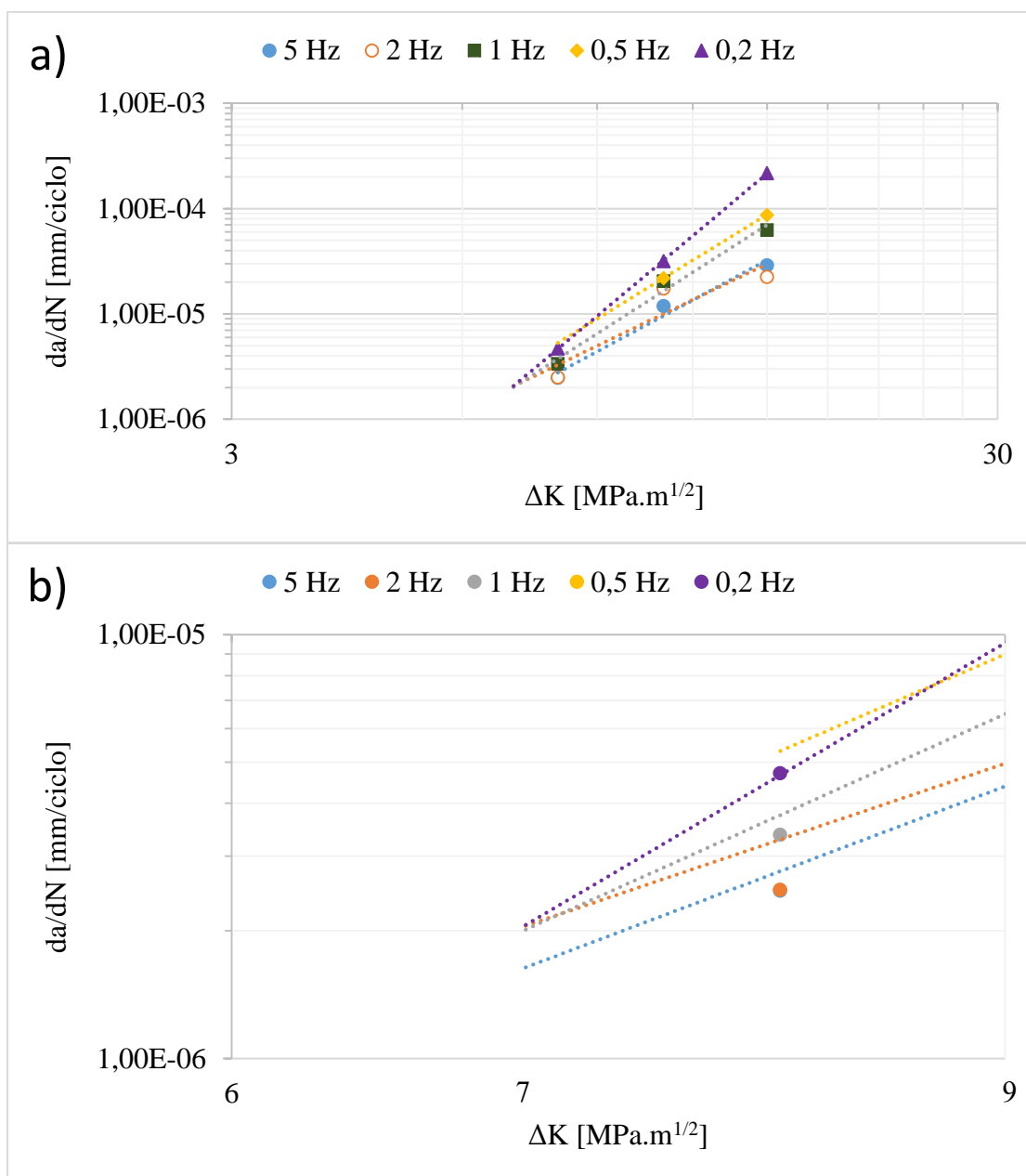
Tabela 6: Funções de ajuste para cada carregamento.

$\Delta K \text{ MPa.m}^{1/2}$	Função ajustada
8	$da/dN = 1,85E-6 + 1,30E-6 \cdot f^{-1/2}$
11	$da/dN = 8,89E-6 + 1,02E-5 \cdot f^{-1/2}$
15	$da/dN = -4,31E-5 + 1,09E-4 \cdot f^{-1/2}$

O comportamento com relação ao carregamento pode ser melhor observado na forma da Lei de Paris, conforme mostra a Figura 38 em que, novamente, é notável a maior influência da frequência para maiores valores de ΔK , por conta da maior zona plástica. Consequentemente há um maior número de armadilhas a serem saturadas, gerando uma maior dependência do tempo de difusão.

É possível inferir o aspecto de curvas $da/dN \times \Delta K$ em diferentes frequências.

Figura 38: a) Resultados das taxas de propagação em relação ao carregamento, para cada frequência, e suas linhas de tendência. b) Intersecção das curvas.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

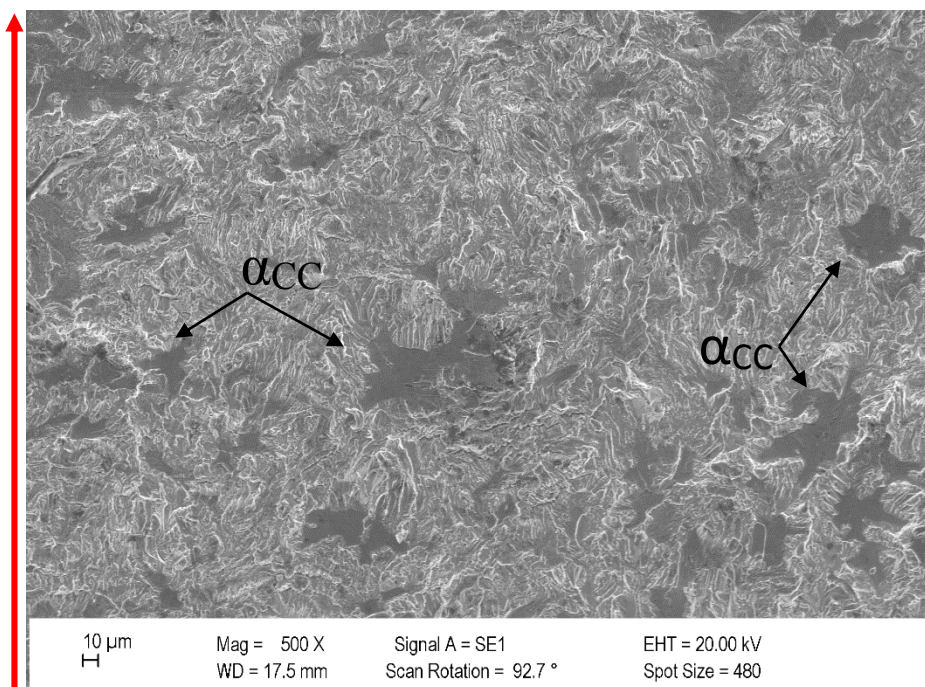
A partir da extrapolação das equações de ajuste das curvas $da/dN \times \Delta K$, a intersecção entre elas ocorre aproximadamente para $\Delta K = 7,7 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ (cujo respectivo K_{\max} é de $38,5 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$), o que também é observável graficamente pela Figura 38b). Isto é, somente a partir deste ponto, a frequência passa a ter efeito, por conta da dependência da difusão.

De acordo com o mecanismo proposto por MARROW et al (1990, 1991, 1994), a fragilização por Hidrogênio está fortemente relacionada com um valor de K_{max} associado à clivagem cíclica, denominado de K_{cliv} , e para valores inferiores a este, não se espera incrementos na taxa de propagação de trinca.

Deste modo, $38,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ representa K_{cliv} , já que não existem indícios de fragilização para valores inferiores de K_{max} aplicado.

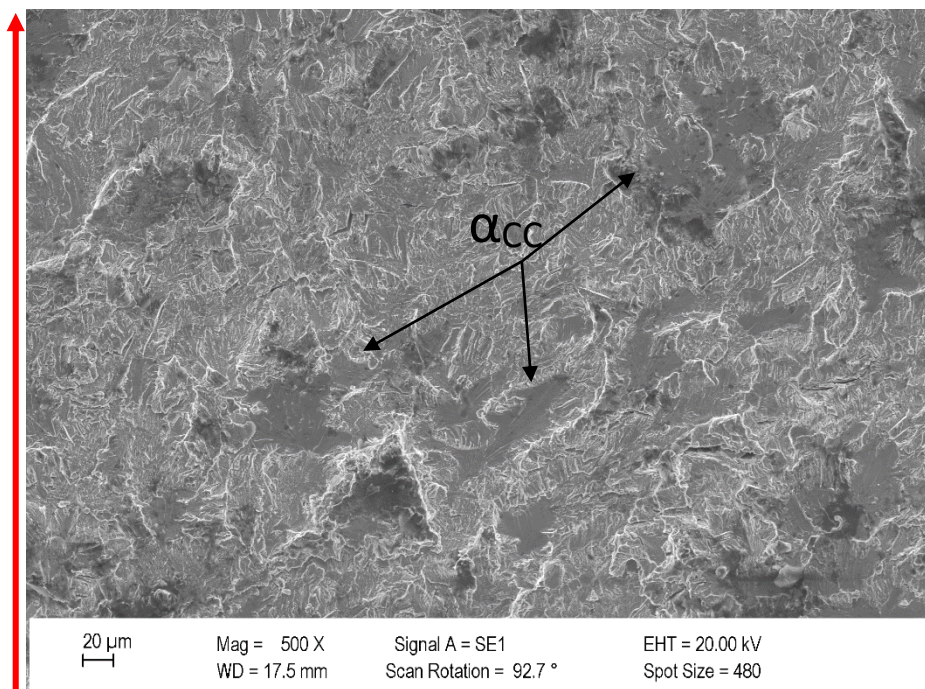
Estes resultados corroboram com o observado nas superfícies de fratura em menores aumentos, apresentadas na Figura 39 à Figura 41, em que a presença de clivagem cíclica na ferrita aumenta com o carregamento, assim como o espaçamento destas estrias frágeis, inclusive com aparente clivagem não cíclica ao final.

