

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO HIDROGÊNIO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DE MICROESTRUTURA AUSTENO-FERRÍTICA

Samara Cruz da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes

Rio de Janeiro

Março de 2014

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO HIDROGÊNIO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DE
MICROESTRUTURA AUSTENO-FERRÍTICA

Samara Cruz da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D. Sc.

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D. Sc.

Dra. Laisa Cristina Candido, D. Sc.

Dr. Hermano Cezar Medaber Jambo, D. Sc.

Dra. Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2014

Silva, Samara Cruz da

Avaliação dos Efeitos do Hidrogênio nos Aços Inoxidáveis de Microestrutura Austeno-ferrítica / Samara Cruz da Silva – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XVI, 115 p.: il., 29,7 cm

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes.

Dissertação (Mestrado) – UFRJ / COPPE / Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 109-115

1. Aços inoxidáveis duplex e super duplex. 2. Ambiente contendo H₂S. 3. Superproteção catódica em água do mar. 4. Fragilização pelo hidrogênio. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedico aos meus pais e a Deus.

Agradecimentos

A **Deus**, por me dar forças e iluminar o meu caminho.

Aos meus pais, **Jozenilson** e **Rita**, pelo amor, compreensão, apoio incondicional, incentivo, respeito e carinho dados a mim todo o tempo. Sem vocês nada disso seria possível! Muito obrigada por esse amor incondicional!

Ao meu irmão, **Tiago**, pela amizade, carinho, apoio e por estar sempre ao meu lado E aos meus sobrinhos, **Kauã** e **Vitória**, que nos momentos de cansaço e desânimo com um simples gesto deixavam meu dia mais feliz.

Aos meus familiares, pela amizade, incentivo e compreensão.

Às minhas amigas, **Livia** e **Natasha**, pelo apoio, carinho, amizade e incentivo nos momentos que mais precisei. Muito obrigada!

As amigas do laboratório, em especial **Adriana Barbosa**, pelo carinho, apoio, amizade e ajuda nos momentos mais difíceis, como montagem de ensaios e interpretações dos resultados. A **Érica Senatore**, pelo apoio, ajuda e pela compreensão, inclusive nos momentos de mau humor. A **Lyzia Souza**, pela amizade, carinho e dedicação. A **Caroline Chavadian**, **Camila Reis**, **Janaína Rocha** e **Laisa Candido**, por todo carinho, estímulo e atenção. Vocês são muito especiais e foram essenciais! Obrigada!

Ao professor **José Antônio da Cunha Ponciano Gomes**, pela orientação, dedicação, confiança e pelas recomendações que muito contribuíram para a conclusão desse trabalho.

Ao Doutor, **Eduardo Alencar**, que sempre esteve ao lado de todos no laboratório, fornecendo apoio, atenção, carinho e amizade. Obrigada também pelas dicas e ideias. Agradeço muito pela força!

Ao técnico e amigo, **Alecir Zenaide de Oliveira**, que esteve sempre pronto para ajudar e até mesmo para brigar, nos momentos oportunos. Agradeço pelo carinho e dedicação e também pelos momentos de descontração, que tornaram os dias alegres e agradáveis.

E a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada a COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO HIDROGÊNIO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DE MICROESTRUTURA AUSTENO-FERRÍTICA

Samara Cruz da Silva

Março/2014

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Atualmente, existe uma grande preocupação com o uso de ligas metálicas em ambientes industriais, como na indústria química e petroquímica, devido às falhas por corrosão, como corrosão por pite, corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio. Por este motivo, Ligas Resistentes à Corrosão (CRA), como os aços duplex, são muito usadas nestes meios. A microestrutura austeno-ferrítica unida a elevados teores de cromo e molibdênio promove boa resistência à corrosão por pite, em fresta e corrosão sob tensão em meios contendo cloreto e/ou sulfeto, e por isso tem-se aumentado o uso destes aços no setor industrial. O objetivo deste trabalho foi analisar os efeitos do hidrogênio nos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 através de ensaios de permeação de hidrogênio, polarização catódica e ensaio de tração a baixa taxa de deformação (BTD) em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M e em água do mar sintética. Estes aços são muito utilizados em indústrias em ambientes em que elevado teor H_2 é muito comum. Os resultados mostraram que nos ensaios de tração BTD ao ar o aço super duplex apresentou maior resistência mecânica que o aço duplex. Ambos os aços sofreram fragilização em meio nas soluções testes, mas o aço duplex teve maior perda de ductilidade na solução de tiosulfato, enquanto o aço super duplex apresentou maior fragilização em água do mar sintética. Os aços estudados são resistentes à permeação de hidrogênio em ambas as soluções. Entretanto, observou-se na polarização um aumento da corrente catódica de redução de hidrogênio, o qual pode se difundir no metal na região da interface metal-solução. Ambos os aços também mostraram resistência à corrosão por pite em ambos os meios estudados.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

EVALUATION OF THE HYDROGEN EFFECTS OF AUSTENITIC-FERRITIC MICROSTRUCTURE ON STAINLESS STEELS

Samara Cruz da Silva

March/2014

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Actually, there is a great concern about the use of metallic materials in industrial environments, such as chemical and petrochemical industry, due to failures by corrosion, especially pitting corrosion, stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement. For this reason, Corrosion Resistant Alloys (CRAs), as the duplex stainless steels, are very used in these environments. The austenitic-ferritic microstructure united to high levels of chromium and molybdenum promotes great resistance to pitting, crevice and stress corrosion cracking in environments containing chloride and/or sulfide, and so has increased the use of these steels. The aim of this work was to analyze of the effect of hydrogen was performed on UNS S31803 duplex stainless steel and UNS S32750 super duplex by using hydrogen permeation tests, cathodic polarization and slow strain rate testing (SSRT) in sodium thiosulfate 10^{-3}M and in synthetic sea water solutions. These steels are very used in industries in environments in which high H_2 content is very common. The results indicated that the super duplex stainless steel presented higher mechanical strength than the duplex steel in the SSRT. Both steels suffered embrittlement in aggressive environments, but the duplex steel had higher loss of ductility in thiosulfate solution, while the super duplex steel presented more severe embrittlement in synthetic sea water. The studied steels are resistant to hydrogen permeation in both solutions. However, it was observed an increase of the cathodic current of hydrogen reduction, which can in the metal in the region of the metal/solution interface. Both steels also showed pitting corrosion resistance in both environments.

ÍNDICE

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1. Seleção de Materiais para Ambientes Corrosivos.....	3
2.2. Ambientes Corrosivos.....	4
2.2.1. Água do Mar.....	6
2.2.2. Ambientes contendo H ₂ S.....	7
2.3. Aços Inoxidáveis Austeno-ferríticos.....	8
2.3.1. Adição de Elementos de Liga.....	9
2.3.2. Metalurgia Física e Microestrutura.....	13
2.3.3. Propriedades Mecânicas, Físicas e Soldabilidade.....	16
2.3.4. Resistência à Corrosão nos Aços Inoxidáveis Duplex.....	18
2.3.4.1. Corrosão por Pite.....	19
2.3.4.2. Corrosão sob Tensão (CST).....	21
2.3.4.3. Fragilização pelo Hidrogênio (FPH).....	25
3. Materiais e Métodos.....	30
3.1. Ensaio Eletroquímico.....	32
3.1.1. Polarização Anódica, Catódica e Amperometria.....	32
3.1.1.1. Análise da Superfície dos CPs Eletroquímicos no MEV.....	34
3.1.2. Permeação de Hidrogênio.....	34
3.1.2.1. Difração de Raios-X (DRX).....	36
3.2. Ensaio Mecânico.....	36
3.2.1. Ensaio de Tração à Baixa Taxa de Deformação (BTD).....	36
3.2.1.1. Análise da Superfície dos CPs Eletroquímicos no MEV.....	38
4. Resultados e Discussão.....	39
4.1. Ensaio Eletroquímico.....	39
4.1.1. Curvas de Polarização Anódica, Catódica e MEV.....	39
4.1.2. Amperometria em Solução de Tiosulfato e MEV.....	50
4.1.3. Permeação de Hidrogênio e DRX.....	55
4.2. Ensaio Mecânico.....	60
4.2.1. Ensaio de Tração a Baixa Taxa de Deformação (BTD) e MEV.....	60
5. Conclusão.....	107

6. Trabalhos Futuros.....	109
7. Referências Bibliográficas.....	110

Lista de Figuras

Figura 2.1: Microestrutura típica do aço duplex UNS S31803 (UNS S31803). Aumento de 400x. Ferrita- α (escura) e austenita- γ (clara).....	14
Figura 2.2: Microscópio óptico: Microestrutura do super duplex UNS S32750. Austenita- γ (branca) e ferrita- α (cinza). Ataque em solução 10% de ácido oxálico eletrolítico. Aumento de 1000x. (SILVA, 2011).....	15
Figura 2.3: Microscópio óptico: Morfologia de trincamento do tubo de aço inoxidável super duplex UNS S32750 que falhou em serviço. Aumento de 200x.....	24
Figura 2.4: Resistência à corrosão sob tensão em solução neutra contendo cloreto (aproximadamente 8ppm de oxigênio).....	25
Figura 2.5: Microscópio óptico: Microestrutura e morfologia da trinca em aço super duplex UNS S32750 que falhou em serviço em refervedor de uma UTA. Ferrita- α (clara) e Austenita- γ (escura). Aumento de 1000x.....	28
Figura 2.6: MEV: Superfície de fratura do tubo de aço UNS S32750 que falhou em serviço no refervedor. Aumento de 1000x.....	29
Figura 3.1: Esquema de célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos.....	32
Figura 3.2: Eletrodo de trabalho da célula convencional eletroquímica de três eletrodos.....	33
Figura 3.3: Esquema da Célula de Devanathan para o ensaio de permeação de hidrogênio.....	35
Figura 3.4: Esboço do corpo de prova de tração BTB e medidas literais das dimensões da amostra.....	37
Figura 3.5: Ensaio de tração BTB em célula eletroquímica de três eletrodos e em solução com aplicação de um potencial absoluto de -1200 mV.....	38
Figura 4.1: Curvas de polarização anódica e catódica do aço inoxidável UNS S31803 em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3} M e em água do mar sintética.....	39
Figura 4.2: Curvas de polarização anódica e catódica do aço inoxidável UNS S31803 em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3} M e em água do mar sintética.....	42
Figura 4.3: Curvas de polarização anódica e catódica dos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 nas soluções de tiosulfato de sódio e água do mar sintética.....	44
Figura 4.4: Polarização anódica dos aços UNS S31803 e UNS S32750 em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3} M até o potencial de 1200 mV _{ECS} a partir do E _{corr}	46

Figura 4.5: MEV: Superfície do aço inoxidável UNS S31803 após polarização anódica até 1200 mV _{ECS} acima do E _{corr} em tiosulfato de sódio. Aumento de 9x.....	48
Figura 4.6: MEV: Superfície do aço inoxidável UNS S31803 após polarização anódica até 1200 mV _{ECS} acima do E _{corr} em tiosulfato de sódio. (a) 200x. (b) 500x.....	48
Figura 4.7: MEV: Superfície do aço inoxidável UNS S32750 após polarização anódica até 1200 mV _{ECS} acima do E _{corr} em tiosulfato de sódio. Aumento de 9x.....	49
Figura 4.8: MEV: Superfície do aço inoxidável UNS S32750 após polarização anódica até 1200 mV _{ECS} acima do E _{corr} em tiosulfato de sódio. (a) 200x. (b) 500x.....	50
Figura 4.9: Curva de Amperometria dos aços UNS S31803 e UNS S32750 em solução de tiosulfato de sódio 10 ⁻³ M em potencial de 1000 mV _{ECS} acima do E _{corr}	51
Figura 4.10: MEV: Superfície do aço UNS S31803 após amperometria no potencial de 1000 mV _{ECS} acima do E _{corr} em tiosulfato de sódio. Aumento de 9x.....	52
Figura 4.11: MEV: Superfície do aço inoxidável UNS S31803 após amperometria no potencial de 1000 mV _{ECS} acima do E _{corr} em tiosulfato de sódio. Ferrita-α (cinza) e austenita-γ (branca). (a) 50x. (b) 200x.....	52
Figura 4.12: MEV: Superfície do aço inoxidável UNS S31803 após amperometria no potencial de 1000 mV _{ECS} acima do E _{corr} em tiosulfato de sódio. Ferrita (cinza) e austenita (branca). (a) 500x. (b) 1000x.....	53
Figura 4.13: MEV: Superfície do aço inoxidável UNS S32750 após amperometria no potencial de 1000 mV _{ECS} acima do E _{corr} em tiosulfato de sódio. Aumento de 8x.....	54
Figura 4.14: MEV: Superfície do aço UNS S32750 após amperometria no potencial de 1000 mV _{ECS} acima do E _{corr} em tiosulfato de sódio. (a) 50x. (b) 200x.....	54
Figura 4.15: MEV: Superfície do aço UNS S31803 após amperometria no potencial de 1000 mV _{ECS} acima do E _{corr} em tiosulfato de sódio. (a) 50x. (b) 200x.....	55
Figura 4.16: Curvas de permeação de hidrogênio em solução de tiosulfato de sódio 10 ⁻³ M dos aços UNS S31803 e UNS S32750.....	56
Figura 4.17: Curvas de permeação de hidrogênio em água do mar sintética dos aços UNS S31803 e UNS S32750.....	57
Figura 4.18: Difratoograma de raios-X da incrustação sob a superfície das amostras dos aços UNS S31803 e UNS S32750 usados no ensaio de permeação de hidrogênio em água do mar sintética.....	58
Figura 4.19: Curvas de $\sigma \times \epsilon$ dos aços UNS S31803 e UNS S32750 ao ar sob taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	61

Figura 4.20: Curvas de $\sigma \times \epsilon$ dos aços UNS S31803 e UNS S32750 em solução de tiosulfato de sódio sob taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	63
Figura 4.21: Curvas de $\sigma \times \epsilon$ dos aços UNS S31803 e UNS S32750 em água do mar sintética sob taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	63
Figura 4.22: Deformação total dos aços duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 ao ar, em solução de tiosulfato de sódio e em água do mar sintética sob taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	65
Figura 4.23: Tempo de ruptura dos aços duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 ao ar, em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética sob taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	65
Figura 4.24: Curvas de $\sigma \times \epsilon$ do aço UNS S31803 ao ar, em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética sob taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	66
Figura 4.25: Curvas de $\sigma \times \epsilon$ do aço UNS S32750 ao ar, em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética sob taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	67
Figura 4.26: Curvas de $\sigma \times \epsilon$ dos aços UNS S31803 e UNS S32750 ao ar. Taxa de deformação de $8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	68
Figura 4.27: MEV: Microfractografia da superfície de fratura do aço UNS S31803 do ensaio de tração BTM ao ar. (a) 300x. (b) 500x.....	69
Figura 4.28: MEV: Diâmetro final. Superfície de fratura elíptica do aço UNS S31803 no ensaio de tração BTM ao ar (30x).....	70
Figura 4.29: MEV: EDS da superfície de fratura do aço UNS S31803 (30x). Ensaio ao ar. Análise semiquantitativa da composição do aço.....	70
Figura 4.30: MEV: Superfície lateral do aço UNS S31803. Ensaio ao ar. (a) Diâmetro da região distante da fratura do corpo de prova de tração (25x). (b) Diâmetro da região de estricção (27x).....	71
Figura 4.31: MEV: Superfície lateral na região de estricção do aço UNS S31803 (60x). Ensaio ao ar.....	71
Figura 4.32: MEV: Microfractografia da superfície de fratura do aço UNS S32750 do ensaio de tração BTM ao ar. (a) 500x. (b) 2000x.....	72
Figura 4.33: MEV: Diâmetro final. Superfície de fratura elíptica do aço UNS S32750 no ensaio de tração BTM ao ar (30x).....	73
Figura 4.34: MEV: EDS da superfície de fratura do aço UNS S32750. Ensaio ao ar. Análise semiquantitativa da composição do aço (30x).....	73

Figura 4.35: MEV: Superfície lateral do aço UNS S32750. Ensaio ao ar. (a) Diâmetro da região distante da fratura do corpo de prova de tração (25x). (b) Diâmetro da região de estricção (30x).....	74
Figura 4.36: MEV: Superfície lateral na região de estricção do aço UNS S32750. Ensaio ao ar. (60x).....	74
Figura 4.37: Curvas de $\sigma \times \epsilon$ dos aços UNS S31803 e UNS S32750 em tiosulfato de sódio. Taxa de deformação de $8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	76
Figura 4.38: MEV: Região de estricção do CP de tração do aço UNS S31803 testado em solução de tiosulfato (100x).....	77
Figura 4.39: MEV: Diâmetro final. Superfície de fratura do aço UNS S31803 no ensaio de tração BTM em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M . (a) 35x. (b) 35x.....	78
Figura 4.40: MEV: EDS da película sob a superfície de fratura do aço UNS S31803. Análise semiquantitativa da composição da película (35x).....	78
Figura 4.41: MEV: Superfície lateral do aço UNS S31803 após ensaio de tração BTM em tiosulfato de sódio 10^{-3}M . (a) Diâmetro da região distante da fratura do corpo de prova de tração (22x). (b) Diâmetro da região de estricção (30x).....	79
Figura 4.42: MEV: Trincas secundárias na região de estricção da superfície lateral do aço UNS S31803. Solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M . (a) 50x. (b) 500x.....	79
Figura 4.43: MEV: (a) Região próxima à borda da superfície de fratura (170x). (b) Região central da superfície de fratura (300x). Aço UNS S32750 em tiosulfato de sódio.....	81
Figura 4.44: MEV: Diâmetro final. Superfície de fratura elíptica do aço UNS S32750 no ensaio de tração BTM em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M . (a) 30x. (b) 30x.....	81
Figura 4.45: MEV: EDS da película sob a superfície de fratura do aço UNS S32750. Análise semiquantitativa da composição da película (30x).....	82
Figura 4.46: MEV: Superfície lateral do aço UNS S32750 após ensaio de tração BTM em tiosulfato de sódio 10^{-3}M . (a) Diâmetro da região distante da fratura do corpo de prova de tração (23x). (b) Diâmetro da região de estricção (30x).....	82
Figura 4.47: MEV: Microtrincas na região de estricção da superfície lateral do aço UNS S32750. Solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M . (a) 50x. (b) 200x.....	83
Figura 4.48: MEV: Superfície de fratura após decapagem e limpeza do aço UNS S31803. Ensaio BTM em tiosulfato. (a) 30x. (b) 100x.....	84

Figura 4.49: MEV: Superfície de fratura do aço duplex UNS S31803. Ensaio BTB em tiosulfato. (a) Microcavidades (300x). (b) Propagação de trincas (500x).....	84
Figura 4.50: MEV: Trincas próximas à região de estrição na superfície lateral do aço duplex UNS S31803. Ensaio BTB em tiosulfato. (a) 100x. (b) 30x.....	85
Figura 4.51: MEV: Superfície de fratura após decapagem e limpeza do aço UNS S32750. Ensaio BTB em tiosulfato (500x).....	86
Figura 4.52: MEV: Superfície de fratura do aço super duplex UNS S32750. Ensaio BTB em tiosulfato. (a) Borda da superfície de fratura (100x) (b) Centro da superfície de fratura (100x).....	86
Figura 4.53: MEV: Aspecto da superfície de fratura do aço UNS S32750. Ensaio BTB em tiosulfato. (a) 300x. (b) 500x.....	87
Figura 4.54: Curvas de $\sigma \times \epsilon$ dos aços UNS S31803 e UNS S32750 em água do mar sintética.....	89
Figura 4.55: MEV: Superfície de fratura do aço UNS S31803 com presença de precipitado. Ensaio BTB em água do mar sintética (300x).....	90
Figura 4.56: MEV: Diâmetro da região de estrição do corpo de prova fraturado do aço UNS S31803. Ensaio BTB em água do mar sintética. (a) 30x. (b) 30x.....	91
Figura 4.57: MEV: EDS do precipitado sob a superfície do corpo de prova do aço UNS S31803 (30x). Ensaio de tração BTB em água do mar sintética.....	91
Figura 4.58: MEV: Diâmetro da superfície lateral do aço UNS S31803. Ensaio BTB em água do mar sintética. (a) Diâmetro da região afastada da estrição (27x). (b) Diâmetro na estrição (27x).....	92
Figura 4.59: MEV: Superfície de fratura do aço UNS S32750 com presença de precipitado. Ensaio BTB em água do mar sintética (300x).....	93
Figura 4.60: MEV: Diâmetro da região de estrição do corpo de prova fraturado do aço UNS S32750. Ensaio BTB em água do mar sintética. (a) 30x. (b) 30x.....	93
Figura 4.61: MEV: EDS do precipitado sob a superfície do corpo de prova do aço UNS S32750 (30x). Ensaio de tração BTB em água do mar sintética.....	94
Figura 4.62: MEV: Diâmetro da superfície lateral do aço UNS S32750. Ensaio BTB em água do mar sintética. (a) Diâmetro da região afastada da estrição (25x). (b) Diâmetro na estrição (27x).....	94
Figura 4.63: MEV: Superfície de fratura do aço UNS S31803. Ensaio BTB em água do mar sintética. (a) 40x. (b) 100x.....	95

Figura 4.64: MEV: Aspecto da superfície de fratura do aço UNS S31803. Ensaio BTB em água do mar sintética. (a) 500x. (b) 1000x.....	96
Figura 4.65: MEV: Superfície lateral na região de estrição do aço UNS S31803. Ensaio BTB em água do mar sintética (30x).....	96
Figura 4.66: MEV: Aspecto da superfície lateral na região de estrição do aço UNS S31803. Ensaio BTB em água do mar sintética. (a) 100x. (b) 1000x.....	97
Figura 4.67: MEV: Superfície de fratura do aço UNS S32750. Ensaio BTB em água do mar sintética. (a) 40x. (b) 100x.....	98
Figura 4.68: MEV: Aspecto da superfície de fratura do aço UNS S32750. Ensaio BTB em água do mar sintética. (a) 500x. (b) 1000x.....	98
Figura 4.69: MEV: Superfície lateral na região de estrição do aço UNS S32750. Ensaio BTB em água do mar sintética (30x).....	99
Figura 4.70: MEV: Aspecto da superfície lateral na região de estrição do aço UNS S32750. Ensaio BTB em água do mar sintética. (a) 100x. (b) 1000x.....	99
Figura 4.71: Curvas de $\sigma \times \epsilon$ do aço UNS S31803 ao ar, em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética.....	100
Figura 4.72: Curvas de $\sigma \times \epsilon$ do aço UNS S32750 ao ar, em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética.....	101
Figura 4.73: Curvas de $\sigma \times \epsilon$ dos aços UNS S31803 e UNS S32750 ao ar, em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética.....	102
Figura 4.74: Deformação total dos aços duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 ao ar, em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética.....	104
Figura 4.75: Tempo de ruptura dos aços duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 ao ar, em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética.....	105

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Salinidade de mares e oceanos.....	6
Tabela 2.2: Comparação de PRE de aços inoxidáveis austeníticos e duplex.....	20
Tabela 3.1: Composição química aproximada dos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750.....	30
Tabela 3.2: Composição química e pH da solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M (MORAES, 1994).....	30
Tabela 3.3: Composição química e pH da solução de água do mar sintética.....	31
Tabela 3.4: Composição química da solução estoque (Stock Solution nº 1) para preparo da água do mar sintética. A concentração de cada componente é equivalente para 1 litro de solução.....	31
Tabela 3.5: Composição química da solução estoque (Stock Solution nº 2) para preparo da água do mar sintética. A concentração de cada componente é equivalente para 1 litro de solução.....	31
Tabela 4.1: Potenciais característicos das curvas de polarização anódica (em mV_{ECS}) e densidade de corrente (em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) específicos dos aços duplex e super duplex em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M e em água do mar sintética.....	45
Tabela 4.2: Quantidade de cristais presentes no material sedimentado sob a superfície do aço UNS S31803 no ensaio de permeação em água do mar sintética.....	59
Tabela 4.3: Quantidade de cristais presentes no material sedimentado sob a superfície do aço UNS S32750 no ensaio de permeação em água do mar sintética.....	59
Tabela 4.4: Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 nos ensaios de tração BTM ao ar.....	62
Tabela 4.5: Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 nos ensaios de tração BTM em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética.....	64
Tabela 4.6: Propriedades mecânicas dos aços UNS S31803 e UNS S32750 no ensaio de tração BTM ao ar, em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética.....	103

1. Introdução

Atualmente a indústria do petróleo e gás explora regiões em que cada vez mais a tecnologia para extração e utilização de materiais se torna fundamental. A prospecção de petróleo tem ocorrido em ambientes com grandes profundidades e em poços onde compostos agressivos como cloreto, H_2S , CO_2 e ácidos orgânicos estão presentes frequentemente. Estes compostos têm grande influência na deterioração das propriedades dos metais e conseqüentemente em suas falhas, devido as suas características corrosivas.

A seleção de materiais para a aplicação de engenharia é uma etapa fundamental para o funcionamento de uma indústria. Isto porque a seleção de matérias é realizada apenas uma vez durante a etapa do projeto. Por isso empresas vêm investindo em grande escala nesta etapa.

As ligas de elevada resistência à corrosão (*Corrosion Resistant Alloys* - CRA) vem sendo frequentemente utilizadas no setor do petróleo, tanto no setor de exploração e produção, em construção de risers, quanto na área de transporte, em construção de oleodutos e gasodutos. Sendo assim, torna-se de grande importância o estudo e a utilização destes metais, visto que estão diretamente relacionados com a vida útil de estruturas de extração e de equipamentos utilizados nestes setores. Dentre estas ligas, algumas muito usadas são os aços inoxidáveis duplex.

Os aços inoxidáveis duplex vêm passando por um crescente aumento de utilização nas indústrias química e petroquímica, plataformas offshore, em instrumentação em ambientes marinhos e tropicais, processos e sistemas hídricos, plantas de dessalinização entre outros setores. Isto se deve ao fato destes aços aliarem as propriedades de resistência mecânica e resistência à corrosão. As propriedades do aço inoxidável duplex são obtidas a partir das propriedades advindas de cada fase que o compõe. Da fase ferrítica é obtida a propriedade de resistência à corrosão sob tensão e da fase austenítica a resistência a fragilização pelo hidrogênio, por exemplo.

O objetivo deste trabalho foi analisar comparativamente os efeitos do hidrogênio nos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 em solução de tiosulfato de sódio $10^{-3}M$ e em água do mar sintética através dos ensaios de polarização catódica, permeação de hidrogênio e ensaios de tração a baixa taxa de deformação (BTD). Estes aços são muito utilizados em indústrias em ambientes em que elevado teor H_2 é muito comum.

Os resultados mostraram que os aços estudados apresentaram, nos ensaios de polarização, um aumento da densidade de corrente catódica devido a redução do hidrogênio, o qual pode se difundir no metal na região da interface metal-solução, entretanto, ambos os aços se mostraram resistentes à permeação de hidrogênio em ambas as soluções.

Nos ensaios BTB o aço super duplex UNS 32750 se mostrou com maior resistência mecânica que o aço duplex UNS 31803. Ambos os aços apresentaram fragilização nos meios estudados, todavia, o aço duplex sofreu maior fragilização em tiosulfato de sódio e o aço super duplex em água do mar sintética.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Seleção de Materiais para ambientes corrosivos

O mundo dos materiais é composto por polímeros, metais, cerâmicos, compósitos e materiais naturais. O mercado altamente competitivo e a ampla necessidade de novos materiais e novas técnicas de processamento têm causado desenvolvimentos revolucionários na indústria de processamento de materiais (AHMAD, 2006).

A seleção de materiais é de grande importância para a indústria, pois a demanda pela otimização de processos e a necessidade do aumento da confiabilidade dos equipamentos de processos industriais vêm merecendo atenção ao longo dos anos. Isto devido à necessidade do aumento da competitividade das empresas e da diminuição dos custos com as paradas nos processos para manutenção e troca de equipamentos. A medida que se deseja que os equipamentos e as estruturas apresentem maior eficiência e operem por maior tempo, torna-se necessário que os materiais que os compõem possam suportar condições cada vez mais severas de trabalho, condições estas, consideradas críticas para os materiais. Estas condições de trabalho podem incluir, por exemplo, temperaturas e pressões elevadas e ambientes agressivos, corrosivos e/ou abrasivos (JESUS, 2012).

Assim como a seleção de materiais é importante para a indústria, é também um aspecto fundamental para projetos de engenharia, pois o emprego de um projeto adequado pode mitigar consideravelmente problemas de corrosão. O material selecionado deve obedecer a critérios de resistência mecânica, resistência à corrosão e erosão para o serviço ao qual está especificado. Em ambientes agressivos, por exemplo, como em válvulas e sistemas de tubulações encontradas em refinarias e plantas de processamento químico, são utilizadas ligas resistentes à corrosão de alto desempenho (AHMAD, 2006).

A temperatura de operação é frequentemente o primeiro e em muitos casos o único fator levado em consideração na seleção de ligas. Devido a isto, outros subfatores devem ser considerados, como expansão e condutividade térmica, os quais estão intimamente relacionados com a resposta do comportamento do material submetido à ação física de calor (JESUS, 2012).

Sendo assim, diversos fatores devem ser considerados na seleção de materiais para construção de equipamentos e para outras condições de serviço específicas. Estes fatores envolvem cuidados com a segurança, conhecimento das condições e do ambiente de trabalho do material, localização da planta industrial, condições e variáveis envolvidas no processo de industrialização do produto, assim como, características e propriedades químicas, físicas e mecânicas dos materiais disponíveis, facilidade operacional em atividades de inspeção e manutenção e também viabilidade econômica de sua utilização (JESUS, 2012).

O ritmo acelerado de crescimento de novos materiais e as melhorias trazidas em materiais convencionais fez com que a tarefa de seleção de materiais seja mais desafiadora. Por este motivo, foram desenvolvidos novos métodos para facilitar a seleção de materiais que irá executar uma função específica em um ambiente específico (CEBON e ASHBY, 1992).

Devido às questões mencionadas nos parágrafos anteriores, a norma ANSI/NACE MR0175 (2009) fornece requisitos e recomendações para a seleção e qualificação dos CRAs (Do Inglês: *Corrosion Resistant Alloys*) e outras ligas para serviço em equipamentos utilizados em ambientes contendo H_2S , como na produção e em plantas de tratamento de petróleo e gás natural, cuja falha pode representar um risco ao ambiente ou a saúde e segurança do público e dos funcionários. A norma pode ser aplicada para ajudar a evitar danos dispendiosos causados pela corrosão para o próprio equipamento. Ela complementa, mas não substitui as exigências de códigos, normas ou regulamentos dos materiais para projetos adequados.

2.2.Ambientes corrosivos

Um meio corrosivo pode consistir de diversos elementos. Em um único meio não são encontrados todos os poluentes corrosivos possíveis, assim como é raro encontrar em um ambiente somente um agente corrosivo (ANÔNIMO, 2003).

Ambientes corrosivos minimizam seriamente o desempenho de um material. O processo de seleção requer materiais que tenham compatibilidade com o meio de serviço. O sucesso do desempenho dos materiais em serviço dependerá de sua

capacidade de oferecer resistência suficiente à corrosão em ambientes industriais. As indústrias de processo químico, petroquímico, fertilizantes, papel e celulose, dentre outras, são ambientes industriais que necessitam de aços de alto desempenho para serviço (AHMAD, 2006).

Como dito anteriormente, é fundamental para seleção de materiais se ter um amplo conhecimento do ambiente de serviço ao qual ele será destinado, pois o comportamento de um material pode mudar drasticamente quando exposto a um ambiente corrosivo. Alguns parâmetros podem afetar a magnitude da corrosão induzida pelo meio, dentre eles encontram-se a composição do meio corrosivo e fatores químicos e físicos, tais como pH, condutividade e temperatura. A presença de gases dissolvidos em fluidos, como oxigênio, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio também podem promover a corrosão do metal no meio, enquanto que matéria orgânica e bactérias, como bactérias redutoras de sulfeto e *Desulfovibrio* (bactéria redutora de sulfato) induzem a corrosão através da produção de sulfeto de hidrogênio, um grave agente corrosivo para os aços (AHMAD, 2006).

O estado físico do meio corrosivo também tem um efeito pronunciado sobre sua agressividade. Um solo seco seria menos agressivo para a corrosão do que um solo úmido, em que os sais encontram-se dissolvidos. Do mesmo modo, um solo gelado com muito alta resistividade, superior a 10.000 ohm.cm, não corroe um tubo, enquanto um solo úmido com uma baixa resistividade, tal como 500 ohm.cm causaria corrosão severa a uma estrutura enterrada (AHMAD, 2006).

Equipamentos industriais, comerciais e residenciais, incluindo bobinas de ar condicionado, concreto, aços e a maioria das ligas, necessitam de proteção à corrosão dos abundantes contaminantes encontrados na atmosfera. Mesmo a distâncias substanciais do oceano, estruturas e equipamentos são susceptíveis à contaminação por água salgada. Sendo assim, investimentos em um revestimento de qualidade, resistente a corrosão, é normalmente menos caro do que a substituição de uma unidade ou bobina, ou do que a manutenção constante da unidade (ANÔNIMO, 2003).

2.2.1. Água do Mar

O fator primário que determina a ação corrosiva da água do mar é sua salinidade, na qual a magnitude permanece praticamente constante ao longo dos oceanos, variando somente ao longo dos mares como pode ser observado na Tabela 2.1. Entretanto, a água do mar não é composta somente por uma variedade de sais, pois é um meio corrosivo com extrema complexidade, composto também por matéria orgânica viva, gases dissolvidos e matéria orgânica em decomposição. Os sais encontrados na água do mar são o cloreto de sódio (NaCl), o cloreto de magnésio (MgCl₂), o sulfato de magnésio (MgSO₄), o sulfato de cálcio (CaSO₄), o cloreto de potássio (KCl) e o sulfato de potássio (K₂SO₄), e em geral a concentração total é de 35 g/l. Dentre os gases, a água do mar contém oxigênio e dióxido de carbono dissolvidos em concentrações variáveis. Em adição, os mares e oceanos apresentam grandes variações de temperatura, que também são dispostas como agente corrosivo. Por esta razão torna-se difícil obter resultados em laboratório próximos a realidade do que ocorre em campo (GENTIL, 2007 e LUNARSKA, 1985).

Tabela 2.1: Salinidade de mares e oceanos (GENTIL, 2007).

Local	Salinidade (%)
Oceano Pacífico	3,49
Oceano Atlântico	3,54
Mar Vermelho	>4,1
Mar Mediterrâneo	3,7-3,9
Mar Báltico	0,2-0,5
Mar Cáspio (Golfo de Karabaguz)	1,0-1,5

O processo corrosivo em água do mar ocorre com maior frequência sob as formas de corrosão uniforme, por pite e por placas, nas quais a formação de pites é a mais difícil de ser controlada. Existem diversos fatores que podem ocasionar a corrosão por pites em materiais metálicos em ambientes marítimos. Alguns destes fatores encontram-se no mar, como os sais e os contaminantes, outros são os fatores metalúrgicos, como defeitos superficiais e segregações, além de possíveis falhas locais em películas protetoras (GENTIL, 2007; ANSELMO *et al.*, 2006).

A taxa de corrosão que ocorre nos metais expostos a ambientes marítimos é influenciada por diversos fatores, sendo alguns de natureza química, como a presença de

gases dissolvidos, salinidade e pH, outros de natureza física como velocidade de agitação do meio, temperatura e pressão e ainda os fatores biológicos, como bactérias redutoras de sulfato. Além disso, a presença de gás oxigênio também eleva consideravelmente a taxa de corrosão, pois o contato do oxigênio com o metal faz com que o gás sofra redução enquanto o metal se oxida, como mostrado nas Equações 1 e 2 (MIGLIACCIO, 2009 e BARD et al., 1985). Em contrapartida, considerando o valor do pH da água do mar, que encontra-se entre 7,2 e 8,6, para pH < 5 pode-se ter uma ação mais corrosiva da água do mar (GENTIL, 2007).



No caso de água do mar profunda o processo de corrosão é caracterizado por baixas temperaturas, alta concentração de cloreto, baixa quantidade de oxigênio, presença de CO₂ e H₂S, microorganismos e alta concentração de sais dissolvidos. Dentre os tipos de corrosão encontrados neste meio a corrosão por pites é muito comum e a mais difícil de controlar (ANSELMO et al., 2006).

2.2.2. Ambientes contendo H₂S

O sulfeto de hidrogênio (H₂S), também chamado de gás sulfídrico ou gás ácido, é um gás incolor, mais denso que o ar, de cheiro desagradável característico que devido a sua toxidez é capaz de irritar os olhos e/ou atuar no sistema nervoso e respiratório, podendo até matar e, dependendo da concentração, isto pode ocorrer em minutos (MAINIER e VIOLA, 2005). É um gás parcialmente solúvel em água, originando as espécies químicas HS⁻ (sulfeto ácido) e S²⁻. É também solúvel em alguns solventes orgânicos polares, como: petróleo bruto, dissulfeto de carbono, querosene, gasolina, acetona e metanol (MAINIER, 2002).

O gás sulfídrico pode ser originado na natureza e nos segmentos industriais. Na natureza, é proveniente de minérios sulfetados, depósitos salinos, minas de carvão, zonas pantanosas, águas subterrâneas, campos de petróleo e gás natural e na emissão de vulcões. Em segmentos industriais, o H₂S é proveniente de sistemas de tratamento de

efluentes, decapagem ácida, processos de remoção química e/ou lavagem de gases ácidos, entre outros (MAINIER e VIOLA, 2005).

A ação corrosiva do gás sulfídrico sobre os metais pode ocorrer como corrosão localizada, generalizada e dependendo dos esforços mecânicos associados ao sistema, pode acarretar na deterioração ou fratura de equipamentos e/ou estruturas. Isso pode ser evitado ou mitigado com a seleção criteriosa de ligas de alta resistência, revestimentos especiais ou com a adição de inibidores de corrosão ao sistema. Além do efeito deste gás sobre equipamentos e estruturas metálicas nas indústrias, um fator preocupante é o fato de ser extremamente nocivo à saúde. O vazamento deste gás pode resultar em mortes ou podem causar danos e lesões irreparáveis em seres humanos e no meio ambiente. Por este motivo, é importante a necessidade de normas e procedimentos para mitigar e/ou impedir tais vazamentos (MAINIER, SANDRES e TAVARES, 2007).

Há uma grande preocupação atualmente com o uso de ligas de alta resistência à corrosão (CRAs) para serviço nos ambientes industriais citados acima, entretanto, ainda é possível encontrar falhas nestas ligas em ambientes contendo H_2S . Um tubo de aço inoxidável super duplex UNS S32750, trabalhando em um refeedor na Unidade de Tratamento de Água Ácida na região de entrada de água ácida falhou após aproximadamente seis meses de serviço. A elevada concentração de H_2S na região em que se encontrava o tubo, unida a tensões aplicadas e/ou residuais pode ter ocasionado a iniciação de trincas. O hidrogênio (H_2) após se reduzir a partir do H^+ dissociado do H_2S penetrou na microestrutura do metal e ocasionou a iniciação de uma trinca que se propagou por difusão do H_2 (SILVA, 2011).

2.3. Aços inoxidáveis austeno-ferríticos

Os aços inoxidáveis duplex foram originados em 1927, com a publicação de dados por Bain e Griffith (GUNN, 1997), mas foi produzido pela primeira vez em 1930 na Suécia, com o objetivo de substituir os aços inoxidáveis austeníticos que vinham apresentando problemas de corrosão intergranular (SILVA, 2012).

Os aços inoxidáveis duplex e super duplex são ligas baseadas no sistema ternário Fe-Cr-Ni e contêm adição de elementos de liga específicos como Mo, N, Si, Mn e C. A

microestrutura balanceada em aproximadamente 50% austenita e 50% ferrita é função da composição química e do tratamento termomecânico. A principal característica destes aços é a elevada resistência à corrosão em meios agressivos devido a sua habilidade em se passivarem e permanecer no estado passivo nos mais variados meios aos quais são submetido. Devido ao efeito de refino de grão obtido pela estrutura austeno-ferrítica e o endurecimento por solução sólida, estes aços apresentam elevada resistência mecânica, superior aos dos aços inoxidáveis, ferríticos e austeníticos (GOMES, 1999).

Na produção destes aços alguns elementos adicionados possuem a capacidade de estabilizar a ferrita, os chamados de alfa-gênicos, como o cromo, o molibdênio e o silício, e outros estabilizam a austenita, os chamados gama-gênicos, como o níquel, o nitrogênio, o manganês, o cobre e o carbono. Os elementos de liga promovem a estabilização das fases com o correto balanço, e conferem ao aço propriedades mecânicas, como elevada resistência mecânica e boa tenacidade e propriedades eletroquímicas, como elevada resistência à corrosão (SILVA, 2011).

2.3.1. Adição de Elementos de Liga

A microestrutura do aço duplex, unida à composição relativamente alta de cromo e molibdênio, produz boa resistência à corrosão por pite, em fresta e corrosão sob tensão em meios contendo cloreto e/ou sulfeto. O teor de cromo na composição dos aços inoxidáveis duplex é visivelmente maior que a do níquel, para garantir a adequada estabilidade da ferrita. O cromo encontra-se no intervalo de 17-30% e o níquel de 3-13%. (KRAUSS - 1995).

Atualmente, existem dois grupos de aços inoxidáveis duplex, o primeiro grupo apresenta composição praticamente isenta ou com pequenas adições de nitrogênio, da ordem de 0,15% em peso. E o segundo grupo apresenta elevado teor de cromo, alcançando até 28% em peso, e maior teor de nitrogênio, até 0,3% em peso (BALDIN, 2010).

Os aços inoxidáveis duplex são considerados de alta liga devido ao elevado teor de elemento de liga presente em sua composição química. Cada elemento de liga

adicionado ao aço possui uma característica própria que contribui para melhorias nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. A seguir serão listados os efeitos benéficos e prejudiciais que os elementos de liga podem promover aos aços inoxidáveis duplex e super duplex.

O cromo é o principal elemento dos aços inoxidáveis, pois é ele quem confere a propriedade inoxidável aos aços, ou seja, é responsável pelo aumento da resistência à corrosão, além de endurecer a ferrita e a austenita por solução sólida. O cromo é o elemento que promove a formação da camada de óxido que origina a passivação do metal (SILVA, 2011; SILVA 2012).