Figura 39: Fractografias para o carregamento de $8 \text{ MPa.m}^{1/2}$. A seta aponta o sentido de crescimento de trinca. Vê-se presença de estrias de fadiga e algumas regiões com clivagem cíclica (α_{cc} , regiões escuras).



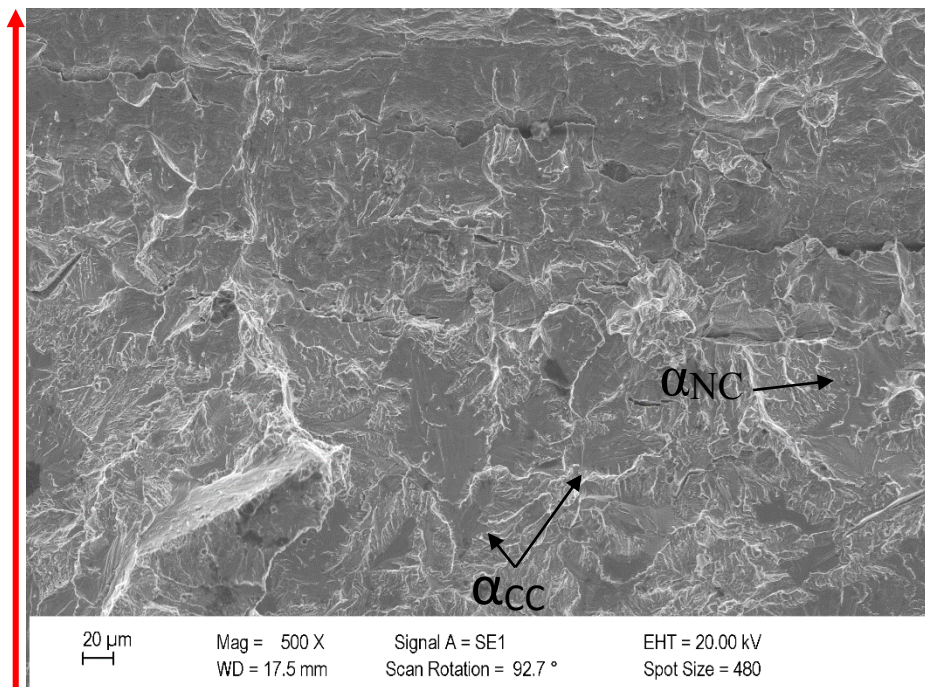
Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Figura 40: Fractografias para o carregamento de $11 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Há presença de estrias de fadiga e algumas regiões com clivagem cíclica (α_{CC}), com comportamento similar a $8 \text{ MPa.m}^{1/2}$, porém com maior área de fratura frágil.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

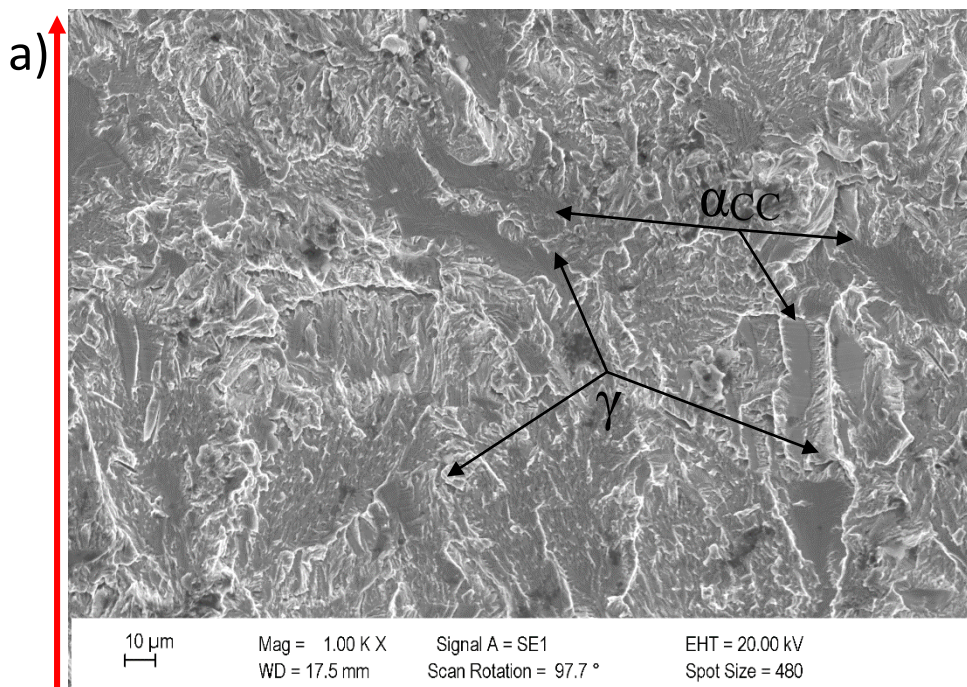
Figura 41: Fractografias para o carregamento de $15 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Nota-se a presença predominante de clivagem cíclica (α_{CC}) e não-cíclica (α_{NC}).

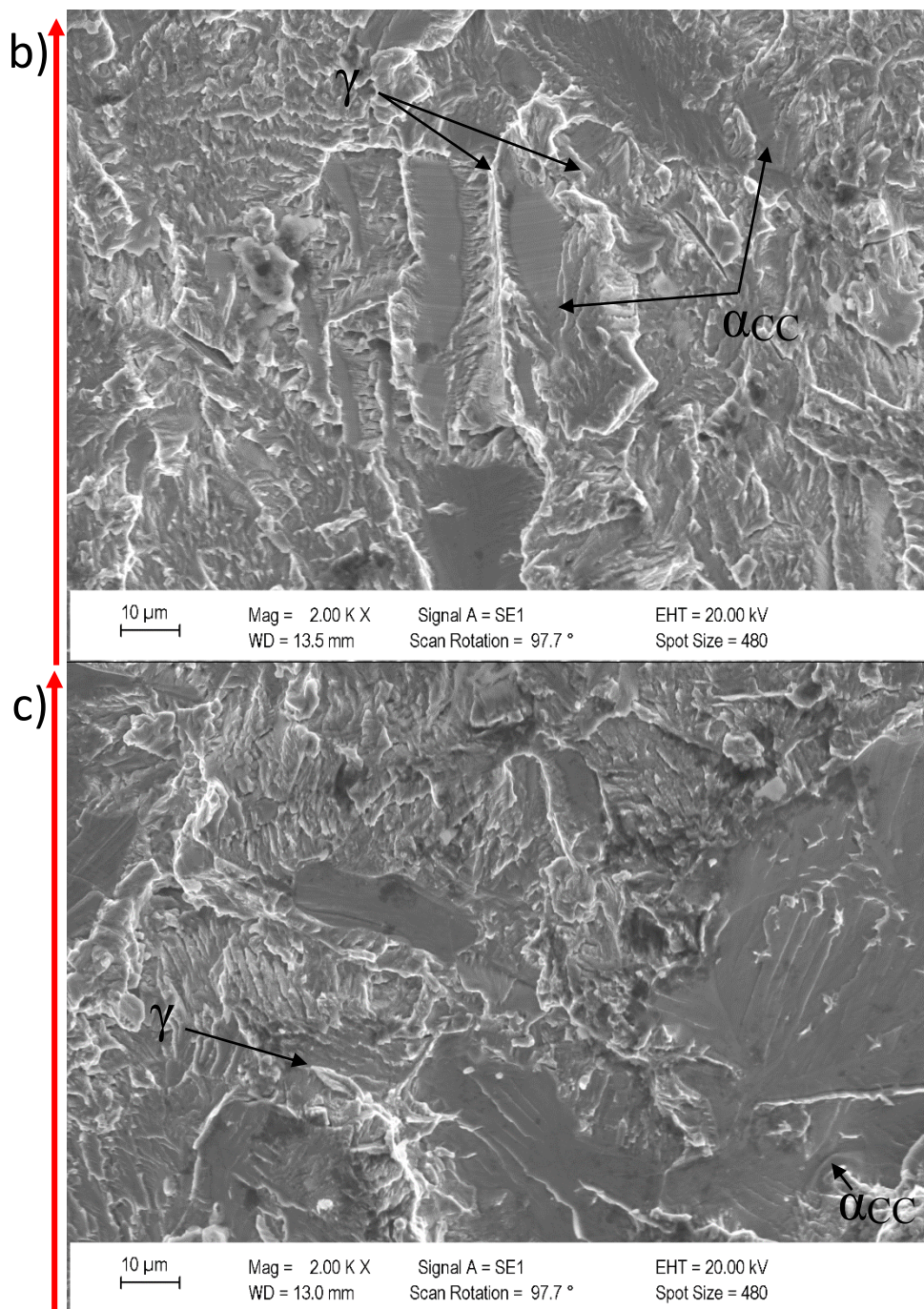


Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

A Figura 42 indica, em detalhe, o aspecto da clivagem cíclica da ferrita e dos ligamentos de austenita, com a trinca crescendo de forma a desviá-los. As ilhas de austenita são rompidas devido ao aumento de tensão localmente (pois a ferrita clivada já não oferece resistência ao carregamento), e podem apresentar uma fratura por sobrecarga ou com estrias de fadiga dúcteis.

Figura 42: Aspecto detalhado da superfície de fratura, mostrando a clivagem cíclica da ferrita (α_{CC}), os ligamentos de austenita (γ) e o caminho da trinca desviando-os, em menor (a) e maior (b) aumento. ΔK de 11 MPa.m^{1/2}. Em c) tem-se ΔK de 15 MPa.m^{1/2}.