Segundo Gunn (1997), a formação do filme passivo de óxido de cromo aumenta da resistência à corrosão localizada, pois aumenta a faixa de passivação do metal. Entretanto, a adição de cromo deve ter um limite, visto que o efeito benéfico de teores cada vez mais elevados de cromo é negado pela maior precipitação de fases intermetálicas, como a fase sigma, por exemplo, que pode provocar a redução da ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex.

Assim como o cromo, o molibdênio também deve estar presente em proporções adequadas, pois apenas 2% em volume desses dois elementos pode promover a formação de fase sigma (σ), que é uma fase muito frágil e rica nesses elementos (SILVA, 2011).

O molibdênio também é um elemento estabilizante da ferrita, assim como o cromo. Proporciona a característica de resistência à corrosão por pite, em fresta e galvânica para o aço duplex em meios contendo cloreto, devido a maior estabilização do filme passivo. O molibdênio amplia o intervalo de potencial passivo e reduz a taxa de corrosão dos aços (GUNN, 1997; SILVA, 2012).

O limite superior para a adição de molibdênio ao aço duplex é de 4%, devido ao aumento da formação da fase sigma como dito anteriormente. O molibdênio também é adicionado para o aumento da dureza do aço (GUNN, 1997).

O níquel é um elemento estabilizante da austenita. A adição de níquel ao aço duplex depende do teor de cromo, para que se mantenha um intervalo entre 40% e 60% de ferrita na liga, pois o balanceamento de fase depende da estabilização dos elementos

de liga. O excesso de níquel acelera o início da formação da fase alfa secundária (α'), uma fragilização na ferrita. Além disso, o níquel em excesso também pode aumentar a proporção de austenita para mais de 50%, enriquecendo com cromo e molibdênio a ferrita remanescente (GUNN, 1997).

Segundo Gunn (1997), o níquel aumenta o potencial de pite (E_p) do aço e diminui a corrente de passivação (i_{pass}). O níquel também confere maior ductilidade, resistência mecânica, resistência à corrosão e principalmente maior tenacidade ao aço.

O nitrogênio também é um elemento estabilizador da austenita, logo ele aumenta a quantidade de austenita no aço, além de aumentar a dureza e a resistência à corrosão por pite. O nitrogênio também aumenta o potencial de pite do aço, logo, aumenta a faixa de passivação.

Segundo Silva (2012), o nitrogênio é um elemento que evita a formação de fases deletérias, como a fase σ e a fase χ . O efeito do nitrogênio unido ao molibdênio aumenta a resistência à corrosão em meios contendo cloreto. O elemento também aumenta a resistência à corrosão por pite e reduz a precipitação de carbonetos de cromo, diminuindo a susceptibilidade à sensitização, além de diminuir a tendência a formação de fase sigma. Este elemento também confere melhoria na propriedade de resistência mecânica e na tenacidade do aço duplex (ASM METALS HANDBOOK, v.1, 1990; MAGNABOSCO, 2010).

O nitrogênio possui elevada solubilidade na austenita e baixa solubilidade na ferrita. O seu excesso pode causar a precipitação de nitreto de cromo (Cr_2N) na fase ferrítica, no caso do aço duplex conter maior proporção de ferrita em sua microestrutura. Com isso, torna-se necessário o controle do teor de nitrogênio e do balanço de fases no aço duplex (SILVA, 2012).

O manganês é um elemento estabilizante da austenita e tem como sua principal função anular o efeito das impurezas prejudiciais nos aços, como o enxofre e o oxigênio. O manganês aumenta a resistência mecânica dos aços inoxidáveis duplex quando associado ao níquel (ASM METALS HANDBOOK, 1998). E quando combinado com nitrogênio, pode promover melhoria na resistência ao desgaste superficial e à abrasão, além do aumento na resistência à corrosão por pite, na dureza e na resistência mecânica sem perda de ductilidade. Em excesso o manganês pode

diminuir a resistência à corrosão, devido aumento de inclusões (GUNN, 1997; SILVA, 2012).

O cobre é um elemento de liga austenitizante e é adicionado ao aço duplex a fim de reduzir a taxa de corrosão em meios oxidantes como em ácido sulfúrico, por exemplo. Este elemento deve ser adicionado até teores máximos de 2%, devido a susceptibilidade a formação de uma fase intermetálica com elevado teor de cobre (SILVA, 2012). Segundo Charles e Verneau (2000), o cobre é utilizado como elemento de liga em determinados aços duplex a fim de melhorar a resistência mecânica e a usinagem. E, além de melhorar a resistência à corrosão, o cobre permite o endurecimento por tratamento térmico (WEBER, 1986). O cobre também confere ao aço melhor condutividade térmica e elétrica e sua presença aumenta a resistência à corrosão, entretanto, provoca aumento na formação de fase sigma (SEDRIKS, 1996).

O silício é um elemento de liga ferritizante. Ele promove melhoria na resistência à oxidação em altas temperaturas. Em presença de molibdênio, o efeito na resistência à oxidação em altas temperaturas é prejudicial. Teores de silício entre 3,5 e 5,5% ajudam a promover melhor resistência a corrosão por pite e corrosão sob tensão. Entretanto, o silício aumenta a susceptibilidade à formação de fase sigma, por este motivo é preferível manter o teor de silício no nível de 1% (GUNN, 1997).

O carbono aumenta a dureza e a resistência mecânica do aço porém, associado ao cromo, pode prejudicar a resistência à corrosão. Por esta razão, deve-se manter o teor de carbono em, no máximo 0,03%, para que este não se combine com o cromo, reduzindo a concentração de cromo e formando carbeto de cromo nos contornos de grão, a chamada sensitização. A sensitização promove um aumento no ataque corrosivo no aço, causando a corrosão intergranular (SEDRICKS, 1996).

O enxofre e o fósforo são elementos que devem ter sua adição controlada. Entretanto, a adição destes elementos não é eliminada, visto que a presença de enxofre é importante para a penetração do cordão de solda e o fósforo fornece aos aços inoxidáveis duplex boa usinabilidade (GUNN, 1997).

2.3.2. Metalurgia Física e Microestrutura

Os aços inoxidáveis duplex e super duplex contêm uma combinação de grãos ferríticos (CCC) e austeníticos (CFC). A grande maioria dos aços inoxidáveis duplex é projetada para conter quantidades iguais de cada fase em sua microestrutura na condição recozida e são caracterizadas para conter baixa quantidade de carbono (0,03%), como mencionado na seção 2.3.1., além da adição de elementos como Mo, Cu, N, Si, Mn (SOLOMON, 1982).

Os aços inoxidáveis duplex possuem algumas vantagens em relação aos outros aços inoxidáveis, pois possuem maior resistência ao trincamento por corrosão sob tensão em meios contendo cloreto, maior resistência à corrosão por pites e maior limite de escoamento que os aços inoxidáveis austeníticos, por exemplo (LARSSON, 1993). Possuem também melhores propriedades mecânicas, dependendo do teor de fase ferrítica do aço, pois com o aumento da proporção de fase austenítica do aço a resistência mecânica e a resistência à corrosão sob tensão diminuem. Por outro lado, com o aumento da proporção de ferrita, a tenacidade à fratura do material diminui (NILSSON, 1992; BAESLACK, 1988).

A microestrutura é função da composição química e do tratamento termomecânico. Durante a solidificação é formada a microestrutura completamente ferrítica, e, durante o resfriamento ocorre uma transformação parcial para austenita, com a produção de precipitados austeníticos na matriz ferrítica. Durante o recozimento e a laminação a quente, a microestrutura se mantém dentro do campo bifásico no diagrama Fe-Cr-Ni, onde se formam lamelas intercaladas de ferrita e austenita. Estes aços são processados por laminação a quente ou forjamento, além de laminação a frio por recozimento de recristalização, seguido de têmpera para equalizar a proporção de fase (REICK, POHL e PADILHA, 1998).

Os aços inoxidáveis duplex e super duplex necessitam de grandes cuidados em seu processo de fabricação a fim de manter a proporção igual de ferrita e austenita, para evitar a formação de fases secundárias indesejáveis (LEITE, 2009). O tratamento termomecânico ocorre normalmente em temperaturas entre 1000 e 1250 °C, nesta faixa de temperatura, os aços inoxidáveis duplex exibem um comportamento muito próximo do equilíbrio estável e metaestável. A solidificação ocorre com uma microestrutura

totalmente ferrítica, como mencionado anteriormente, e no resfriamento uma microestrutura lamelar austenítica com os grãos alongados na direção da laminação crescem primeiramente nos contornos de grão da ferrita e somente depois dentro dos grãos ferríticos (TOTTEN, 2007).

Durante a deformação a quente, a matriz ferrítica encontra-se bastante dútil, devido à ocorrência da recristalização dinâmica, mas há um aumento da resistência mecânica, com o aumento da fração volumétrica da austenita, e quando se forma a estrutura duplex há redução de ductilidade, resultado da formação de cavidades em pontos triplos e interfaces ferrita/austenita, devido à grande diferença de comportamento mecânico mostrado por estas duas fases (REICK, POHL e PADILHA, 1998).

A Figura 2.1 apresenta a microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803 (UNS S31803) (NILSSON, 1992). E a Figura 2.2 mostra a microestrutura de um tubo do aço UNS S32750 (UNS S32750) (SILVA, 2011). Em ambas pode ser observada a microestrutura de dupla fase, nas quais a fase escura é a ferrita e a fase clara corresponde a austenita.

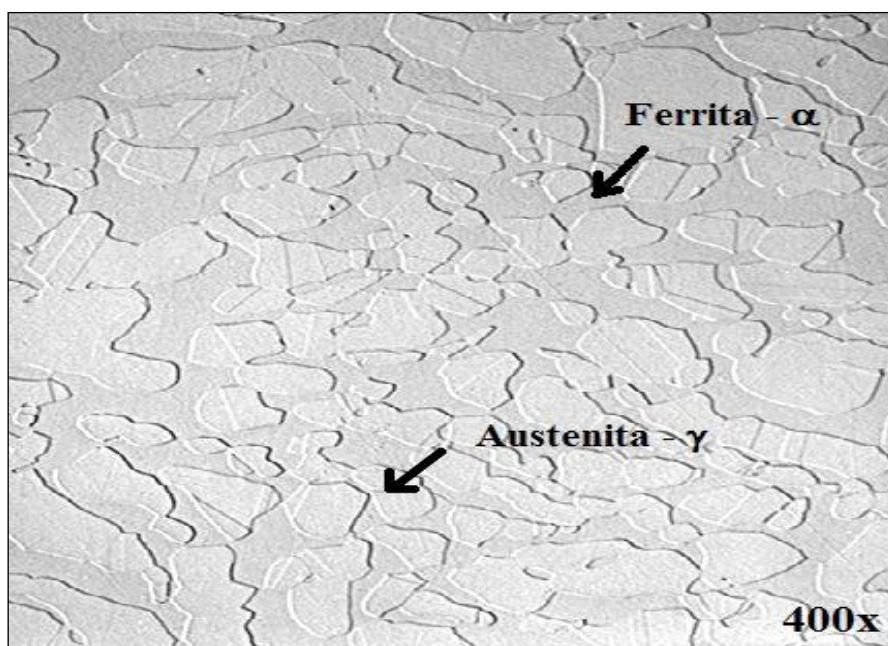


Figura 2.1: Microestrutura típica do aço inoxidável duplex UNS S31803 (UNS S31803). Aumento de 400x. (Adaptada de NILSSON, 1992). Ferrita- α (escura) e austenita- γ (clara).

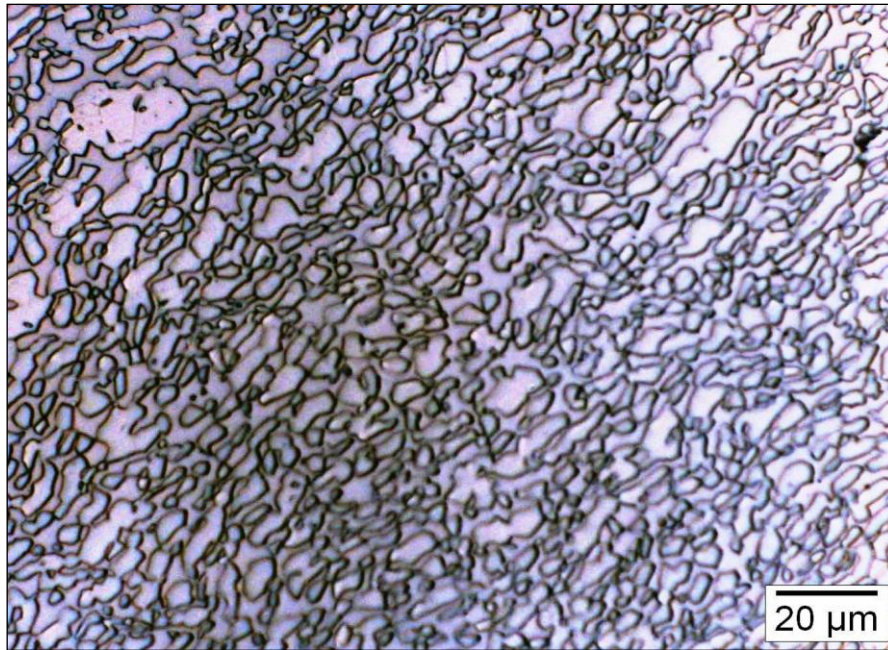


Figura 2.2: Microscópio óptico: Microestrutura do super duplex UNS S32750. Austenita- γ (branca) e ferrita- α (cinza). Ataque em solução 10% de ácido oxálico eletrolítico. Aumento de 1000x. (SILVA, 2011).

A microestrutura ideal para o aço inoxidável duplex é puramente austeno-ferrítica, entretanto na prática este objetivo é muito difícil de ser alcançado. A adição de variados elementos de liga torna susceptível o surgimento de inclusões e o aparecimento de fases intermetálicas que são prejudiciais ao aço (CHARLES e VERNEAU, 2000).

Se o aço duplex possui elevado teor de elemento de liga, pode ocorrer à formação das fases sigma (σ), chi (χ) e nitreto de cromo (Cr_2N), que são termodinamicamente estáveis a temperaturas inferiores a aproximadamente 1000 °C. A fase χ , assim como a fase σ são indesejáveis, pois são fases frágeis que podem comprometer a resistência à corrosão e a tenacidade do aço. Já a formação do Cr_2N pode ocorrer no intervalo de 700 a 900 °C ou durante o resfriamento na temperatura de solubilização, devido ao aumento no teor de nitrogênio como elemento de liga. O nitrogênio fica supersaturado na ferrita, durante o resfriamento, causando precipitação intergranular na ferrita. Em tratamentos isotérmicos, a formação do Cr_2N ocorre na interface α/α e em alguns casos particulares nas interfaces α/γ , pois o cromo tem

bastante mobilidade na ferrita e a austenita é rica em nitrogênio (CHARLES e VERNEAU, 2000).

A formação das fases σ e Cr_2N , citadas anteriormente, são de grande importância, pois a adição de Cr, Mo e N, que conferem ao aço elevada resistência à corrosão, também favorecem a formação destas fases. Logo, há de fato limites fundamentais para a proporção destes elementos que devem ser adicionados aos aços duplex sem que haja formação destas fases enquanto os campos de fase se expandem (NILSSON e CHAI, 2009).

A austenita e a ferrita secundárias são diferentes das fases iniciais presentes no aço duplex e podem se formar de duas formas diferentes. Uma delas é através da redução da fração volumétrica da ferrita quando o envelhecimento ocorre entre 600 e 800 °C, buscando o equilíbrio entre austenita e ferrita nesta temperatura. E, a outra forma, é através da formação das fases ricas em cromo, como as fases χ , carbeto e nitretos de cromo ou até no surgimento da fase σ (CHARLES e VERNEAU, 2000).

Carbetos do tipo M_7C_3 em temperaturas na faixa de 950 a 1050 °C precipitam preferencialmente nas interfaces α/γ , mas isto pode ser evitado se o processo de resfriamento for conduzido rapidamente. No entanto, a temperaturas abaixo de 950 °C o carbeto precipitado é o M_{23}C_6 , que pode ser encontrado em quaisquer interfaces do material α/α , α/γ e γ/γ .

2.3.3. Propriedades Mecânicas, Físicas e Soldabilidade

Segundo Senatore et al. (2007), o comportamento mecânico dos aços inoxidáveis duplex está relacionado com a característica de cada fase. Por isso, o balanceamento entre as frações volumétricas de austenita e ferrita deve estar próximo de 50% para cada uma das fases a fim de se maximizar as propriedades mecânicas. Por exemplo, a austenita apresenta propriedades de boa ductilidade e tenacidade, além de elevada resistência à fragilização pelo hidrogênio, enquanto a ferrita apresenta ductilidade e tenacidade moderada, soldabilidade limitada e elevada resistência à corrosão sob tensão (DEMORI, 2011).

Os aços inoxidáveis duplex apresentam elevada resistência ao impacto à temperatura ambiente. A orientação e morfologia da microestrutura duplex são importantes na avaliação da tenacidade e estas dependem da fração volumétrica de ferrita e de austenita, logo a tenacidade destes aços é limitada à fração volumétrica e distribuição da ferrita. Resultados de ensaios de impacto demonstram que os aços duplex apresentam boa tenacidade (SOLOMON e DEVINE, 1984).

O aço inoxidável duplex mais conhecido é o UNS S31803 e possui extensa utilização nas indústrias químicas, de óleo e gás, papel e celulose. É aplicado principalmente em evaporadores, dutos e tanques de condução e em armazenamento de material corrosivo. Sua composição química típica é 22% Cr – 5% Ni – 3% Mo – 0,2% N – 0,02% C (ECKENROD e RIVLIN, 1985). Possui limite de resistência à tração de 760 MPa e limite de escoamento próximo de 520 MPa, praticamente o dobro do encontrado em aços inoxidáveis austeníticos como AISI 304 e AISI 316, e alongamento em 50 mm superior a 32% (SEDRICKS, 1996).

Eckenrod e Rivlin (1985) trabalhando com o aço UNS S31803 nas condições recozida e soldada, afirmam que apesar de ser possível obter frações volumétricas de ferrita entre 30 e 90% neste aço, através de diferentes tratamentos térmicos e mudanças ínfimas na composição química, com a fração volumétrica de ferrita entre 35 e 65% obtém-se a melhor combinação de resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão.

Já o aço inoxidável super duplex UNS S32750, com composição química típica 25% Cr – 7% Ni – 4% Mo – 0,3% N, apresenta limite de resistência à tração de 900 MPa, 550 MPa de limite de escoamento e alongamento em 50 mm mínimo de 25%. Sua elevada resistência mecânica está associada ao maior teor de nitrogênio, principalmente se comparado ao aço UNS S31803 e a maior parte do nitrogênio se encontra em solução sólida intersticial na austenita, além do maior teor de outros elementos de liga substitucionais, como Cr, Mo e Ni (MAGNABOSCO, 2010). Combina elevada resistência ao impacto e elevada elasticidade com alta condutividade.

Muitos autores mencionam a possibilidade de soldagem do aço UNS S31803 sem que haja grande redução nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. A escolha correta dos parâmetros de soldagem (fornecimento de energia, material de

adição, atmosfera protetora, e sequência de soldagem) pode produzir juntas soldadas com propriedades equivalentes a do metal de base, sem redução na tenacidade. Com isso, há uma ampliação de utilização dos aços duplex.

Segundo Gunn (1997), os aços inoxidáveis duplex possuem baixo coeficiente de dilatação térmica, com valores próximos aos do aço carbono, porém um pouco maiores. Possuem condutividade térmica maior que a dos aços austeníticos. Isto reduz a necessidade de juntas de dilatação, tornando os aços duplex adequados para uso em equipamentos de processos de ciclos térmicos, como trocadores de calor. O fato dos aços duplex combinarem a condutividade térmica com resistência mecânica permite que eles sejam indicados para aplicações específicas como em tubulações e vasos de pressão. Os aços inoxidáveis duplex e super duplex também são fortemente magnéticos, devido à microestrutura ferrítica, permitindo o uso de fixadores magnéticos durante um processo de usinagem e inspeção (SILVA, 2012).

2.3.4. Resistência à Corrosão

Os aços inoxidáveis duplex apresentam elevada resistência à corrosão localizada em meio com elevados teores de cloreto e em altas temperaturas. No entanto, existe a possibilidade de formação de fases intermetálicas que podem comprometer suas propriedades mecânicas e ainda a resistência à corrosão (GOMES e FARIAS, 2010).

A resistência à corrosão é determinada pela capacidade que esses aços têm de se passivar e permanecer neste estado no ambiente a que estiverem expostos. Isto está relacionado, principalmente, aos elementos de liga presentes na composição química do aço, embora outros fatores como tamanho de grão, distribuição e morfologia das inclusões, precipitação de fases e qualidade da superfície também exerçam influência (WALDÉN *et al.*, 1994; NICHOLLS *et al.*; 1994).

A concentração crítica de cromo dos aços inoxidáveis duplex permite a formação de um filme de óxido amorfo, fino e protetor que isola a liga do meio ambiente, chamado de “película passiva” (SOLOMON e DEVINE, 1982).

Os mecanismos de corrosão mais comuns nos aços duplex são: corrosão por pite, corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio. Contudo, de modo geral, os aços

inoxidáveis duplex apresentam boa resistência aos diversos mecanismos de corrosão (NICHOLLS, 1994).

2.3.4.1. Corrosão por Pite

Todos os elementos de liga, em graus variados, afetam a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis duplex em ambientes com cloreto, mas os elementos principais são Cr, Mo e N. No entanto, esses elementos não estão distribuídos uniformemente nas duas fases, com Cr e Mo enriquecidos na ferrita e Ni e N na austenita. Em particular, o nitrogênio está quase inteiramente presente na austenita. Com aumento no teor global de nitrogênio no aço duplex, foi possível equilibrar a resistência à corrosão das duas fases (GUNN, 1997).

Para os aços inoxidáveis, existem algumas expressões matemáticas que relacionam a influência de elementos de liga na resistência à corrosão por pites (BERNHARDSSON, 1991). O equivalente a resistência por pite ou PRE (*Pitting Resistance Equivalent*) é a fórmula mais usada industrialmente. Trata-se de uma expressão simples que permite comparar de maneira genérica a resistência à corrosão de diversos aços inoxidáveis (SENATORE, FINZETTO e PEREA, 2007).

$$PRE = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N \quad (2.1)$$

A Equação 2.1 é indicada para os aços inoxidáveis austeníticos e pode ser empregada também na comparação entre estes e os aços inoxidáveis duplex. Os aços inoxidáveis duplex apresentam PRE maior que 30. A Tabela 2.2. apresenta o PRE dos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 (UNS S31803) e super duplex UNS S32750 (UNS S32750) e são comparados com o PRE de aços inoxidáveis austeníticos de elevada resistência à corrosão por pite.

Tabela 2.2: Comparação de PRE de aços inoxidáveis austeníticos e duplex
(Adaptada de FONTANA e GREENE, 1967).

Nomenclatura	%Cr	%Mo	%N	PRE	Microestrutura
AISI 304L	18	-	-	18	Austenita
AISI 316L	17	2,2	-	24	Austenita
UNS S31803	22	3,1	0,2	35	Duplex
UNS S32750	25	4,0	0,3	43	Duplex

Segundo Gunn (1997), a corrosão por pites tem início com quebras locais da camada superficial passiva. Para aços duplex, as condições de superfície como, por exemplo, decapagem, sujeira e trabalho a frio, têm influência mais acentuada em ambientes onde há corrosão generalizada do que em ambientes contendo cloreto. A resistência ao pite é mais influenciada por fatores como precipitação de fases intermetálicas, tamanho de grão e distribuição de inclusão. Sendo assim, certo grau de conservadorismo deve ser utilizado para os resultados de laboratório, onde condições controladas não podem ser cumpridas como em condições reais.

Fases secundárias podem influenciar adversamente nas propriedades de corrosão. Embora a fase σ seja altamente indesejável, é importante ressaltar que aços inoxidáveis duplex, como UNS S32750, pode suportar 0,1-0,5% de fase σ , e não há ocorrência de efeitos visíveis na resistência à corrosão por pite. A porcentagem de fase σ abaixo de 0,5% é perfeitamente aceitável, visto que a corrosão por pite é a principal preocupação (NILSSON e CHAI, 1997).

Aribo *et al.* (2012) estudou a tendência da corrosão por pite se iniciar através de uma avaliação do potencial de pite no aço duplex UNS S31803, em aços inoxidáveis duplex baixa liga e em aços inoxidáveis austeníticos em solução aerada de NaCl 3.5% e em solução petrolífera salina saturada com CO₂. O aço inoxidável duplex se mostrou resistente à corrosão por pite em ambos os meios, enquanto todos os outros aços estudados apresentaram iniciação de pites em ambas as soluções. Adicionalmente, foi observado o valor do potencial de pite de cada aço em cada meio, além do comportamento de cada aço nas temperaturas de 20 e 50 °C. O aço duplex mostrou maior potencial de pite em solução aerada de NaCl 3,5% que em solução petrolífera salina saturada com CO₂, além da maior resistência ao pite em relação aos outros aços

estudados, bem como se mostrou claramente superior a 50 °C, quando comparado aos outros aços em ambos os meios.

Assim como Aribó *et al.* (2012), Wang *et al.* (2011) também investigaram a corrosão por pite no aço duplex UNS S31803. Wang *et al.* (2011) estudou a iniciação e o comportamento da corrosão por pite do aço duplex na disposição das linhas de fluxo em águas profundas, por meio de diferentes concentrações de solução de NaCl. Os efeitos da temperatura, oxigênio dissolvido e a salinidade também foram discutidos. Os resultados mostraram que o potencial de pite mudava irregularmente com o aumento do oxigênio dissolvido em solução de cloreto de sódio. A redução e o aumento do oxigênio alterava a densidade de corrente para menores valores. Já com o aumento da temperatura e da concentração de cloreto, o potencial de pite reduzia e foi observado que em potenciais acima do potencial de pite, a densidade de corrente aumentou bruscamente e as amostras do aço duplex foram severamente corroídas. Neste meio, a concentração de cloreto é o fator mais importante na corrosão por pite de aços inoxidáveis.

Saithala *et al.* (2011) também investigou a resistência à corrosão por pite dos aços duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 em uma grande faixa de concentração de cloreto (15 a 22000 ppm) e com a temperatura variando de 60 a 170 °C em 8ppm de oxigênio dissolvido. O aço super duplex mostrou superior resistência à corrosão por pite nestas condições, demonstrando maior potencial de pite. Entretanto, também foi observado o processo de iniciação da falha, em que o aço duplex mostrou a fase austenítica seletivamente atacada, enquanto o aço super duplex sofreu ataque em ambas as fases.

2.3.4.2. Corrosão sob Tensão (CST)

A corrosão sob tensão (CST) é um processo resultante da ação simultânea de um meio corrosivo específico, tensões de tração aplicadas e/ou residuais e a susceptibilidade à CST do aço. Nos aços inoxidáveis este é o mecanismo de corrosão responsável pelo maior número de falhas na indústria (SEDRICKS, 1996).

A corrosão sob tensão é muito comum na indústria e muitas vezes é de difícil prevenção e detecção. Na indústria do petróleo, por exemplo, ocorre muitas vezes sem a percepção dos profissionais, o fato somente é percebido após a fratura parcial ou total das estruturas (SILVA, 2012).

Os principais meios onde ocorre CST são: soluções neutras em temperaturas elevadas ou soluções ácidas contendo cloreto, em ácido politiônico (H_2SnO_4), ambientes cáusticos e em meios contendo H_2S (SEDRICK, 1996).

A corrosão sob tensão é um fator limitante para a utilização dos aços inoxidáveis duplex sob tensões aplicadas ou residuais, em diversos ambientes corrosivos. Soluções aquosas contendo cloreto a temperaturas elevadas são ambientes fortemente corrosivos e a susceptibilidade à corrosão sob tensão do aço inoxidável austenítico é esperada. Mas, quando o aço duplex está envolvido, a influência da fase ferrítica deve ser considerada, visto que esta fase possui elevada resistência a corrosão sob tensão. Entretanto, neste caso a hipótese da contribuição do hidrogênio no processo de corrosão não pode ser desconsiderada, visto que a fase ferrítica apresenta susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio (JAMBO e GOMES, 2004).

Segundo Senatore et al. (2007), existem diferenças entre os mecanismos de corrosão em variados meios a que os aços duplex podem ser submetidos e estes mecanismos são bastante complexos, não havendo um mecanismo universal definido. Todavia, a corrosão sob tensão ocorre a partir da formação de trincas, transgranulares ou intergranulares, e normalmente ocorre em uma superfície até então aparentemente intacta.

Independente de qual mecanismo atua na corrosão sob tensão, esta envolve três estágios. O estágio inicial consiste em um ataque corrosivo lento que gera um concentrador de tensões. O segundo corresponde ao crescimento lento da trinca, a partir dos danos causados pela corrosão no primeiro estágio. Neste estágio, a propagação da trinca ocorre por efeito combinado da tensão e da corrosão, com isso ocorre aumento na intensidade de tensão na extremidade da trinca. No terceiro estágio, ocorre a continuidade da propagação da trinca somente pela ação da tensão de tração, devido à redução de espessura do componente (SENATORE, FINZETTO e PEREA, 2007).

A microestrutura duplex tem efeitos benéficos pela união das propriedades advindas de cada fase. Para a microestrutura rica em austenita pode-se concluir que a ferrita protege a austenita contra a corrosão sob tensão, pois a ferrita possui menor potencial de corrosão em solução acidificada, e quando uma trinca de corrosão sob tensão na austenita atinge a fase ferrítica, que é resistente à este tipo de corrosão, o potencial misto no interior da trinca é diminuído e a austenita é protegida (GUNN, 1997).

A microestrutura duplex do aço UNS S32750 oferece elevada resistência à corrosão sob tensão em cloreto, devido ao seu alto teor de elementos de liga, é superior ao aço duplex UNS S31803 em resistência mecânica e resistência à corrosão.

Jambo e Gomes (2004) verificaram a susceptibilidade a corrosão sob tensão ou a fragilização pelo hidrogênio de um tubo de aço super duplex UNS S32750 em água ácida em ebulição, neste caso a CST se mostrou evidente. Isso deve ser considerado um *feedback* para definições de critérios de projeto de trocadores de calor usados em refinarias. O mecanismo de trincamento não era preciso, como observado na Figura 2.3, mas a morfologia observada indicava corrosão sob tensão da fase austenítica devido ao meio contendo cloreto aquecido. Esta hipótese foi confirmada pela ausência de fissuras internas na amostra. No entanto, o estudo deste aço foi aprofundado posteriormente por Silva (2011), que confirmou a partir da morfologia da trinca e do mecanismo de fratura pelas análises de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura a fragilização pelo hidrogênio deste aço.

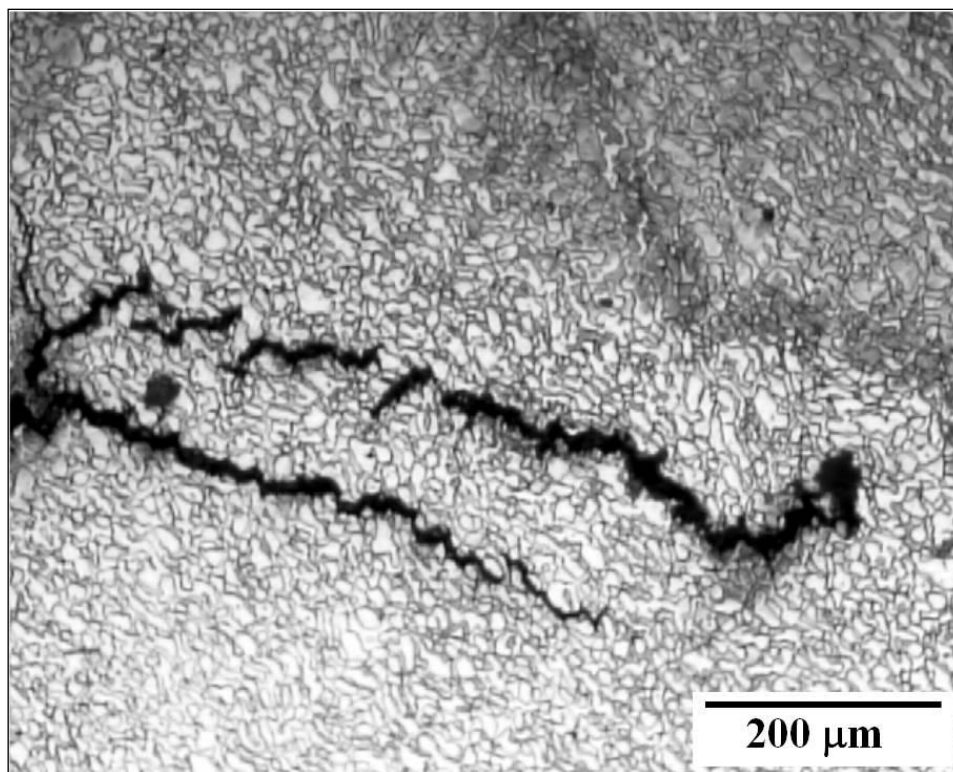


Figura 2.3: Microscópio óptico: Morfologia de trincamento do tubo de aço inoxidável super duplex UNS S32750 que falhou em serviço. Aumento de 200x. (Adaptado de JAMBO e GOMES, 2004).

Na Figura 2.4 podemos verificar a susceptibilidade à corrosão sob tensão de alguns aços inoxidáveis, dentre eles estão os aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750. Abaixo da curva de cada material não foram observadas trincas de CST.

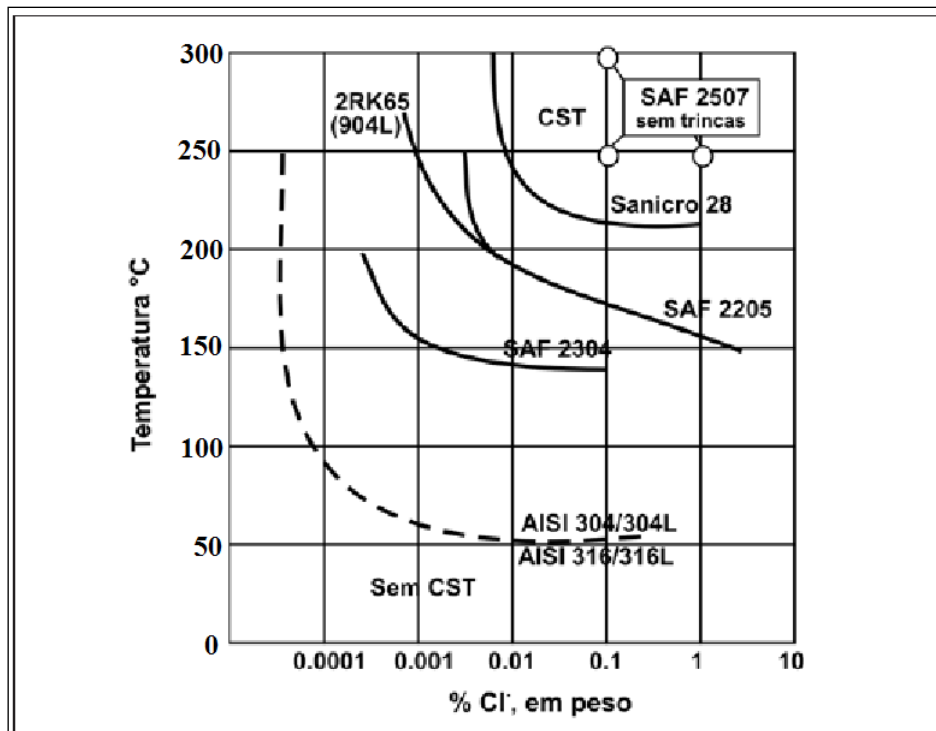


Figura 2.4: Resistência à corrosão sob tensão em solução neutra contendo cloreto (aproximadamente 8ppm de oxigênio). (Adaptado de Bernhardsson, 1991).

O estudo da corrosão sob tensão para aplicação em linhas de fluxo ou plataformas *offshore* deve levar em consideração a presença de H_2S em diversos tipos de hidrocarbonetos, pois o H_2S pode causar corrosão sob tensão por sulfetos na parte interna dos tubos, levando a falhas catastróficas por trincamento. As principais falhas causadas nos aços pelo H_2S estão relacionadas à corrosão sob tensão em meio corrosivo e com o metal submetido a tensões trativas. Na indústria do petróleo ocorre com frequência devido a presença deste gás em estruturas ou tubulações submetidas a elevados níveis de tensões aplicadas (SILVA, 2012).

A corrosão sob tensão por sulfetos é um tipo de corrosão sob tensão que ocorre em meios contendo H_2S , muito comum em equipamentos e estruturas na indústria do petróleo. Uhlig (2000) afirma que a corrosão sob tensão por sulfetos é um tipo de trincamento induzido pelo hidrogênio, visto que pode ocorrer a fragilização do aço pelo hidrogênio, seguido de fratura. Entretanto, outros autores afirmam que na corrosão sob tensão por sulfetos há ocorrência tanto de mecanismo anódico quanto catódico (ASM METAL HANDBOOK, v. 13, 1987; GELDER, *et al.*, 1987).

2.3.4.3. Fragilização pelo Hidrogênio (FPH)

A fragilização pelo hidrogênio ocorre quando o hidrogênio atômico penetra no metal e, como tem pequeno volume atômico, difunde-se rapidamente em regiões com descontinuidades, como inclusões e vazios. Ele se transforma em hidrogênio molecular, H_2 , exercendo pressão e originando a formação de bolhas (GENTIL, 2007).

O fenômeno de fragilização induzida pelo hidrogênio, conhecido por HISC (do inglês: hydrogen induced stress cracking), em muitos casos ocorre devido a efeitos deletérios da proteção catódica nos aços inoxidáveis duplex e super duplex. Há algumas razões possíveis para o hidrogênio penetrar em um metal e fragilizá-lo, podendo ocorrer por reações naturais de corrosão ou através de proteção catódica com altos potenciais negativos, com isso pode ocorrer o excesso de proteção, pois em potenciais muito baixos uma grande quantidade de hidrogênio é gerado, levando a fragilização do metal (DEMORI, 2011).

Em ambientes aquosos, na análise da resistência à propagação de trincas sob saturação de hidrogênio, é necessário levar em consideração diferentes estágio até a fragilização, tais como, transporte de massa, reações anódicas e catódicas de superfície, reação de absorção do hidrogênio, transporte e aprisionamento de hidrogênio e por fim a fragilização pelo hidrogênio (COCCO et al., 2009).

A fragilização pelo hidrogênio é altamente susceptível em meios contendo H_2S , visto que o H^+ originado da dissociação do H_2S é reduzido para H_2 , que penetra na microestrutura do metal susceptível. No caso do aço duplex, penetra na fase ferrítica da microestrutura, fragilizando-a e ocasionando a iniciação de trincas que se propagam por difusão do H_2 (JAMBO e GOMES, 2004).

Segundo Jambo e Gomes (2004), a fragilização pelo hidrogênio de aços inoxidáveis duplex em ambientes contendo H_2S tem a iniciação e propagação da trinca predominantemente na fase ferrítica. A fase austenítica atuaria como reservatório de hidrogênio, devido à sua alta solubilidade nesta fase. Entretanto as trincas foram observadas na fase ferrítica pois esta apresenta baixa solubilidade do hidrogênio e possui maior taxa de permeação e velocidade de difusão muito maior que na fase

austenítica. Embora, a ferrita promova o aumento da resistência mecânica dos aços duplex, esta se torna uma fase frágil em presença de hidrogênio. Nesta condição, fissuras internas foram observadas, provavelmente nucleadas após a difusão do hidrogênio através da liga (MORAES, 1994; DEMORI, 2011).

Os trocadores de calor são equipamentos críticos em que os aços duplex e super duplex são muito utilizados, onde há elevadas concentrações de cloreto e o sistema é aquecido. Entretanto, mecanismos de deterioração podem atuar nesta condição de aplicação, em especial quando há presença de contaminantes como H_2S e tensões mecânicas, aplicadas e/ou residuais. Neste caso, os mecanismos específicos de trincamento considerados são corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio (FARIAS e GOMES, 2010).

De acordo com Jambo e Gomes (2004), a temperatura limite em ambientes contendo cloreto para a utilização do aço super duplex UNS S32750 é de 60 °C. No estudo de corrosão sob tensão desenvolvido pelos autores o aço super duplex UNS S32750 encontrava-se em serviço em um reator a 170 °C, que apresenta temperatura muito maior que a temperatura limite de 60 °C. Além disso, a concentração de cloreto era muito elevada, entre 100 e 210 ppm. A contribuição do H_2S e de compostos de amônio não pode ser desconsiderada. O H_2S poderia conduzir o efeito da fragilização por hidrogênio. Jambo e Gomes (2004) concluíram que o tubo de aço UNS S32750 sofreu falha no reator por corrosão sob tensão, entretanto este estudo foi aprofundado por Silva (2011).

Silva (2011) deu continuidade ao estudo sobre a morfologia de trincamento do tubo de aço super duplex UNS S32750, que falhou em serviço em um reator na Unidade de Tratamento de Água Ácida (UTA), na região de entrada da água, onde a concentração de H_2S era elevada pois, nesta região, a água ácida ainda não havia passado por tratamento. Os resultados mostraram que a nucleação da trinca ocorreu por fragilização pelo hidrogênio e que sua propagação se deu pelos grãos ferríticos, que são mais susceptíveis a penetração e difusão do hidrogênio. A Figura 2.5 mostra a microestrutura e morfologia da trinca, onde se pode observar a propagação da trinca principal e de trincas secundárias através dos grãos ferríticos e em algumas regiões na interface ferrita/austenita. Em algumas regiões as trincas pareciam atravessar os grãos

austeníticos, entretanto, neste caso, a propagação da trinca ocorria de modo mecânico, visto que a trinca por hidrogênio não tende a se propagar por estes grãos.