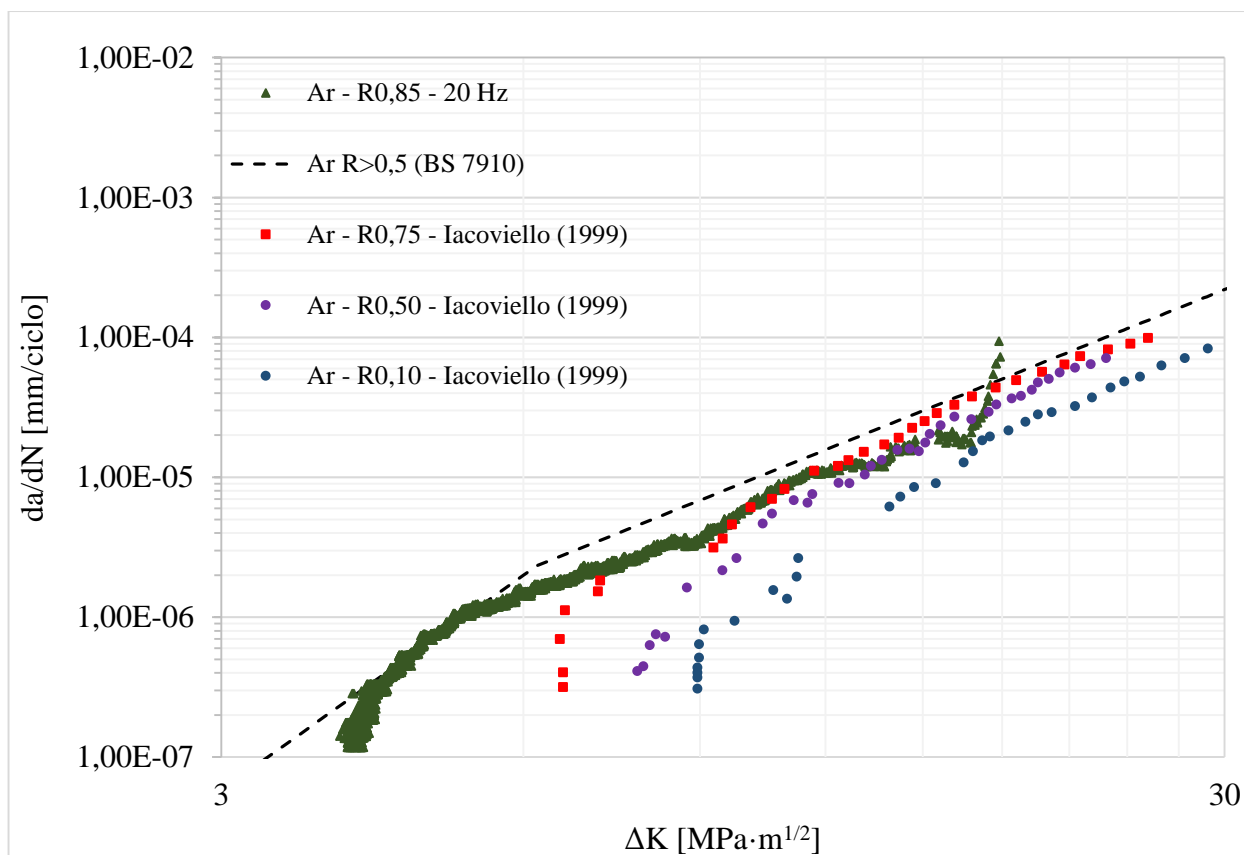


Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

4.3. ENSAIOS DE TAXA DE PROPAGAÇÃO DE TRINCAS DE FADIGA

Na Figura 43, compara-se os resultados obtidos ao ar com valores de referência da literatura para o aço inoxidável dúplex UNS S32205 (ou SAF 2205), sendo os valores de limiar de propagação menos estudados. A norma BS 7910 (2005) apresenta curvas de referência para utilização em cálculos de integridade estrutural.

Figura 43: Resultados de taxa de propagação de trincas de fadiga ao ar.



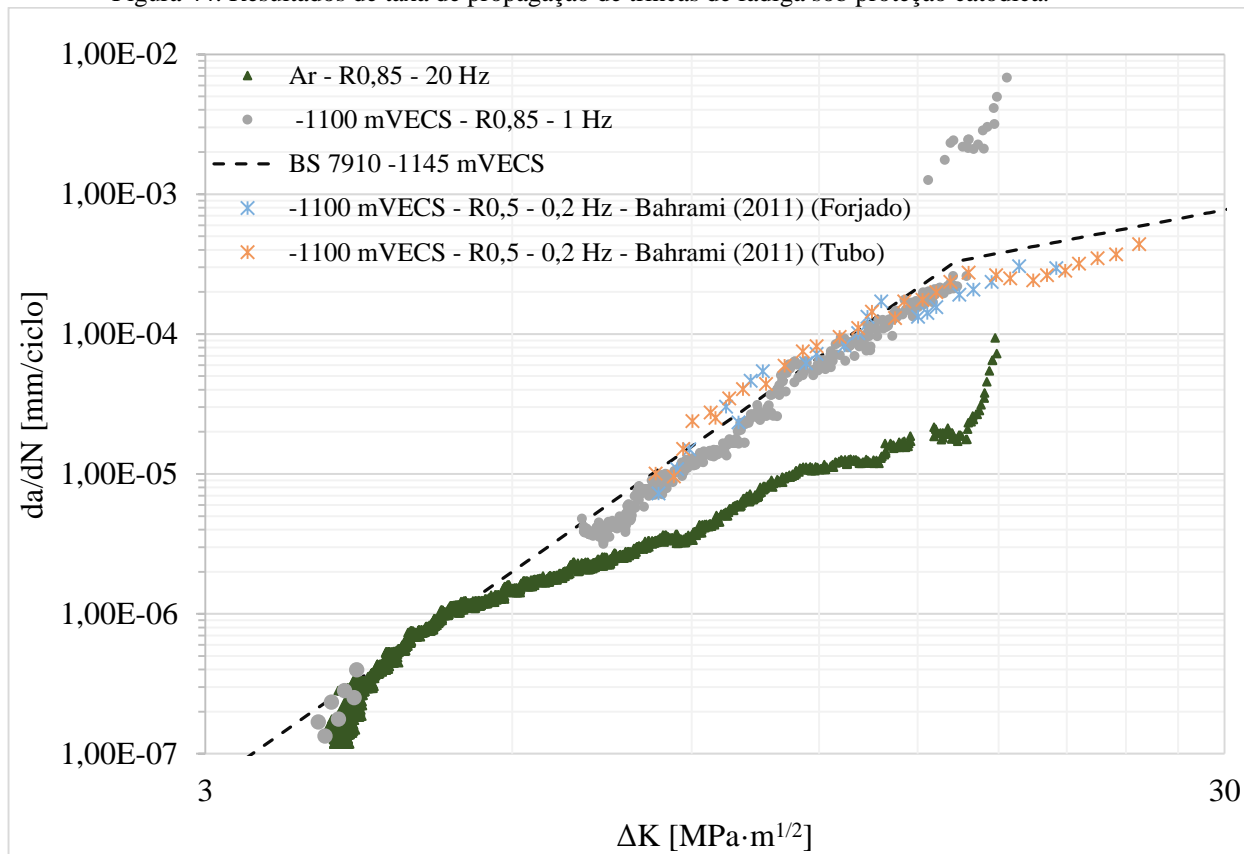
Fonte: PRÓPRIO AUTOR, com dados de Iacoviello et al (1999), BRITISH STANDARDS (2005).

Nota-se que o comportamento no estágio II de propagação é similar entre as curvas de razão de carregamento mais elevadas, com inclinações similares, sendo que os aços superdúplex apresentam taxas de propagação levemente inferiores à curva de referência da norma BS 7910.

O limiar de propagação encontrado de $4,05 MPa \cdot m^{1/2}$, também é superior ao de norma que é de $3,4 MPa \cdot m^{1/2}$. O fato de ser inferior ao reportado por Iacoviello et al (1999) é atribuído ao fenômeno de fechamento de trinca, que possui forte influência no estágio I de propagação. A utilização de razões de carregamento mais elevadas mitiga ou elimina este mecanismo, portanto determinando valores de ΔK_{Th} inferiores.

Já a Figura 44 apresenta, além da curva ao ar, as curvas $da/dN \times \Delta K$ para os testes realizados no meio sob proteção catódica, onde se pode avaliar o efeito do Hidrogênio sobre as taxas de propagação de trinca por fadiga para diferentes níveis de ΔK . Compara-se com casos similares de proteção catódica em aços inoxidáveis dúplex encontrados na literatura.

Figura 44: Resultados de taxa de propagação de trincas de fadiga sob proteção catódica.