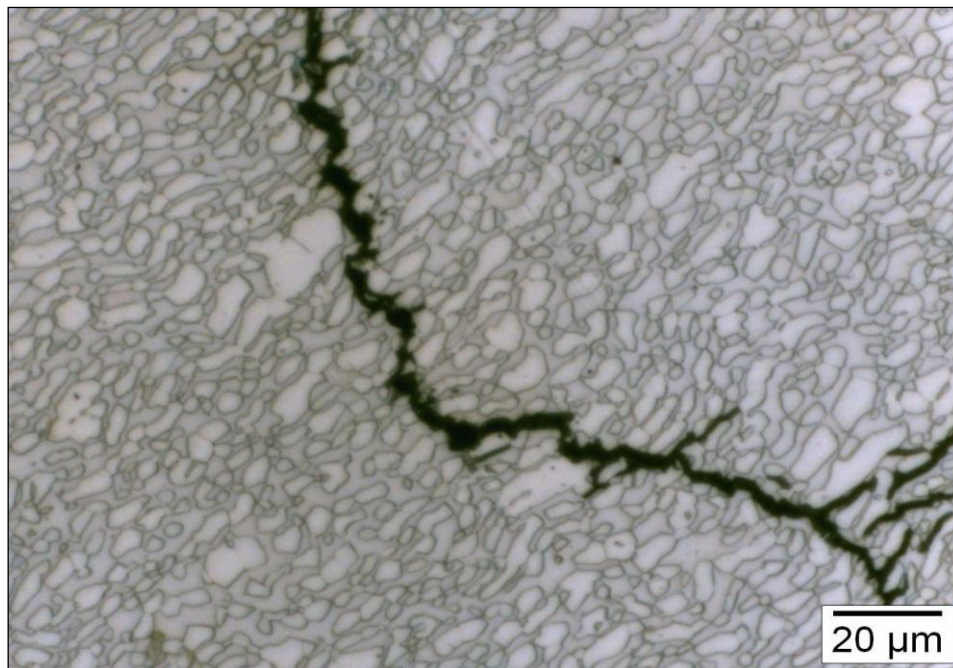


Figura 2.5: Microscópio óptico: Microestrutura e morfologia da trinca em aço super duplex UNS S32750 que falhou em serviço em reservador de uma UTA. Ferrita- α (clara) e Austenita- γ (escura). Aumento de 1000x (SILVA, 2011).

O aspecto da superfície de fratura do aço super duplex também foi observado no MEV e confirmou a fragilização pelo hidrogênio deste aço devido ao seu aspecto transgranular ferrítico, como observado na Figura 2.6.

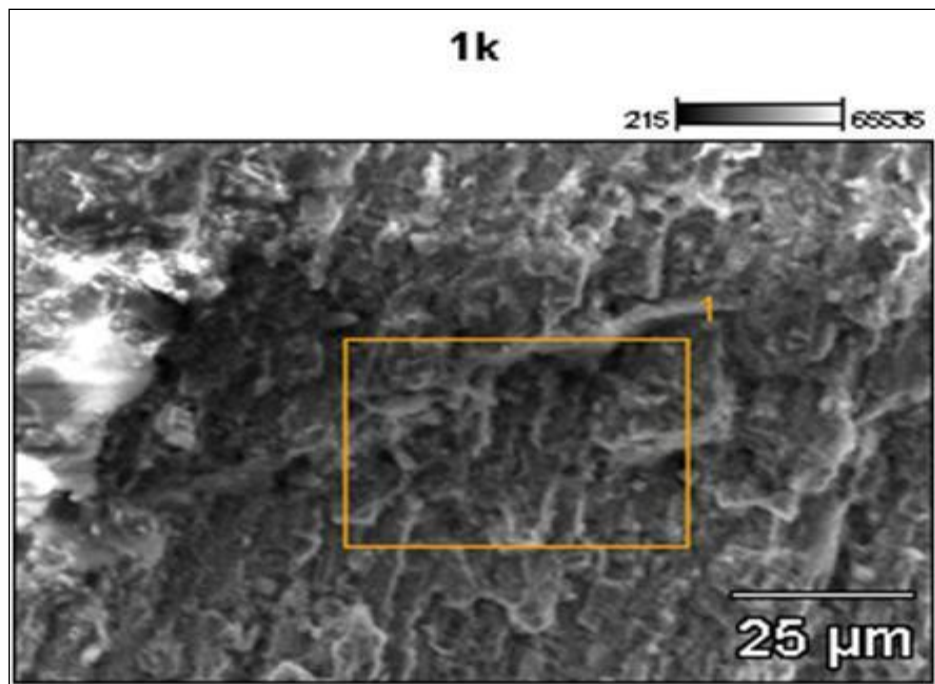


Figura 2.6: MEV: Superfície de fratura do tubo de aço UNS S32750 que falhou em serviço no refervedor. Aumento de 1000x. (SILVA, 2011).

A fragilização pelo hidrogênio foi estudada por Moraes *et al.* (2005) no aço duplex UNS S31803 em solução de tiosulfato de sódio com ensaios de tração a baixa taxa de deformação sob polarização catódica. Os resultados mostraram que a solução de tiosulfato simulou de forma eficiente um meio corrosivo contendo baixa concentração de H_2S e que o aço duplex se mostrou susceptível a fragilização pelo hidrogênio, ocorrendo preferencialmente na fase ferrítica.

De modo similar, Gomes e Farias (2010) avaliaram a nucleação de trincas no aço duplex UNS S31803 quando submetidos à polarização catódica sob tensão em água do mar sintética. Os resultados mostraram perda de plasticidade do aço, pelo efeito do hidrogênio, onde houve um processo de nucleação de múltiplas trincas.

3. Materiais e Métodos

Neste trabalho foi estudado o efeito do hidrogênio nos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 (UNS S31803) e super duplex UNS S32750 (UNS S32750) de composição química nominal definida segundo a norma ASTM A240/A240N (2013) mostrada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição química aproximada dos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750. (Adaptada ASTM A240/A240N, 2013).

AISI/UNS	%Cr	%Ni	%Mo	%N	%C	%Si	%Mn	%P	%S	Outros	Bal.
S31803	22,0-23,0	4,5-6,5	3,0-3,5	0,14-0,20	0,03	1,0	2,0	0,03	0,02	-	Fe
S32750	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-5,0	0,24-0,32	0,03	0,8	1,2	0,035	0,02	Cu=0,5	Fe

Os eletrólitos utilizados foram soluções de água do mar sintética preparada de acordo com a norma ASTM D1141 (1998) e de tiosulfato de sódio 10^{-3} M (MORAES, 1994). A composição química e o pH da solução de tiosulfato de sódio 10^{-3} M são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Composição química e pH da solução de tiosulfato de sódio 10^{-3} M (MORAES, 1994).

Composição de tiosulfato de sódio 10^{-3} M	Concentração (% / mol.L ⁻¹)	pH
NaCl (cloreto de sódio)	5%	3,7
Na₂S₂O₃ (tiosulfato de sódio)	10^{-3} mol L ⁻¹	
CH₃COOH (ácido acético)	0,5%	

Para o preparo de 2L da solução de água do mar sintética foi necessário dispor separadamente de duas soluções estoques de composição obtida na norma, chamadas Solução Estoque nº 1 e Solução Estoque nº2. Depois de obtidas, as soluções estoques, 49,068 g de cloreto de sódio e 8,188 g de sulfato de sódio anidro foram dissolvidos em 1L de água. Em seguida, adicionou-se 40 ml da Solução Estoque nº 1 lentamente com forte agitação em agitador magnético e então 20 ml da Solução Estoque nº 2. A quantidade requerida da solução foi diluída e poucos mililitros de uma solução 0,1 N de hidróxido de sódio foram adicionados para ajustar o pH para 8,2. A composição química e o pH da água do mar sintética são mostrados nas Tabelas 3.3., 3.4 e 3.5.

Tabela 3.3: Composição química e pH da solução de água do mar sintética (ASTM D1141, 1998).

Composição da água do mar sintética	Massa / volume	pH
Cloreto de sódio (NaCl)	49,068 g	8,2
Sulfato de sódio anidro (Na ₂ SO ₄)	8,188 g	
Solução Estoque n° 1	40 ml	
Solução Estoque n° 2	20 ml	
Hidróxido de sódio (NaOH)	Poucos (ml)	

Tabela 3.4: Composição química da Solução Estoque n° 1 para preparo da água do mar sintética. A concentração de cada componente é equivalente para 1 litro de solução.

Solução Estoque n° 1	Concentração (g/l)
MgCl ₂ .6H ₂ O	555,6
CaCl ₂ (anidro)	57,9
SrCl ₂ .6H ₂ O	2,1

Tabela 3.5: Composição química da solução estoque (Solução Estoque n° 2) para preparo da água do mar sintética. A concentração de cada componente é equivalente para 1 litro de solução.

Solução Estoque n° 2	Concentração (g/l)
KCl	69,5
NaHCO ₃	20,1
KBr	10
H ₃ BO ₃	2,7
NaF	0,3

A solução de tiosulfato de sódio foi utilizada sob polarização catódica a fim de proporcionar as condições termodinâmicas e eletroquímicas para produção de gás sulfídrico (H₂S) a partir de íons tiosulfato. A partir do H₂S tem-se a redução do hidrogênio que ao ser absorvido pelo material pode causar a fragilização do mesmo. Já a água do mar sintética simula o meio de água do mar que, sob polarização catódica, também gera hidrogênio, pois o potencial de trabalho encontra-se em condições favoráveis termodinâmicas e eletroquímicas para a redução do hidrogênio, neste caso há a simulação de uma super proteção catódica.

As técnicas realizadas neste trabalho foram: polarização anódica, polarização catódica e amperometria; permeação de hidrogênio; análise através da técnica de difração de raio-X; ensaio de tração a baixa taxa de deformação (BTD) ao ar e em soluções de tiosulfato de sódio 10^{-3} M e água do mar sintética e análise de imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

3.1. Ensaios Eletroquímicos

3.1.1. Polarização Anódica, Catódica e Amperometria

Para o estudo do comportamento eletroquímico dos aços inoxidáveis duplex e super duplex foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (E_{corr}) e levantamento de curvas de polarização anódicas e catódicas em cada eletrólito.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em célula convencional de três eletrodos, como ilustrado na Figura 3.1, utilizando os aços duplex e super duplex como eletrodos de trabalho, um fio de platina como contra-eletródo e eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência.

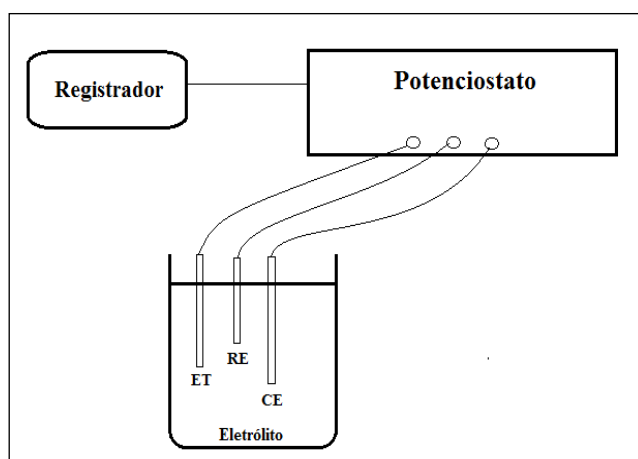


Figura 3.1: Esquema de célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos.

ET – Eletrodo de trabalho de aço duplex ou super duplex, RE – eletrodo de referência de calomelano saturado e CE – contra eletródo de platina.

Os eletrodos de trabalho utilizados no experimento foram embutidos em resina epóxi, deixando exposta uma área de aproximadamente 1cm^2 , polidos em lixas de diferentes granulometrias (320, 400, 500 e $600\text{ }\mu\text{m}$), limpos em etanol e acetona de modo a desengraxar a superfície e secos com auxílio de ar quente. Finalmente, para minimizar a formação de frestas aplicou-se esmalte na interface metal/resina de embutimento. O eletrodo de trabalho da célula convencional eletroquímica pode ser observado na Figura 3.2.

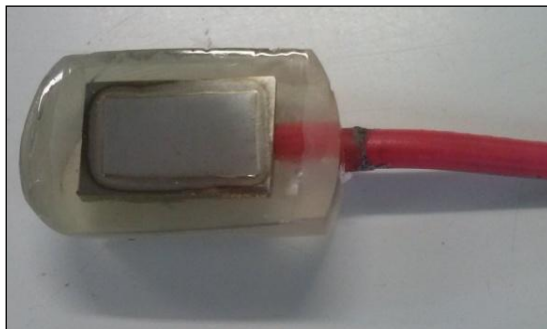


Figura 3.2: Eletrodo de trabalho da célula convencional eletroquímica.

Os ensaios de polarização foram realizados com o auxílio do equipamento Autolab PGSTAT 302N e do software NOVA 1.9, para a determinação do E_{corr} e determinação de curvas de polarização.

O potencial de circuito aberto do eletrodo de trabalho imerso em cada solução foi monitorado por 1 h até que o mesmo se estabilizasse. Em seguida, curvas de polarização catódica ou anódica foram realizadas. Os gráficos obtidos mostram uma leitura do potencial em milivolts (mV) versus o logaritmo da densidade de corrente ($E \times \log j$) em micro ampere por centímetro quadrado ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

As curvas de polarização foram realizadas com uma velocidade de varredura de $20\text{ mV}/\text{min}$ a partir do potencial a circuito aberto, aplicando-se um potencial de $800\text{ mV}_{(\text{ECS})}$ acima e abaixo do E_{corr} de cada material. Os ensaios foram repetidos duas vezes para verificar reprodutibilidade.

Com base nos resultados obtidos a partir destas polarizações, julgou-se necessário a realização de polarização anódica em solução de tiosulfato de sódio até potenciais

mais elevados. O material foi imerso na solução e deixado estabilizando por um período de 1 h. A velocidade de varredura neste ensaio também foi de 20 mV/min a partir do E_{corr} . Entretanto, nesta polarização foi aplicado um potencial de 1200 mV_(ECS) acima do E_{corr} para melhor observação do aumento da corrente após a região de passivação do material neste meio.

Para confirmar se realmente houve aumento de corrente no material, indicativo de processo de corrosão localizada em potenciais mais elevados na solução de tiosulfato de sódio, foi realizado, de forma complementar, um ensaio eletroquímico de amperometria. Neste ensaio o material foi imerso na solução e deixado estabilizando por um período de 1h. Em seguida, foi aplicado um potencial constante de 1000 mV_(ECS) para observar a evolução da corrente com o tempo por um período de 4 h.

3.1.1.1. Análise da superfície dos CPs eletroquímicos no Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV)

Após os ensaios de polarização anódica até o potencial de 1200 mV_{ECS} acima do E_{corr} e de amperometria no potencial de 1000 mV_{ECS} acima do E_{corr} em solução de tiosulfato de sódio 10⁻³M, os CPs foram direcionados para análise no MEV para observar a presença de pites na superfície do metal.

3.1.2. Permeação de Hidrogênio

Para analisar os efeitos do hidrogênio, foram realizados ensaios de permeação de hidrogênio em uma célula de Devanathan composta por dois compartimentos estanques. O compartimento esquerdo é o lado catódico, onde ocorre a geração de hidrogênio por imposição de potenciais catódicos. O compartimento direito da célula é o lado anódico, onde ocorre a oxidação do hidrogênio atômico que se difunde através do corpo de prova do aço em estudo. Os dois compartimentos continham um eletrodo de referência de calomelano saturado, um contra eletrodo de platina e um eletrodo de trabalho do material em estudo que ficava localizado na parte central da célula, ou seja, entre os dois compartimentos, como mostrado na Figura 3.3.

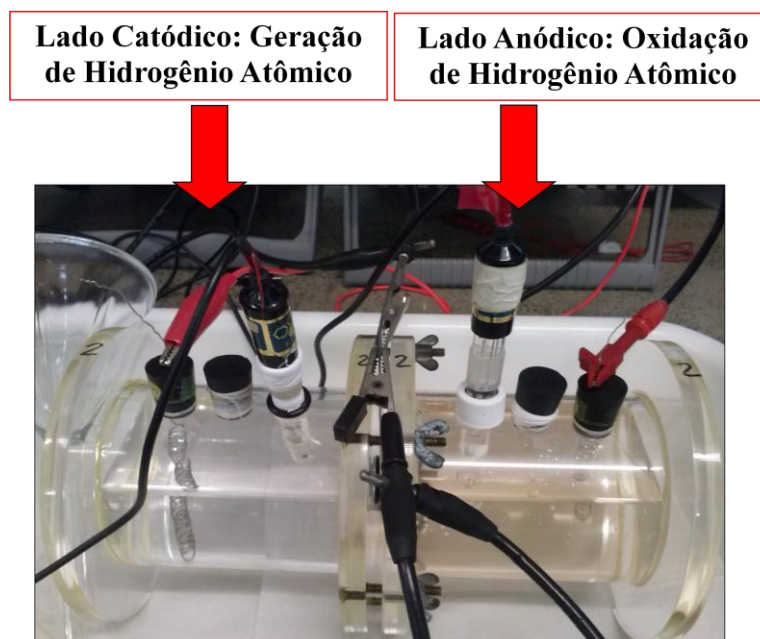


Figura 3.3: Esquema da Célula de Devanathan para o ensaio de permeação de hidrogênio.

Os corpos-de-prova (CPs) utilizados foram chapas de aço inoxidável duplex e super duplex de dimensões de 19,0 mm de largura, 100 mm de comprimento e 1,0 mm de espessura. As amostras foram polidas em lixas de diferentes granulometrias (100, 220, 320, 400, 500 e 600 μm), limpas em etanol e acetona de modo a desengraxar a superfície e secas com auxílio de ar quente.

Inicialmente, o compartimento direito, lado anódico da célula, foi preenchido com uma solução alcalina de NaOH 1M e deixada estabilizando por um período de 24 h. Em seguida, aplicou-se um potencial de 100 mV_(ECS) em relação ao E_{corr}, deixando polarizar por 1 h antes de preencher o compartimento esquerdo, lado catódico da célula, onde foi adicionada a solução salina (tiosulfato de sódio ou água do mar sintética) e aplicou-se um potencial absoluto de -1200 mV_(ECS) sobre o co corpo de prova. Este procedimento foi realizado com auxílio de dois potenciostatos do Omnimetra PG-05, cada um conectado a cada compartimento da célula, um multímetro Agilent 34405A para medida de corrente anódica com registro de dados via o programa Microsoft Office Excel contida no programa Agilent Intuilink Multimeter.

3.1.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

Empregou-se a difração de raios-X com a finalidade de identificar a composição das incrustações que se formaram sob a superfície dos corpos de prova do ensaio de permeação de hidrogênio em solução de água do mar sintética, também observadas nos corpos de prova dos ensaios de tração BTB. Esta análise não foi realizada para o ensaio em tiosulfato, pois não foi possível observar este tipo de incrustações neste ensaio.

A técnica de difração de raios-x permite determinar os componentes de um produto precipitado, como no caso em estudo. O material é exposto aos raios-x de um determinado comprimento de onda e as camadas dos átomos difratam os raios que produzem um padrão de halo e/ou picos. A presença de um halo indica um material amorfo, já a presença de um ou mais picos é característico de um cristalino. A escala horizontal (ângulo de difração – 2θ) de um padrão DRX fornece o espaçamento do arranjo cristalino, enquanto que a escala vertical (altura do halo e/ou dos picos) fornece a intensidade do raio difratado. Quando a amostra bombardeada com raios-x apresenta mais de um elemento ou mineral a intensidade dos picos característicos de cada elemento ou mineral é proporcional às suas quantidades (CORRÊA, 2005).

A composição química do precipitado foi determinada em um difratômetro da marca Bruker-AXS D5005 do laboratório multiusuário do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMM), com radiação Cu-K α (30 kV/30 mA), modo de varredura contínuo, faixa de varredura com ângulos difração entre 10 e 80° 2θ e velocidade de varredura de 3 passos/min.

3.2. Ensaio Mecânicos

3.2.1. Ensaio de Tração a Baixa Taxa de Deformação (BTB)

Para analisar o efeito do hidrogênio nos aços estudados, foram realizados ensaios de tração a baixa taxa de deformação ao ar, em solução de tiosulfato de sódio e em água do mar sintética. O ensaio de tração ao ar foi realizado para conhecimento das propriedades dos aços estudados e para efeito de comparação com as propriedades sob tração em meio corrosivo. Nestes ensaios os corpos de prova foram tracionados a uma taxa de deformação constante até sua ruptura.

Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios de tração BTB eram do tipo “Subsize” produzido de acordo com a norma ASTM A370 (1977). O formato dos CPs de tração é ilustrado na Figura 3.4, assim como suas medidas e dimensões.

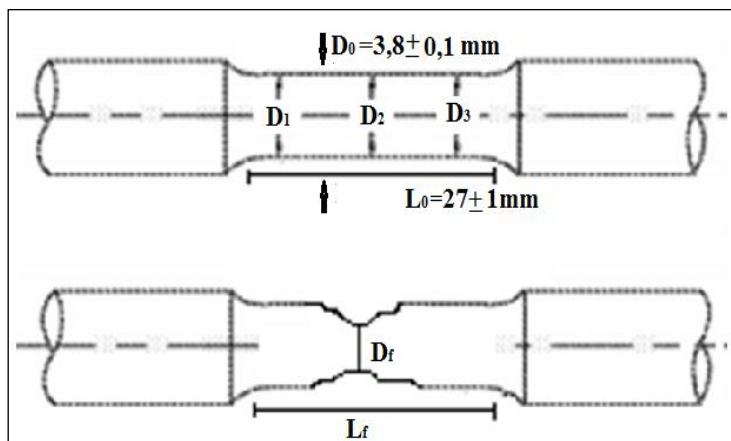


Figura 3.4: Esboço do CP de tração BTB e medidas literais das dimensões da amostra. D_1 , D_2 e D_3 – Diâmetro inicial do CP, ao longo comprimento do mesmo; D_0 – Diâmetro médio do CP; L_0 – comprimento inicial do CP; D_f – Diâmetro final (após o rompimento do CP), L_f – Comprimento final (após o rompimento do CP).

Os ensaios de tração BTB foram realizados inicialmente ao ar com taxas de deformação de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ e com aplicação de uma carga inicial de 50 kgf ($\sim 490 \text{ N}$). Em seguida, foram realizados os ensaios de tração BTB em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3} M e em água do mar sintética, com aplicação de um potencial absoluto de -1200 mV em uma célula eletroquímica de três eletrodos, com o CP de tração dos aços inoxidáveis estudados como eletrodos de trabalho, o fio de platina como contra eletrodo e o ECS como eletrodo de referência. Na Figura 3.5 se mostra a célula eletroquímica montada para o ensaio de tração BTB. Além da máquina de tração neste ensaio foi necessário o auxílio do equipamento Autolab PGSTAT 302 e o software NOVA 1.9 para que fosse possível a polarização do material com aplicação do potencial de -1200 mV.



Figura 3.5: Ensaio de tração BTDC em célula eletroquímica de três eletrodos e em solução com aplicação de um potencial absoluto de -1200 mV.

3.2.1.1. Análise de superfície no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Após a realização dos ensaios de tração BTDC, as amostras foram levadas ao MEV para observação da superfície do metal.

Os CPs do ensaio de tração BTDC ao ar e em solução foram levados para análise no MEV para observação das superfícies laterais e das superfícies de fratura. No MEV, foi observada a microestrutura de cada material em ambas as superfícies citadas acima, a redução de área na superfície transversal, mecanismo de fratura e presença de trincas ao longo da superfície longitudinal das amostras.

Após os ensaios de tração BTDC, as amostras apresentaram incrustações em suas superfícies, tanto nos ensaios em água do mar sintética quanto em solução de tiosulfato de sódio. Estas incrustações foram analisadas no MEV pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), entretanto esta é uma análise semiquantitativa.

Depois das análises no MEV e no EDS, as amostras foram decapadas por 30 segundos com solução de Clark, preparada segundo a norma ASTM G1 (2008), em seguida foram limpas em etanol em banho de ultrassom por 10 minutos com auxílio do equipamento Quimis de Banho de Ultrassom e por último secas com jato de ar quente. As amostras foram novamente levadas ao MEV após o processo de limpeza para melhor análise sem incrustações sobre a superfície.

4. Resultados e Discussão

4.1. Ensaio Eletroquímico

A fim de avaliar o comportamento eletroquímico dos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750, foram determinadas curvas de polarização anódicas e catódicas, curvas de amperometria e de permeação de hidrogênio desses aços nas soluções estudadas.

4.1.1. Curvas de Polarização Anódica, Catódica e Análise no MEV

Na Figura 4.1 são apresentadas as curvas de polarização anódicas e catódicas do aço inoxidável UNS S31803 em solução de tiosulfato de sódio e em água do mar sintética. O potencial de corrosão (E_{corr}) médio foi obtido e foram realizadas curvas de polarização em potenciais anódicos de até 800 mV_{ECS}, isto é, acima do E_{corr} , e em potenciais catódicos de até -800 mV_{ECS}, ou seja, abaixo do E_{corr} .

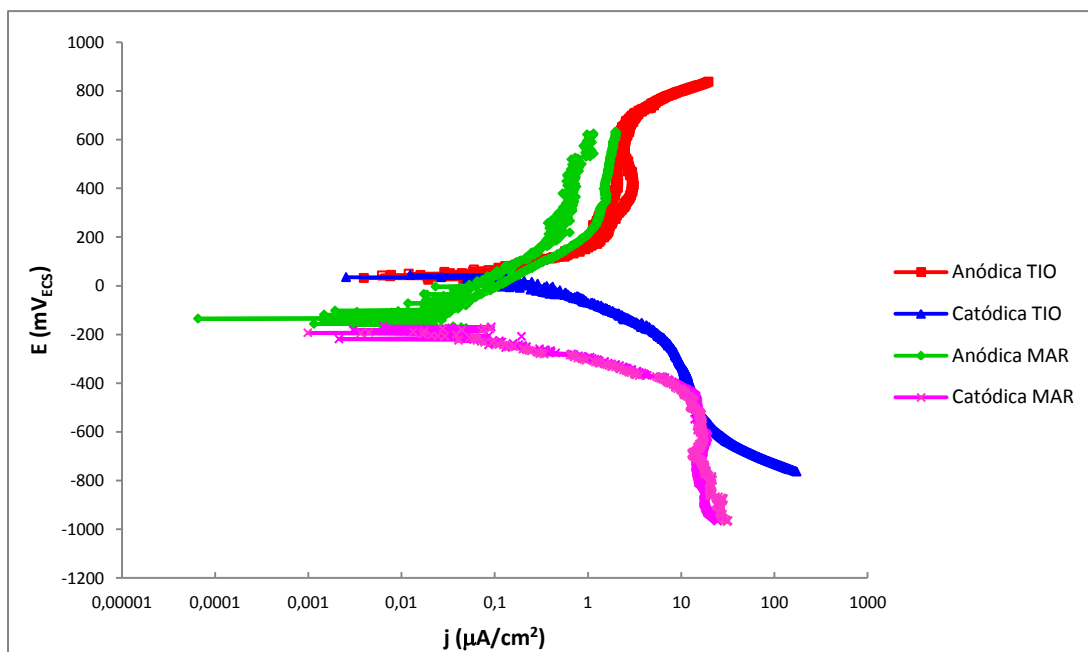


Figura 4.1: Curvas de polarização anódica e catódica do aço inoxidável UNS S31803 em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M e em água do mar sintética.

O aço inoxidável UNS S31803 mostrou na solução de tiosulfato de sódio um potencial de corrosão em torno de 39 mV_{ECS}, neste potencial o metal já se encontra no seu estado passivo, devido a película passiva protetora que se encontra sob sua superfície. No entanto, na polarização anódica o aço duplex apresentou uma variação na densidade de corrente em valores de potenciais relativamente baixos, atingindo um valor de densidade de corrente de passivação máxima ($i_{\max}$) de 1,13 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. O aço se mantém em seu estado passivo em toda faixa de varredura. Contudo, acima do potencial de 720 mV_{ECS} houve um aumento mais acentuado da densidade de corrente. Este aumento é explicado pela oxidação da água em potenciais mais elevados, ou seja, ocorreu a oxidação da solução, pois nesta faixa de pH e potencial o material se encontra em condições termodinâmicas e eletroquímicas favoráveis para a oxidação da H₂O e geração de O₂, de acordo com o diagrama de Pourbaix Fe-Cr-Ni (BEVERSKOV e PUIGDOMENENCH, 1999). Sendo assim, o potencial de oxidação da solução (E_{oxi}) é 720 mV_{ECS}. Com a ausência da formação de pites na superfície do aço duplex, observou-se que não ocorreu corrosão localizada no meio em questão.

O aspecto anteriormente mencionado voltará a ser discutido com base nos ensaios de amperometria. Na polarização anódica deste aço também pôde ser observada uma variação da curva na região passiva, nos potenciais entre 310 e 515 mV_{ECS}, característica dos aços inoxidáveis duplex, devido a uma provável mudança na estrutura ou composição do filme passivo nestes potenciais.

Já na polarização catódica em tiosulfato de sódio do aço UNS S31803, pôde ser observado um aumento na densidade de corrente catódica até o valor de aproximadamente 5,9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, no potencial de aproximadamente -210 mV_{ECS}. Nesta faixa de potencial ocorre de forma predominante a redução do oxigênio residual.

Quando a reação catódica ocorre em velocidade elevada, a reação é controlada por transferência de carga (KELLY *et al.*, 2002), ou seja, o aumento contínuo da corrente até o potencial de -210 mV_{ECS} ocorre apenas por transferência de carga. No intervalo de potencial de -210 mV_{ECS} até -580 mV_{ECS}, a densidade de corrente varia com menor intensidade, isto porque neste intervalo de potencial a reação eletroquímica não ocorre somente por transferência de carga, a velocidade da reação passa depender também do transporte de massa, pela reação de redução do oxigênio.

De acordo com Kelly *et. al* (2002), quando a curva de polarização catódica apresenta uma linha vertical significa que a reação catódica está sendo controlada pelo transporte de massa. Isto indica que a taxa de reação catódica independe do potencial aplicado. Neste regime de potencial a velocidade de reação catódica na interface é rápida o suficiente para que as espécies reagentes sejam esgotadas na superfície da reação. A fim de manter a taxa de reação, a difusão das espécies reagentes através do eletrólito se torna a limitação cinética. A reação catódica pode estar sendo controlada por um “misto” de transferência de carga e transporte de massa ou pelo controle total do transporte de massa, principalmente para a situação em que a reação catódica é a redução do oxigênio.

Em potenciais abaixo de $-580 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ a densidade de corrente aumenta continuamente, devido a intensificação da redução do hidrogênio, visto que o material se encontra em um potencial eletroquímico que apresenta condições termodinâmicas e eletroquímicas favoráveis para a esta reação, de acordo com o diagrama de Pourbaix Fe-Cr-Ni (BEVERSKOV e PUIGDOMENENCH, 1999).

Em água do mar sintética o aço duplex UNS S31803 apresentou o potencial de corrosão (E_{corr}) de $-169 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Neste potencial o aço já se encontrava em seu estado passivo. Contudo, na polarização anódica, o aço duplex apresentou uma variação na densidade de corrente em potenciais relativamente baixos, atingindo um valor de densidade de corrente de passivação máxima de $0,79 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. O material se mantém no estado passivo até o potencial de $635 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Na solução de água do mar sintética, não foi alcançado o potencial de oxidação da solução, visto que não houve aumento da densidade de corrente acima da faixa de passivação, assim como também não ocorreu iniciação de pites na superfície do metal.

A polarização catódica mostra significativo aumento da densidade de corrente catódica até aproximadamente $12,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, onde atinge o potencial de aproximadamente $-440 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Abaixo deste valor observa-se que a densidade de corrente varia com menor intensidade até o potencial catódico absoluto de $-960 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Neste intervalo de potencial a reação catódica passa a ser controlada pelo transporte de massa relativo inicialmente à redução do oxigênio seguido da redução do hidrogênio.

As curvas de polarização anódica e catódica do aço UNS S32750 em ambas as soluções são mostradas na Figura 4.2. O tempo de estabilização do material em cada solução e os parâmetros para polarização foram os mesmos utilizados para o aço UNS S31803.

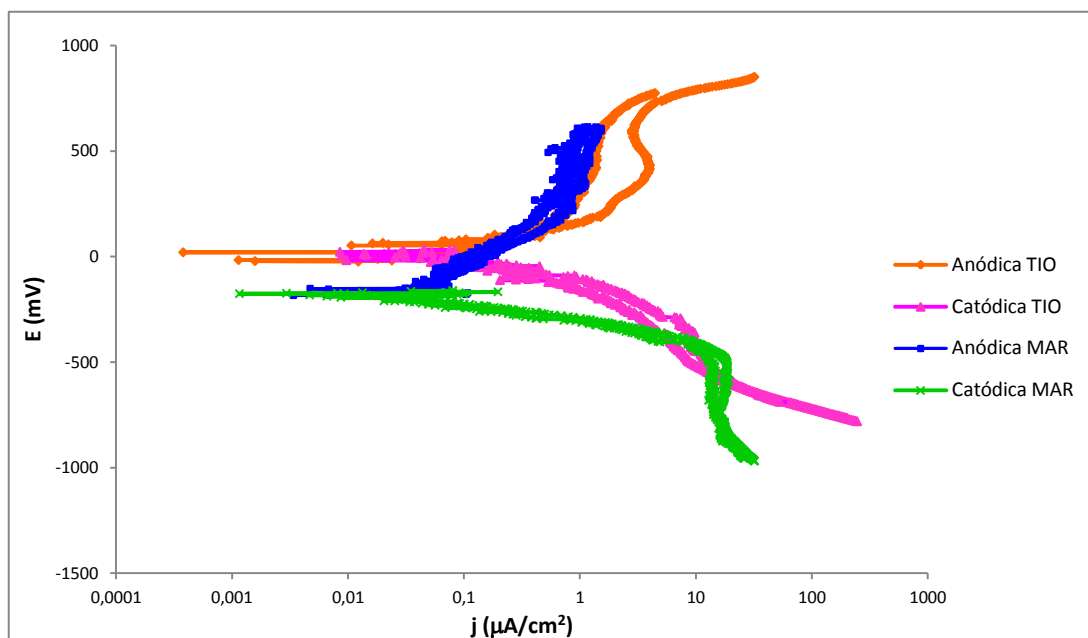


Figura 4.2: Curvas de polarização anódica e catódica do aço inoxidável UNS S32750 em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M e em água do mar sintética.

O aço inoxidável UNS S32750 mostrou comportamento muito similar ao aço UNS S31803 em ambos os meios estudados, apresentando na polarização anódica em tiosulfato de sódio uma variação da densidade de corrente até o valor de densidade de corrente de passivação máxima de $1,59 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, no potencial de $186 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. O aço se mantém no estado passivo em toda a polarização. O potencial de corrosão (E_{corr}) deste aço em solução de tiosulfato de sódio é $58 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Também foi observado neste aço o aumento da densidade de corrente anódica em potenciais absolutos acima de $730 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, que é explicado pela oxidação da solução para potenciais mais elevados.

O aço super duplex também apresentou aumento da densidade de corrente catódica até o valor de $4,75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, no potencial de $-260 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, a partir deste potencial até o valor de $-580 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, a densidade de corrente variou com menor

intensidade e em menores potenciais tornou a aumentar a densidade de corrente, pela intensificação da redução de hidrogênio.

O potencial de corrosão (E_{corr}) do aço inoxidável UNS S32750 em água do mar sintética é $-180 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Na curva de polarização anódica pôde ser observado uma variação na densidade de corrente até um valor máximo de $0,48 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, com o aumento do potencial até $215 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Em água do mar sintética o aço UNS S32750 se mantém no estado passivo em todo o intervalo de polarização, pois não houve um aumento na densidade de corrente acima de um dado potencial, mostrando que não houve iniciação de pite ou oxidação da solução.

Na polarização catódica houve aumento da densidade de corrente catódica até o valor de aproximadamente $18,58 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, no potencial de $-520 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, entretanto para potenciais abaixo deste valor, a densidade de corrente mostrou-se com tendência a um valor limite, ou seja, praticamente constante. Sendo assim, não foi observado aumento da densidade de corrente por intensificação da reação de redução do hidrogênio. Ocorreu reação de redução de hidrogênio em conjunto com a redução do oxigênio, porém, não houve a intensificação da mesma na faixa de potencial aplicado.

A Figura 4.3 mostra o comportamento eletroquímico, anódico e catódico, de cada aço estudado em ambos os meios corrosivos.

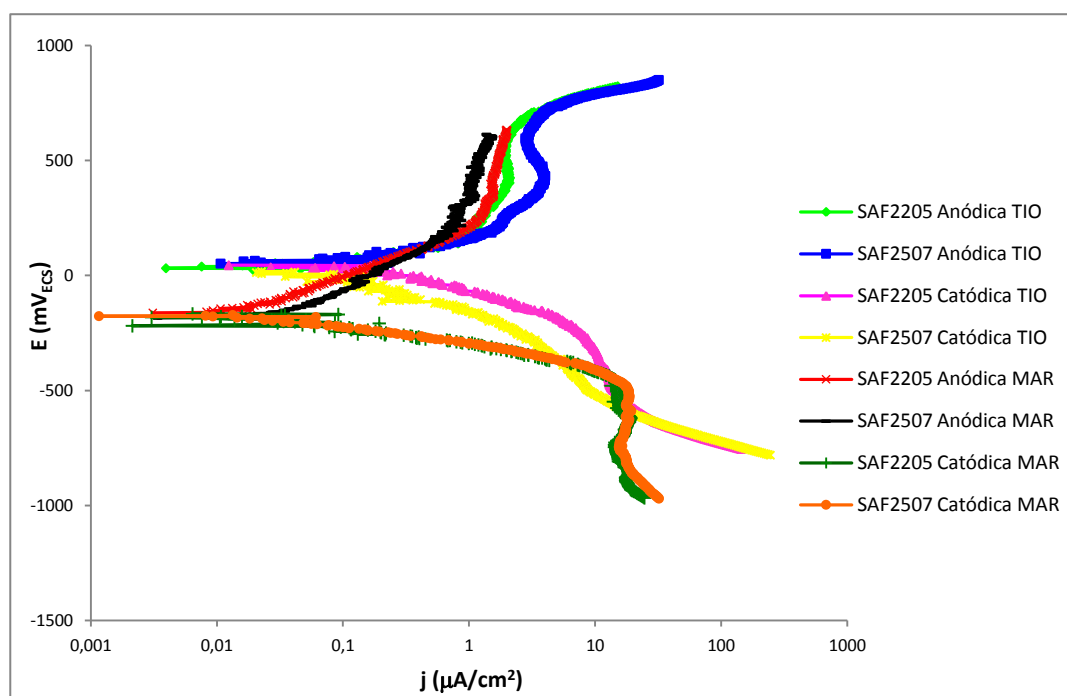


Figura 4.3: Curvas de polarização anódica e catódica dos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 nas soluções de tiosulfato de sódio e água do mar sintética.

Na Figura 4.3 observa-se que os aços estudados apresentam comportamento eletroquímico similar em ambas as soluções. O potencial de corrosão dos aços tanto na solução de tiosulfato de sódio quanto em água do mar sintética possuem valores aproximados. Os aços duplex e super duplex apresentaram passivação em solução de tiosulfato de sódio sem ocorrência de corrosão por pites, apesar do aumento da densidade de corrente em potenciais acima da faixa de passivação, que se deu devido à oxidação da solução. Em água do mar sintética, ambos os aços se mostraram também imunes à corrosão por pites. Na polarização catódica os aços duplex e super duplex também mostraram comportamento similar com aumento da densidade de corrente catódica pela reação de redução de hidrogênio.

Ensaios eletroquímicos foram realizados por Gomes e Farias (2009) em solução de tiosulfato e água do mar sintética no aço UNS S31803, foi observado que em solução de tiosulfato o aço duplex apresentou passivação estável, sem ocorrência de corrosão localizada. E em água do mar o aço duplex se mostrou imune à corrosão localizada.

Os resultados obtidos nesse trabalho estão de acordo com os resultados mostrados por Gomes e Farias (2009), confirmando o comportamento eletroquímico de resistência à corrosão localizada do aço inoxidável duplex em soluções de tiosulfato de sódio 10^{-3}M e água do mar sintética.

A Tabela 4.1 mostra os valores dos potenciais de corrosão, densidade de corrente de corrosão, densidade de corrente de passivação máxima e o potencial de oxidação da solução das curvas de polarização anódica nos aços UNS S31803 e UNS S32750 em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M e em água do mar sintética.

Tabela 4.1: Potenciais característicos das curvas de polarização anódica (em mV_{ECS}) e densidade de corrente (em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) específicos dos aços duplex e super duplex em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M e em água do mar sintética.

	Tiosulfato de sódio 10^{-3}M		Água do mar sintética	
	UNS S31803	UNS S32750	UNS S31803	SAF2507
E_{corr}	39	58	-169	- 180
i_{corr}	0,0459	0,0264	0,0031	0,0025
i_{max}	1,4894	1,5998	0,7958	0,5819
E_{oxi}	720	730	-	-

Com base na análise dos resultados obtidos nas curvas de polarização anódica mostradas nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, julgou-se necessário uma avaliação mais aprofundada das curvas realizadas na solução de tiosulfato de sódio, pois foi observado considerável aumento na densidade de corrente em potenciais acima da região de passivação de ambos os aços estudados. Com isso, foram realizadas polarizações anódicas até potenciais mais elevados. Neste caso, foi feita uma varredura até um potencial anódico de $1200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ acima do E_{corr} . As curvas de polarização anódica são mostradas na Figura 4.4.