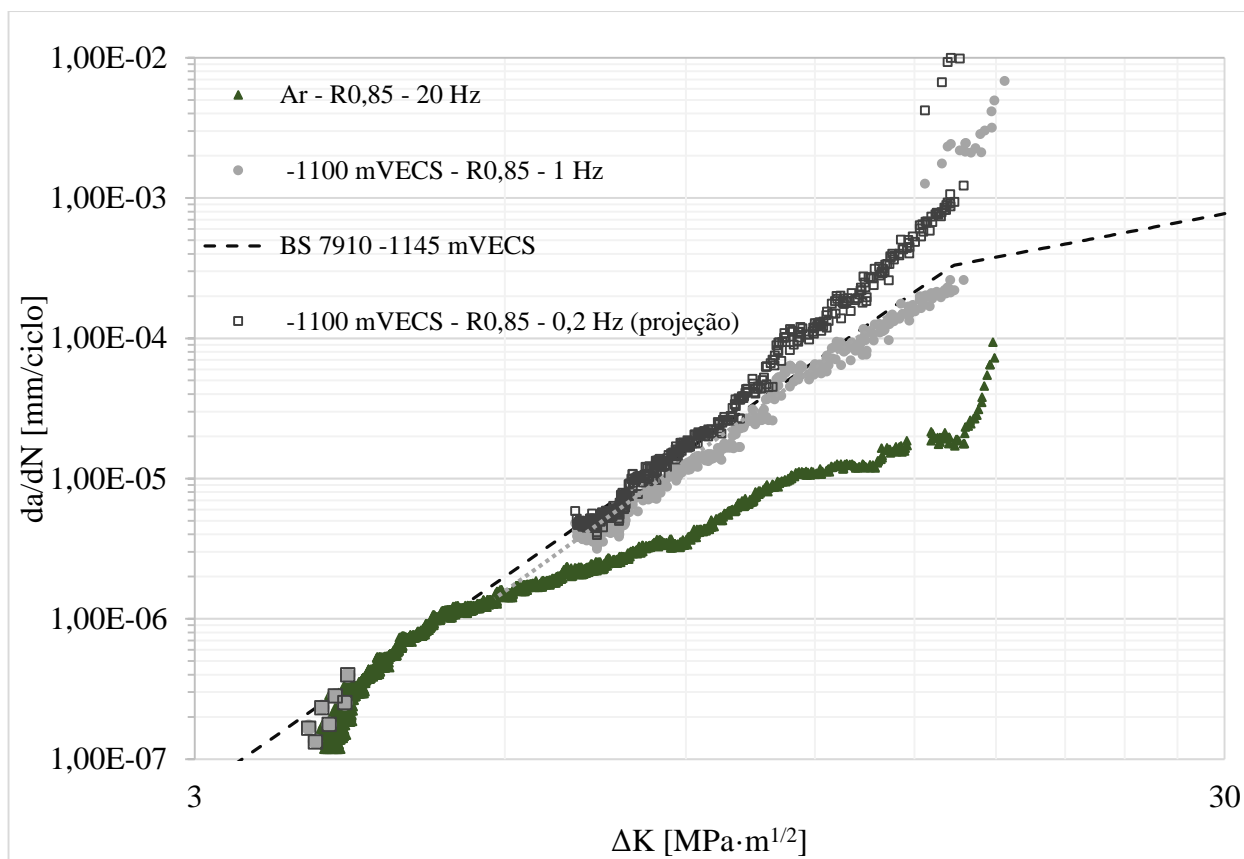
Fonte: PRÓPRIO AUTOR, com dados de BAHRAMI et al (2011), e BRITISH STANDARDS (2005).

Observa-se que há pouca divergência entre a curva construída por BAHRAMI et al (2011) com a frequência de 0,2 Hz e a obtida por esta investigação, bem como esta última e a curva de referência da norma BS 7910 para a condição mais próxima ao caso estudado, isto é, a curva para aços ao carbono submetidos a um potencial de proteção catódica de, aproximadamente, $-1.145 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Na Figura 45, estão apresentados somente os dados produzidos por esta investigação e a mesma curva de referência da norma BS 7910. Nesta figura, pode-se observar a curva ao ar e a produzida no meio sob o potencial catódico de $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, assim como a projeção para 0,2 Hz com base nos outros resultados.

A projeção contempla os mesmos aspectos sobre a clivagem cíclica, e o tamanho da zona plástica à frente da trinca em que o Hidrogênio é preso em armadilhas, porém há tempo para o preenchimento de uma quantidade maior destas, e portanto os avanços de trinca são acentuados em relação ao dados gerados a 1 Hz.

Figura 45: Curvas de taxas de propagação de trincas de fadiga sob proteção catódica deste estudo.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Quanto ao efeito da proteção catódica no aço superdúplex UNS S32750, não houve alteração significativa no valor de ΔK_{Th} e no estágio I de propagação, até valores próximos a $5,95 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, em que K_{max} corresponde a $39,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. A partir deste valor, as curvas divergem, uma vez que a fragilização pelo Hidrogênio aumenta as taxas de propagação, conforme esperado pelo mecanismo de clivagem cíclica.

Isto corrobora com o encontrado pelas varreduras de frequências, que sugerem que somente a partir de um K_{max} de $38,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ há efeito da difusão e, portanto, fragilização. Assim, pode-se assumir que o valor de K_{cliv} é próximo destes dois valores, assumindo-se então o valor de $39 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Na Tabela 7, estão os parâmetros ajustados para a Lei de Paris, assim como os limiares de propagação para cada condição. De forma numérica, pode-se visualizar o efeito da presença e difusão de Hidrogênio através do parâmetro m_{II} , que define a inclinação vista nos gráficos da/dN x ΔK .

Tabela 7: Parâmetros da Lei de Paris.

Meio	ΔK_{Th} [MPa.m ^{1/2}]	A_{II}^*	m_{II}^{**}
Ar (20 Hz)	4,05	1,15E-08	2,70
-1.100 mV _{ECS} (1 HZ)	3,93	1,11E-10	5,28
-1.100 mV _{ECS} (0,2 HZ)	3,93	1,17E-11	6,48

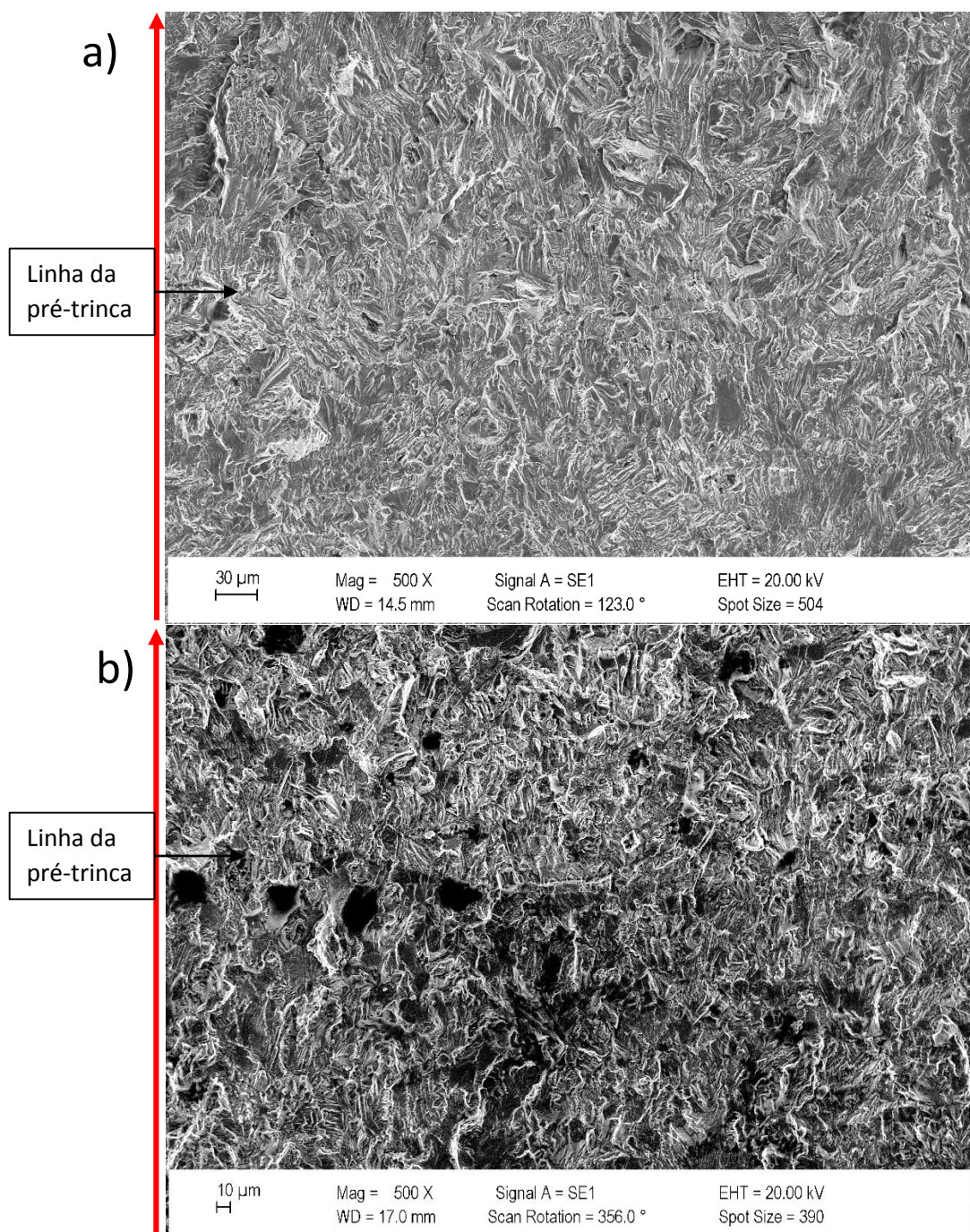
* A_{II} ajustado para unidades em MPa.m^{1/2}. Para unidades em N.mm^{-3/2}, deve-se multiplicar por 1000^{-m/2}.

** m_{II} é independente da unidade.

Na Figura 46 à Figura 49, estão apresentadas algumas imagens obtidas por MEV, para o início do crescimento da trinca e três níveis de carregamento. As setas indicam o sentido de propagação.