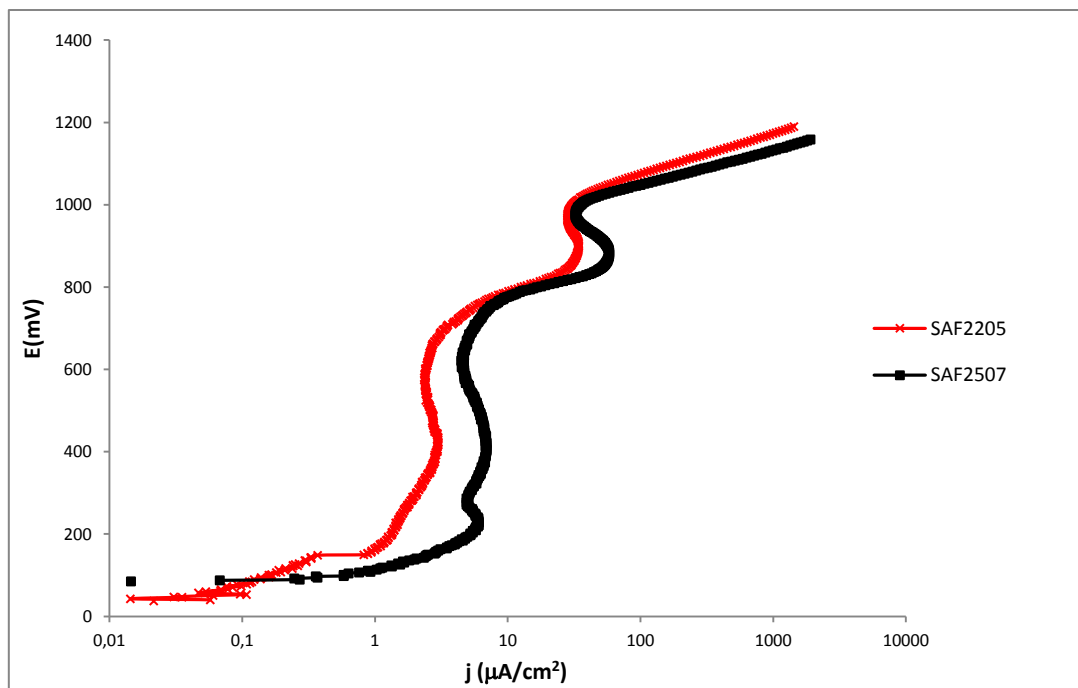


Figura 4.4: Polarização anódica dos aços UNS S31803 e UNS S32750 em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M até o potencial de $1200\text{ mV}_{\text{ECS}}$ a partir do E_{corr} .

As curvas de polarização anódica mostradas na Figura 4.4 confirmam, no aço UNS S31803, o aumento da densidade de corrente até atingir um valor máximo de densidade de corrente de passivação de $1,10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, no potencial de $170\text{ mV}_{\text{ECS}}$. O aço se mantém na faixa de passivação até o potencial de $713\text{ mV}_{\text{ECS}}$. A partir deste valor a densidade de corrente aumenta até $29,57\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, alcançando o potencial de $841\text{ mV}_{\text{ECS}}$. Isso ocorre devido a uma quebra local da película de passivação do aço, mas a densidade corrente volta a diminuir até o potencial de $990\text{ mV}_{\text{ECS}}$, mostrando que a película se regenerou, ou seja, ocorreu a repassivação do metal. Acima deste potencial, a corrente volta a aumentar pela oxidação da solução.

O aço UNS S32750 apresentou comportamento similar ao aço duplex, como observado anteriormente, com aumento da densidade de corrente até o valor de $5,66\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, no potencial de $210\text{ mV}_{\text{ECS}}$, se mantendo na faixa de passivação em toda faixa de varredura. No potencial de $759\text{ mV}_{\text{ECS}}$ a densidade de corrente passa a aumentar até o valor de aproximadamente $53,51\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, alcançando o potencial de $853\text{ mV}_{\text{ECS}}$, acima deste valor até o potencial de $1005\text{ mV}_{\text{ECS}}$ a densidade de corrente diminui

sensivelmente, voltando a aumentar acima deste potencial, devido a oxidação da solução.

Segundo West (1986), a forma das curvas de polarização de aços inoxidáveis é influenciada pela composição química do material, pois a adição de elementos de liga promove a formação do filme passivo com maior tenacidade e aumenta a eficiência da proteção à corrosão do metal. Por isso, a densidade de corrente de passivação atinge um valor máximo, mas se mantém na faixa de passivação.

Neste trabalho os aços inoxidáveis estudados são ligas de dupla fase, logo, para entender as curvas de polarização de amostras destes materiais, deve-se pensar nestas curvas como o somatório das curvas de polarização das fases unitárias, multiplicadas pela fração de área que estas ocupam na superfície. Sendo assim, pode-se concluir que a fase empobrecida em cromo e molibdênio (austenita) deve apresentar maior densidade de corrente máxima que a fase rica nestes elementos (ferrita). Logo, de acordo com as curvas de polarização anódicas apresentadas nesta seção, o aço super duplex UNS S32750, apesar de possuir maior teor de cromo e molibdênio, possui fração volumétrica de fase pobre destes elementos um pouco maior, visto que a fração volumétrica de cada fase é de aproximadamente 50%, por este motivo a densidade de corrente de passivação máxima é maior no aço super duplex que no aço duplex.

Nas curvas de polarização da Figura 4.4, também podemos notar que em potenciais acima de 750 mV_{ECS} houve aumento da densidade de corrente anódica, que pode indicar uma quebra local do filme protetor passivo, porém acima de 900 mV_{ECS} a densidade de corrente tende a diminuir novamente, indicando a reestruturação do filme protetor, ou seja, a repassivação do metal. Em ambos os aços houve aumento da densidade de corrente anódica acima de 990 mV_{ECS}. Esse aumento da densidade de corrente se dá devido à oxidação da solução, pois neste potencial e para este pH o metal se encontra em condições eletroquímica e termodinamicamente favoráveis para a oxidação da água e geração de oxigênio.

As amostras utilizadas nos ensaios de polarização anódica em tiosulfato até o potencial de até 1200 mV_{ECS} acima do E_{corr} tiveram suas superfícies analisadas no MEV para observação da presença de pites. As figuras a seguir mostram as superfícies dos aços UNS S31803 e UNS S32750 no MEV após polarização anódica.

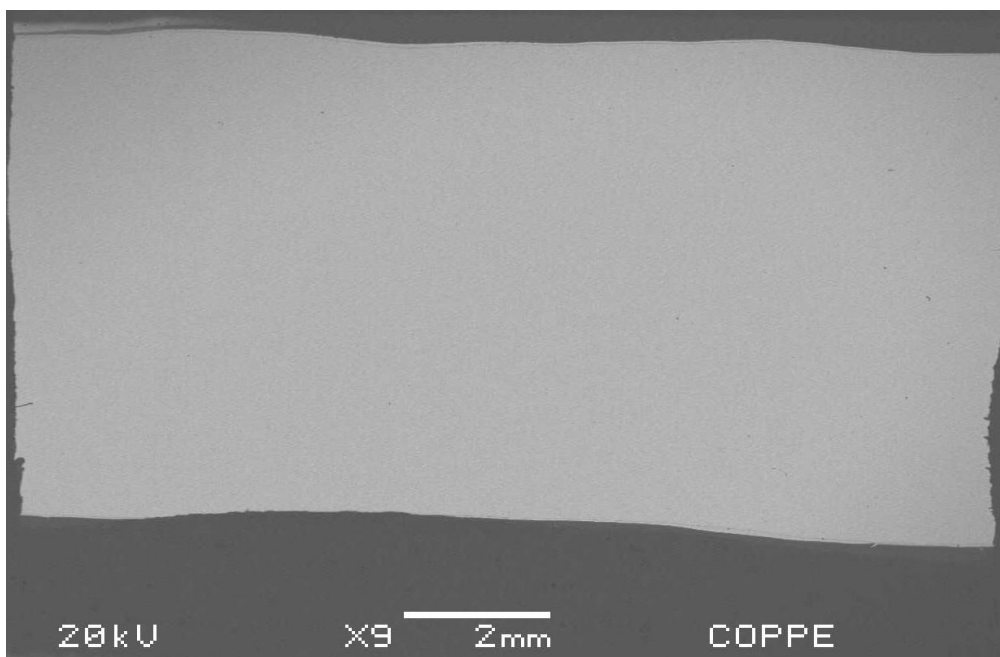


Figura 4.5: MEV: Superfície do aço inoxidável UNS S31803 após polarização anódica até 1200 mV_{ECS} acima do E_{corr} em tiosulfato de sódio. Aumento de 9x.

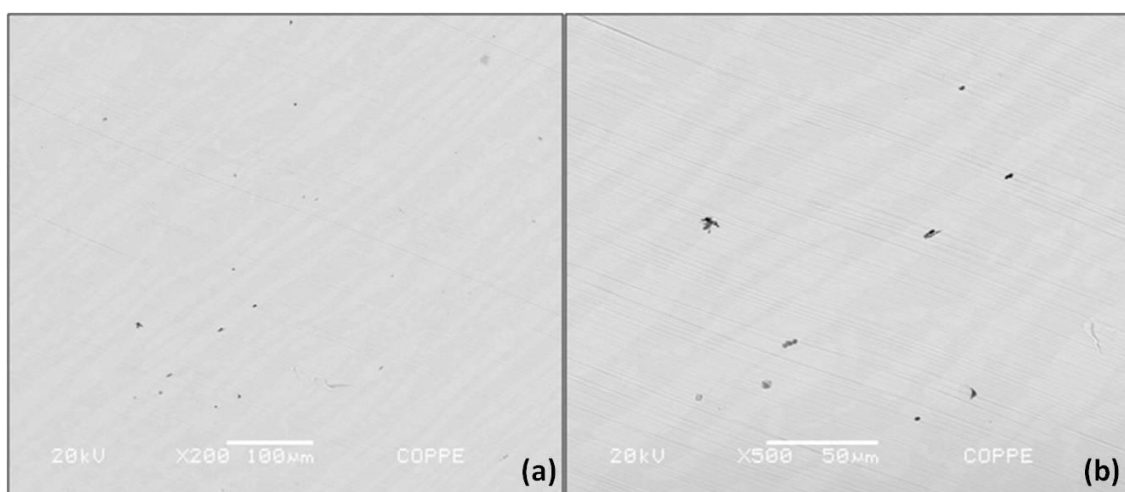


Figura 4.6: MEV: Superfície do aço inoxidável UNS S31803 após polarização anódica até 1200 mV_{ECS} acima do E_{corr} em tiosulfato de sódio. (a) 200x. (b) 500x.

A Figura 4.5 mostra o aço UNS S31803 no MEV após polarização anódica. Pode-se observar que não houve formação de pites na superfície do metal. Assim como, na Figura 4.6, na qual os aumentos mostrados permitem observar apenas inclusões ou

microcavidades na superfície do metal. A densidade de corrente alcançada foi muito elevada, pites formados nesta condição teriam grandes profundidades. Logo, pode-se concluir que o aumento da corrente anódica neste aço se deu pela oxidação da solução.

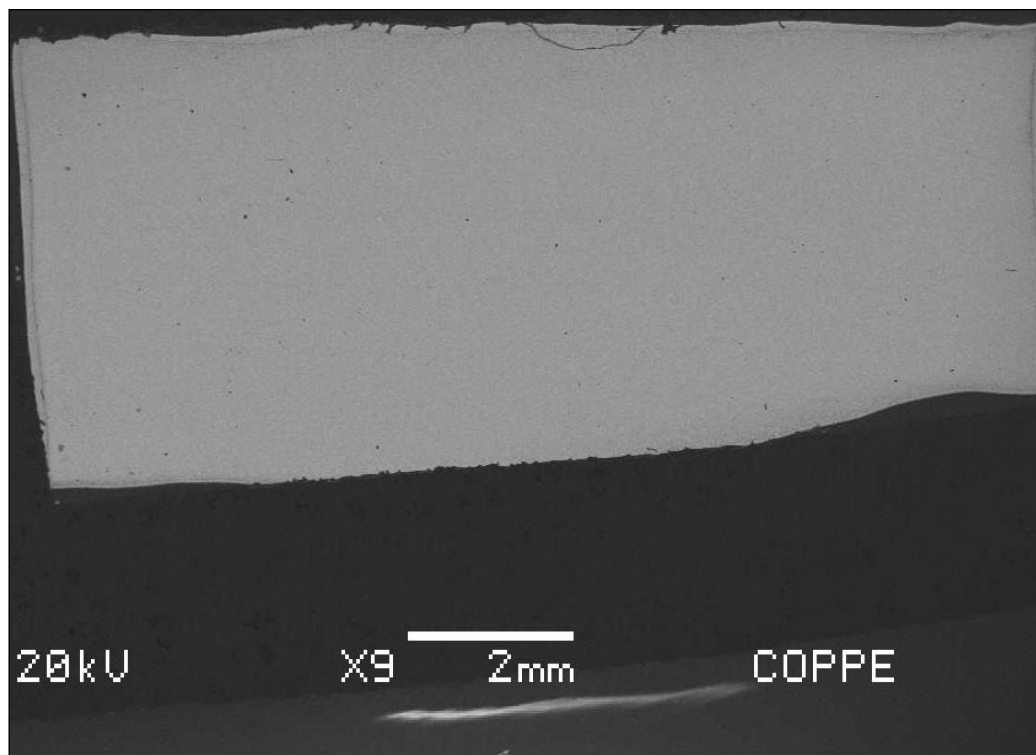


Figura 4.7: MEV: Superfície do aço inoxidável UNS S32750 após polarização anódica até $1200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ acima do E_{corr} em tiosulfato de sódio. Aumento de 9x.

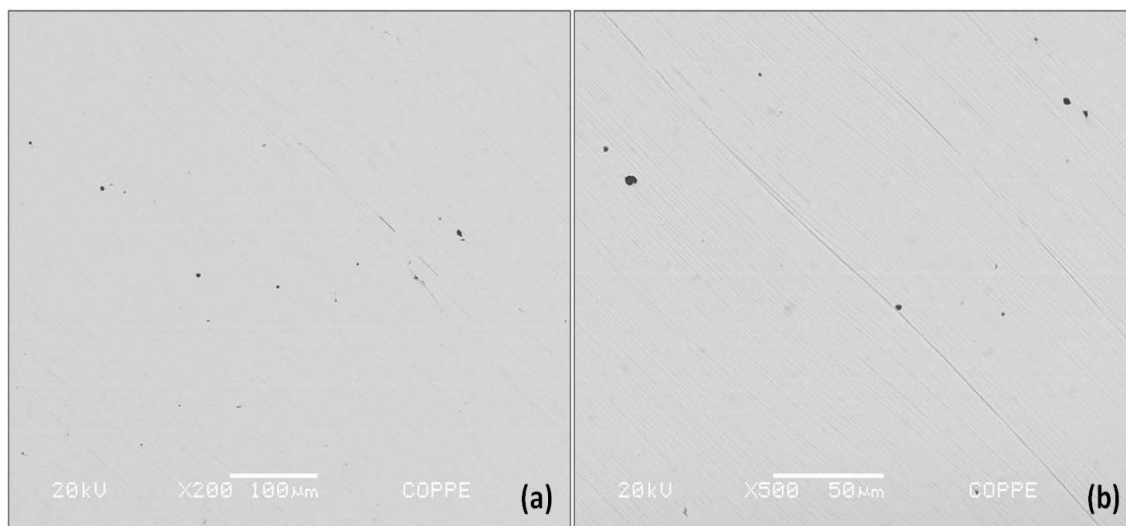


Figura 4.8: MEV: Superfície do aço inoxidável UNS S32750 após polarização anódica até 1200 mV_{ECS} acima do E_{corr} em tiosulfato de sódio. (a) 200x. (b) 500x.

A Figura 4.7 mostra o aço UNS S32750 no MEV após polarização anódica, de forma similar ao aço duplex. Logo, não foi possível observar a formação de pites na superfície do metal. A Figura 4.8 também exibe inclusões ou microcavidades.

4.1.2. Amperometria em Solução de Tiosulfato de Sódio

O ensaio de amperometria em solução de tiosulfato de sódio foi realizado para analisar o aumento da corrente anódica com o tempo em potenciais acima da faixa de passivação. Com isso, também podemos observar se com a evolução da corrente anódica nestes potenciais houve iniciação de pite sobre a superfície do metal, para confirmar com maior segurança a inexistência de corrosão localizada em potenciais elevados. O ensaio foi realizado por um período de 4h.

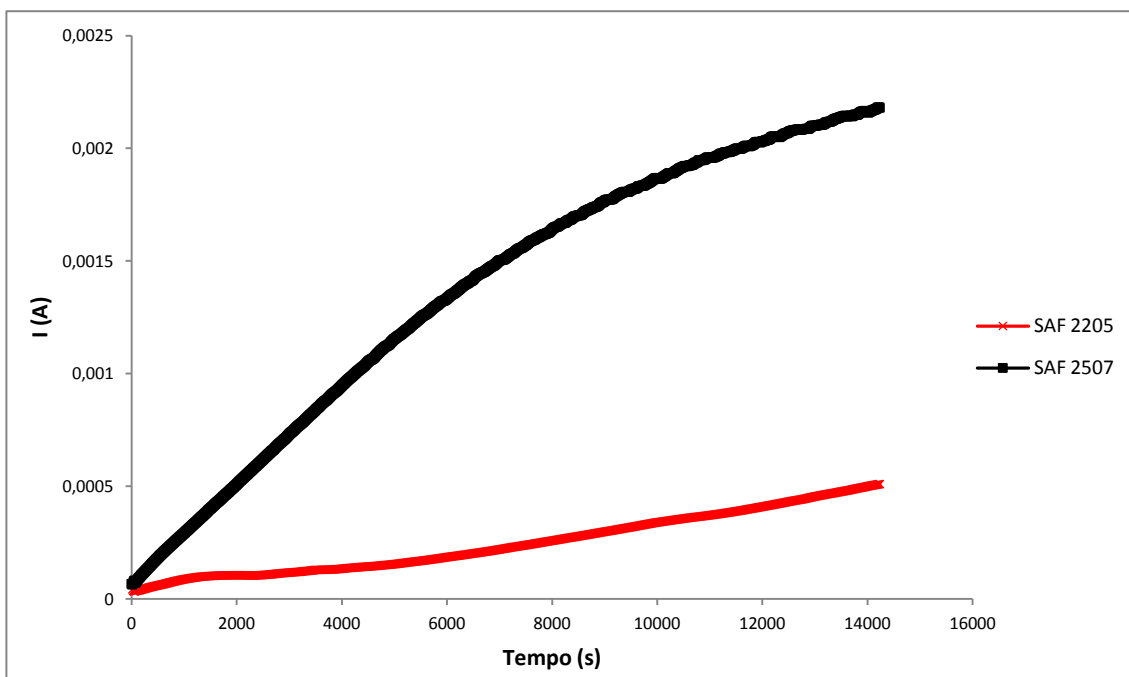


Figura 4.9: Curva de Amperometria dos aços UNS S31803 e UNS S32750 em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M em potencial de $1000\text{ mV}_{\text{ECS}}$ acima do E_{corr} .

Como podemos observar nas curvas de amperometria da Figura 4.9, os aços inoxidáveis duplex e super duplex apresentaram aumento de corrente em um potencial anódico de $1000\text{ mV}_{\text{ECS}}$ acima do potencial de corrosão. Entretanto, o aço UNS S32750 mostrou maior aumento de corrente com o tempo em relação ao aço UNS S31803. Sabendo-se que não houve corrosão em ambos os aços, o aumento significativo da corrente no aço super duplex pode ter ocorrido por um maior efeito catalisador da oxidação da solução neste aço.

As amostras utilizadas nos ensaios de amperometria em tiosulfato de sódio 10^{-3}M no potencial de $1000\text{ mV}_{\text{ECS}}$ acima do E_{corr} também foram analisadas no MEV para observação da presença de pites. As Figuras a seguir mostram as superfícies dos aços UNS S31803 e UNS S32750 no MEV após amperometria.

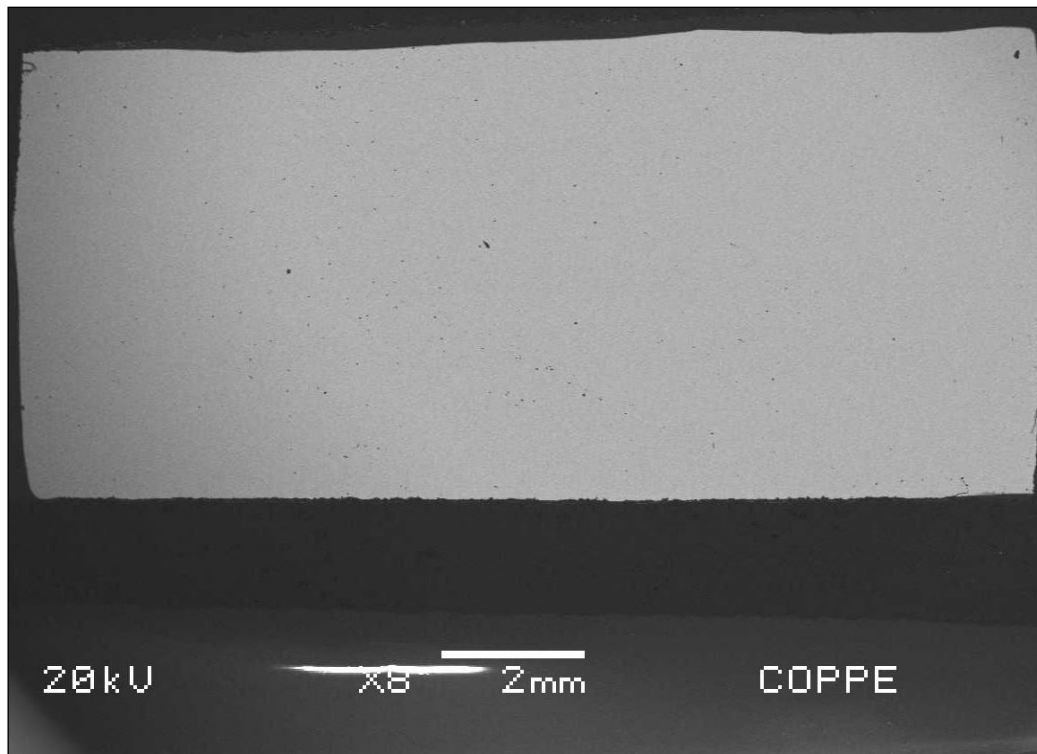


Figura 4.10: MEV: Superfície do aço inoxidável UNS S31803 após amperometria no potencial de 1000 mV_{ECS} acima do E_{corr} em tiosulfato de sódio. Aumento de 9x.

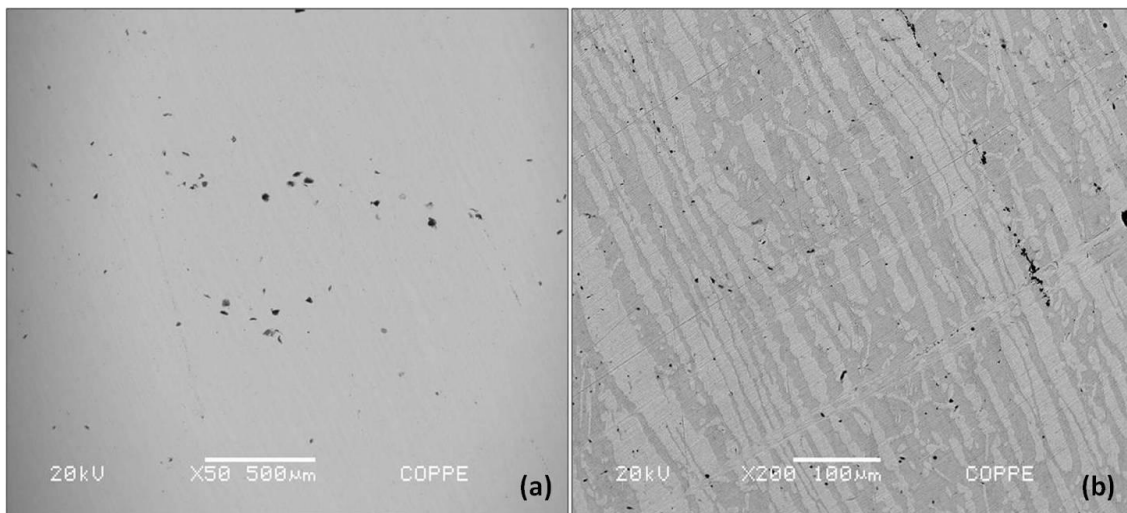


Figura 4.11: MEV: Superfície do aço inoxidável UNS S31803 após amperometria no potencial de 1000 mV_{ECS} acima do E_{corr} em tiosulfato de sódio. Ferrita- α (cinza) e austenita- γ (branca). (a) 50x. (b) 200x.

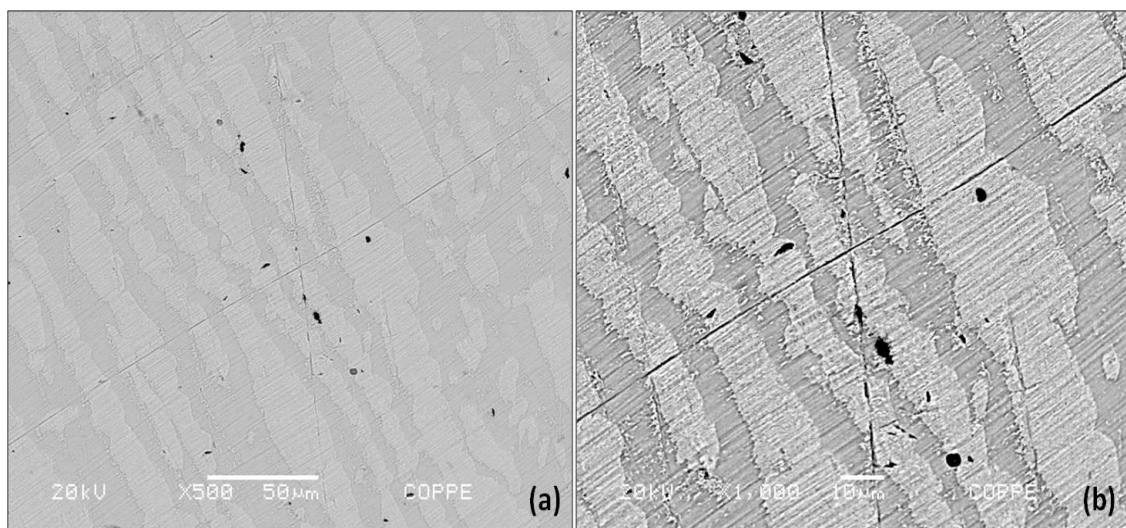


Figura 4.12: MEV: Superfície do aço inoxidável UNS S31803 após amperometria no potencial de 1000 mV_{ECS} acima do E_{corr} em tiosulfato de sódio. Ferrita (cinza) e austenita (branca). (a) 500x. (b) 1000x.

A Figura 4.10 mostra o aço UNS S31803 no MEV após amperometria. Com a magnitude da fractografia é possível observar apenas inclusões ou microcavidades na superfície do aço. Com maior magnitude, como nas Figuras 4.11 e 4.12, podemos observar a microestrutura do aço UNS S31803, na qual a fase ferrítica é escura (cinza) e a fase austenítica é clara (branca), além de inclusões ou microcavidades ao longo da superfície da amostra. No ensaio de amperometria, o potencial aplicado encontra-se acima da faixa de passivação, logo, a faixa de corrente encontra-se em um intervalo acima de 10^{-5} A. A corrente aumenta com tempo, logo neste ensaio para que houvesse a presença de pites em correntes elevadas, estes deveriam ter grande profundidade, ou seja, alcançariam grande parte da espessura do corpo de prova. As análises no MEV mostram que a superfície da amostra não sofreu severo ataque, logo não houve formação de pites, apesar do contínuo aumento de corrente anódica durante a amperometria, que ocorreu devido à oxidação da solução.

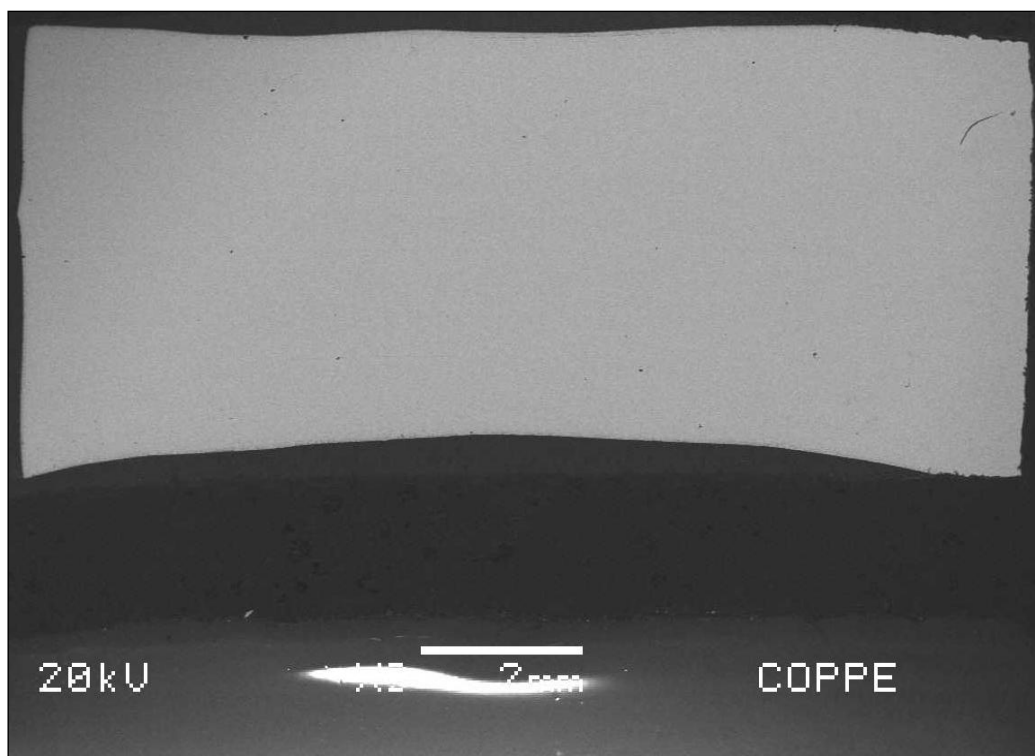


Figura 4.13: MEV: Superfície do aço inoxidável UNS S32750 após amperometria no potencial de $1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ acima do E_{corr} em tiosulfato de sódio. Aumento de 8x.

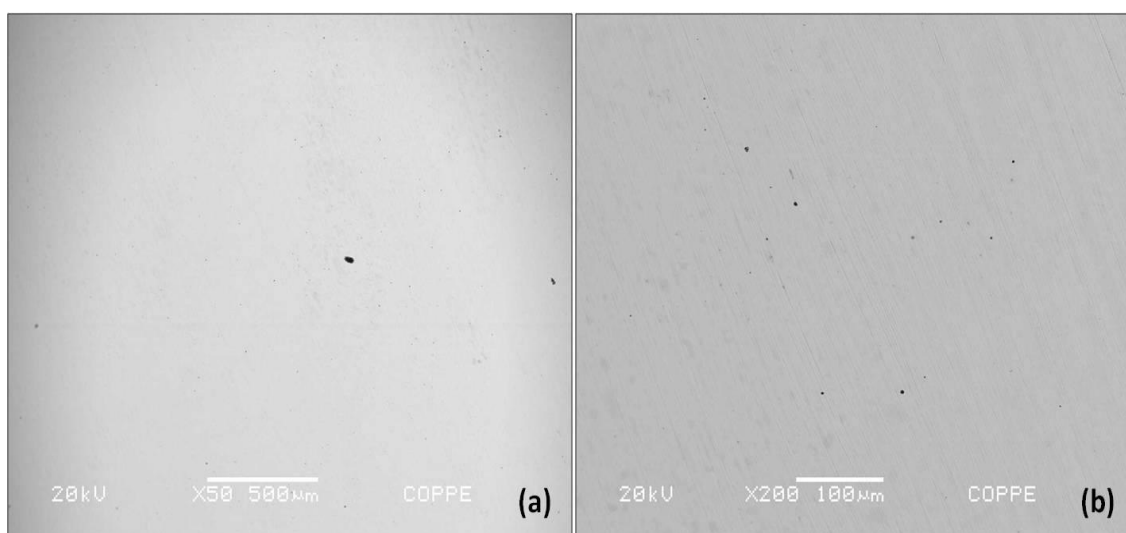


Figura 4.14: MEV: Superfície do aço inoxidável UNS S32750 após amperometria no potencial de $1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ acima do E_{corr} em tiosulfato de sódio. (a) 50x. (b) 200x.

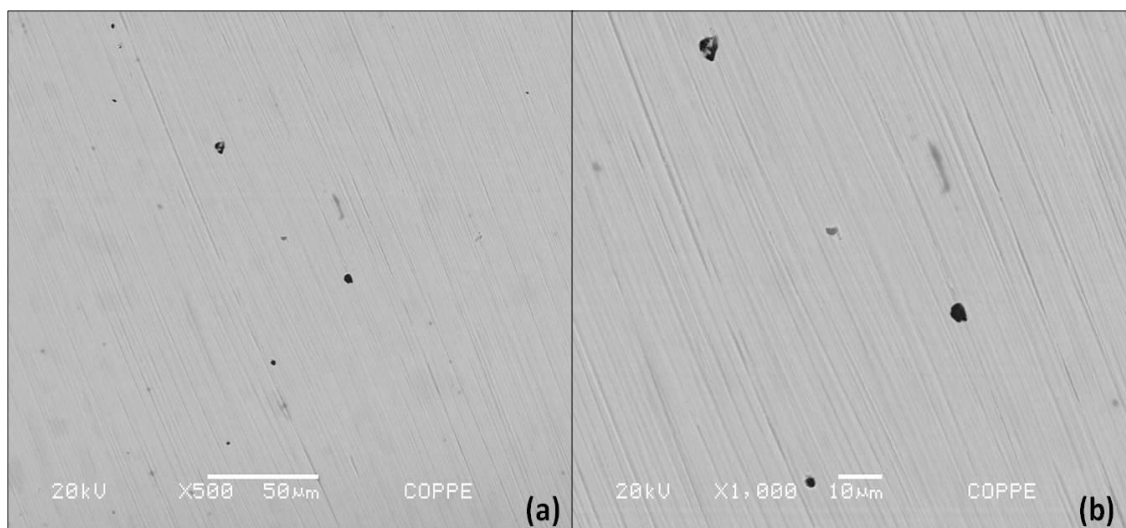


Figura 4.15: MEV: Superfície do aço inoxidável UNS S31803 após amperometria no potencial de 1000 mV_{ECS} acima do E_{corr} em tiosulfato de sódio. (a) 500x. (b) 1000x.

A Figura 4.13 mostra o aço UNS S32750 no MEV após amperometria. Assim como no aço UNS S31803, no aço super duplex UNS S32750 também foi possível observar inclusões na superfície da amostra. Entretanto, como visto nas Figuras 4.14 e 4.15 o ataque sobre a superfície do metal não teve grande profundidade, logo podemos concluir que são apenas inclusões ou microcavidades e que de fato o aço super duplex não apresentou formação de pite em solução de tiosulfato de sódio.

Após todas as análises eletroquímicas e de imagens realizadas, pode-se concluir que os aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 não sofreram corrosão localizada em solução de tiosulfato de sódio 10⁻³M, assim como em água do mar sintética.

4.1.3. Permeação de Hidrogênio e Difração de Raios-X (DRX)

O ensaio de permeação foi realizado para avaliar o efeito do hidrogênio nos aços inoxidáveis duplex e super duplex em solução de tiosulfato de sódio 10⁻³M, para simular efeitos do H₂S em processos industriais, e em água do mar sintética, para simular condições de uso destes materiais sob proteção catódica. Os parâmetros do

ensaio de permeação foram obtidos a partir das curvas de polarização catódica. A partir da polarização catódica foi possível obter valor de potencial no qual a reação de redução do hidrogênio no eletrólito é intensificada, pois se encontra em condições termodinâmicas favoráveis para a redução de hidrogênio, de acordo com o diagrama de Pourbaix Fe-Cr-Ni (BEVERSKOV e PUIGDOMENENCH, 1999).

As curvas de permeação de hidrogênio mostram a variação da corrente anódica em função do fluxo de hidrogênio que pode ter difundido para o compartimento anódico (solução de NaOH 1M) da célula de Devanathan. As Figuras 4.16 e 4.17 mostram as curvas de permeação de hidrogênio dos aços UNS S31803 e UNS S32750 nas soluções de tiosulfato de sódio e água do mar sintética respectivamente.

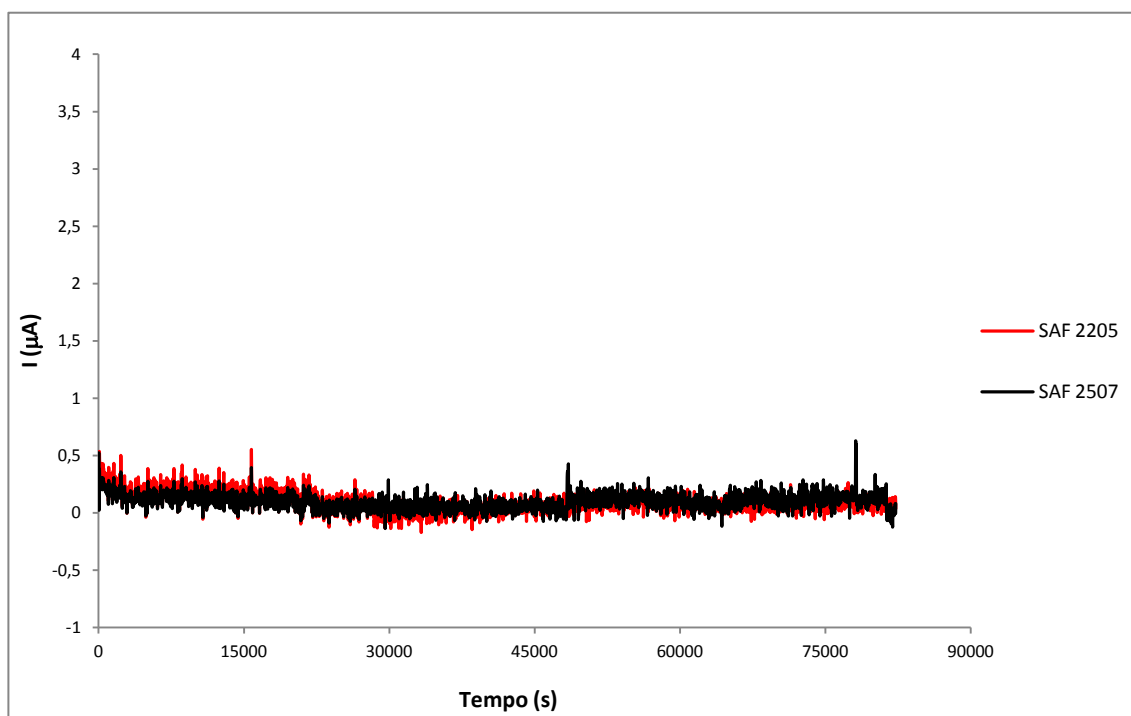


Figura 4.16: Curvas de permeação de hidrogênio em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3}M dos aços UNS S31803 e UNS S32750.

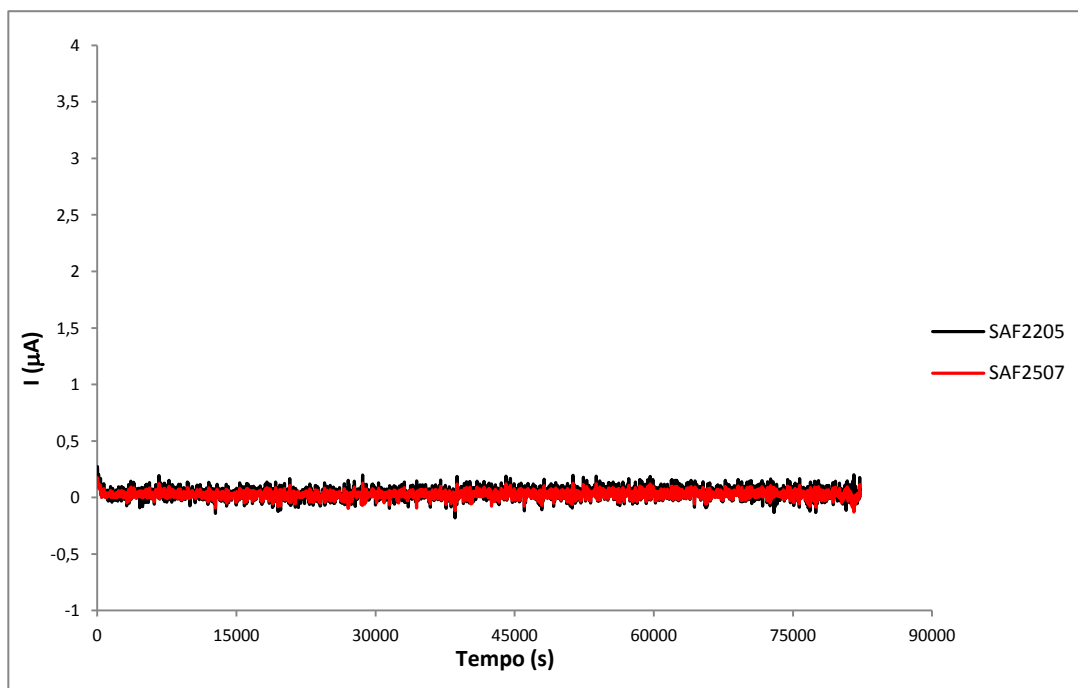


Figura 4.17: Curvas de permeação de hidrogênio em água do mar sintética dos aços UNS S31803 e UNS S32750.

Os resultados mostraram que não houve aumento da corrente de permeação de hidrogênio em ambos os aços tanto na solução de tiosulfato quanto em água do mar sintética, como observado nas Figuras 4.16 e 4.17, respectivamente. A corrente anódica obtida não ultrapassou o valor de $1\ \mu\text{A}$ na solução de tiosulfato para ambos os aços, enquanto que em água do mar sintética não alcançou o valor de $0,3\ \mu\text{A}$. Neste caso, assim como observado por Moraes (2005) a reação eletroquímica ocorre na interface metal/solução e o hidrogênio gerado é provavelmente adsorvido sobre a superfície do metal na interface. De fato, a força motriz para a absorção do hidrogênio pelo aço é fornecida pela sua concentração na superfície do metal. Como consequência, a saturação do volume do eletrólito por H_2S não seria um requisito básico para fragilização pelo hidrogênio. Sendo assim, o hidrogênio gerado no compartimento catódico foi absorvido pelo aço, porém não se difundiu através da matriz ferrítica dos aços inoxidáveis duplex e super duplex estudados nestas soluções, não havendo permeação de hidrogênio.