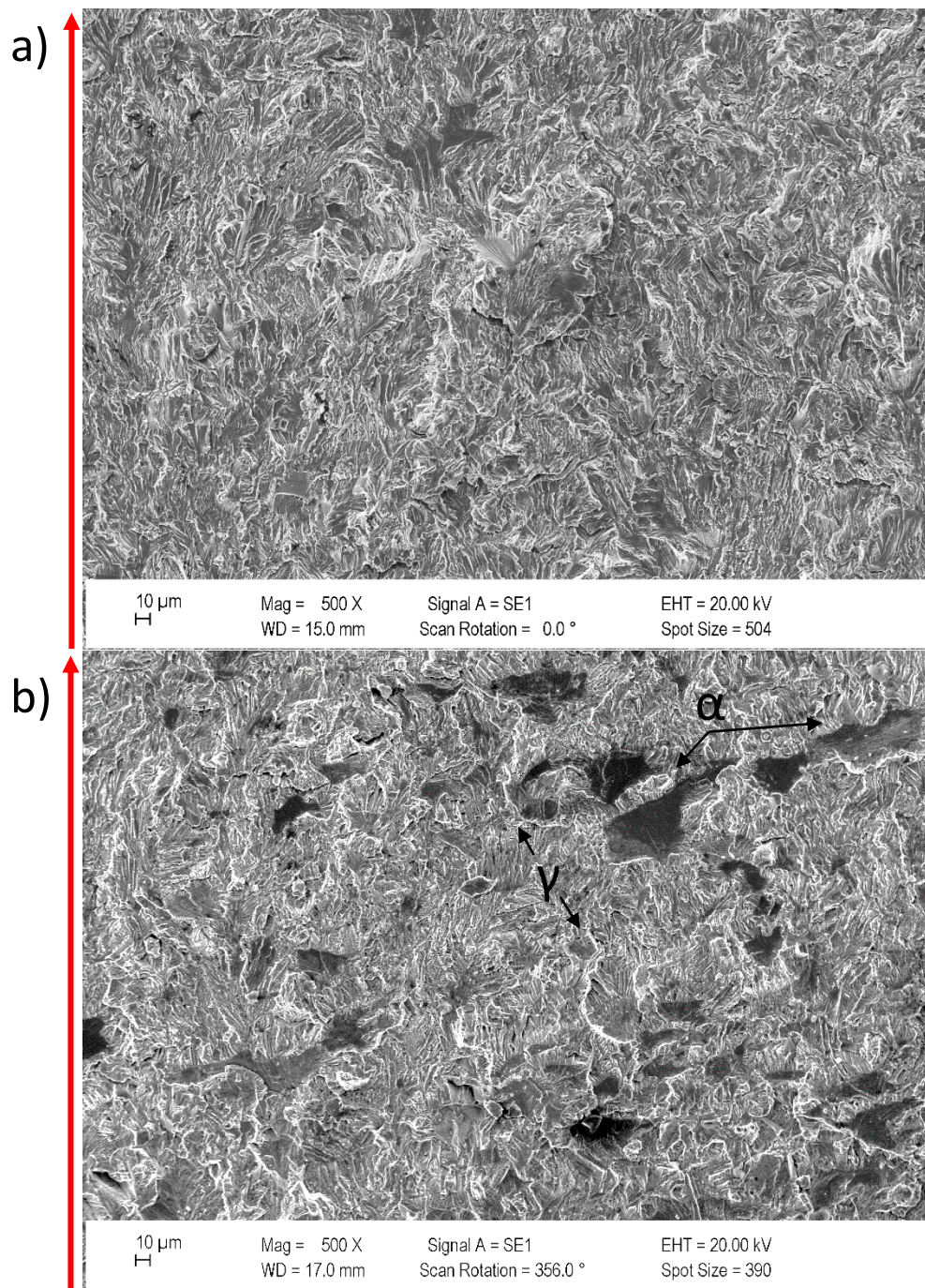
As estrias de fadiga se apresentam em direções distintas, devido ao fato de ser um material bifásico. A propagação na ferrita depende dos ligamentos de austenita, que falham posteriormente por sobrecarga ou apresentando estrias mais dúcteis.

Figura 46: Interface entre pré-trinca e estágio I de propagação, $\Delta K=3,15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ aproximadamente. a) Ar. b) Potencial de $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Somente estrias de fadiga dúcteis presentes, além de ligamentos de austenita em ambos os casos.



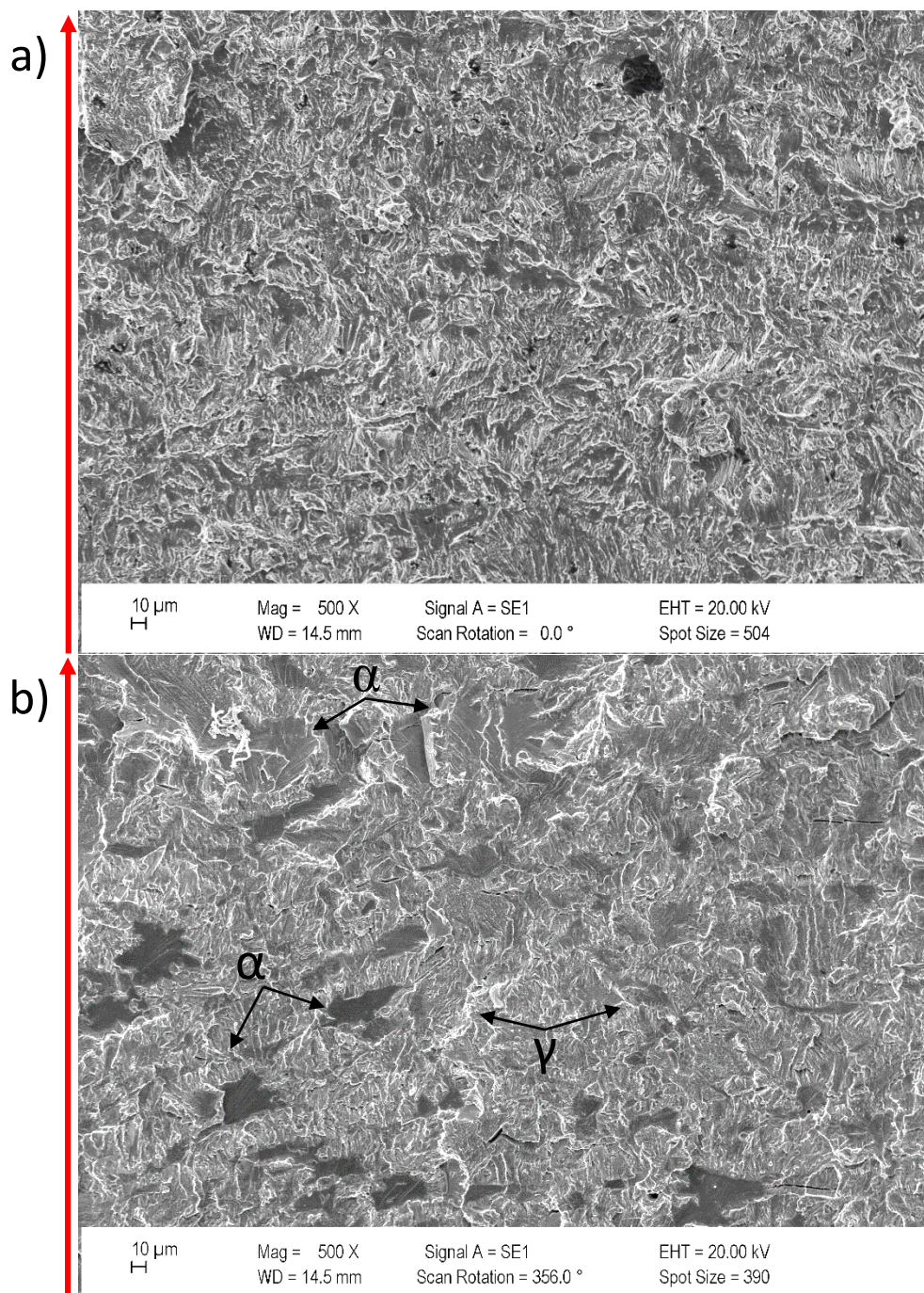
Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Figura 47: Superfície de fratura para $\Delta K=8 \text{ MPa.m}^{1/2}$. a) Ar. Somente apresenta estrias de fadiga. b) Potencial de $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Apresenta estrias de fadiga e algumas regiões com clivagem cíclica (α , regiões escurecidas).



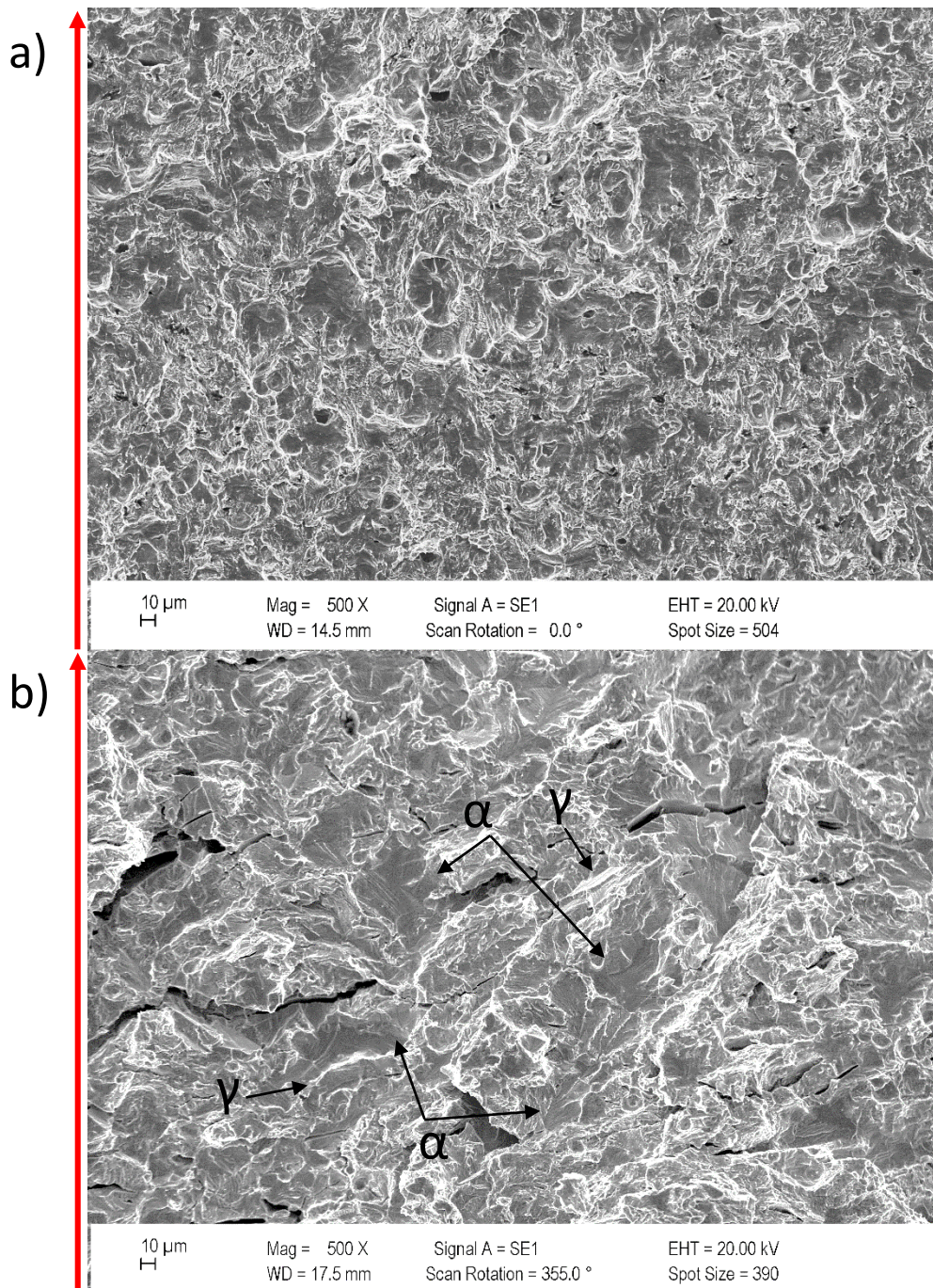
Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Figura 48: Superfície de fratura para $\Delta K=11 \text{ MPa.m}^{1/2}$. a) Ar. Somente apresenta estrias de fadiga. b) Potencial de $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Similar a $\Delta K=8 \text{ MPa.m}^{1/2}$, porém a clivagem cíclica se mostra mais presente. Nota-se, no topo da imagem, o início de estrias mais espaçadas.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Figura 49: Superfície de fratura para $\Delta K=15 \text{ MPa.m}^{1/2}$. a) Ar. Apresenta estrias de fadiga e microcavidades, indicando uma proximidade da propagação instável. b) Potencial de $-1.100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Apresenta clivagem cíclica com grande espaçamento contornando ligamentos de austenita. Também nota-se trincas secundárias.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Assim como nas varreduras de frequência, para menores carregamentos, observa-se estrias de fadiga dúcteis predominantes, similarmente aos ensaios ao ar. Ao se aumentar ΔK , nota-se uma maior presença de clivagem cíclica da ferrita, uma vez que o mecanismo é ativo. A partir do estágio II de propagação, elas já podem ser observadas.

Como as estrias frágeis da clivagem cíclica passam a ficar mais espaçadas para valores de ΔK superiores a $11 \text{ MPa.m}^{1/2}$, sem alterações substanciais no ΔK de $15 \text{ MPa.m}^{1/2}$, sugere-se que a saturação da clivagem cíclica ocorre para um valor de K_{max} associados a estas amplitudes, entre 73 e $100 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

Estas considerações estão coerentes com as propostas por Marrow et al (1991, 1994), que associam incrementos de taxas de propagação a pontos específicos de ativação e saturação da clivagem cíclica. No cenário estudado, K_{cliv} corresponde a aproximadamente $39 \text{ MPa.m}^{1/2}$, enquanto K_{sat} encontra-se entre 73 e $100 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

Pode-se então, definir três comportamentos distintos ao longo do crescimento da trinca, similar aos três estágios de propagação:

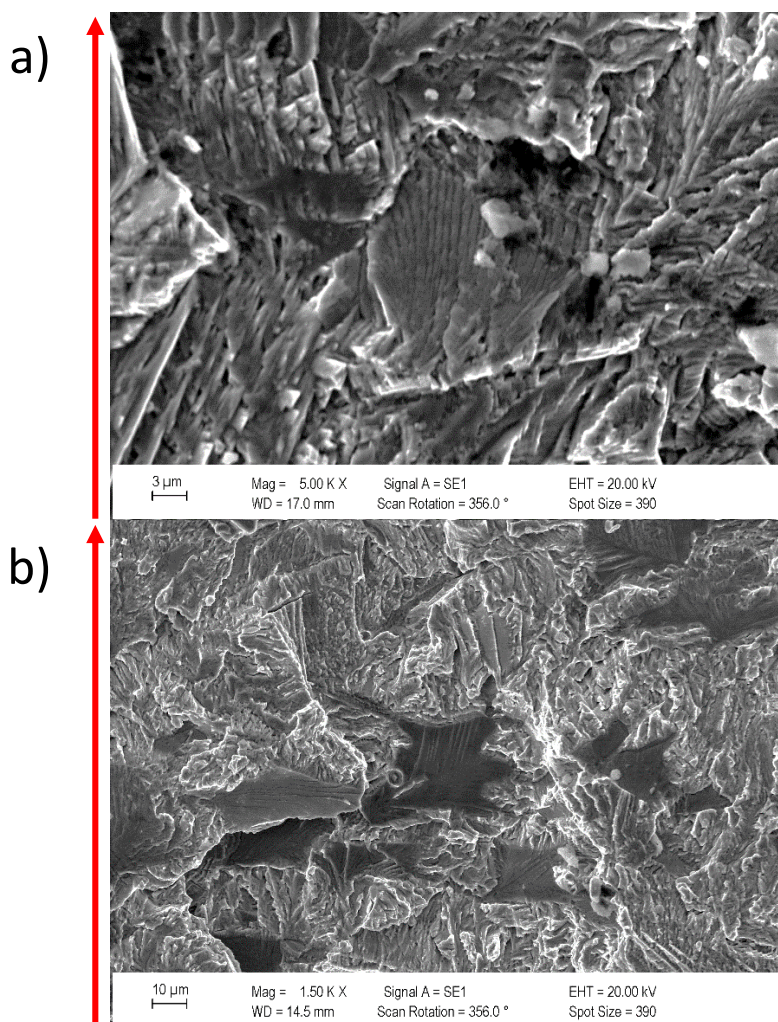
1. Em um primeiro momento, a zona fragilizada é de menor dimensão e, com uma determinada frequência, há Hidrogênio em concentrações elevadas, porém não há tensão (expresso na forma de K_{max}) necessária para a clivagem cíclica e, portanto, não se observa um aumento de da/dN em relação ao meio inerte;
2. Uma vez atingido K_{cliv} , as condições de concentração e de clivagem são atendidas e, portanto, nota-se um aumento de da/dN , que é mais pronunciado para menores frequências e maiores valores de ΔK ;
3. Infere-se também um terceiro comportamento, em que a propagação é rápida, e a saturação dificilmente é atingida, mesmo para frequências baixas. Não havendo a condição para a clivagem cíclica, não há fragilização por Hidrogênio, e portanto da/dN volta a ser igual ao encontrado em um meio inerte, por um problema de transporte dos átomos.

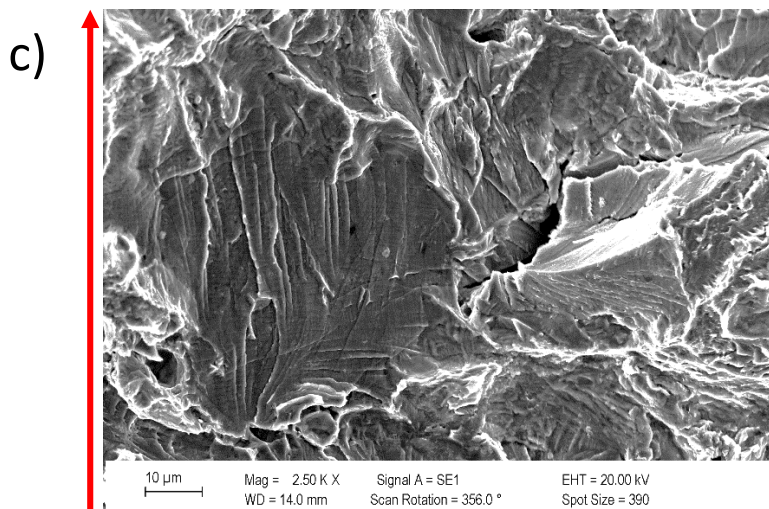
O terceiro comportamento não pôde ser observado neste trabalho, uma vez que o ligamento remanescente do corpo de prova não possuía dimensões que permitissem a aplicação de valores de ΔK superiores.

O modelo de Holroyd e Hardie (1983) prevê que incrementos de trinca (Δa) equivalem a $4\sqrt{D_H/f}$. Com crescimento contínuo, estes valores equivalem ao espaçamento entre as estrias

frágeis, como as apresentadas na Figura 50. Assim, é possível estimar o coeficiente de difusão de Hidrogênio a partir destas medidas, como mostrado na Tabela 8 e na Figura 51.

Figura 50: Exemplos de clivagem cíclica observadas, usadas para cálculos do modelo de Holroyd e Hardie. a) 8 MPa.m^{1/2}. b) 11 MPa.m^{1/2} c) 15 MPa.m^{1/2}. Como a propagação na ferrita desvia os ligamentos de austenita, o sentido de cada estria pode ser diferente da frente de propagação (seta vermelha).



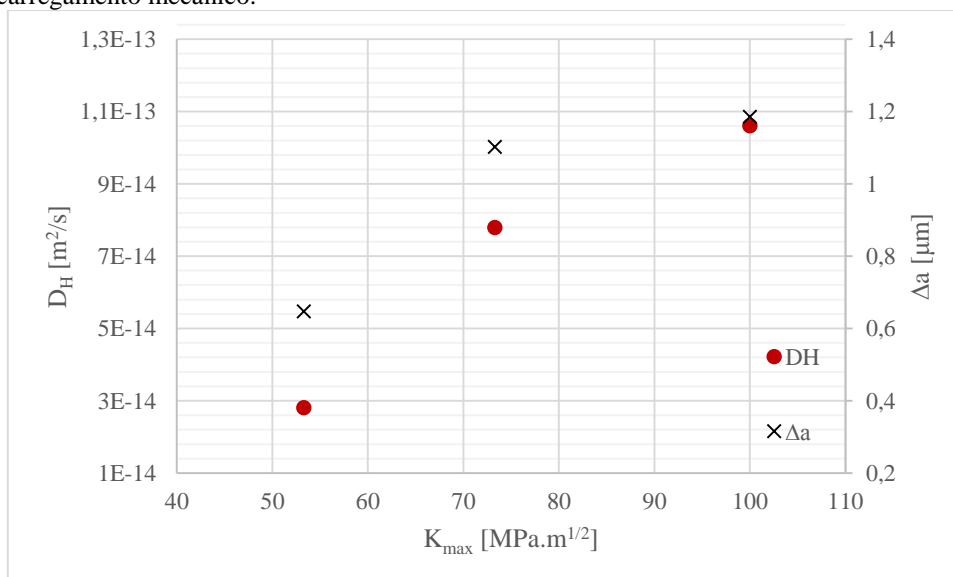


Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Tabela 8: Relação entre carregamento, espaçamento de estrias e coeficiente de difusão.