Os efeitos da permeação de hidrogênio no aço duplex UNS S31803 foi também estudado por Gomes e Farias (2009), em solução de tiosulfato de sódio e em água do mar sintética, com aplicação de potencial catódico de $-1200\ \text{mV}_{\text{ECS}}$. O estudo concluiu

que não ocorreu permeação de hidrogênio no aço duplex em ambas as soluções, assim como nesse trabalho. Com isso, confirmou-se que o aço duplex UNS S31803 é resistente à permeação de hidrogênio em meios estáticos, com geração de baixo teor de H_2S e em água do mar, ambos em condições termodinâmicas para a redução de hidrogênio.

Nos ensaios de permeação de hidrogênio dos aços inoxidáveis duplex e super duplex em água do mar sintética, houve formação de incrustação sobre toda a área da superfície do metal que se encontrava em contato com a solução durante o ensaio. Neste caso, esta película pode ter apresentado um efeito de barreira, dificultando a absorção do hidrogênio na superfície metálica e impedindo sua difusão.

A incrustação foi retirada da superfície do metal e enviada para análise de Difração de raios-X com intuito de descobrir a composição deste precipitado. A Figura 4.18 mostra o difratograma de raios-x das incrustações retiradas dos aços duplex e super duplex.

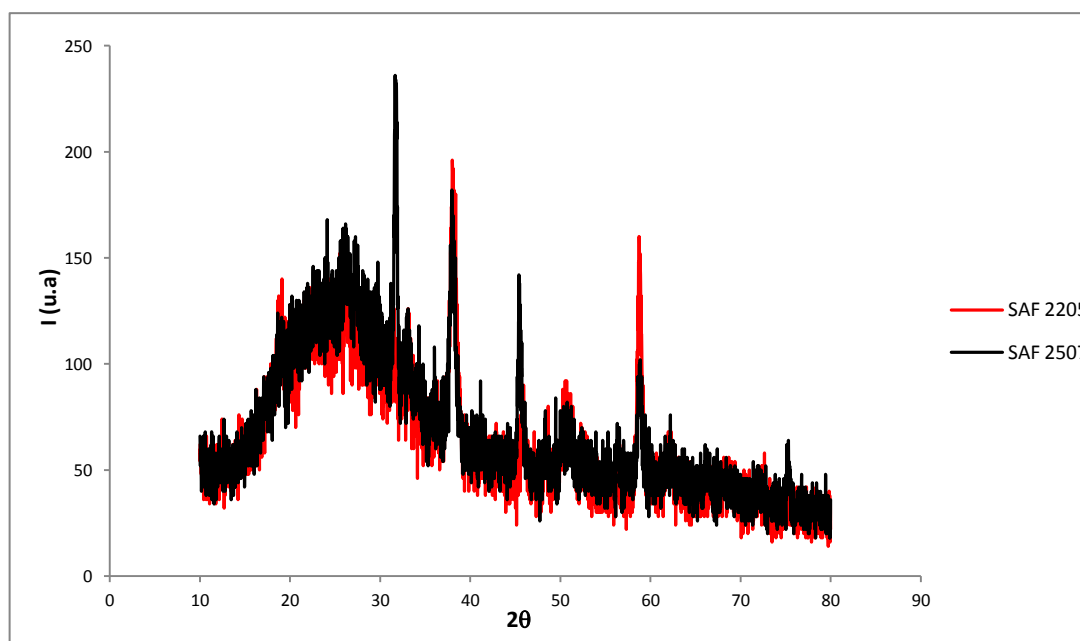


Figura 4.18: Difratograma de raios-X da incrustação sobre a superfície das amostras dos aços UNS S31803 e UNS S32750 usadas no ensaio de permeação de hidrogênio em água do mar sintética.

A análise por difração de raios-X das incrustações destacou uma banda amorfa no difratograma (halo), no intervalo 2θ , entre 14 e 34°. Entretanto, o material analisado não é totalmente amorfo, pois fases cristalinas foram formadas, visto que pôde-se observar picos presentes na difratometria de raios-x, de acordo com a Figura 4.18. As incrustações foram retiradas de ambos os aços para análise e, como esperado, os difratogramas do material sedimentado foram similares, apresentando picos de 2θ com valores aproximados. Nas Tabelas 4.2 e 4.3 são dadas as quantidades de cristais formados sob a superfície dos aços UNS S31803 e UNS S32750, respectivamente, no ensaio de permeação de hidrogênio em água do mar sintética.

Tabela 4.2: Quantidade de cristais presentes no material sedimentado sobre a superfície do aço UNS S31803 no ensaio de permeação em água do mar sintética.

Produto	Fórmula	Quantidade (%)
Magnesita	MgCO ₃	60,2
Calcita	CaCO ₃	39,8

Tabela 4.3: Quantidade de cristais presentes no material sedimentado sobre a superfície do aço UNS S32750 no ensaio de permeação em água do mar sintética.

Produto	Fórmula	Quantidade (%)
Magnesita	MgCO ₃	59,8
Calcita	CaCO ₃	40,2

De acordo com as Tabelas 4.2 e 4.3, os resultados indicaram que tanto a calcita (CaCO₃) quanto a magnesita (MgCO₃) contribuíram para a formação da película branca sobre a superfície dos aços inoxidáveis duplex e super duplex nos ensaios de permeação de hidrogênio em água do mar sintética. O precipitado formado é proveniente dos íons carbonato (CO₃⁻²), cálcio (Ca⁺²) e magnésio (Mg⁺²) presentes na solução, como visto nas Tabelas 3.4 e 3.5.

A formação de carbonato de cálcio e de magnésio é termodinamicamente favorável e pode ocorrer em regime estático e pH levemente alcalino, que no caso da água do mar sintética era igual a 8,2. A susceptibilidade de formação destes carbonatos é aumentada com o aumento do pH, que não foi o caso deste estudo (ARAI e DUARTE, 2010). Entretanto, o valor do pH foi suficiente para favorecer a precipitação de

carbonatos. Devido à formação de precipitados de carbonato de cálcio e de magnésio, uma barreira mecânica aderente foi formada na superfície dos aços inoxidáveis duplex e super duplex e pode ter dificultado a absorção do hidrogênio na superfície, impedindo sua difusão, como dito anteriormente.

4.2. Ensaaios Mecânicos

4.2.1. Ensaaios de Tração a Baixa Taxa de Deformação (BTD)

Os ensaios de tração BTD foram realizados para analisar os efeitos do hidrogênio nos aços inoxidáveis duplex e super duplex quando sob tensão. Foi utilizado o potencial eletroquímico de $-1200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ nos ensaios em solução, ou seja, na solução de tiosulfato de sódio o potencial foi aplicado para promover a reação de geração de H_2S na superfície metálica, induzindo a redução do hidrogênio, e em água do mar sintética para promover a condição de superproteção catódica. As curvas de tensão (σ) versus deformação (ϵ) obtidas nestes ensaios são utilizadas para comparar com as obtidas nos ensaios ao ar.

Inicialmente são mostrados os resultados obtidos com a taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Os resultados de curvas de tensão (σ) vs. deformação (ϵ) obtidos dos ensaios ao ar, em solução de tiosulfato de sódio e em água do mar sintética de ambos os aços são mostrados e comparados nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21.

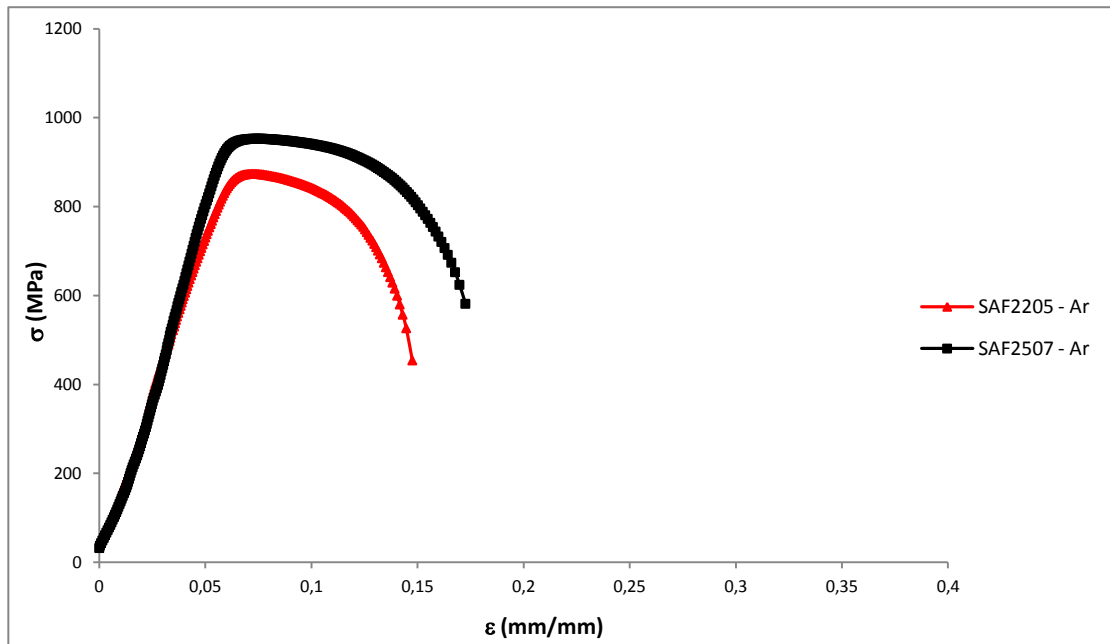


Figura 4.19: Curvas de σ x ϵ dos aços UNS S31803 e UNS S32750 ao ar sob taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Na Figura 4.19, observamos que o aço UNS S32750 possui maior resistência mecânica que o aço UNS S31803. O aço UNS S31803 apresentou um limite de escoamento (σ_{LE}) igual a 852 MPa e um limite de resistência à tração (σ_{RE}) de 872 MPa. Enquanto isso, o aço super duplex UNS S32750 possui limite de escoamento igual a 930 MPa e limite de resistência a tração de 971 MPa.

A análise comparativa das curvas de tensão vs. deformação do ensaio de tração BTB será feita tendo como base os seguintes parâmetros:

- Deformação total
- Redução de área
- Tempo de ruptura

O parâmetro de tempo de ruptura (T_{rup}) foi obtido a partir dos dados gerados pelo programa da máquina de tração BTB. A deformação total foi calculada pela seguinte fórmula:

$$Def_{tot} = \frac{L_f - L_i}{L_i}$$

Onde, $L_f - L_i$ = deslocamento total do corpo de prova medido pelo equipamento no ensaio de tração. Sendo L_i o comprimento inicial e L_f o comprimento final, ou seja, após a ruptura do corpo de prova.

E a redução de área (RA) dos aços duplex e super duplex foi calculada pela fórmula (SMALL, 1996):

$$RA (\%) = \frac{D_i^2 - D_f^2}{D_i^2} \times 100$$

Onde D_i é o diâmetro inicial e D_f o diâmetro final da região de estricção da amostra, ou seja, após a ruptura.

Os valores dos parâmetros citados, obtidos ao ar, são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 nos ensaios de tração BTB ao ar.

	σ_{LE} (MPa)	σ_{RE} (MPa)	Def _{tot} (%)	R.A (%)	T _{rup} (h)
UNS S31803	852	872	14,78	86,08	3,88
UNS S32750	930	971	17,26	87,55	4,13

As curvas tensão vs. deformação obtidas em solução são mostradas nas Figuras 4.20 e 4.21. Como mencionado anteriormente, correspondem ao comportamento mecânico sob tração dos materiais eventualmente afetados pela absorção de hidrogênio, promovida sob efeito do H_2S ou de uma super proteção catódica.

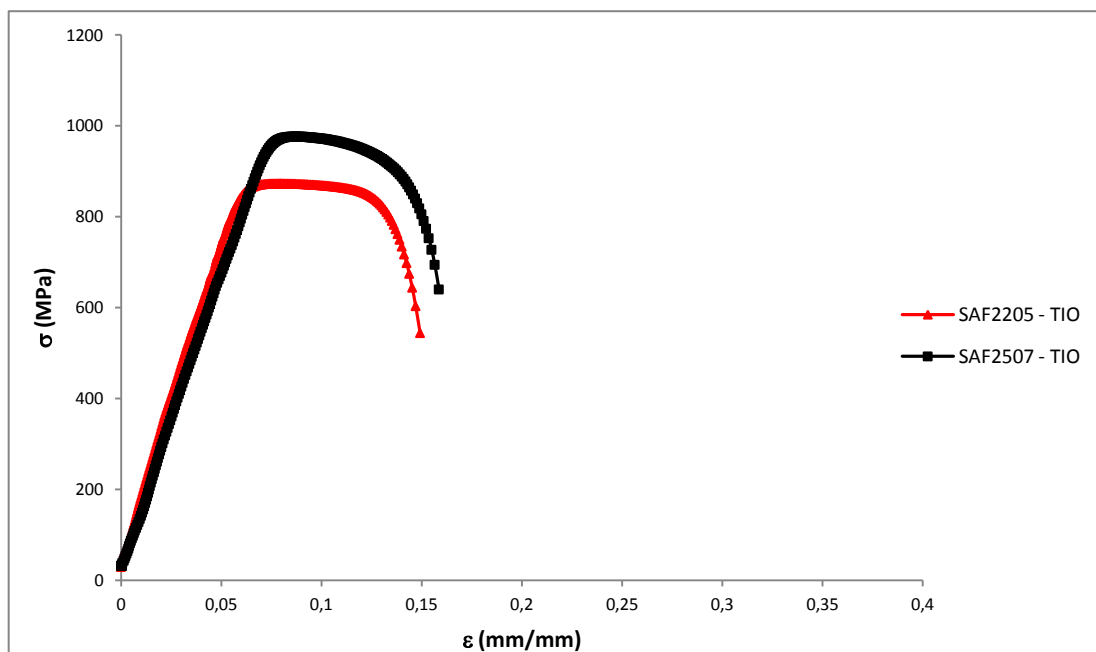


Figura 4.20: Curvas de σ x ϵ dos aços UNS S31803 e UNS S32750 em solução de tiosulfato de sódio sob taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

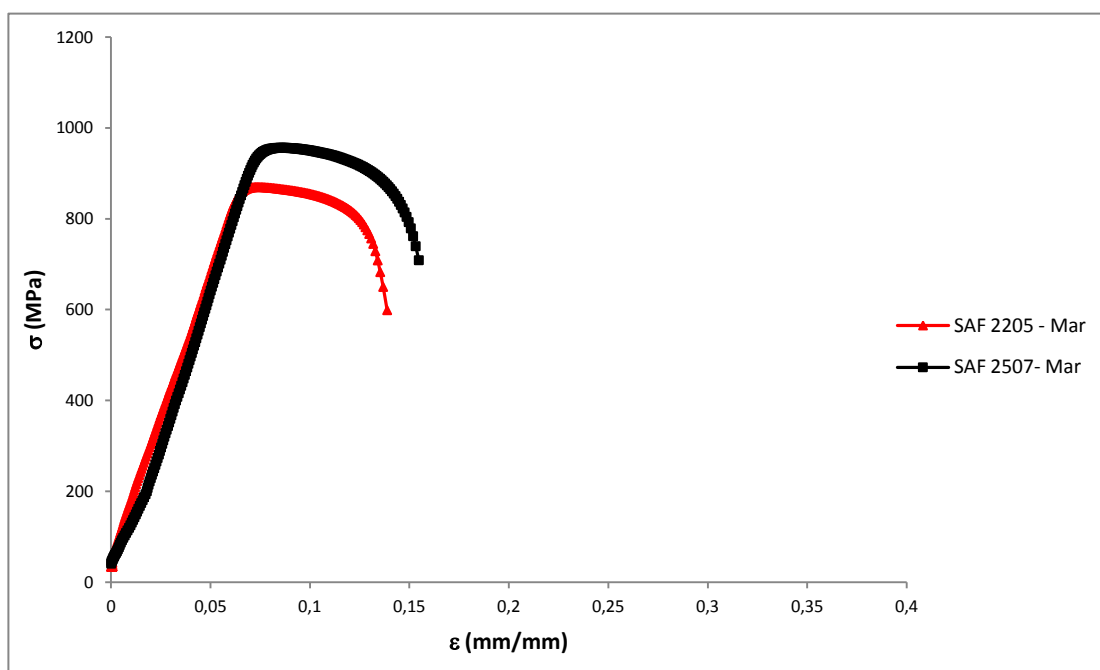


Figura 4.21: Curvas de σ x ϵ dos aços UNS S31803 e UNS S32750 em água do mar sintética sob taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

A Tabela 4.5 compara as propriedades mecânicas dos aços duplex e super duplex nos meios sob polarização catódica nas duas soluções de teste com as propriedades de ambas as medidas em ensaios BTB ao ar.

Tabela 4.5: Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 nos ensaios de tração BTB em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética.

		σ_{LE}	σ_{RE}	Def _{tot} (%)	R.A (%)	T _{rup} (min)
Ar	SAF2205	852	872	14,78	86,08	3,88
	SAF2507	930	971	17,26	87,05	4,13
Tiosulfato de sódio	SAF2205	851	872	14,96	68,75	3,80
	SAF2507	926	976	15,83	73,59	3,95
Água do mar sintética	SAF2205	852	869	13,96	52,82	3,85
	SAF2507	923	956	15,48	72,69	4,08

De acordo com os dados da Tabela 4.5 as propriedades mecânicas, como limite de escoamento e limite de resistência a tração praticamente não se alteraram, em relação a mudança de meio de ensaio de ar para as soluções. Contudo, a deformação total de ambos os aços apresentou pequenas alterações, que é mais evidente em água do mar sintética, como mostra o gráfico de barras comparativo da Figura 4.22. Para o parâmetro de redução de área (R.A), pode ser observada uma diferença significativa de valores nos dois meios. No aço UNS S31803 a R.A foi aproximadamente 86% quando tracionado ao ar, mas em solução de tiosulfato de sódio este valor é reduzido para aproximadamente 69% enquanto que em água do mar sintética ficou próximo de 53%. Já o aço UNS S32750 obteve R.A de 87%, reduziu para aproximadamente 74% em solução tiosulfato de sódio e para próximo de 73% em água do mar sintética.

Uma menor redução de área é explicada pelo efeito da absorção do hidrogênio no metal que, apesar de não ter alterado as propriedades de limite de escoamento e limite de resistência à tração, induziu uma perda na ductilidade. Entretanto, apesar desta pequena perda de ductilidade, também não houve alterações no tempo de ruptura de cada aço quando comparamos os ensaios de tração BTB ao ar com cada solução. Isto pode ser melhor visualizado pela análise da Figura 4.23 que compara o tempo de ruptura de cada aço nas condições aplicadas.

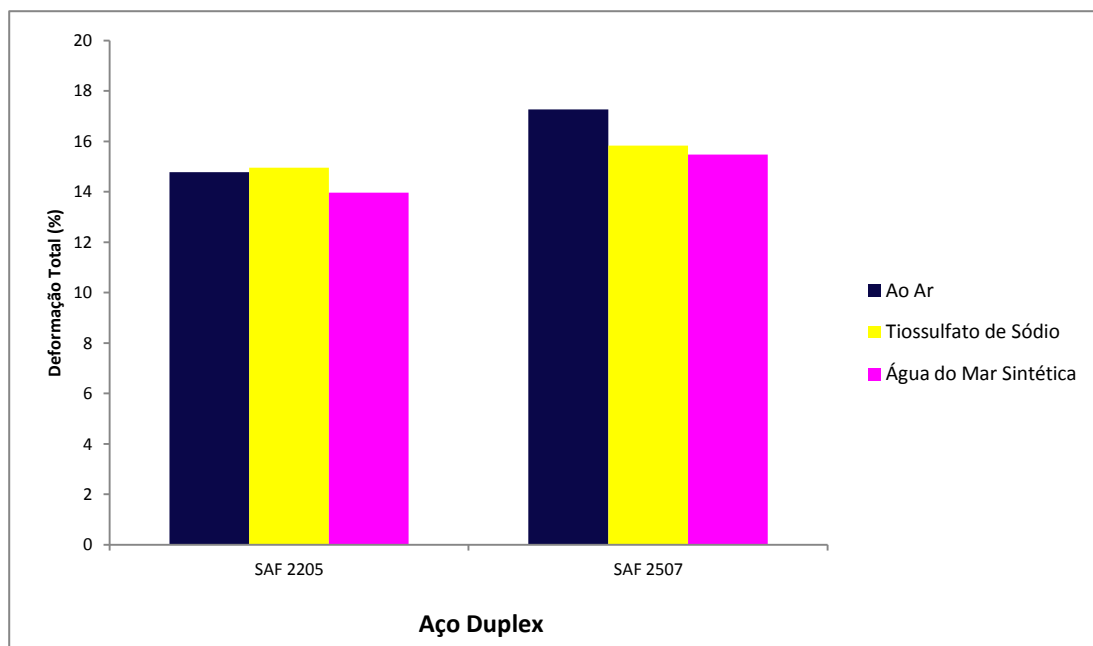


Figura 4.22: Deformação total dos aços duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 ao ar, em solução de tiosulfato de sódio e em água do mar sintética sob taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

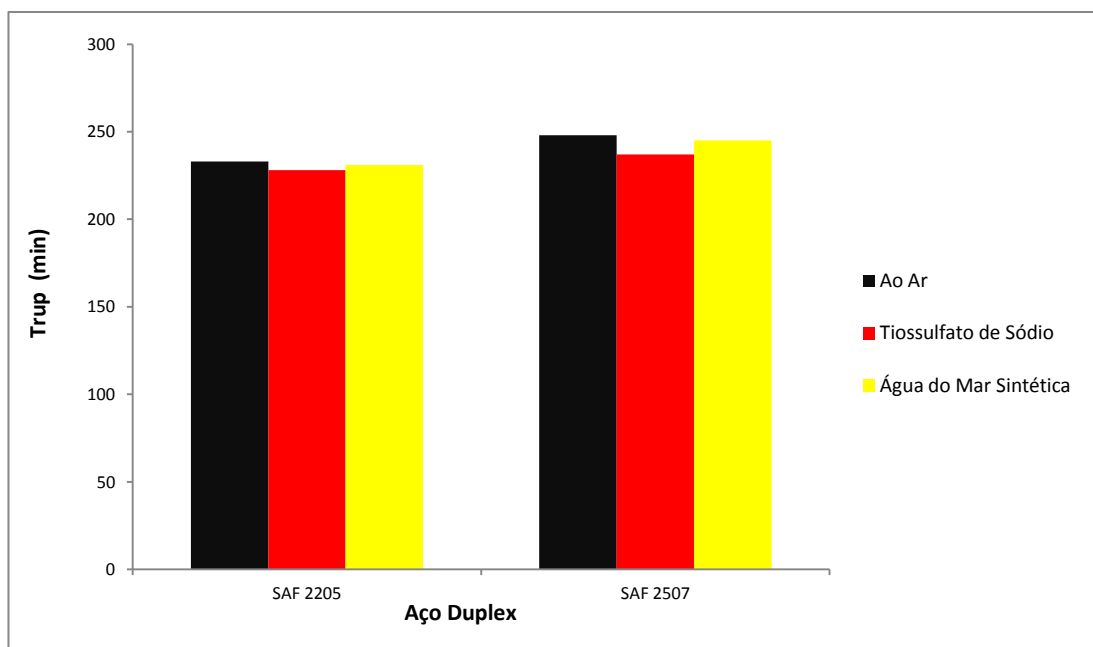


Figura 4.23: Tempo de ruptura dos aços duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 ao ar, em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética sob taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

O efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas dos aços duplex e super duplex pode ser observado de forma global comparando-se as curvas tensão vs. deformação em cada meio, para cada material, como mostram as Figuras 4.24 e 4.25.

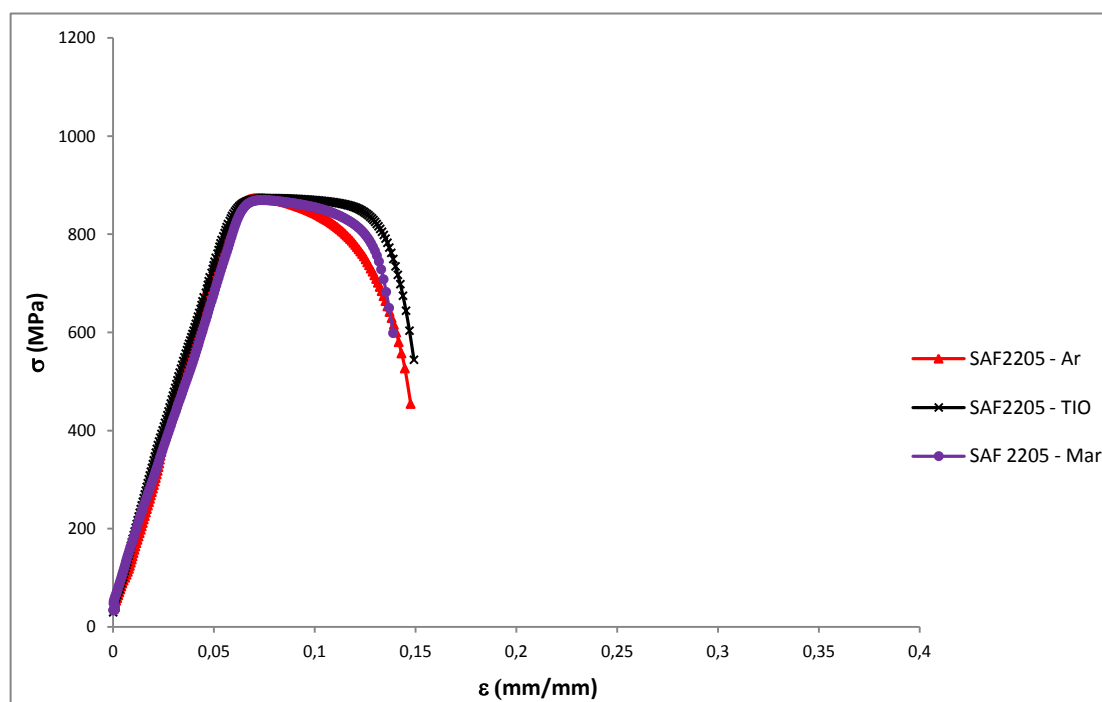


Figura 4.24: Curvas de σ x ϵ do aço UNS S31803 ao ar, em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética sob taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Comparando as curvas tensão vs. deformação na Figura 4.24, pode-se observar que as propriedades do aço inoxidável duplex UNS S31803 não sofreram alterações significativas em relação ao meio. As curvas ao ar e em ambas as soluções apresentam aspecto similar, com tensão limite de escoamento e limite de resistência à tração em valores muito próximos, assim como não pode ser observado grande efeito na deformação plástica do material quando submetido a tensões de tração e a um potencial catódico que favorece a reação de redução do hidrogênio. Retornando à Figura 4.23, observa-se que o tempo de ruptura do material em ambas as soluções também não se reduziu significativamente. Deste modo, o aço UNS S31803 não sofreu fragilização por hidrogênio significativa nas soluções de tiosulfato de sódio e água do mar sintética quando tracionado a uma taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, apesar de apresentar uma

pequena perda de ductilidade em ambos os meios, como podemos observar nos valores de R.A apresentados na Tabela 4.5.

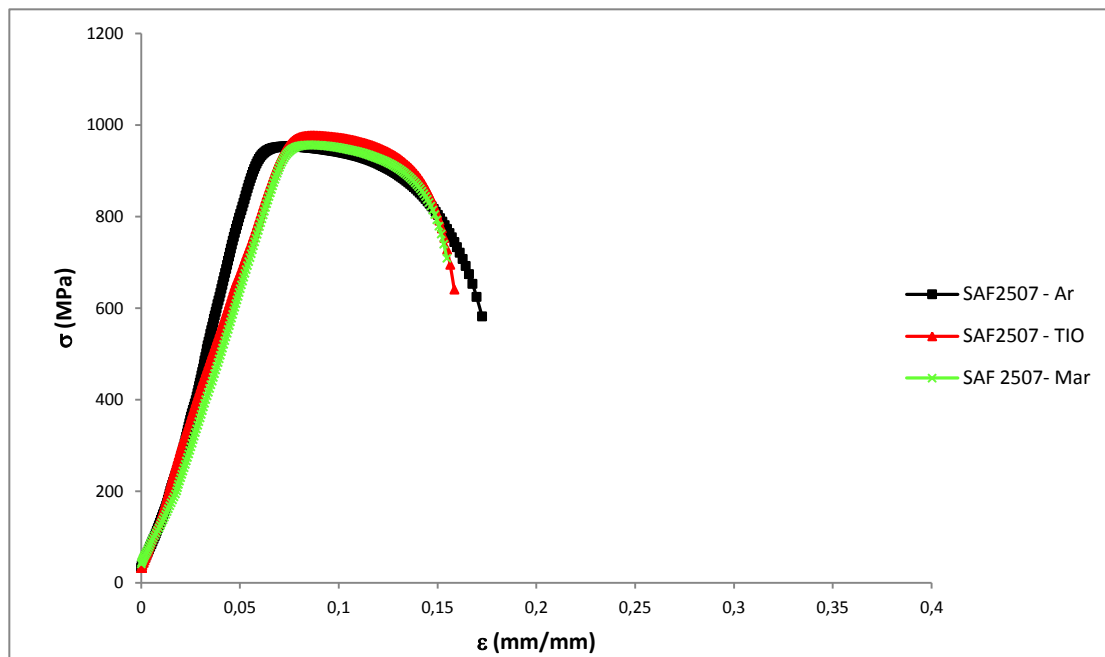


Figura 4.25: Curvas de σ x ϵ do aço UNS S32750 ao ar, em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética sob taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

O aço super duplex UNS S32750 apresentou desempenho semelhante ao aço duplex UNS S31803. Nota-se que não há diferenças significativas nas curvas tensão vs. deformação ao ar e em cada solução. Entretanto, o aço super duplex apresentou maior regime elástico e menor regime plástico nos ensaios em tiosulfato de sódio e em água do mar que no ensaio ao ar, contudo esta diferença não foi significativa para evidenciar uma fragilização do material. O aço UNS S32750 também mostrou menor redução de área e deformação plástica nos ensaios de tração em solução, o que indica pequena perda da ductilidade do material, mas não sugere fragilização do aço nos ensaios de tração BTB em tiosulfato ou em água do mar.

Small (1996) também realizou estudos com o aço UNS S31803, onde tinha o objetivo de avaliar seu desempenho em ambientes ricos em CO_2 e H_2S , em temperaturas acima da ambiente e contendo elevada concentração de cloreto. O aço duplex apresentou fragilização pelo hidrogênio na fase ferrítica, a 25°C e pH 3,5. Mostrando desempenho similar ao encontrado nesse trabalho. Moraes (1994) também investigou os

efeitos do hidrogênio do aço duplex sob tensão, em ensaios de tração BTB utilizando a solução de tiosulfato de sódio, e concluiu que pequenas concentrações de H_2S podem levar a nucleações de trincas na fase ferrítica com imposição de deformação plástica no material.

Como os aços duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 não apresentaram características de fragilização, comparando os ensaios de tração BTB ao ar, em soluções de tiosulfato de sódio e água do mar sintética sob potencial catódico de -1200 mV_{ECS} e a uma taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$, foram realizados ensaios em condições similares, porém com taxa de deformação menor, de aproximadamente $8 \times 10^{-7}\text{ s}^{-1}$. As figuras a seguir mostram a curva tensão vs. deformação dos aços UNS S31803 e UNS S32750 ao ar, em solução de tiosulfato de sódio e em água do mar sintética. Também são mostradas as microfractografias dos corpos de prova fraturados, para observação das características de fratura de cada material em cada meio.

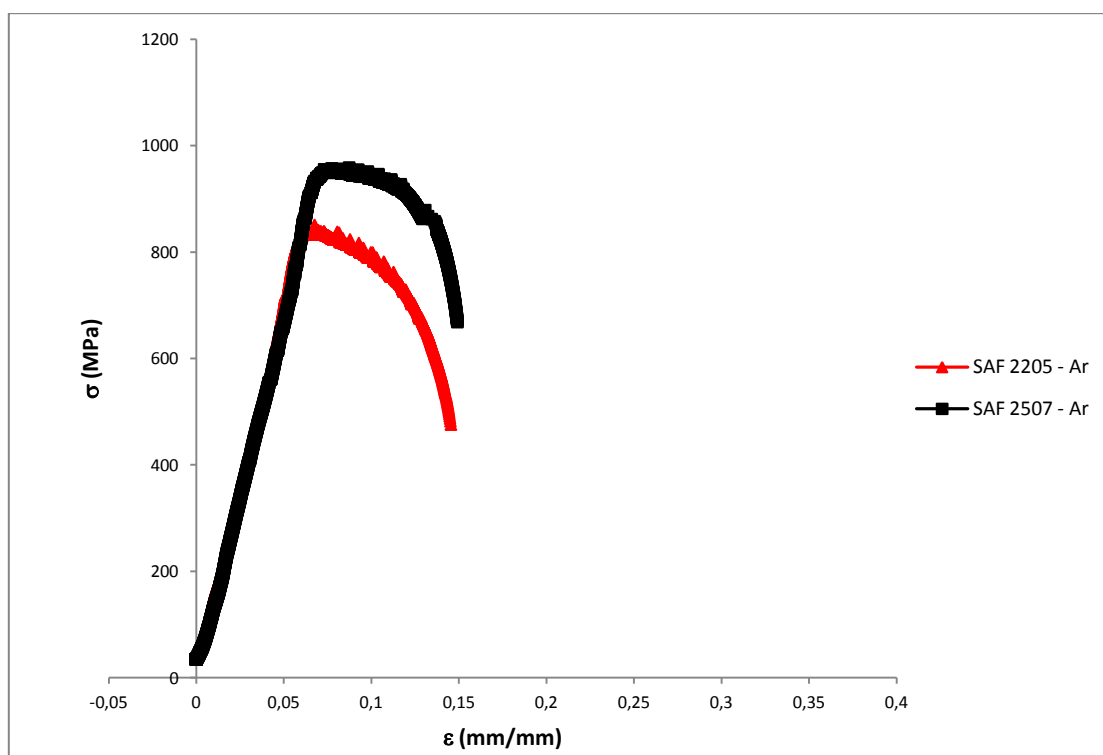


Figura 4.26: Curvas de σ x ϵ dos aços UNS S31803 e UNS S32750 ao ar. Taxa de deformação de $8 \times 10^{-7}\text{ s}^{-1}$.

As curvas tensão vs. deformação da Figura 4.26 mostram, como esperado, o aço UNS S32750 com maior tensão limite de escoamento e limite de resistência à tração que o aço UNS S31803, entretanto, a deformação total possui valores próximos a 14,64% no aço duplex e 14,93% no aço super duplex. De acordo com a curva da Figura 4.26, o aço UNS S31803 possui limite de escoamento igual a 826 MPa e limite de resistência à tração de 851 MPa, com uma redução de área de 85,53%. Já o aço UNS S32750 exibe limite de escoamento de 923 MPa, limite de resistência à tração igual a 957 MPa e uma redução de área igual a 78,17%.

Apenas com a redução da taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para $8,0 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, já foi possível observar que ocorreram variações nos parâmetros de comportamento mecânico de ambos os aços.

As figuras a seguir mostram as análises do corpo de prova fraturado do aço UNS S31803 no ensaio de tração BTD ao ar.

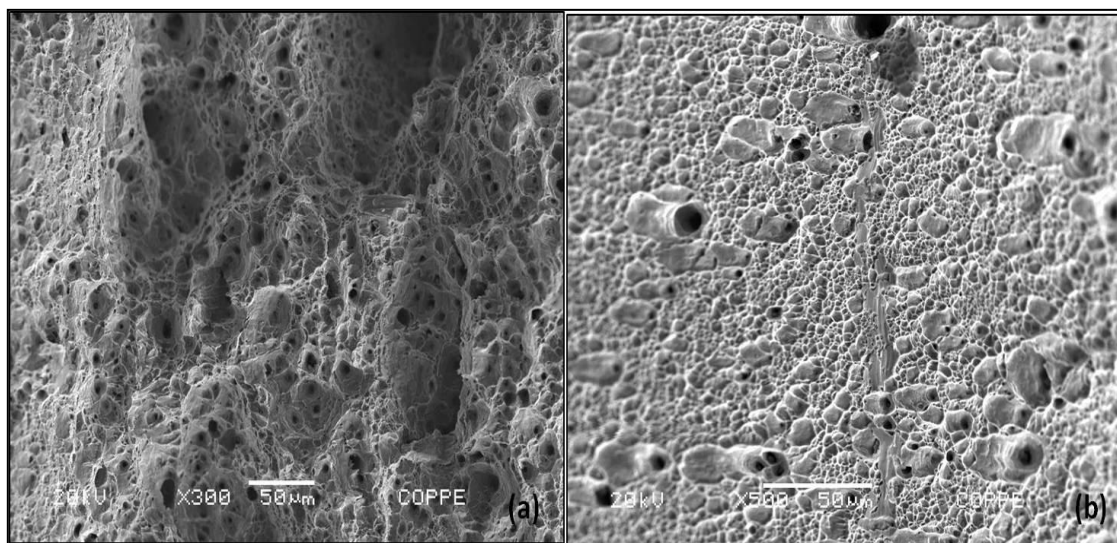


Figura 4.27: MEV: Microfractografia da superfície de fratura do aço UNS S31803 submetido ao ensaio de tração BTD ao ar. (a) 300x. (b) 500x.

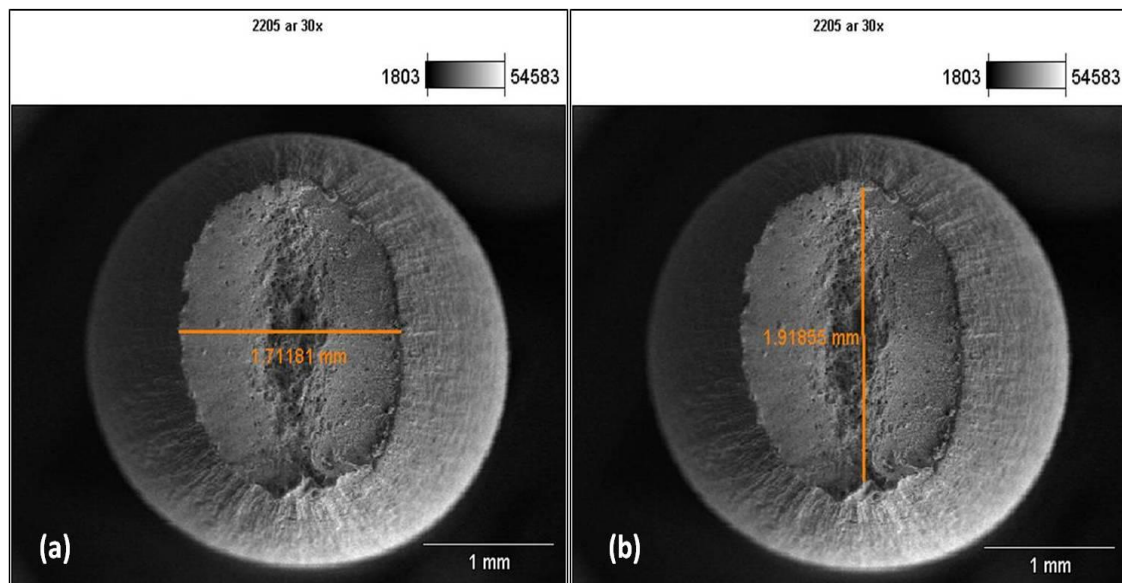


Figura 4.28: MEV: Diâmetro final. Superfície de fratura elíptica do aço UNS S31803 submetido ao ensaio de tração BTB ao ar (30x).

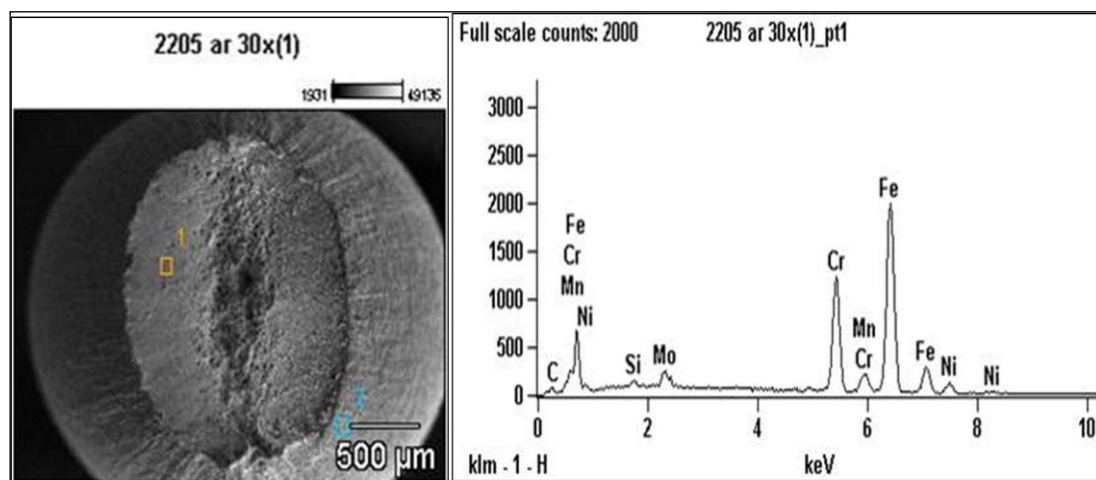


Figura 4.29: MEV: EDS da superfície de fratura do aço UNS S31803 (30x). Ensaio ao ar. Análise semiquantitativa da composição do aço

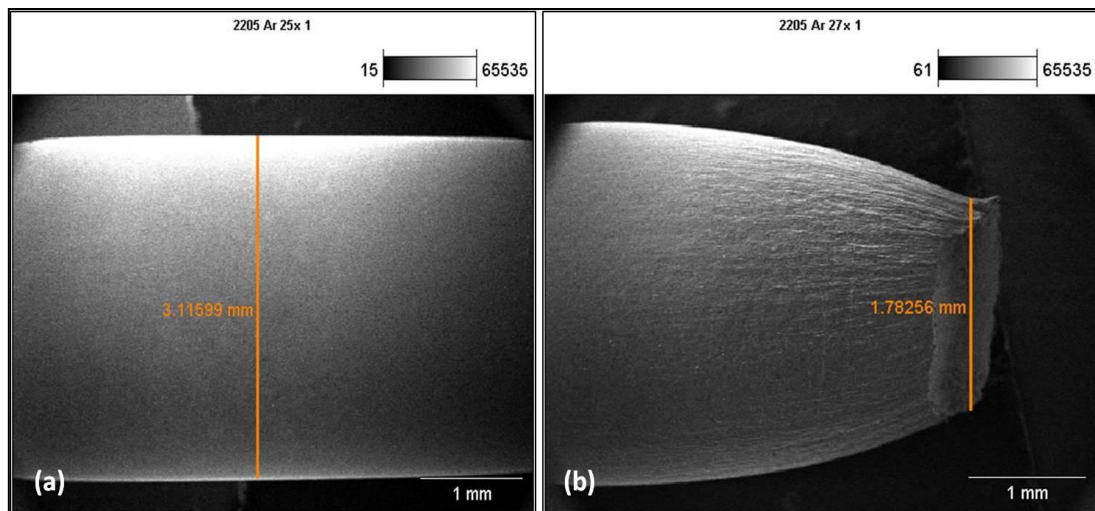


Figura 4.30: MEV: Superfície lateral do aço UNS S31803. Ensaio ao ar. (a) Diâmetro da região distante da fratura do corpo de prova de tração (25x). (b) Diâmetro da região de estrição (27x).

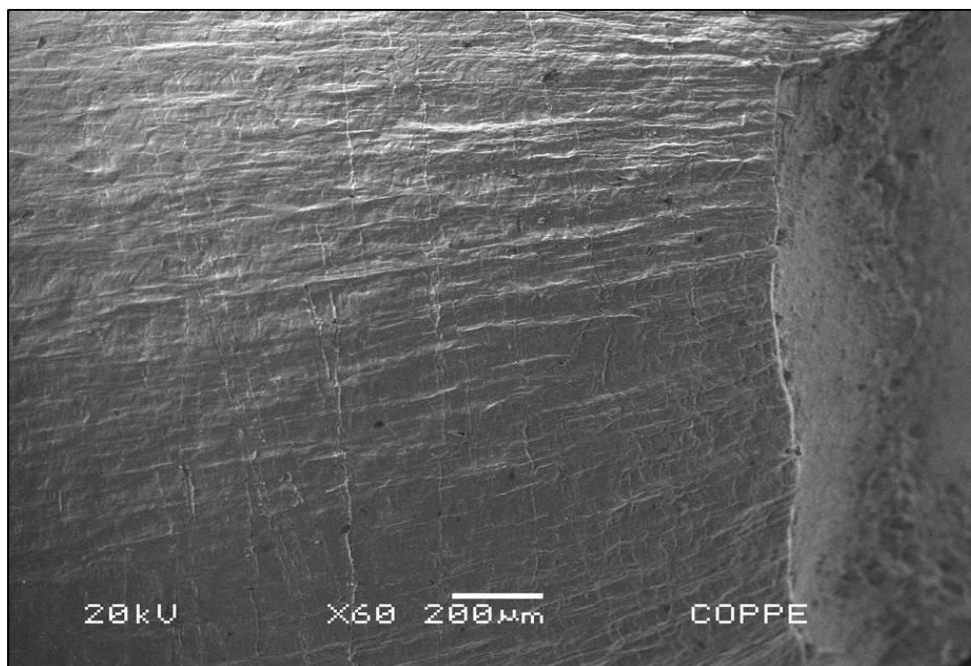


Figura 4.31: MEV: Superfície lateral na região de estrição do aço UNS S31803 (60x). Ensaio ao ar.

O aço UNS S31803 apresentou características de fratura dúctil, na qual é possível observar a presença do coalescimento de microcavidades, os dimples, como observado na Figura 4.27. A superfície de fratura se apresenta de forma elíptica, logo, devem ser levados em consideração os dois eixos da superfície elíptica para a medida do diâmetro, de acordo com a Figura 4.28. O espectro EDS mostra uma análise semiquantitativa dos elementos presentes no aço, caracterizando a composição química do aço inoxidável duplex UNS S31803, como mostra a Figura 4.29. A Figura 4.30 mostra o diâmetro lateral do corpo de prova do aço UNS S31803 na região distante da região de fratura (Fig. 4.30-a) e na região de estricção (Fig. 4.30-b), para observar o quanto o material foi capaz de se deformar até sua ruptura. Neste caso mostra a superfície do material com aproximadamente 85,5% de estricção. Também é possível observar na superfície lateral do material a característica de fratura dúctil do aço, pois são visíveis dimples na região de estricção na superfície lateral do corpo de prova (Figura 4.31). A fratura observada no aço UNS S31803 no ensaio de tração BTD ao ar foi do tipo taça e cone.

As figuras a seguir mostram as análises do aço UNS S32750 do ensaio de tração BTD ao ar.

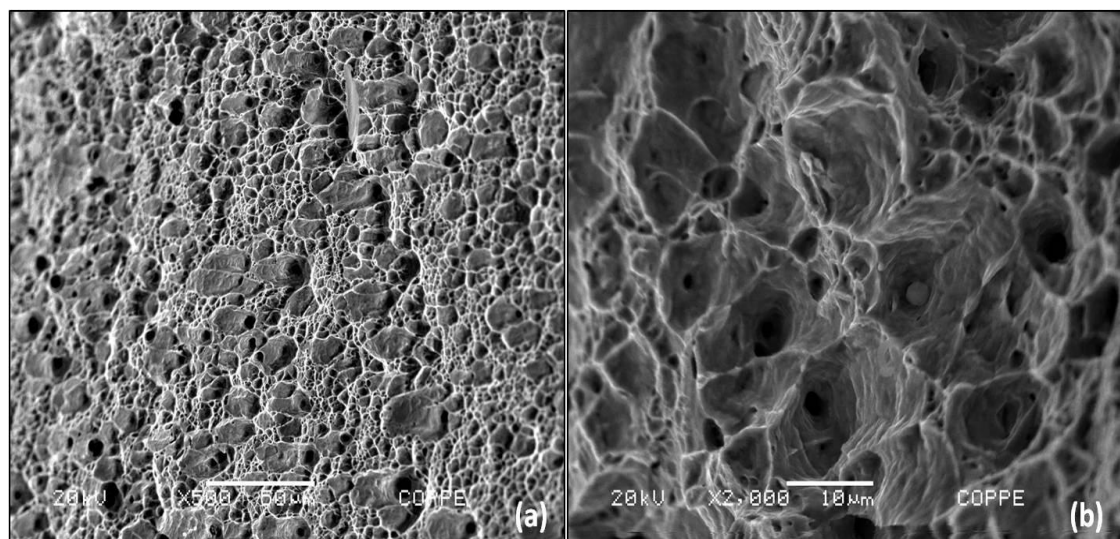


Figura 4.32: MEV: Microfractografia da superfície de fratura do aço UNS S32750 submetido ao ensaio de tração BTD ao ar. (a) 500x. (b) 2000x.

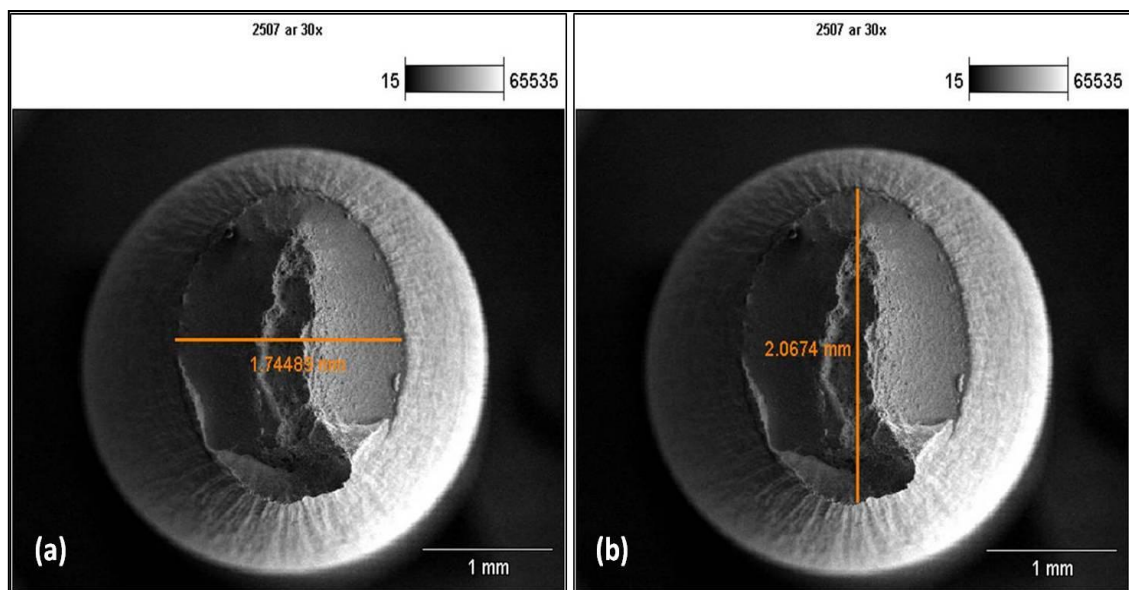


Figura 4.33: MEV: Diâmetro final. Superfície de fratura elíptica do aço UNS S32750 submetido ao ensaio de tração BTB ao ar (30x).

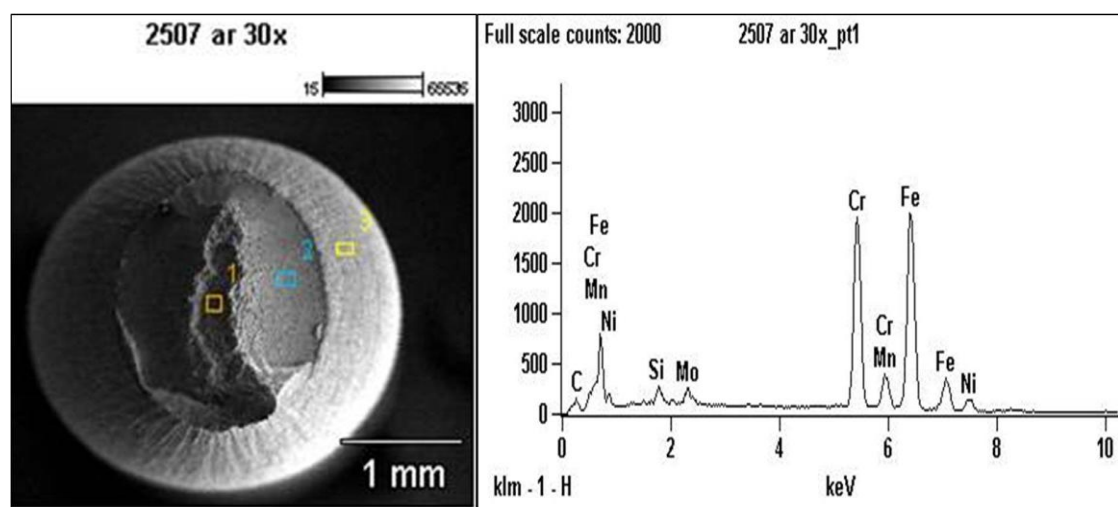


Figura 4.34: MEV: EDS da superfície de fratura do aço UNS S32750. Ensaio ao ar. Análise semiquantitativa da composição do aço (30x).

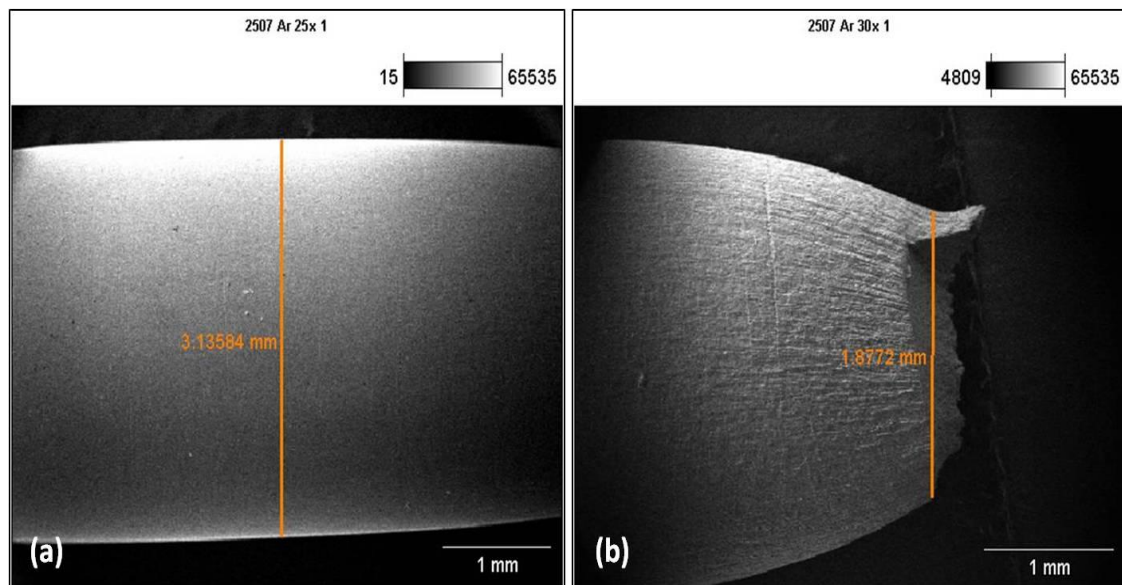


Figura 4.35: MEV: Superfície lateral do aço UNS S32750. Ensaio ao ar. (a) Diâmetro da região distante da fratura do corpo de prova de tração (25x). (b) Diâmetro da região de estricção (30x).

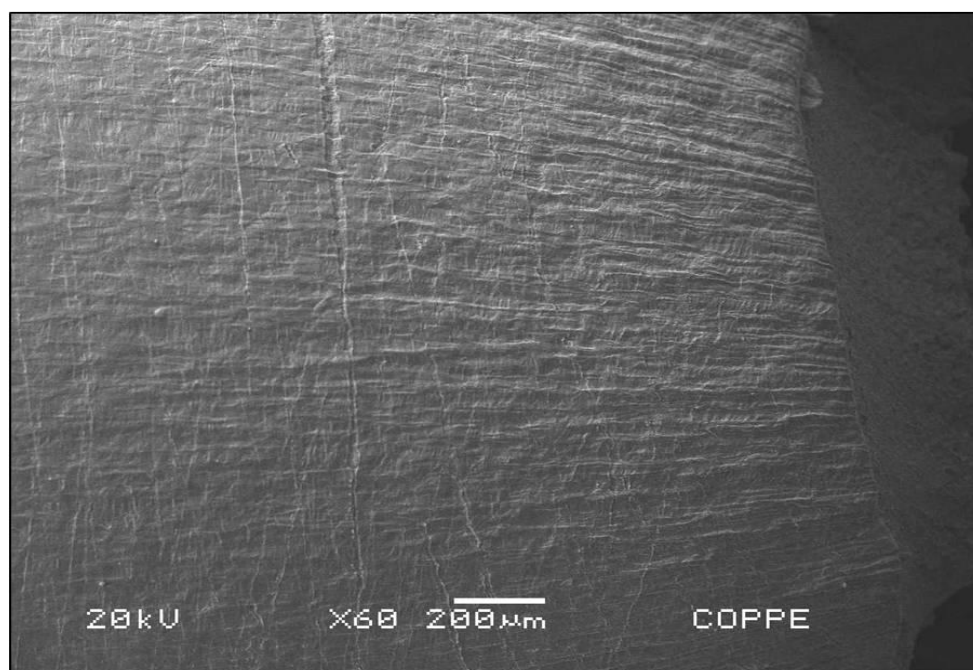


Figura 4.36: MEV: Superfície lateral na região de estricção do aço UNS S32750. Ensaio ao ar. (60x).

Assim como o aço UNS S31803, o aço super duplex UNS S32750 também apresentou características de fratura dúctil, pois é possível observar a presença de

dimples ao longo da superfície de fratura do metal, indicando fratura dúctil, de acordo com a Figura 4.32. A superfície de fratura também se apresentou de forma elíptica e para a medida do diâmetro da região de estricção foi levado em consideração os dois eixos da superfície, como indicado na Figura 4.33. Os elementos de liga presentes na composição química do aço inoxidável super duplex UNS S32750 foram observados pela técnica de EDS, indicado na Figura 4.34. A Figura 4.35-a mostra o diâmetro do aço UNS S32750 na região distante da região de fratura e a Figura 4.35-b na região de estricção. O valor da estricção deste aço foi aproximadamente 78%. Na Figura 4.36 não é visível a presença de dimples na superfície lateral do aço super duplex, mas a fratura observada com a formação de um pescoço no corpo de prova é característico de uma fratura dúctil, do tipo taça e cone. Entretanto, sua redução de área foi menor que no aço duplex, logo podemos considerar que o aço UNS S32750 estudado possui ductilidade menor e de acordo como a curva da Figura 4.26, maior resistência mecânica que o aço UNS S31803.

Na Figura 4.37 podem ser observadas as curvas de tensão vs. deformação dos aços estudados em solução de tiosulfato de sódio.

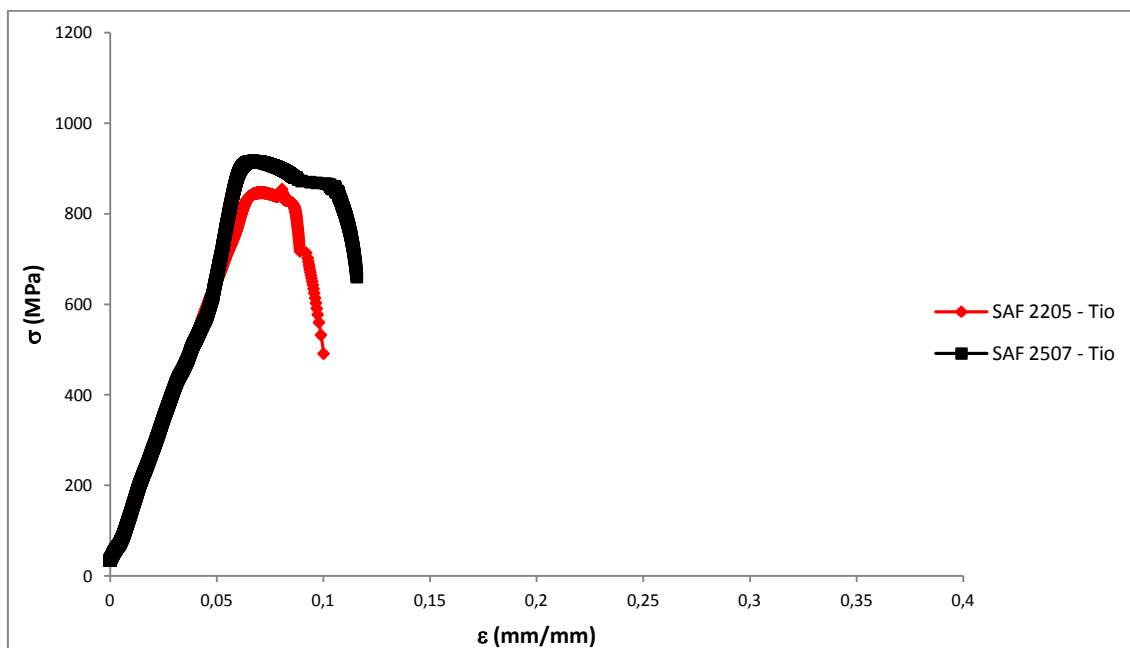


Figura 4.37: Curvas de $\sigma \times \epsilon$ dos aços UNS S31803 e UNS S32750 em tiosulfato de sódio. Taxa de deformação de $8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Em solução de tiosulfato de sódio, o aço UNS S31803 não apresentou diferença significativa nos valores de limite de escoamento, 820 MPa, e no limite de resistência à tração, 846 MPa. Entretanto, o aço duplex mostrou menor deformação total, 11,52%, e menor redução de área, 44,41%. Este fato mostra que o material sofreu perda de ductilidade, ou seja, em solução de tiosulfato, o aço UNS S31803 tem susceptibilidade à fragilização por hidrogênio no ensaio de tração com aplicação do potencial de -1200 mV_{ECS}, pois neste potencial a geração de hidrogênio é favorecida. Apesar de não ocorrer permeação de hidrogênio no aço duplex nos casos estudados, como foi mostrado na seção 4.1.3, o hidrogênio gerado pela solução é absorvido pelo metal, causando perda de ductilidade.

O aço UNS S32750 em tiosulfato de sódio apresentou redução no limite de escoamento, foi de 923 para 903 MPa, e no limite de resistência à tração de 957 para 916 MPa. A deformação total foi reduzida para 12,53% e a redução de área para 60,10%. O aço super duplex também mostrou susceptibilidade a fragilização por hidrogênio no ensaio de tração em tiosulfato de sódio no potencial de -1200 mV_{ECS}.

Depois dos ensaios em solução, foi observada a formação de depósito sobre a superfície dos corpos de prova, tanto em tiosulfato quanto em água do mar sintética. Os materiais foram analisados no MEV com e sem esse depósito sobre a superfície.

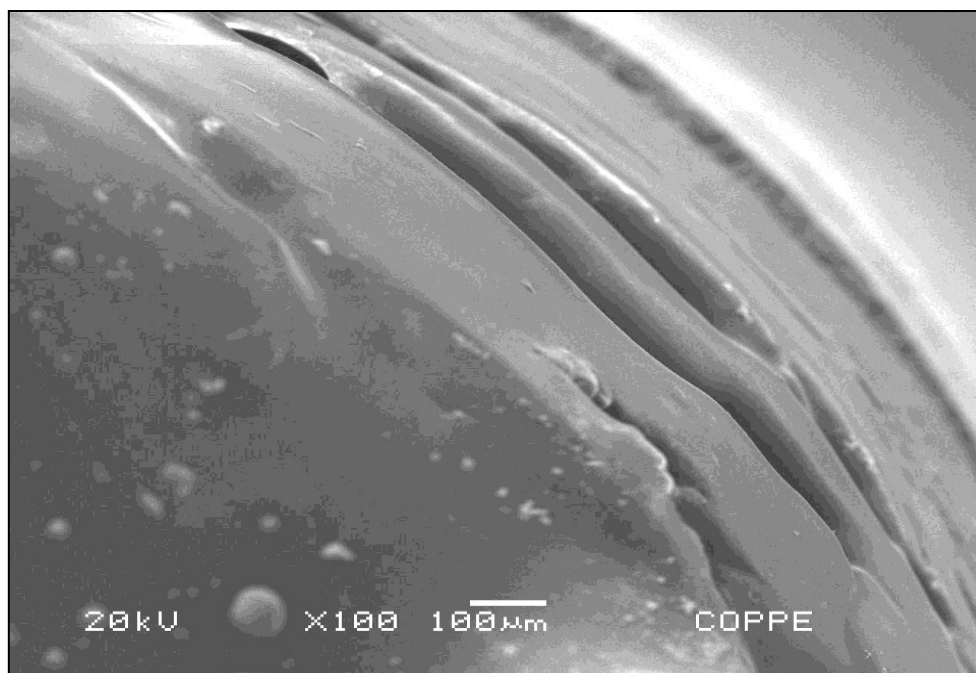


Figura 4.38: MEV: Região de estricção do CP de tração do aço UNS S31803 testado em solução de tiosulfato (100x).

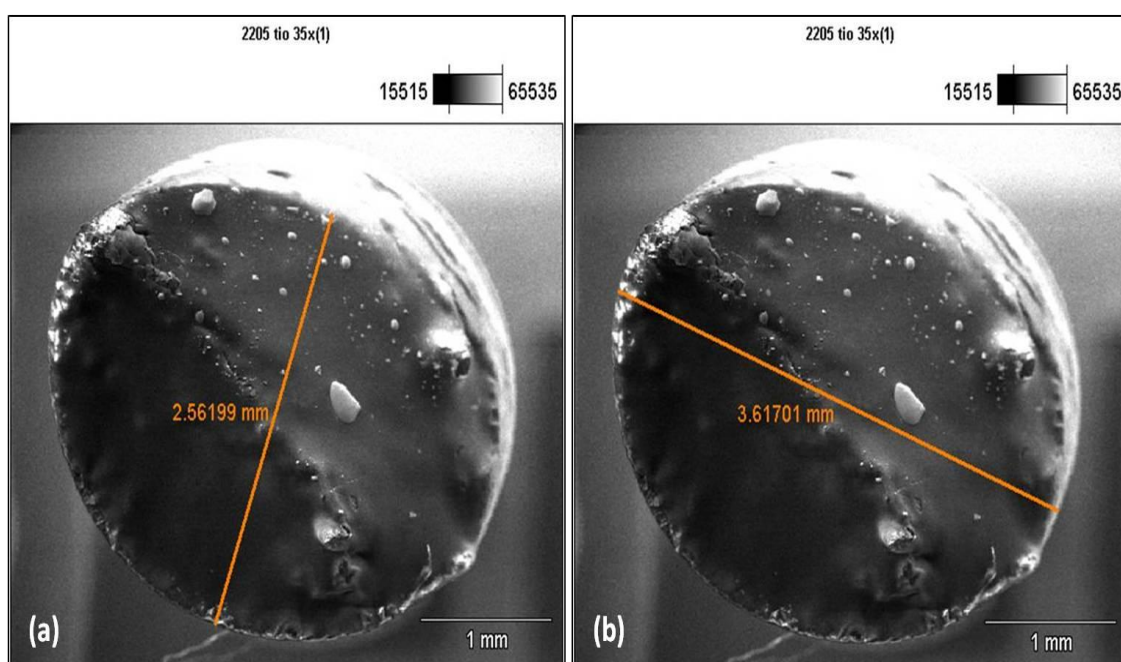


Figura 4.39: MEV: Diâmetro final. Superfície de fratura elíptica do aço UNS S31803 no ensaio de tração BTB em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3} M. (a) 35x. (b) 35x.

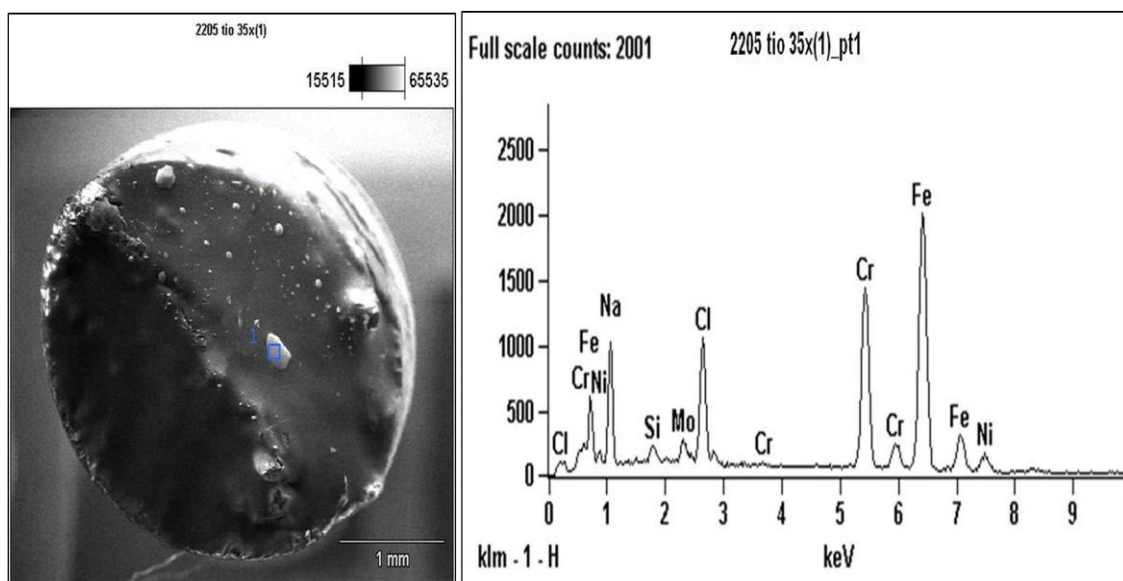


Figura 4.40: MEV: EDS da película sob a superfície de fratura do aço UNS S31803. Análise semiquantitativa da composição da película (35x).

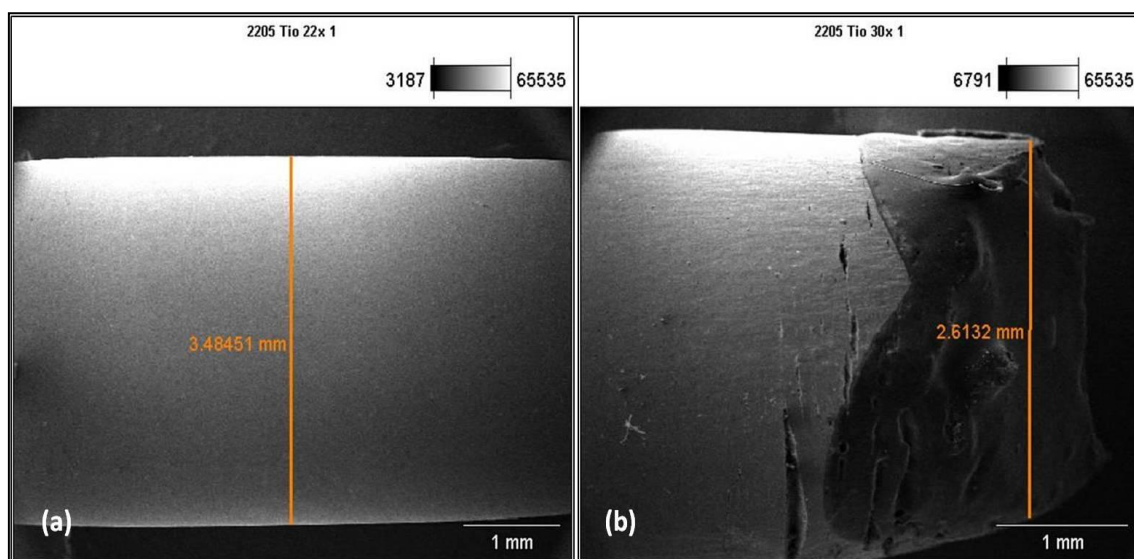


Figura 4.41: MEV: Superfície lateral do aço UNS S31803 após ensaio de tração BTM em tiosulfato de sódio 10^{-3} M. (a) Diâmetro da região distante da fratura do corpo de prova de tração (22x). (b) Diâmetro da região de estrição (30x).

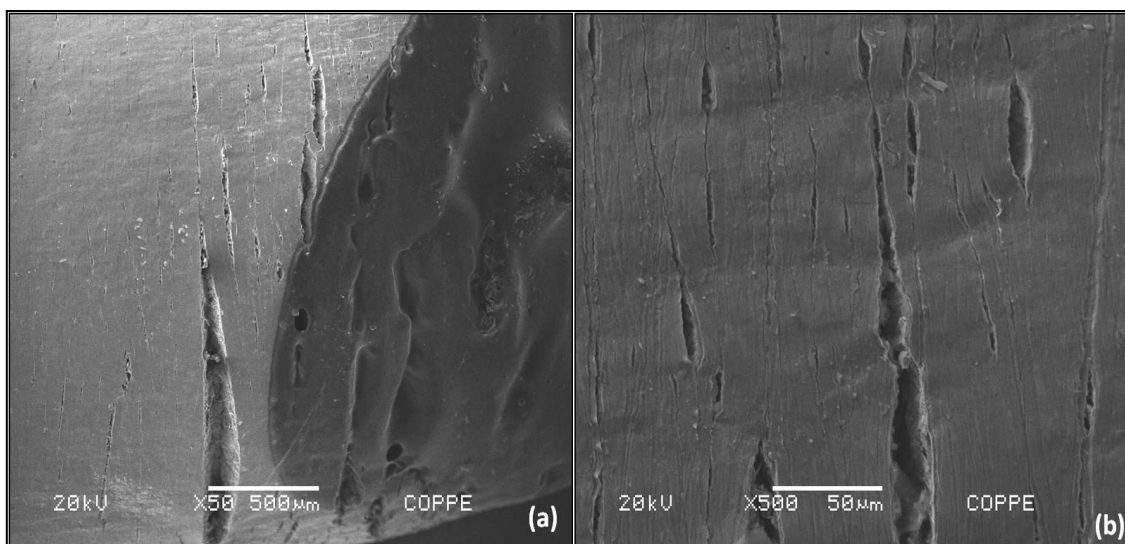


Figura 4.42: MEV: Trincas secundárias na região de estricção da superfície lateral do aço UNS S31803. Solução de tiosulfato de sódio 10^{-3} M. (a) 50x. (b) 500x.

Nas análises realizadas no MEV com o material contendo depósito na superfície, não foi possível avaliar com precisão o aspecto da superfície fraturada. Mas foi possível observar a presença de microtrincas na superfície lateral, na região de estricção, como visto na Figura 4.38, assim como nas Figuras 4.41(b) e 4.42. A presença destas microtrincas indica que o mecanismo de fratura do aço ocorreu por fragilização pelo hidrogênio, visto que em solução de tiosulfato de sódio, sob potencial catódico, ocorre a reação de geração de H_2S na superfície metálica. No caso da solução de tiosulfato de sódio 10^{-3} M, o H_2S gerado na superfície do aço se encontra em pequena quantidade, entretanto, esta quantidade é capaz de diminuir a ductilidade do metal, uma vez que o hidrogênio resultante da redução do H_2 proveniente do H_2S pode ser absorvido pelo aço, fragilizando-o.

Na Figura 4.39 tem-se a superfície de fratura elíptica onde é levada em consideração a medida dos dois eixos para obtenção do diâmetro da região de estricção. A análise semiquantitativa da composição da película presente na superfície do metal foi realizada através da técnica de EDS. Além dos elementos presentes na microestrutura do material foram identificados os elementos sódio (Na) e cloro (Cl), que estão presentes na composição da solução, como pode ser observado na Figura 4.40. A Figura 4.41 mostra a diferença de diâmetro entre a região afastada da superfície de fratura e a região de estricção do aço duplex após ensaio em tiosulfato. Na superfície

lateral, próximo a região de estrição, nota-se a formação de trincas secundárias, já observadas na Figura 4.38 e também indicadas na Figura 4.42. Como já mencionado anteriormente, estas trincas indicam que houve absorção de hidrogênio pelo material, logo, o aço apresentou mecanismo de fratura de fragilização pelo hidrogênio.

Nas figuras a seguir são apresentadas as microfractografias do aço super duplex UNS S32750 após ensaio de tração BTB em solução de tiosulfato.

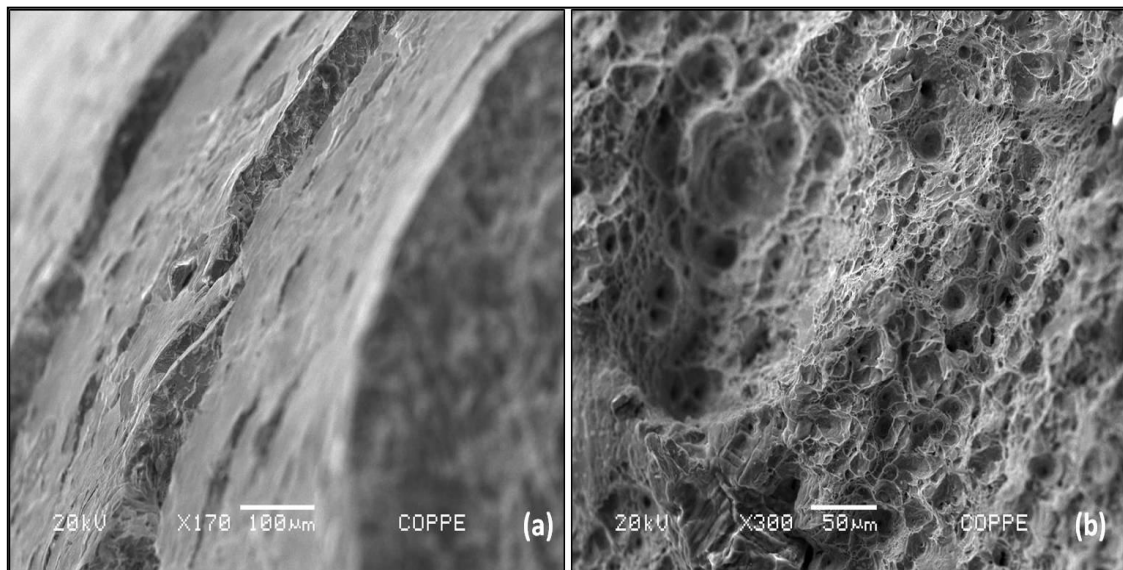


Figura 4.43: MEV: (a) Região próxima à borda da superfície de fratura (170x). (b) Região central da superfície de fratura (300x). Aço UNS S32750 em tiosulfato de sódio.

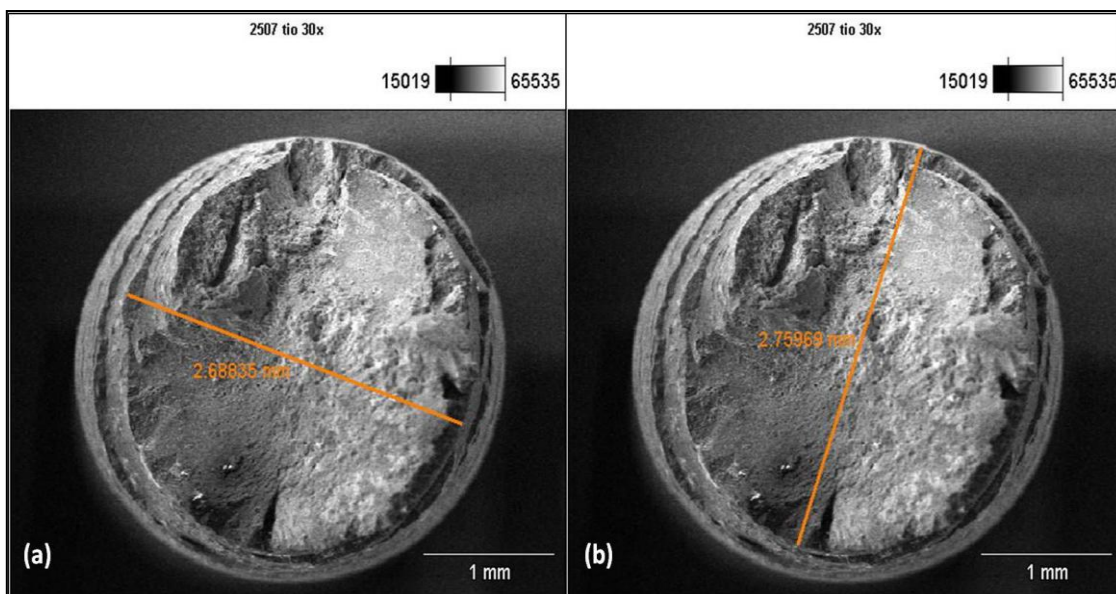


Figura 4.44: MEV: Diâmetro final. Superfície de fratura elíptica do aço UNS S32750 no ensaio de tração BTB em solução de tiosulfato de sódio 10^{-3} M. (a) 30x. (b) 30x.

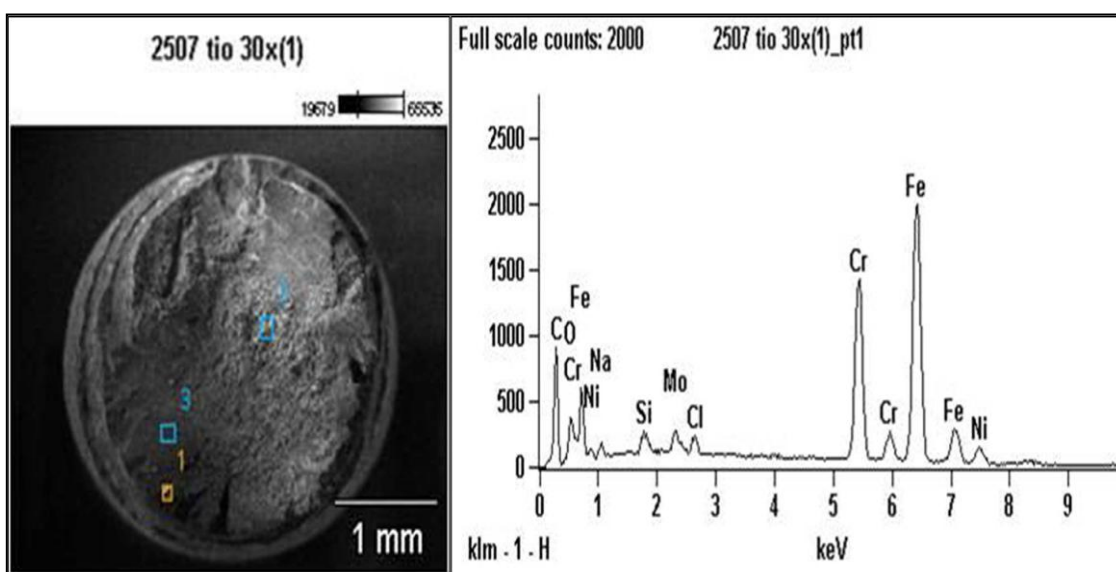


Figura 4.45: MEV: EDS da película sob a superfície de fratura do aço UNS S32750. Análise semiquantitativa da composição da película (30x).

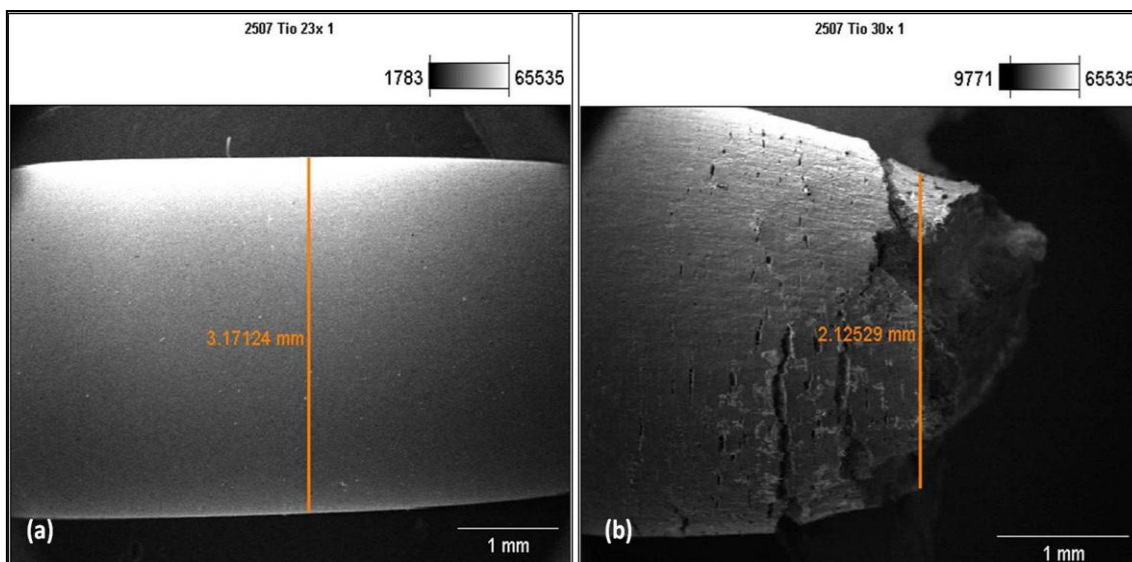


Figura 4.46: MEV: Superfície lateral do aço UNS S32750 após ensaio de tração BTB em tiosulfato de sódio 10^{-3} M. (a) Diâmetro da região distante da fratura do corpo de prova de tração (23x). (b) Diâmetro da região de estricção (30x).