ΔK [MPa.m ^{1/2}]	8	11	15
K_{max} [MPa.m ^{1/2}]	53,3	73,3	100,0
Espaçamento médio das estrias frágeis [μm]	0,647	1,102	1,185
D_H [m ² /s]	2,80E-14	7,79E-14	1,06E-13

Figura 51: Coeficiente de difusão calculado a partir das estrias, sendo mais elevado para maiores níveis de carregamento mecânico.



Fonte: PRÓPRIO AUTOR.

Os coeficientes calculados se situam na faixa de 1E-14 a 1E-13 m²/s, o que é coerente com o reportado na literatura, com ensaios de permeação de Hidrogênio através de células

eletroquímicas (OWCZAREK e ZAKROCZYMSKI, 2000; LUU et al 2002; TURNBULL e HUTCHINGS, 1994). Detalha-se que há um aumento para condições de maior carregamento, o que pode ser atribuído ao transporte de Hidrogênio por discordâncias, por exemplo, um aspecto não contemplado em ensaios convencionais de permeação.

5. CONCLUSÕES

Nesta investigação, foi avaliado o efeito do Hidrogênio produzido por proteção catódica na propagação de trincas de fadiga para o aço UNS S32750, sendo que as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- Varreduras de frequência podem ser utilizadas em conjunto com o modelo de sobreposição para a determinação de parâmetros de ensaio mais vantajosas experimentalmente, sem perda de precisão de resultados, assim como realizar projeções para outras condições;
- O limiar de propagação não é afetado significativamente pela fragilização por Hidrogênio;
- Só há efeito da fragilização por Hidrogênio através do mecanismo de clivagem cíclica, que somente é ativado para valores de K_{\max} aplicados acima do valor de K_{cliv} de 39 MPa.m^{1/2};
- Atendida esta condição, o efeito do Hidrogênio nas taxas de propagação é mais expressivo para menores frequências e maiores valores de ΔK ;
- A saturação de clivagem cíclica, definida por K_{sat} , ocorre para valores de K_{\max} entre 73 e 100 MPa.m^{1/2}.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados deste trabalho, sugere-se os seguintes estudos:

- Avaliação de mecanismos similares e K associado à clivagem para carregamento estático;
- Avaliação da dependência da fragilização para outras condições de hidrogenação, como para potenciais menos negativos e Hidrogênio gasoso;
- Correlação do coeficiente de difusão com tensões e deformações aplicadas;
- Avaliação dos fenômenos estudados para o caso de um junta soldada, com microestrutura sem alinhamento;

7. REFERÊNCIAS

T. L. ANDERSON. **Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications**. 3. ed. [s.l.] : CRC Press, 2004.

M. R. ANTUNES; T. RENCK; C. F. KWIETNIEWSKI; B. DIEHL; E. ABREU; T. CLARKE; J. FONSECA; T. STROHAECKER; F. SANTOS; C. B. JOIA. **Validation Methodology of Crack Growth Measurement Using Potential Drop Method on SENB Specimens**. In: ASME 2013 32ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON OCEAN, OFFSHORE AND ARCTIC ENGINEERING 2013, Anais... : American Society of Mechanical Engineers, 2013. Disponível em: <<http://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org/proceeding.aspx?articleid=1786239>>. Acesso em: 25 maio. 2016.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API 579-1/ASME FFS-1 2007 **Fitness-For-Service**. 2007.

ASTM. **ASTM E111: Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus**. 2017.

ASTM. **ASTM E132: Standard Test Method for Poisson's Ratio at Room Temperature**. 2017.

ASTM. **ASTM E399: Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness K_{Ic} of Metallic Materials**. 2013.

ASTM. **E647: Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates**. 2014.

ASTM. **E8: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**. 2016.

ASTM. **E1820: Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness**. 2016.

A. BAHRAMI; Y. ZHANG; P. TUBBY. **Effects of Microstructure and Hydrogen Charging on Fatigue Performance of Duplex and Superduplex Stainless Steels**. In: ASME 2011 30TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON OCEAN, OFFSHORE AND ARCTIC ENGINEERING 2011, Anais : American Society of Mechanical Engineers, 2011. Disponível em: <<http://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org/proceeding.aspx?articleid=1624280>>. Acesso em: 13 jul. 2016.

A. BARNOUSH. **Hydrogen embrittlement revisited by in situ electrochemical nanoindentation**. 2007. [s. l.], 2007.

O. BARRERA; D. BOMBAC; Y. CHEN; T. D. DAFF; E. GALINDO-NAVA; P. GONG; D. HALEY; R. HORTON; I. KATZAROV; J. R. KERMODE; C. LIVERANI; M. STOPHER; F. SWEENEY et al. **Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum**. Journal of Materials Science, [s. l.], v. 53, n. 9, p. 6251–6290, 2018.

A. M. BASSIDI; J. MASOUNAVE; J. P. BAILON; J. I. DICKSON. **A Fractographic Study of Corrosion-Fatigue Crack Propagation in a Duplex Stainless Steel**. In: SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF DEFECTS, FRACTURE AND FATIGUE 1983, Mont Gabriel, Canada. Anais... Mont Gabriel, Canada

D. P. BAXTER; S. J. MADDOX; R. J. PARGETER. **Corrosion fatigue behaviour of welded risers and pipelines**. In: 2007a, San Diego, California. Anais... . In: 26TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON OFFSHORE MECHANICS AND ARCTIC ENGINEERING, OMAE 2007. San Diego, California.

H. K. D. BHADESHIA; R. W. K. HONEYCOMBE. **Steels: microstructure and properties**. 3rd ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, Butterworth-Heinemann, 2006.

BOCKRIS, J. O'M; KHAN, Shahed U. M. **Surface electrochemistry: a molecular level approach**. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 1993.

BRITISH STANDARDS. BS 7910: **Guide to methods for assessing the acceptability of flaws in metallic structures**. 2005.

D. BROEK. **Elementary Engineering Fracture Mechanics**. 3. Ed. Martinus Nijhoff publishers. 1982.

D. BROEK. **The Practical Use of Fracture Mechanics**. Kluwer Academic Publishers. 1988.

J. CHARLES. **Duplex Stainless Steels-a Review after DSS '07 held in Grado**. steel research international, [s. l.], v. 79, n. 6, p. 455–465, 2008.

A. CHENG; Nian-Zhong CHEN. **Corrosion Fatigue Mechanisms and Fracture Mechanics Based Modelling for Subsea Pipeline Steels**. In: VOLUME 4: MATERIALS TECHNOLOGY 2017, Trondheim, Norway. Anais. . In: ASME 2017 36TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON OCEAN, OFFSHORE AND ARCTIC ENGINEERING. Trondheim,

Norway: ASME, 2017. Disponível em: <<http://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org/proceeding.aspx?doi=10.1115/OMAE2017-61555>>. Acesso em: 23 out. 2018.

J. R. DAVIS. **Alloy digest sourcebook: stainless steels**. [s.l.] : ASM international, 2000.

DET NORSOK VERITAS. **Recommended Practice DNVGL-RP-F108: Assessment of flaws in pipeline and riser girth welds**. [s.l.]. DET NORSOK VERITAS, 2017.

G. E. DIETER. **Mechanical Metallurgy**. London, McGraw-Hill, 1961.

A. S. DOLPHIN; D. R. TICE. **Effects of Cathodic Protection and Stress Ratio on Fatigue Thresholds of Structured Steels in Sea Water**. [s.l.] : Springfields Nuclear Power Development Laboratories, 1992.

R. P. GANGLOFF. **Corrosion Fatigue Crack Propagation in Metals**. NASA, 1990.

R. P. GANGLOFF. **Crack Tip Modeling of Hydrogen Environment Embrittlement: Application to Fracture Mechanics Life Prediction**. Materials Science and Engineering, [s. l.], 1988.

R. P. GANGLOFF. **Hydrogen assisted cracking of high strength alloys**. [s.l.] : DTIC Document, 2003. Disponível em: <<http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA451226>>. Acesso em: 13 jul. 2016.

A. M. GREEN; J. F. KNOTT. **Effects of Environment and Frequency on the Long Fatigue Crack Growth of Aluminium Alloy 7475**. In: 1989, Texas. Anais. . In: 7TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON FRACTURE. Texas.

R. N. GUNN. **Duplex Stainless Steels: Microstructure, properties and applications**. [s.l.] : Woodhead Publishing, 1997.

N. J. H. HOLROYD; D. HARDIE. **Factors controlling crack velocity in 7000 Series aluminium alloys during fatigue in an aggressive environment**. Corrosion Science, [s. l.], v. 23, 1983.

C. HOLTAM. **Structural integrity assessment of C-Mn pipeline steels exposed to sour environments**. [s.l.] : \copyright Colum Holtam, 2010. Disponível em: <<https://dspace.lboro.ac.uk/dspace/handle/2134/6260>>. Acesso em: 11 abr. 2017.

C. HOLTAM; D. BAXTER. **Fatigue Crack Growth Performance of Sour Deepwater Riser Welds in the Near-Threshold Regime**. In: 2011, Texas. Anais... . In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE. Texas.

B. HUNEAU; J. MENDEZ. **Evaluation of environmental effects on fatigue crack growth behaviour of a high strength steel in a saline solution with cathodic protection**. International Journal of Fatigue, [s. l.], v. 28, n. 2, p. 124–131, 2006.