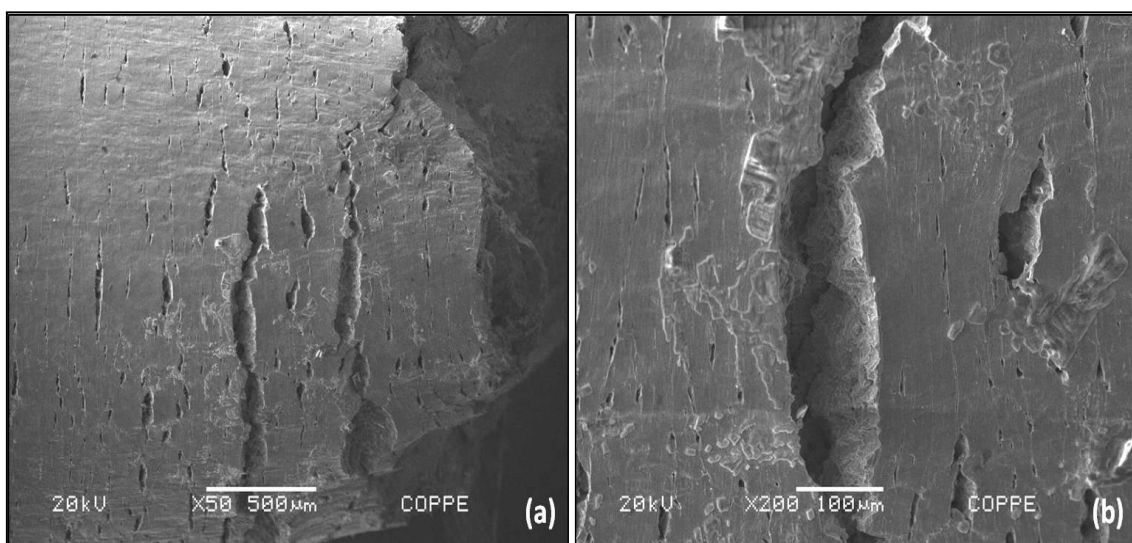


Figura 4.47: MEV: Microtrincas na região de estricção da superfície lateral do aço UNS S32750. Solução de tiosulfato de sódio 10^{-3} M. (a) 50x. (b) 200x.

O aço UNS S32750 apresenta formação de microcavidades ao longo de sua superfície de fratura, característico de uma fratura dúctil, porém há a iniciação de microtrincas na superfície lateral, próxima à região de estricção do aço, como indicado

na Figura 4.43. Na Figura 4.44, a superfície de fratura do aço testado em tiosulfato mostrou-se elíptica, mas os eixos apresentaram menor diferença de comprimento. A análise pela técnica de EDS mostrou que na composição da incrustação havia Na e Cl, que são elementos provenientes da composição química da solução, esta análise pode ser observada na Figura 4.45. A diferença entre o diâmetro do material na região afastada da superfície de fratura e o na região de estricção é mostrada na Figura 4.46. A evidência de trincas secundárias na superfície lateral do aço UNS S32750 fica mais evidente na Figura 4.47, indicando a susceptibilidade do aço ao trincamento induzido pelo hidrogênio.

Após as análises realizadas anteriormente ambos os aços foram decapados e limpos. A superfície de fratura do aço UNS S31803, após de decapada e limpa, pode ser mais bem observada nas figuras a seguir.

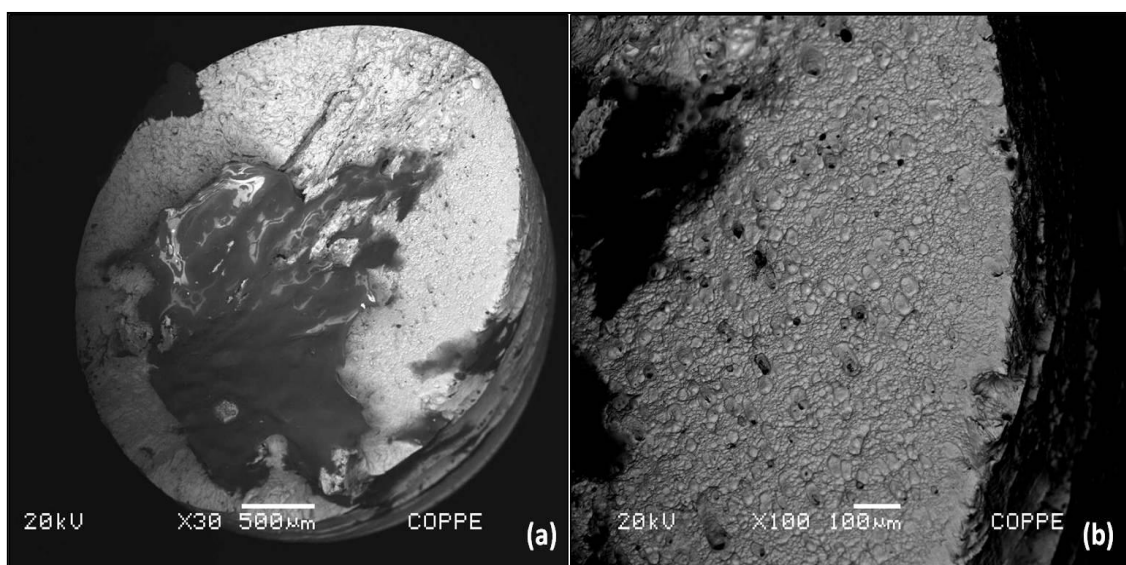


Figura 4.48: MEV: Superfície de fratura após decapagem e limpeza do aço UNS S31803. Ensaio BTB em tiosulfato. (a) 30x. (b)100x.

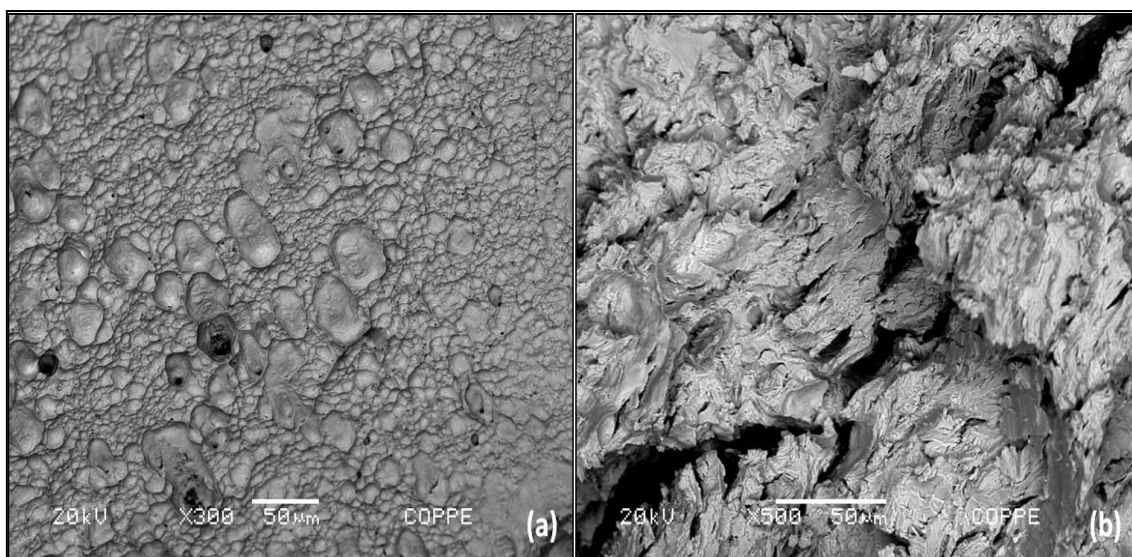


Figura 4.49: MEV: Superfície de fratura do aço duplex UNS S31803. Ensaio BTB em tiosulfato. (a) Microcavidades (300x). (b) Propagação de trincas (500x).

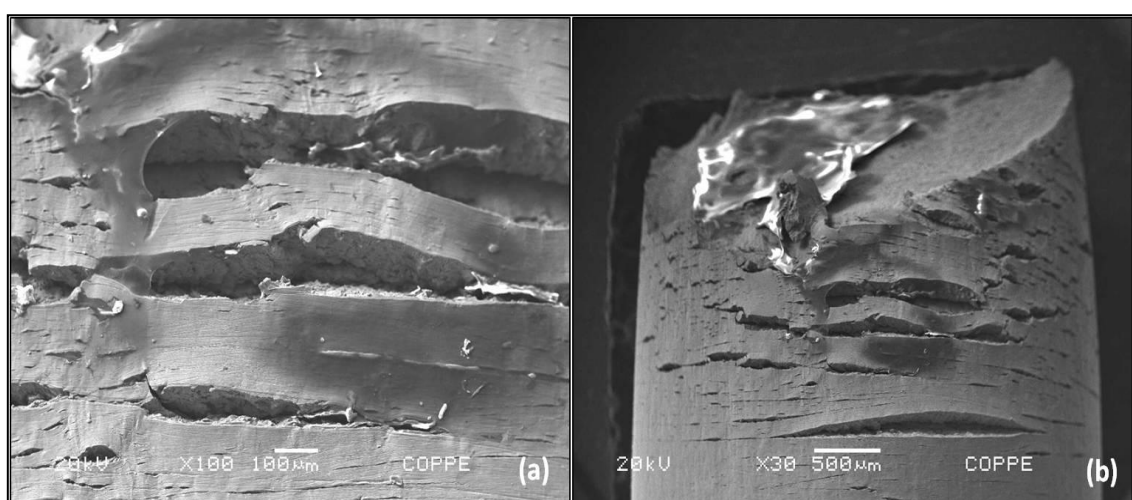


Figura 4.50: MEV: Trincas próximas à região de estrição na superfície lateral do aço duplex UNS S31803. Ensaio BTB em tiosulfato. (a) 100x. (b) 30x.

No ensaio de tração BTB em solução de tiosulfato do aço UNS S31803 pode ser notada a perda de plasticidade (ductilidade) do material, pela menor redução de área

apresentada, assim como pela superfície de fratura e superfície lateral observadas nas Figuras 4.48, 4.49 e 4.50.

Na Figura 4.48 a superfície de fratura apresenta um aspecto facetado brilhante, que segundo Zapffe e Clogg (2002) ocorre devido à propagação das trincas a diferentes níveis, mesmo quando esta se dá em planos paralelos. Entretanto também há formação de microcavidades (dimples), que ocorre devido à deformação plástica na fase austenítica (ZAPFFE e CLOGG, 2002). Esse aspecto misto da superfície de fratura pode ser melhor observado na Figura 4.49, que exibe inúmeros dimples em determinadas regiões da superfície de fratura (Figura 4.49-a) e na Figura 4.49-b tem-se a presença de trincas secundárias ao longo da seção transversal do material fraturado, além do aspecto transgranular da superfície de fratura, corroborando a susceptibilidade deste aço ao trincamento induzido pelo hidrogênio. Trincas secundárias podem ser observadas na superfície lateral do material, de acordo com a Figura 4.50.

A superfície de fratura do aço UNS S32750, após decapagem e limpeza, pode ser mais bem analisada nas Figuras 4.51, 4.52 e 4.53.



Figura 4.51: MEV: Superfície de fratura após decapagem e limpeza do aço UNS S32750. Ensaio BTB em tiosulfato (500x).

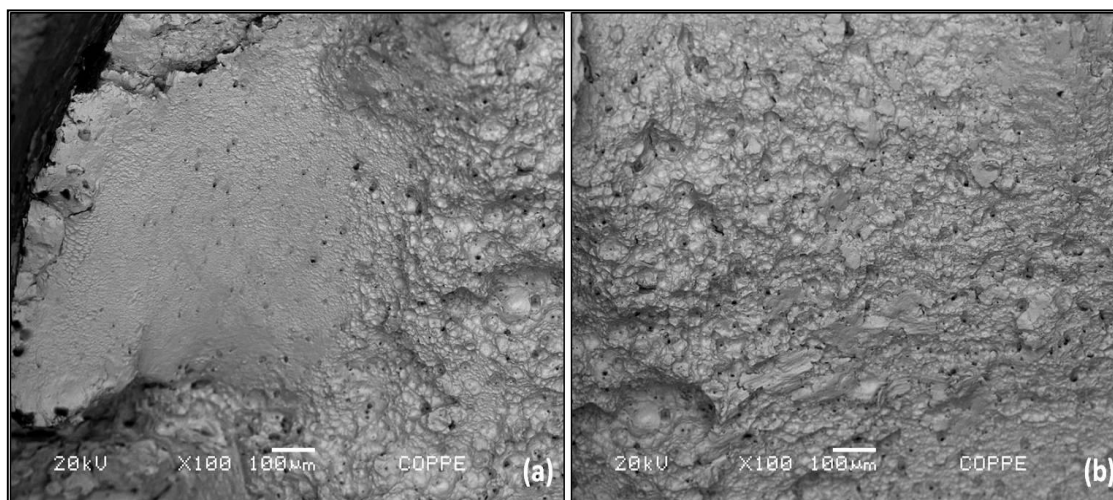


Figura 4.52: MEV: Superfície de fratura do aço super duplex UNS S32750. Ensaio BTD em tiosulfato. (a) Borda da superfície de fratura (100x) (b) Centro da superfície de fratura (100x).

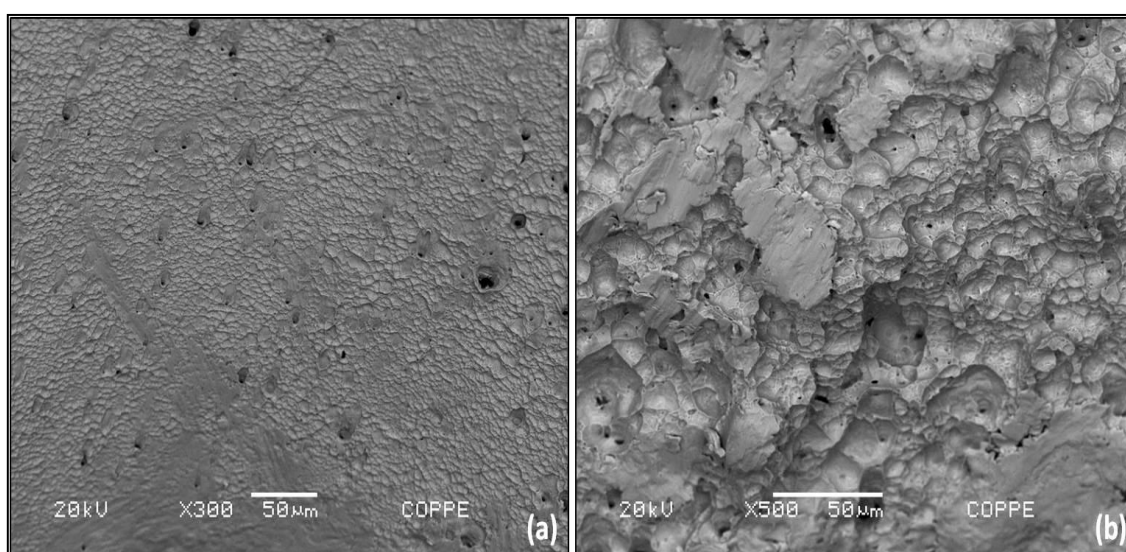


Figura 4.53: MEV: Aspecto da superfície de fratura do aço UNS S32750. Ensaio BTD em tiosulfato. (a) 300x. (b) 500x.

O aço UNS S32750 também apresentou sua superfície de fratura com aspecto misto, como pode ser observado na Figura 4.51. Em algumas regiões da borda do aço

percebe-se uma superfície com aspecto característico de fratura por clivagem, como indicado na Figura 4.52-a. Em outras regiões, ao longo da superfície o material apresentam-se inúmeros dimples, característico de fratura dúctil, de acordo com a Figura 4.52-b. Na Figura 4.53 isto se repete, há regiões em que o aço exibe um aspecto de fratura dúctil, com a presença de inúmeros dimples (Figura 4.53-a) e de fratura frágil, ou seja, por clivagem (Figura 4.53-b).

Os aços estudados podem apresentar este aspecto misto na superfície de fratura devido a sua microestrutura duplex, pois o efeito do hidrogênio ocorre somente na fase ferrítica. Segundo Linton (2004), os aços duplex em meios contendo H_2S , mesmo em pequenas concentrações, pode ter como operante o mecanismo de fragilização pelo hidrogênio na fase ferrítica, enquanto a fase austenítica é teoricamente mais resistente a este mecanismo. Para o mecanismo de fragilização pelo hidrogênio em estruturas ligadas a um sistema de proteção catódica, as ilhas de austenita presentes no aço duplex fornecem efeito benéfico ao aço. Logo, o aspecto dúctil em regiões do aço que sofreu fragilização ocorreu devido às ilhas de austenita presentes na microestrutura duplex.

De acordo com o estudo desenvolvido por Jambo e Gomes (2004), um tubo de aço super duplex UNS S32750 falhou em serviço, este material se encontrava na região de entrada de água ácida de um refervedor em uma Unidade de Tratamento de Água Ácida (UTA) de refinaria. Nesta região, a concentração de H_2S era elevada, visto que a água não havia sido tratada. Silva (2011) estudou a morfologia da trinca na superfície transversal deste tubo e observou que o aspecto da superfície transversal da trinca era transgranular na fase ferrítica. Também foi observada a propagação da trinca principal e de trincas secundárias através matriz ferrítica do material. O aço UNS S32750 encontrava-se em um meio com elevada concentração de H_2S , além de tensões aplicadas e/ou residuais. A união destes fatores pode ter ocasionado a nucleação de trincas, pois o H_2 proveniente da redução do H_2S contido no meio penetrou na fase ferrítica do aço, na qual o H_2 tem baixa solubilidade, e ocasionou a iniciação da trinca que se propagou por difusão do hidrogênio, propagando-se também em algumas regiões, na interface ferrita/austenita. Com base nisso, foi confirmado o mecanismo de trincamento pela fragilização por hidrogênio.

Os aços UNS S31803 e UNS S32750 também foram analisados em água do mar sintética sob a taxa de deformação de $8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, os resultados obtidos são mostrados nas curvas tensão vs. deformação na Figura 4.54.

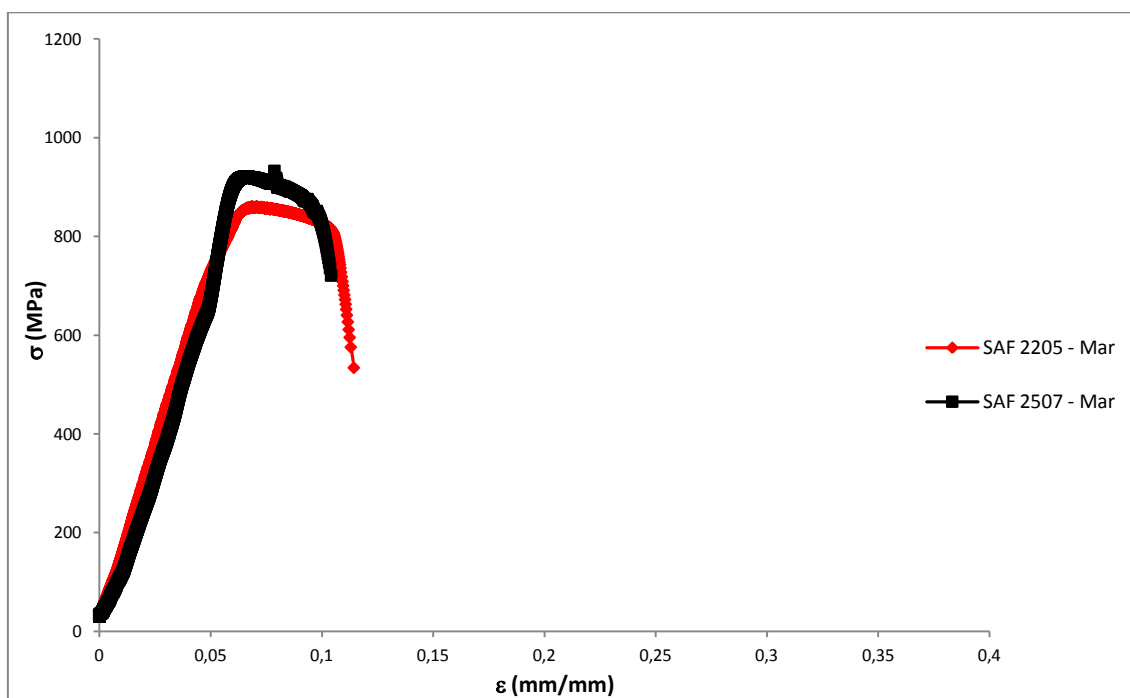


Figura 4.54: Curvas de $\sigma \times \epsilon$ dos aços UNS S31803 e UNS S32750 em água do mar sintética.

Em água do mar sintética o aço UNS S31803 mostrou, de acordo com a curva, maior limite de escoamento, 833 MPa, mas este valor pode ser considerado similar aos valores obtidos ao ar e em tiossulfato, pois são muito próximos. Logo, podemos considerar que o limite de escoamento do aço UNS S31803 não se altera quando comparado ao ar e nas soluções estudadas. O limite de resistência à tração, assim como o limite de escoamento pode ser considerado como constante, 859 MPa, visto que os valores são muito próximos. A deformação total do aço duplex até a fratura foi 11,45%, e a redução de área 54,08%. O aço duplex também sofreu fragilização apesar de o seu limite de escoamento e limite de resistência à tração não terem se alterado, Figura 4.54.

Gomes e Farias (2010) também realizaram ensaios de tração BTB com o aço UNS S31803 em água do mar sintética, preparada de acordo com a norma ASTM D1141, no potencial catódico de $-1200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ sob uma taxa de deformação

intermediária entre os ensaios realizados neste trabalho. O estudo concluiu que o aço duplex mostrou uma perda na plasticidade, pelo efeito do hidrogênio. Isso comprova que a taxa de deformação aplicada tem efeito nas propriedades mecânicas dos aços duplex em condições de tração no meio corrosivo, ou seja, mostra que há uma taxa de deformação limite, na qual não ocorre a fragilização por hidrogênio do metal. Visto que os testes realizados por Gomes e Farias (2010), mostrou susceptibilidade à fragilização por hidrogênio sob uma taxa de deformação aplicada intermediária entre as taxas utilizadas nesse trabalho.

As figuras a seguir mostram as microfractografias observadas no MEV com precipitado sob a superfície, para análise do mecanismo de fratura dos aços UNS S31803 e UNS S32750 em água do mar sintética.

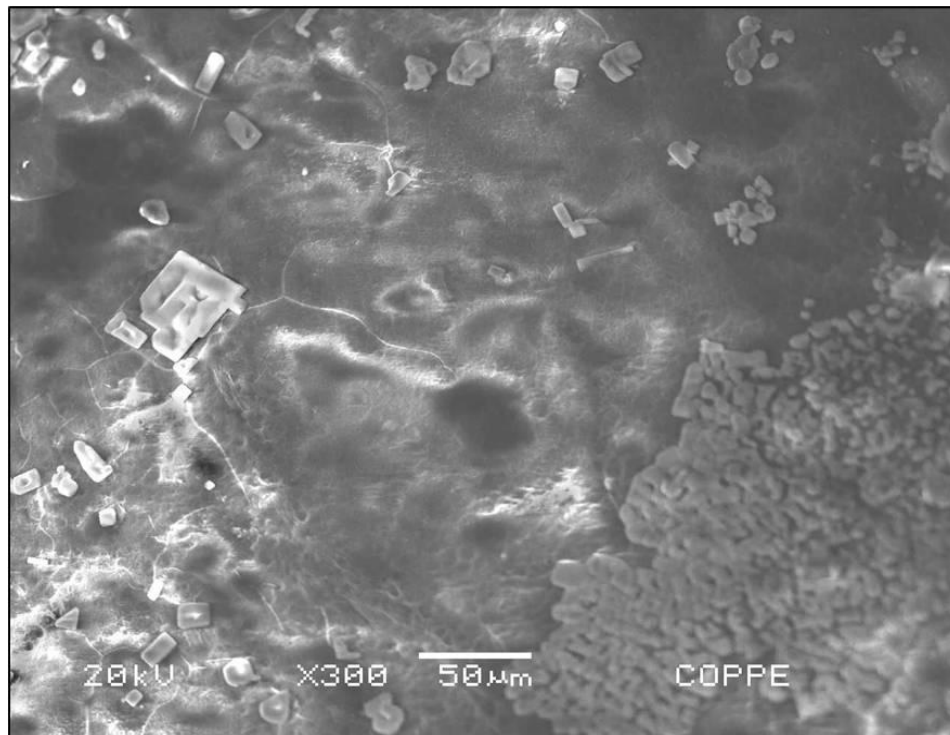


Figura 4.55: MEV: Superfície de fratura do aço UNS S31803 com presença de precipitado. Ensaio BTB em água do mar sintética (300x).

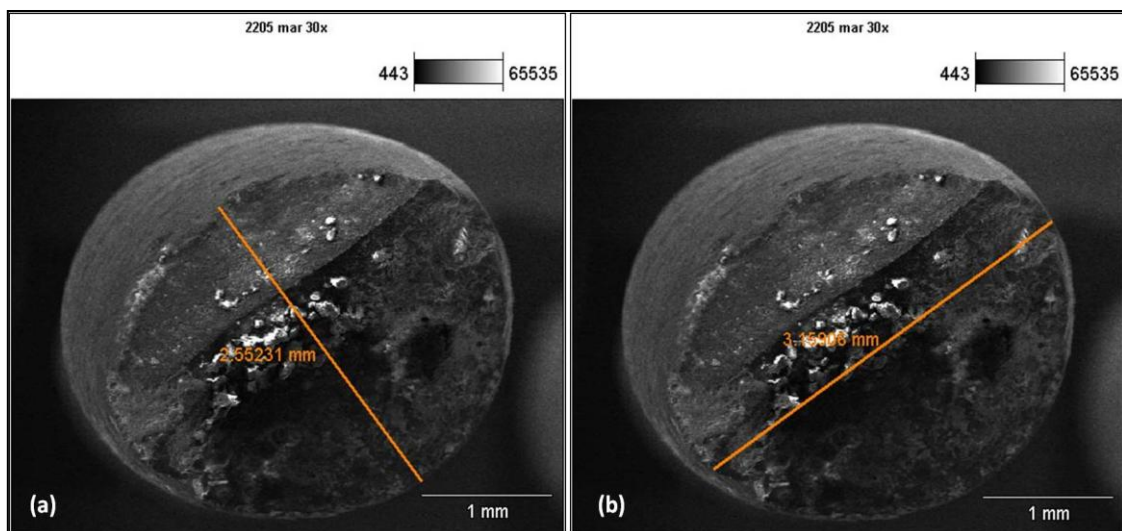


Figura 4.56: MEV: Diâmetro da região de estricção do corpo de prova fraturado do aço UNS S31803. Ensaio BTB em água do mar sintética. (a) 30x. (b) 30x.

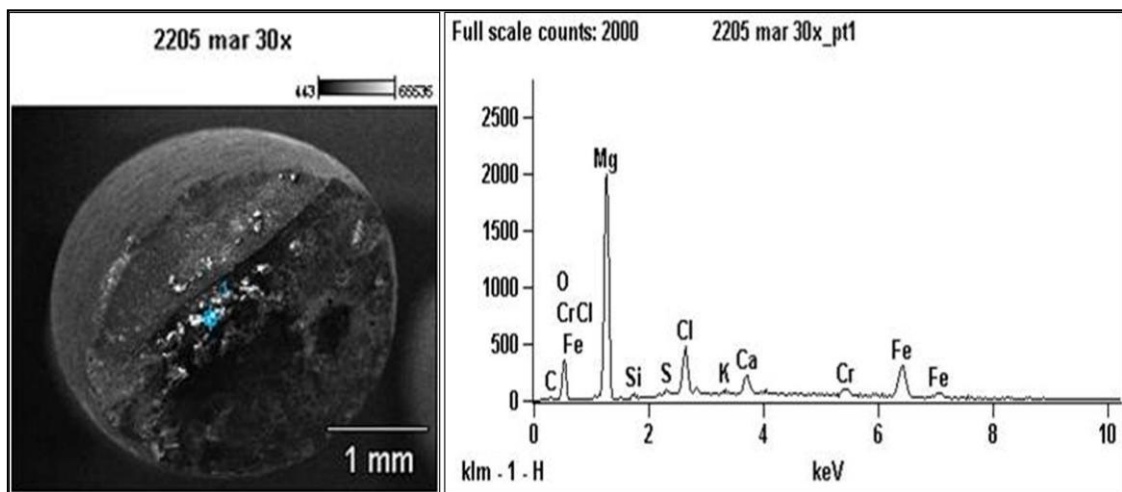


Figura 4.57: MEV: EDS do precipitado sob a superfície do corpo de prova do aço UNS S31803 (30x). Ensaio de tração BTB em água do mar sintética.

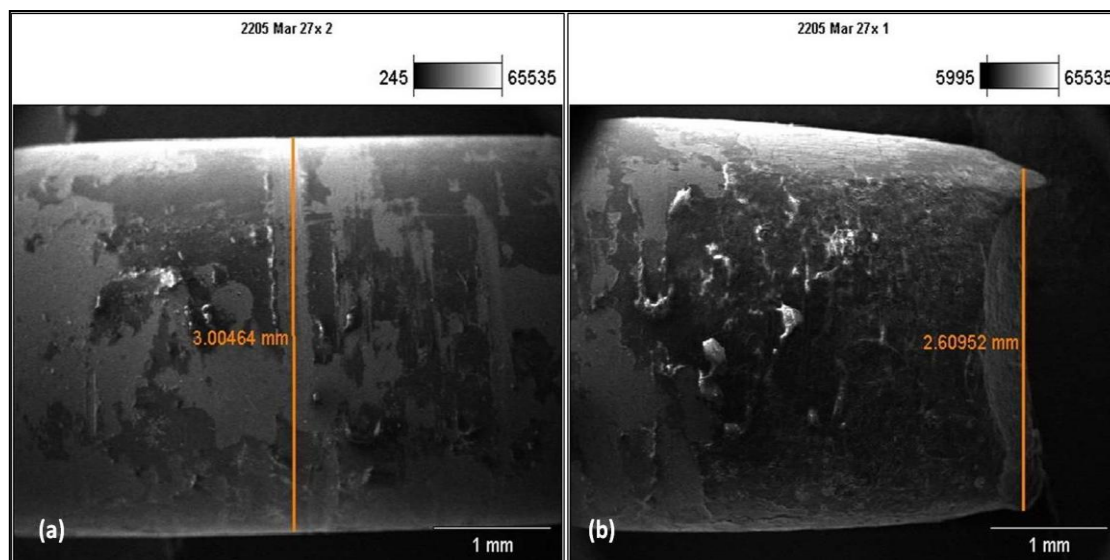


Figura 4.58: MEV: Diâmetro da superfície lateral do aço UNS S31803. Ensaio BTM em água do mar sintética. (a) Diâmetro da região afastada da estrição (27x). (b) Diâmetro na estrição (27x).

Com a formação de precipitado sobre a superfície do material testado em água do mar sintética não foi possível analisar a superfície de fratura do mesmo, como indicado na Figura 4.55. A superfície de fratura do aço UNS S31803 teve formato elíptico, entretanto, mostrou menor redução de área em água do mar sintética que ao ar, mostrando o efeito da fragilização pelo hidrogênio, como visto na Figura 4.56. O resultado do EDS indicado na Figura 4.57 mostra a presença de Ca, Mg, K, Cl e S no precipitado sobre a superfície do corpo de prova. Estes são elementos que estão presentes na composição da solução de teste, e sendo assim estes são apenas elementos contidos nos precipitados. Na Figura 4.58 observa-se a menor estrição do corpo de prova testado em água do mar sintética, pois a diferença entre os diâmetros na estrição e na região afastada da mesma é menor, se comparada a ensaio BTM ao ar.

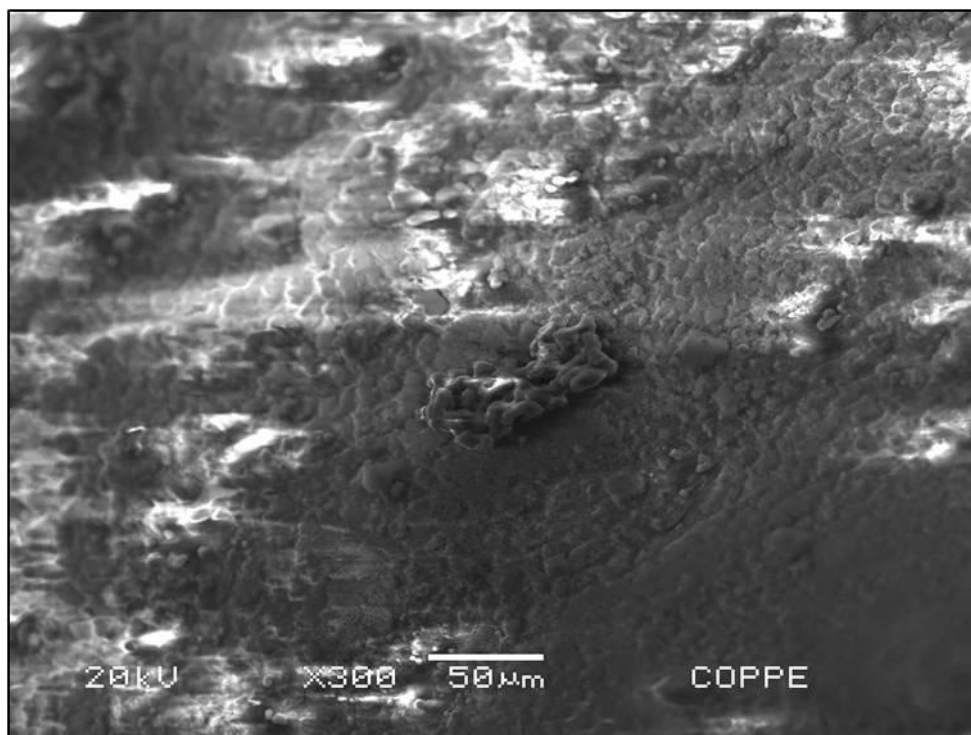


Figura 4.59: MEV: Superfície de fratura do aço UNS S32750 com presença de precipitado. Ensaio BTM em água do mar sintética (300x).

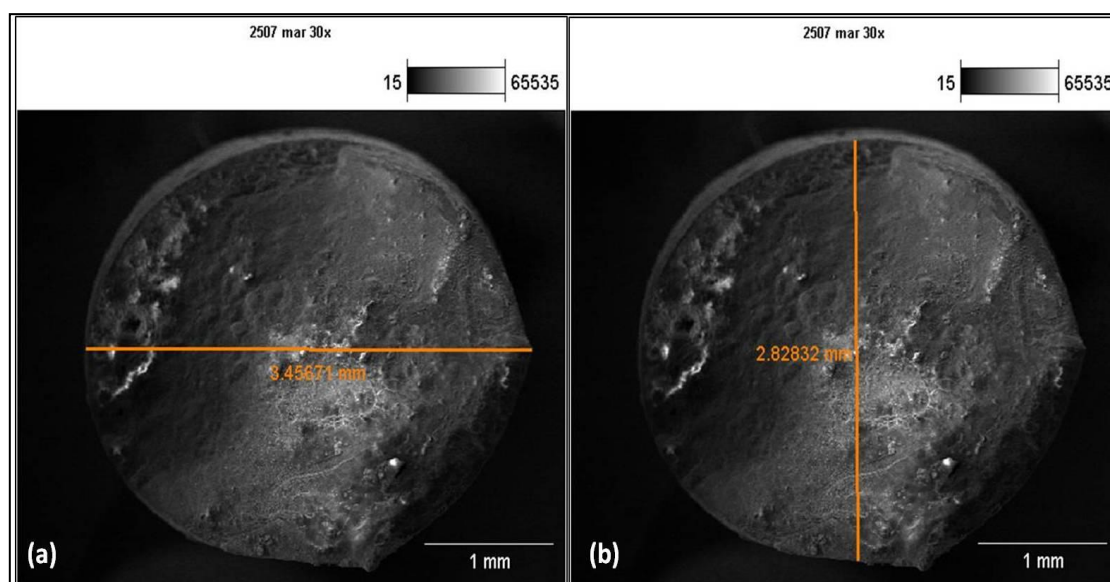


Figura 4.60: MEV: Diâmetro da região de estricção do corpo de prova fraturado do aço UNS S32750. Ensaio BTM em água do mar sintética. (a) 30x. (b) 30x.

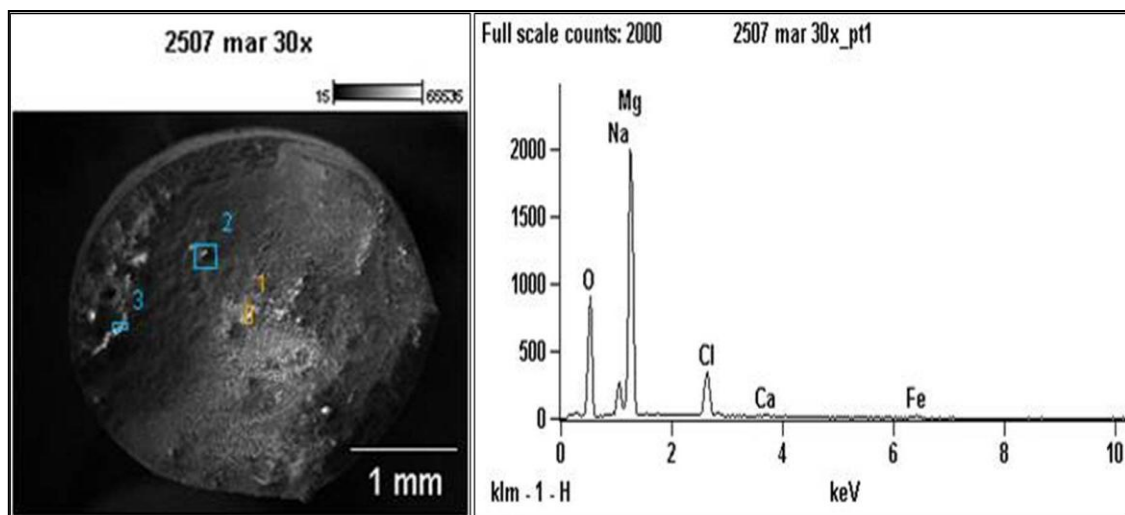


Figura 4.61: MEV: EDS do precipitado sob a superfície do corpo de prova do aço UNS S32750 (30x). Ensaio de tração BTM em água do mar sintética.

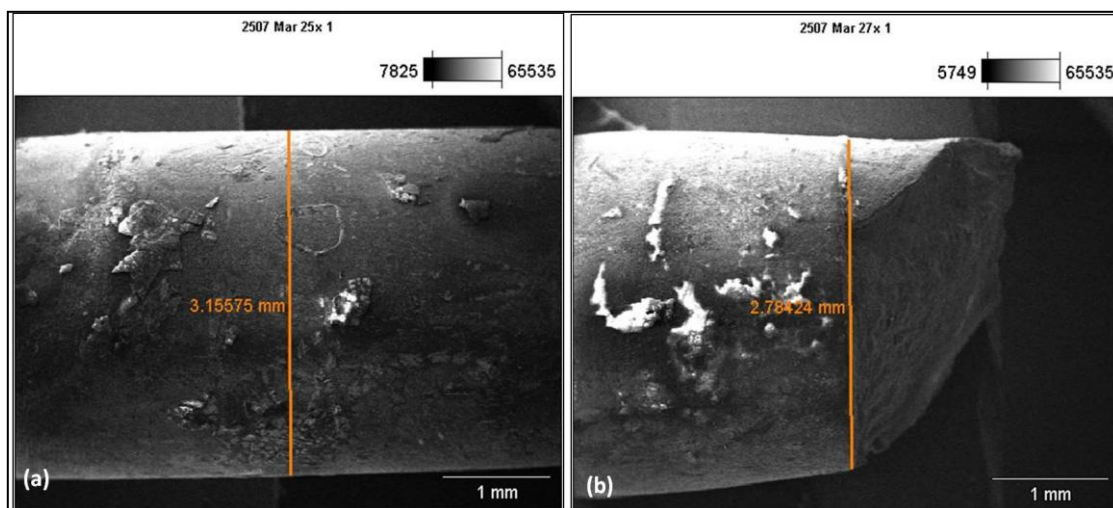


Figura 4.62: MEV: Diâmetro da superfície lateral do aço UNS S32750. Ensaio BTM em água do mar sintética. (a) Diâmetro da região afastada da estrição (25x). (b) Diâmetro na estrição (27x).

No aço UNS S32750 também não foi possível observar a superfície de fratura do material, devido ao precipitado sobre a superfície da amostra, como observado na Figura 4.59. A superfície de fratura do aço UNS S32750 também apresentou formato elíptico, com menor redução de área em água do mar sintética que ao ar, mostrando a

susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio, como visto na Figura 4.60. Na Figura 4.61 o EDS identificou como elementos presentes no precipitado sobre a superfície do material Na, Mg, Cl e Ca, que são elementos presentes na composição química da solução, logo, a incrustação sobre a superfície dos corpos de prova é formada pelos elementos presentes na composição da solução. Na Figura 4.62 a menor estricção do corpo de prova testado em água do mar sintética é observada, devido a menor diferença entre os diâmetros na estricção e na região afastada da mesma.