IACOVIELLO, F.; BONIARDI, M.; G. M. LA VECCHIA. **Fatigue crack propagation in austeno-ferritic duplex stainless steel 22 Cr 5 Ni**. International Journal of Fatigue, 1999.

INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION. **Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels**. [s.l.] : IMO, 2009.

IRON & STEEL SOCIETY. **Steel Products Manual: Stainless Steels**. [s.l.: s.n.].

J. JOHANSSON. **Residual stresses and fatigue in a duplex stainless steel**. Linköping: Univ., 1999.

M. KNOP; J. HEATH; Z. STERJOVSKI; S. P. LYNCH. **Effects of cycle frequency on corrosion-fatigue crack growth in cathodically protected high-strength steels**. Procedia Engineering, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 1243–1252, 2010.

G. KRAUSS. **Steels: processing, structure, and performance**. Materials Park, Ohio: ASM International, 2005.

KRISHNAN, K. N. **Mechanism of corrosion fatigue in super duplex stainless steel in 3.5 percent NaCl solution**. International Journal of Fracture, 1997.

K. N. KRISHNAN; J. F. KNOTT; M. STRANGWOOD. **Hydrogen Embrittlement During Corrosion Fatigue of Duplex Stainless Steel**. In: THOMPSON, Anthony W.; MOODY, Neville R. (Eds.). Hydrogen Effects in Materials. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013. p. 689–696.

C. G. KUHN. **Comparação entre os métodos convencional e de pré trincamento compressivo para a obtenção de curvas de propagação de trinca no aço API 5L X60**. 2011. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, [s. l.], 2011.

J. C. LIPPOLD; D. J. KOTECKI. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. Hoboken, NJ: John Wiley, 2005.

J. C. LIPPOLD; W. LIN; S. BRANDI; I. VAROL; W. A. BAESLACK. **Heat-affected zone microstructure and properties in commercial duplex stainless steels**. In: 1994, Glasgow, Scotland. Anais... . In: DUPLEX STAINLESS STEELS '94. Glasgow, Scotland.

W. C. LUU; P. W. LIU; J. K. WU. **Hydrogen transport and degradation of a commercial duplex stainless steel**. Corrosion Science, [s. l.], v. 44, n. 8, p. 1783–1791, 2002.

S. LYNCH. **Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms**. Corrosion Reviews, v. 30, n. 3–4, 2012. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/j/corrrev.2012.30.issue-3-4/corrrev-2012-0502/corrrev-2012-0502.xml>>. Acesso em: 7 nov. 2017.

S. B. LYON. **Corrosion of Carbon and Low Alloy Steels**. In: Shreir's Corrosion. [s.l.] : Elsevier, 2010. p. 1693–1736.

T. J. MARROW; C. A. HIPPSLEY; J. E. KING. **Effect of mean stress on hydrogen assisted fatigue crack propagation in duplex stainless steel**. Acta metallurgica et materialia, [s. l.], v. 39, n. 6, p. 1367–1376, 1991.

T. J. MARROW; J. E. KING. **Corrosion fatigue behaviour of duplex stainless steels**. Stainless steel europe, [s. l.], 1991.

T. J. MARROW; J. E. KING. **Microstructural and environmental effects on fatigue crack propagation in duplex stainless steels**. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, [s. l.], v. 17, n. 7, p. 761–771, 1994.

T. J. MARROW; J. E. KING; J. A. CHARLES. **Hydrogen effects on fatigue in a duplex stainless steel**. In: 1990, Honolulu, Hawaii. Anais... . In: FATIGUE AND FATIGUE THRESHOLDS, FATIGUE 90'. Honolulu, Hawaii.

A. MATEO; L. LLANES; L. ITURGOYEN; M. ANGLADA. **Cyclic stress-strain response and dislocation substructure evolution of a ferrite-austenite stainless steel**. Acta Materialia, [s. l.], v. 44, n. 3, p. 1143–1153, 1996.

C. P. MEINHARDT; A. SCHEID; J. F. SANTOS; L. A. BERGMANN; M. B. FAVARO; C. F. KIWETNIEWSKI. **Hydrogen embrittlement under cathodic protection of friction stir welded UNS S32760 super duplex stainless steel**. Materials Science and Engineering: A, [s. l.], v. 706, p. 48–56, 2017.

C. A. G. MOURA BRANCO; A. A. FERNANDES; P. M. S. TAVARES. **Fadiga de Estruturas Soldadas**. 1. ed. [s.l.] : Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

J. O. NILSSON. **Super duplex stainless steels**. Materials science and technology, [s. l.], v. 8, n. 8, p. 685–700, 1992.

V. OLDEN; C. THAULOW; R. JOHNSEN. **Modelling of Hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels**. Materials & Design, [s. l.], v. 29, n. 10, p. 1934–1948, 2008.

R. OLTRA; C. BOUILLOT; T. MAGNIN. **Localized hydrogen cracking in the austenitic phase of a duplex stainless steel**. [s. l.], v. 35, n. 9, p. 5, 1996.

R. A. ORIANI; J. P. HIRTH. (EDS.). **Hydrogen degradation of ferrous alloys**. Park Ridge, N.J: Noyes Publ, 1985.

E. OWCZAREK; T. ZAKROCZYMSKI. **Hydrogen transport in a duplex stainless steel**. Acta Materialia, [s. l.], 2000.

J. PETIT; J. L. MAILLARD. **Environment and load ratio effects on fatigue crack propagation near threshold conditions**. Scripta metallurgica, [s. l.], 1979.

R. S. PIASCIK; R. P. GANGLOFF. **Modeling Hydrogen environment-enhanced Hydrogen Effects in Materials**, [s. l.], p. 409, 2013.

V. S. RAJA; T. SHOJI. **Stress corrosion cracking - Theory and practice**. Cambridge, UK ; Philadelphia, PA: Woodhead Publishing, 2011.

I. M. ROBERTSON; P. SOFRONIS; A. NAGAO; M. L. MARTIN; S. WANG; D. W. GROSS; K. E. NYGREN. **Hydrogen Embrittlement Understood**. Metallurgical and Materials Transactions B, [s. l.], v. 46, n. 3, p. 1085–1103, 2015.

SANDVIK. **SANDVIK SAF 2507® TUBE AND PIPE, SEAMLESS - DATASHEET**. [s.l.] : Sandvik, 2018. . Acesso em: 5 jul. 2018.

A. SCHEID; M. SARTORI; T. RENCK; F. P. SANTOS; M. B. FAVARO; C. F. KWIETNIEWSKI. **Effect of K-rate and cathodic protection potential on fracture toughness of the super duplex stainless steel UNS S32750**. Engineering Fracture Mechanics, [s. l.], v. 184, p. 296–306, 2017.

J. SCHIJVE. **Fatigue of Structures and Materials**. [s.l.] : Kluwer Academic Publishers, 2004.

K. SCHWALBE; D. HELLMANN. **Application of the Electrical Potential Method to Crack Length Measurements Using Johnson's Formula**. Journal of Testing and Evaluation, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 218–220, 1981.

P. M. SCOTT; T. W. THORPE; D. R. SILVESTER. **Rate-determining processes for corrosion fatigue crack growth in ferritic steels in seawater**. Corrosion science, [s. l.], v. 23, n. 6, p. 559–575, 1983.

L. L. SHREIR; R. A. JARMAN; G. T. BURSTEIN. **Corrosion Volume 1: Metal/Environment Interactions**. [s.l: s.n.].

R. I. STEPHENS; H. O. FUCHS. (EDS.). **Metal fatigue in engineering**. 2nd ed ed. New York: Wiley, 2001.

S. SURESH. **Fatigue of materials**. 2nd ed ed. Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 1998.

T. S. TAYLOR; T. PENDLINGTON; R. BIRD. **Foinaven Super Duplex Materials Cracking Investigation**. [s. l.], p. 14, 1999.

R. THODLA; C. JOIA; P. BAPTISTA. **Effect of Environmental Factors on Corrosion Fatigue Performance of Duplex 2507**. In: ASME 2012 31ST INTERNATIONAL CONFERENCE ON OCEAN, OFFSHORE AND ARCTIC ENGINEERING 2012, Anais... : American Society of Mechanical Engineers, 2012. Disponível em: <<http://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org/proceeding.aspx?articleid=1733067>>. Acesso em: 25 maio. 2016.

R. THODLA; F. GUI; R. GORDON; J. XIA. **Corrosion Fatigue Performance of Girth Welded X65 Seamless Pipe for Flowlines**. In: 2010, Anais... . In: NACE CORROSION. [s.l: s.n.]

R. THODLA; F. GUI; M. MUELLER; R. GORDON. **Critical Factors Affect The Fatigue Crack Growth Rate Behavior Of X65 Steels**. In: 2012, Anais... . In: NACE CORROSION.

A. TURNBULL; R. B. HUTCHINGS. **Analysis of hydrogen atom transport in a two-phase alloy**. Materials Science and Engineering: A, [s. l.], v. 177, n. 1–2, p. 161–171, 1994.

O. VOSIKOVSKY. **Frequency, stress ratio, and potential effects on fatigue crack growth of HY130 steel in salt water**. Journal of Testing and Evaluation, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 175–182, 1978.

O. VOSIKOVSKY. **The effect of stress ratio on fatigue crack growth rates in steels**. Engineering Fracture Mechanics, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 595–602, 1979.

R. P. WEI; M. GAO. **Reconsideration of the superposition model for environmentally assisted fatigue crack growth**. *Scripta metallurgica*, [s. l.], v. 17, n. 7, p. 959–962, 1983.

R. P. WEI; G. SHIM. **Fracture Mechanics and Corrosion Fatigue**. In: CORROSION FATIGUE: MECHANICS, METALLURGY, ELECTROCHEMISTRY, AND ENGINEERING (ASTM STP 801) 1983, West Conshohocken. Anais... West Conshohocken: ASTM, 1983.