As figuras a seguir apresentam as microfractografias observadas no MEV com a superfície decapada e limpa, para análise do mecanismo de fratura dos aços UNS S31803 e UNS S32750 em água do mar sintética.

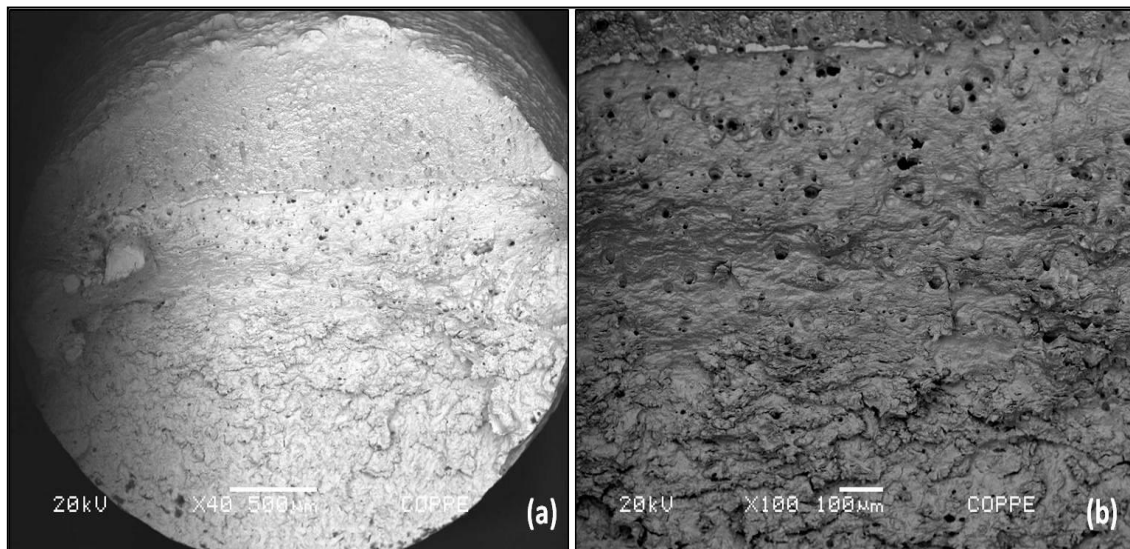
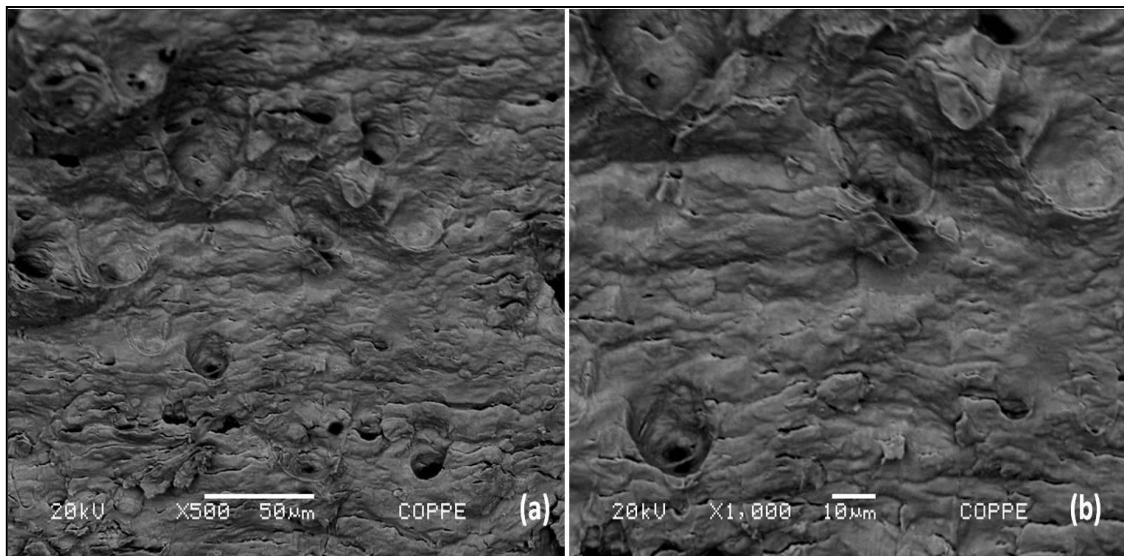
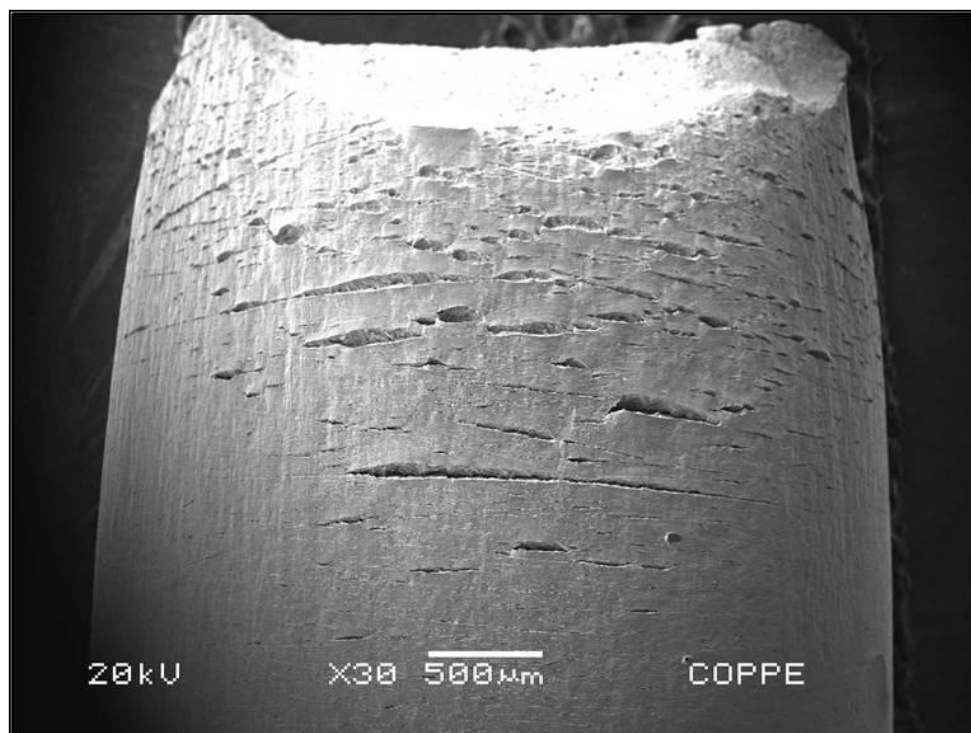


Figura 4.63: MEV: Superfície de fratura do aço UNS S31803. Ensaio BTB em água do mar sintética. (a) 40x. (b) 100x.



**Figura 4.64: MEV: Aspecto da superfície de fratura do aço UNS S31803. Ensaio
 BTM em água do mar sintética. (a) 500x. (b) 1000x.**



**Figura 4.65: MEV: Superfície lateral na região de estricção do aço UNS S31803.
 Ensaio BTM em água do mar sintética (30x).**

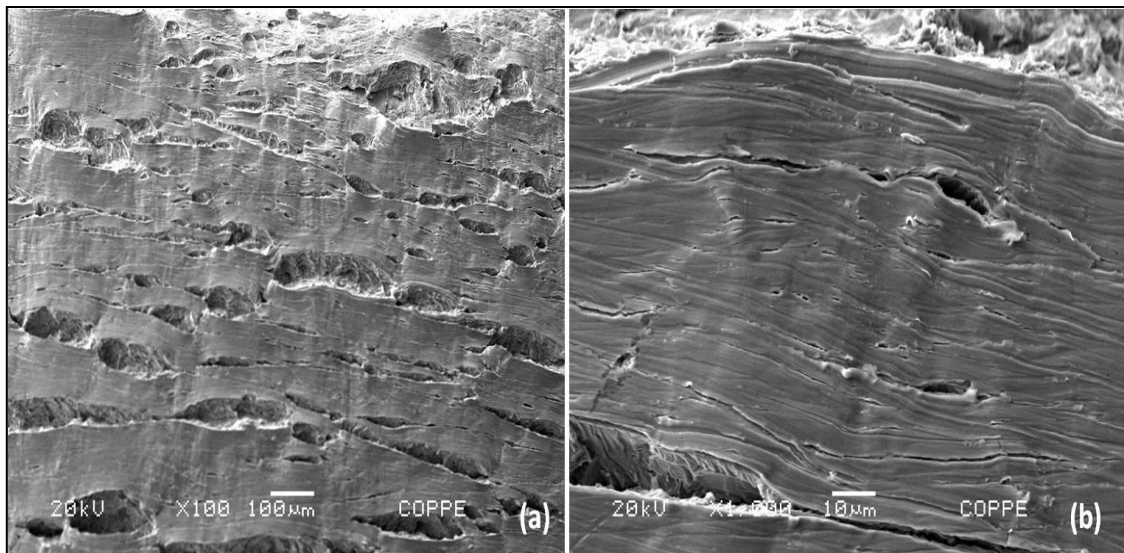


Figura 4.66: MEV: Aspecto da superfície lateral na região de estricção do aço UNS S31803. Ensaio BTB em água do mar sintética. (a) 100x. (b) 1000x.

O aspecto da superfície de fratura do aço duplex foi misto, como indicado na Figura 4.63. Segundo Fellows *et al.* (1974), mecanismos mistos de fratura são muito comuns em aços inoxidáveis duplex e super duplex em meios nos quais o aço pode mostrar susceptibilidade ao trincamento induzido pelo hidrogênio. No caso deste aço ocorreu o mecanismo de clivagem juntamente com o coalescimento de microcavidades. Os dimples na Figura 4.64 e as trincas secundárias apresentados nas Figuras 4.65 e 4.66 confirmam o mecanismo de fratura misto (dúctil e frágil) no aço duplex em água do mar sintética.

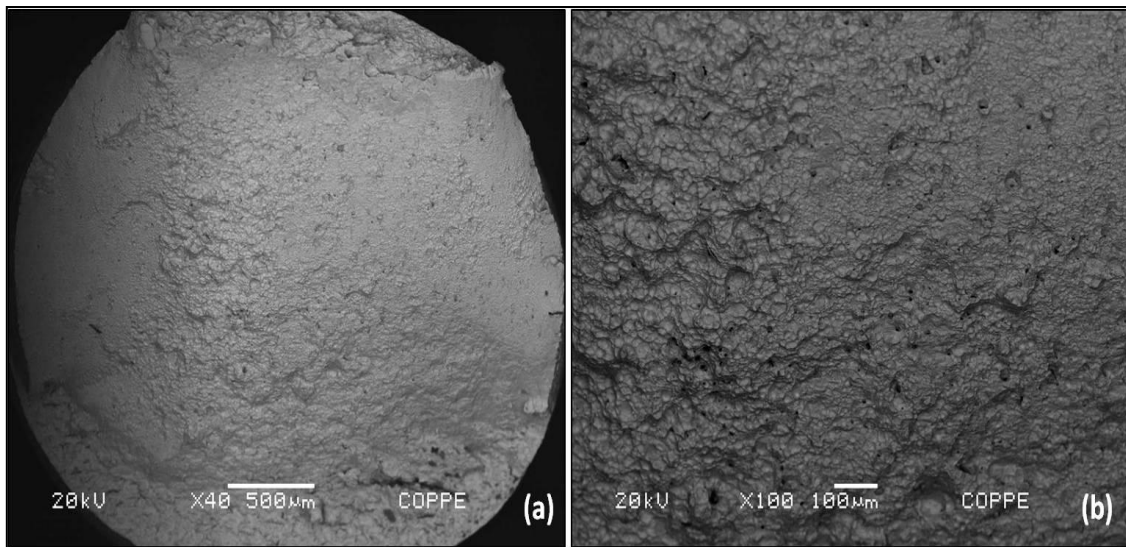


Figura 4.67: MEV: Superfície de fratura do aço UNS S32750. Ensaio BTB em água do mar sintética. (a) 40x. (b) 100x.

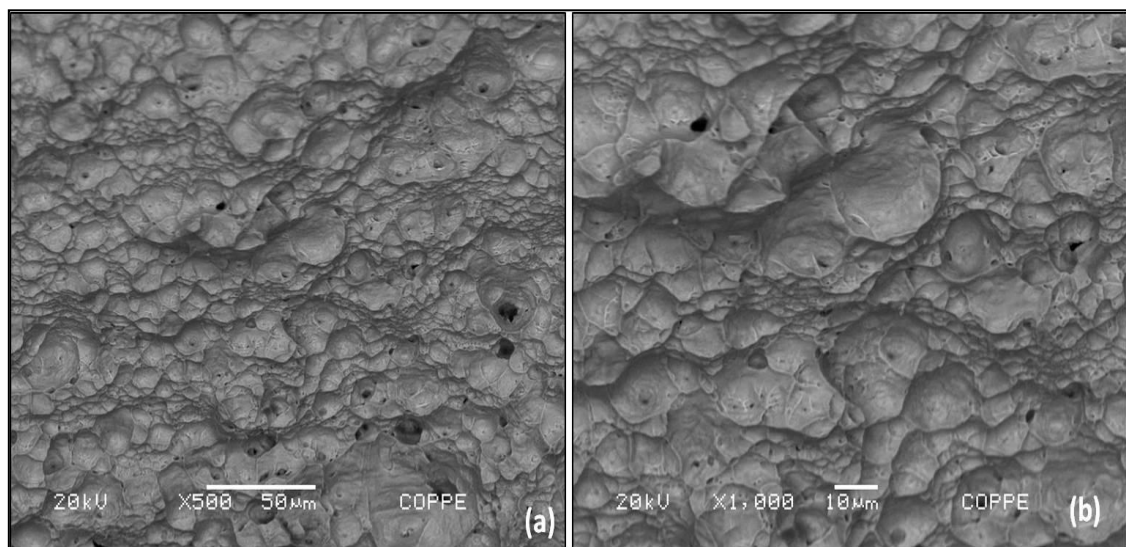


Figura 4.68: MEV: Aspecto da superfície de fratura do aço UNS S32750. Ensaio BTB em água do mar sintética. (a) 500x. (b) 1000x.

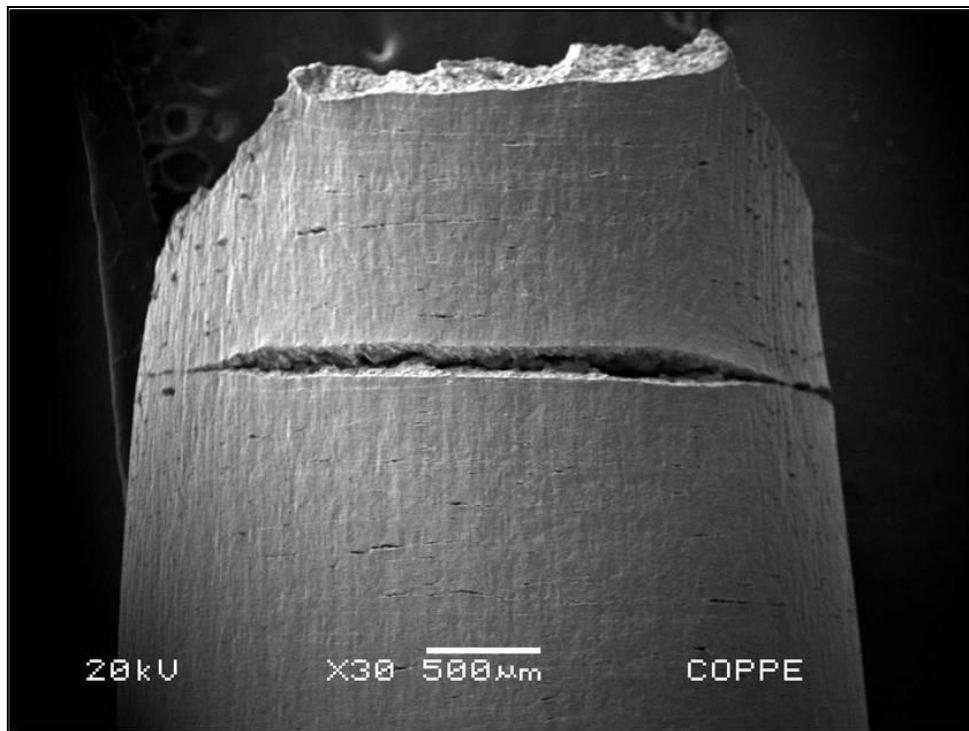


Figura 4.69: MEV: Superfície lateral na região de estricção do aço UNS S32750. Ensaio BTB em água do mar sintética (30x).

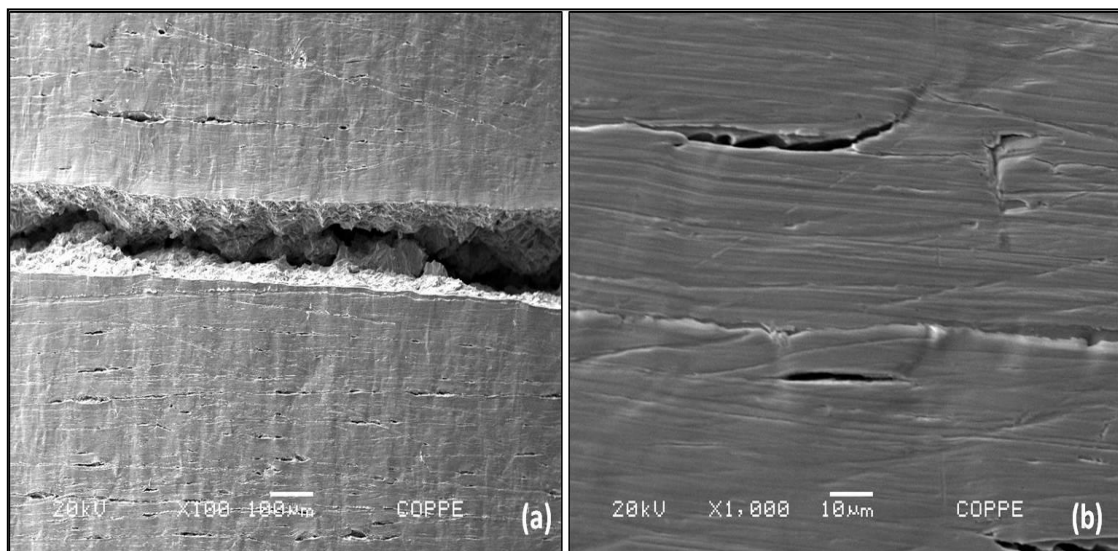


Figura 4.70: MEV: Aspecto da superfície lateral na região de estricção do aço UNS S32750. Ensaio BTB em água do mar sintética. (a) 100x. (b) 1000x.

O comportamento do aço super duplex no ensaio BTB em água do mar sintética foi similar ao aço duplex. As Figuras 4.67 e 4.68 mostram a superfície do aço super duplex com inúmeros dimples, característico da fratura dúctil e as Figuras 4.69 e 4.70 apresentam as trincas secundárias na região de estrição da superfície lateral do corpo de prova, característico da fratura frágil.

As Figuras 4.71 e 4.72 comparam as curvas de tensão vs. deformação dos aços UNS S31803 e UNS S32750 ao ar, em tiosulfato e em água do mar sintética respectivamente.

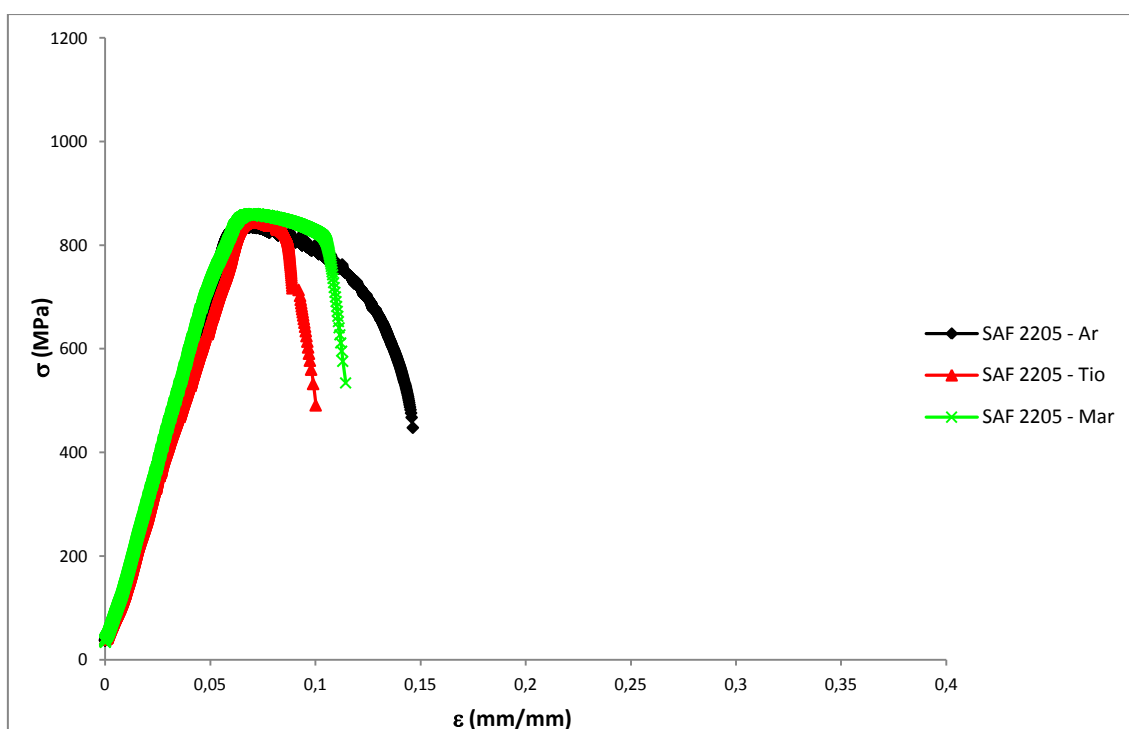


Figura 4.71: Curvas de σ x ϵ do aço UNS S31803 ao ar, em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética.

Como mencionado anteriormente, o aço UNS S31803 não apresentou variação nos valores da tensão limite de escoamento e do limite de resistência à tração em ambas as soluções, entretanto pode ser observado nas curvas da Figura 4.71 que a deformação total do aço passou por considerável redução tanto em solução de tiosulfato quanto em água do mar sintética, isto mostra que o aço duplex sofreu perda de ductilidade em ambos os meios, ou seja, sofreu fragilização.

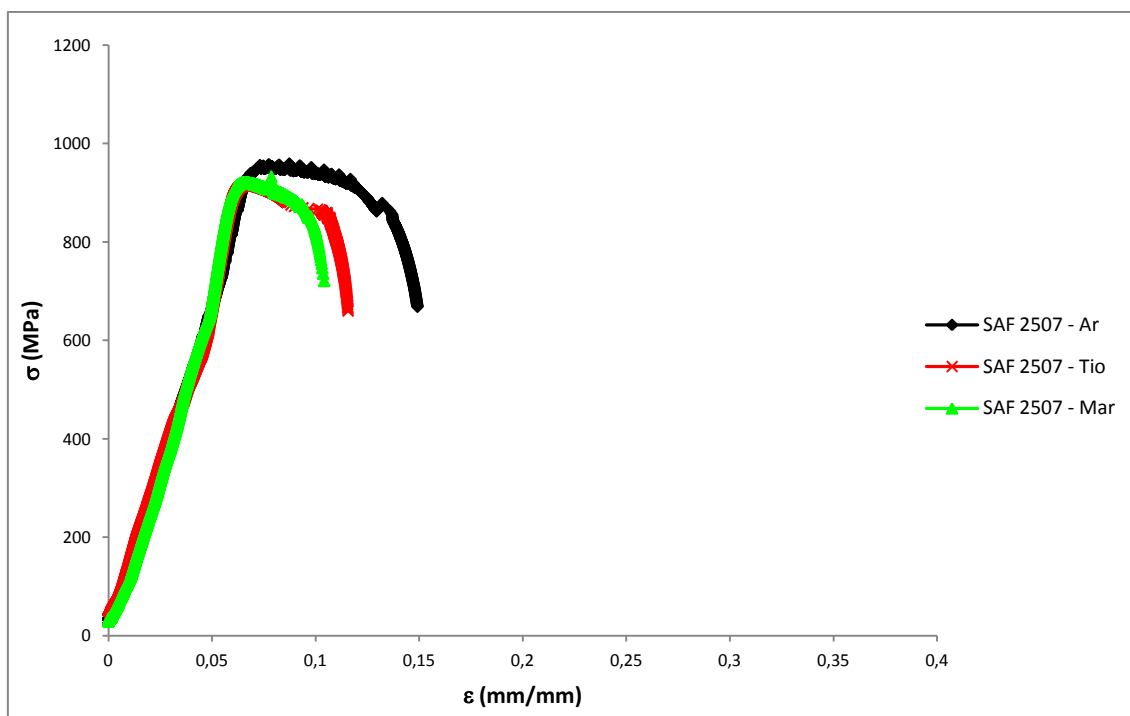


Figura 4.72: Curvas de σ x ϵ do aço UNS S32750 ao ar, em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética.

O comportamento do aço UNS S32750 passou por alterações nos ensaios de tração BTD nas soluções estudadas, quando comparado com o ensaio ao ar. O aço super duplex apresentou pequena redução no limite de escoamento e no limite de resistência à tração, mas pôde ser observado maior efeito do meio em relação à deformação total do aço. De acordo com a curva tensão vs. deformação exibida na Figura 4.72, o aço super duplex mostrou susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio tanto em solução de tiosulfato de sódio quanto em água do mar sintética.

Todas as curvas analisadas neste trabalho estão apresentadas na Figura 4.73 e o efeito do hidrogênio em cada aço será comparado em ambos os meios estudados.

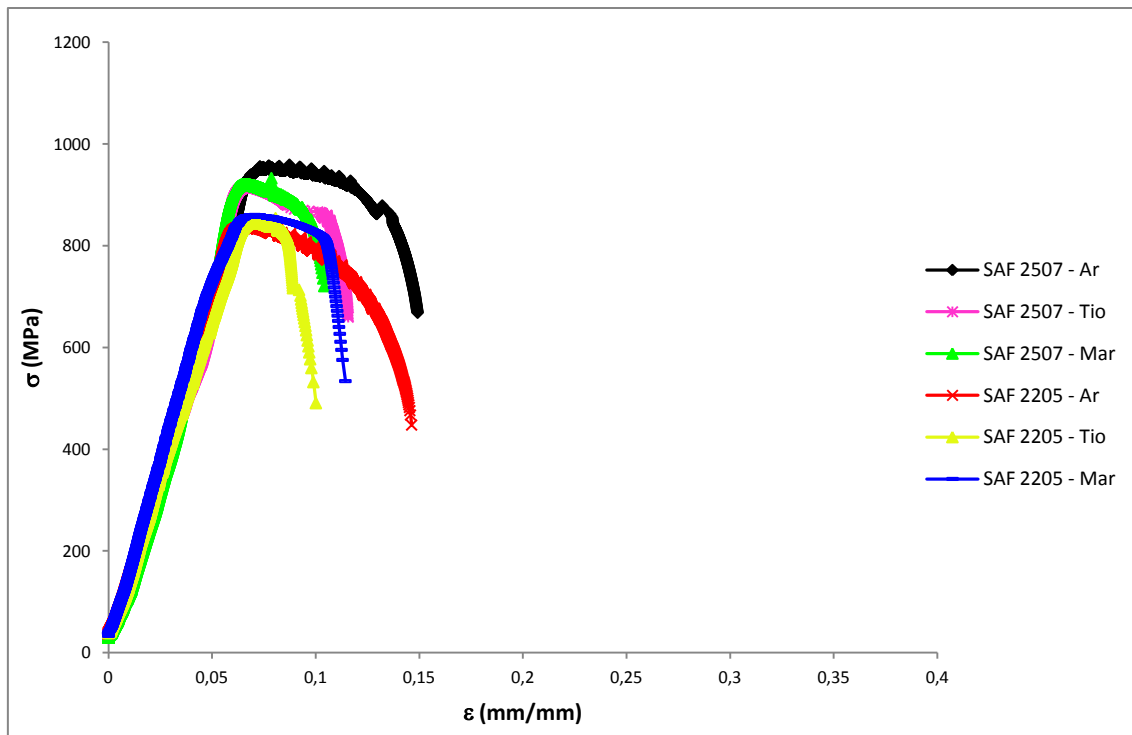


Figura 4.73: Curvas de σ x ϵ dos aços UNS S31803 e UNS S32750 ao ar, em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética.

O efeito do hidrogênio nos aços duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 se apresenta de forma similar em ambos os meios corrosivos, de acordo com as curvas de tensão vs. deformação, pois os dois materiais mostram perda de plasticidade nos ensaios em solução, como indicado na Figura 4.73. Entretanto, para melhor análise é necessário avaliar os parâmetros fornecidos pelos ensaios em cada meio, pois é com base nestes parâmetros que se pode definir qual meio apresenta maior efeito do hidrogênio em cada aço.

A Tabela 4.6 apresenta os parâmetros dos aços UNS S31803 e UNS S32750 obtidos a partir do ensaio de tração BTM ao ar, em tiosulfato de sódio 10^{-3}M e em água do mar sintética e a partir das curvas tensão vs. deformação.

Tabela 4.6: Propriedades mecânicas dos aços UNS S31803 e UNS S32750 no ensaio de tração BTB ao ar, em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética.

		σ_{LE} (MPa)	σ_{RE} (MPa)	Def _{tot} (%)	R.A (%)	T _{rup} (h)
Ar	SAF2205	826	851	14,64	85,53	45,78
	SAF2507	923	957	14,93	78,17	50,83
Tiosulfato	SAF2205	820	846	10,02	44,41	36,6
	SAF2507	903	916	11,58	60,10	44,65
Água do mar sintética	SAF2205	833	859	11,44	54,08	35,78
	SAF2507	908	920	10,42	50,85	41h

Comparando as Tabelas 4.5 e 4.6, observou-se uma redução no limite de escoamento, bem como no limite de resistência à tração de ambos os aços tanto no ensaio BTB ao ar quanto nos meios corrosivos estudados. A deformação total também sofreu redução com a diminuição da taxa de deformação, entretanto, no ensaio ao ar, o aço UNS S31803 não apresentou significativa redução na deformação total. Em relação à redução de área dos dois em cada meio, o aço UNS S31803 não apresentou significativa alteração nos ensaios BTB ao ar e em água do mar sintética, enquanto que em solução de tiosulfato a redução da taxa de deformação promoveu significativa diminuição no valor da redução de área deste aço. Entretanto, a redução da taxa de deformação no ensaio BTB mostrou no aço super duplex UNS S32750 uma diminuição significativa no valor da redução de área em todos os meios estudados.

O aço UNS S31803 mostrou considerável variação da deformação total, seu valor foi de 14,64% ao ar para 10,02% em tiosulfato e para 11,44% em água do mar sintética. A redução de área, ou seja, a estricção variou de 85,53% ao ar, para 44,41% em tiosulfato e para 54,08% em água do mar sintética. O tempo de ruptura foi de aproximadamente 46 h no ensaio ao ar, para 37 h em tiosulfato e 36 h em água do mar sintética. Comparando os parâmetros obtidos nos ensaios, o aço duplex UNS S31803 obteve maior efeito de fragilização pelo hidrogênio na solução de tiosulfato de sódio.

Enquanto isso, o aço UNS S32750 apresentou deformação total de 14,92% no ensaio ao ar, 11,58% em tiosulfato e 10,42% em água do mar sintética. Já a redução de área variou de 78,17% no ensaio ao ar, para 60,10% em tiosulfato e para 50,85% em água do mar sintética. O tempo de ruptura foi de aproximadamente 51 h no ensaio ao ar, para 45 h em tiosulfato e 41 h em água do mar sintética. Sendo assim, comparando os

parâmetros obtidos nos ensaios BTB, o aço duplex UNS S32750 obteve maior efeito de fragilização pelo hidrogênio na solução de água do mar sintética.

A deformação total e o tempo de ruptura dos aços UNS S31803 e UNS S32750 obtidos a partir dos ensaios de tração BTB a taxa de deformação de $8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ estão apresentados nos gráficos das Figuras 4.74 e 4.75 respectivamente.

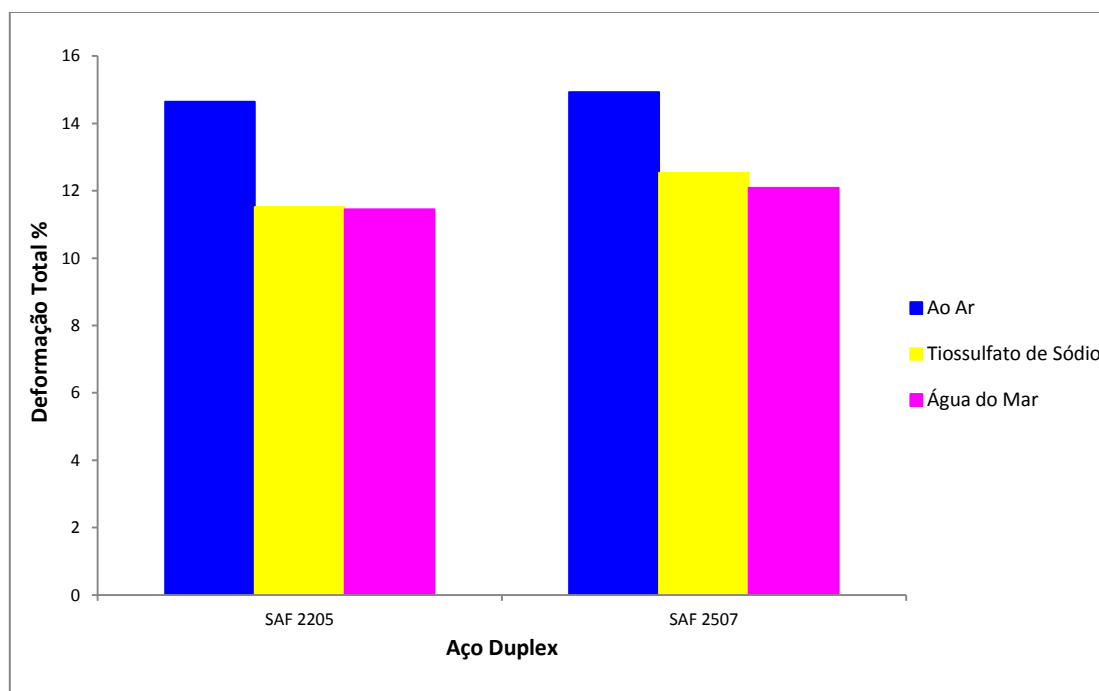


Figura 4.74: Deformação total dos aços duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 ao ar, em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética.

Com base na deformação total do aço UNS S31803, esta foi reduzida a mesma proporção nos meios de tiosulfato de sódio e água do mar sintética, enquanto no aço UNS S32750, a deformação foi um pouco maior em água do mar sintética, Figura 4.74. Logo, o aço duplex exibiu comportamento similar referente a deformação total em ambas as soluções, enquanto o aço super duplex sofreu fragilização um pouco maior em água do mar sintética.

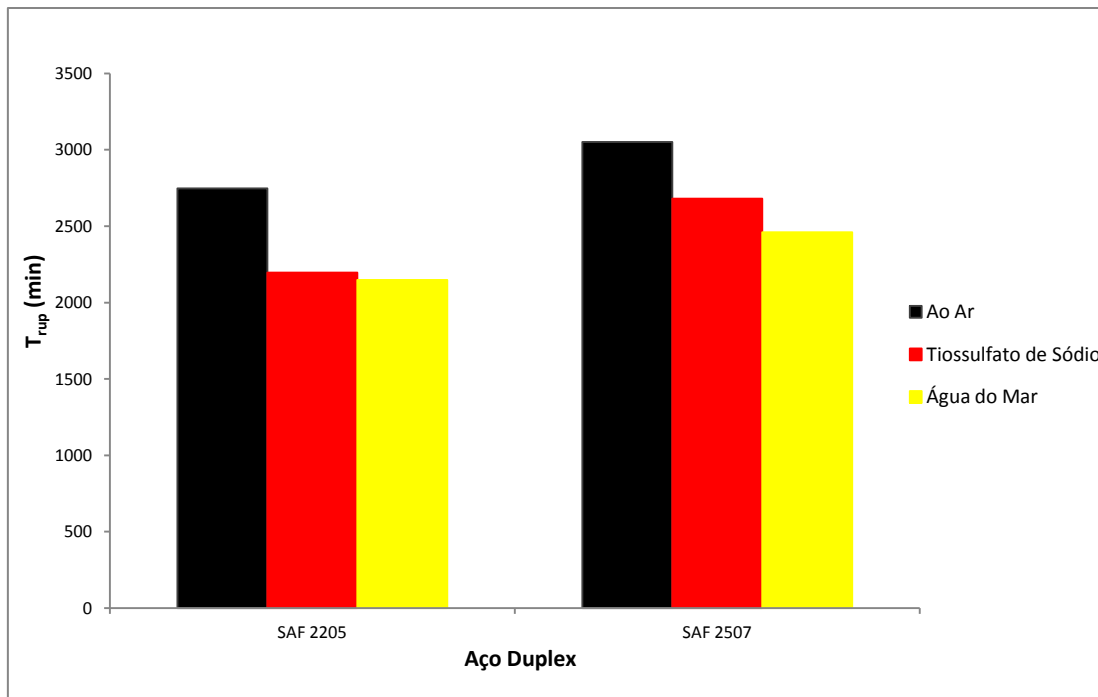


Figura 4.75: Tempo de ruptura dos aços duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 ao ar, em tiosulfato de sódio e em água do mar sintética.

O tempo de ruptura no aço UNS S31803 foi reduzido nos ensaios em solução, mas teve valores muito próximos, se comparados os ensaios de tração em tiosulfato e em água do mar sintética, mostrando que o aço sofreu fragilização em ambos os meios. Já o aço UNS S32750 apresentou maior redução no tempo de ruptura no ensaio BTB em água do mar, como observado na Figura 4.75. Confirmando que a água do mar sintética possui maior efeito na susceptibilidade a fragilização por hidrogênio no aço super duplex.

Os ensaios de tração BTB em solução de tiosulfato de sódio e em água do mar sintética mostraram que, dependendo da taxa de deformação aplicada ao aço, o material pode sofrer fragilização pelo hidrogênio. A uma taxa de deformação em torno de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, os aços UNS S31803 e UNS S32750, não se mostraram susceptíveis a fragilização por hidrogênio em ambos os meios estudados. Enquanto isso, a uma taxa de deformação na faixa de $8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, os mesmos aços apresentaram fragilização pelo hidrogênio.

Os aços duplex e super duplex mostraram-se resistentes à permeação de hidrogênio nas soluções estudadas, entretanto sofreram fragilização nos ensaios de tração BTB. Isso se deve ao fato de que no ensaio de permeação de hidrogênio houve absorção de hidrogênio pelo aço, entretanto não ocorreu difusão através da matriz ferrítica. Já no caso do ensaio BTB, as condições eletroquímicas unidas à tensão aplicada favorece a formação de hidrogênio e induz a difusão deste através da matriz ferrítica dos aços estudados.

5. Conclusão

1. Os métodos de análise de polarização anódica, amperometria e MEV mostraram que os aços inoxidáveis duplex e super duplex apresentaram resistência à corrosão por pite em ambas as soluções estudadas. Em solução de tiosulfato, ambos os aços exibiram aumento da densidade de corrente anódica em potenciais acima da faixa de passivação, que podem ser explicados pela oxidação da solução.
2. Os aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e super duplex UNS S32750 apresentaram redução de hidrogênio em ambas as soluções. Entretanto, em solução de tiosulfato, ambos os aços tinham a redução de hidrogênio intensificada em potenciais muito baixos, onde o material se encontra em condições termodinâmicas e eletroquímicas favoráveis para a redução do hidrogênio. Isso mostra que em ambos os meios e nas condições aplicadas é possível se obter uma condição favorável para simular um meio com elevador teor de H_2 , sendo mais elevado na solução de tiosulfato.
3. Nos ensaios de tração BTB sob taxa de deformação de $1,2 \times 10^{-5} s^{-1}$, os aços duplex e super duplex não apresentaram fragilização. Mostrando que a taxa de deformação é um fator determinante para a ocorrência de fragilização destes aços em água do mar sintética e em solução de tiosulfato.
4. Ambos os aços mostraram susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio quando tracionados sob uma taxa de deformação de $8 \times 10^{-7} s^{-1}$ na solução de tiosulfato de sódio e em água do mar sintética, entretanto, o aço duplex obteve maior perda de ductilidade em solução de tiosulfato de sódio, enquanto que o aço super duplex teve uma fragilização mais severa em água do mar sintética.
5. Ambos os aços se mostraram resistentes à permeação de hidrogênio nas soluções estudadas, visto que não foi observado aumento de corrente de permeação, ou seja, o hidrogênio gerado no compartimento catódico da célula de permeação pode ter sido absorvido pela superfície do metal, mas não se difundiu através da matriz ferrítica dos aços. No ensaio de permeação em água do mar sintética foi observada a formação de precipitados de carbonato de cálcio e de magnésio na superfície dos aços inoxidáveis duplex e super duplex, uma barreira mecânica e aderente, que pode ter dificultado a adsorção do hidrogênio na superfície, impedindo sua difusão pela fase ferrítica.

6. As análises dos corpos de prova do ensaio BTD no MEV mostraram que os aços duplex e super duplex apresentaram morfologia de trincamento coerente com a literatura, exibindo fratura dúctil do tipo taça e cone nos ensaios ao ar, enquanto que nas soluções apresentaram fratura dúctil-frágil, com mecanismo de fratura por clivagem juntamente com o coalescimento de microcavidades. Além disso, apresentaram uma superfície de fratura com aspecto transgranular ferrítico e iniciação de trincas secundárias na superfície lateral das amostras.

6. Trabalhos Futuros

1. Aprofundar o estudo do mecanismo de fratura dos aços inoxidáveis duplex e super duplex em meios contendo H_2S e sob condições de superproteção catódica.
2. Avaliar com maior profundidade a influência da taxa de deformação nos ensaio de tração BTB, no comportamento dos aços inoxidáveis duplex e super duplex em meios corrosivos, uma vez que esta favorecem a susceptibilidade deste aços à fragilização pelo hidrogênio.

7. Referências

AHMAD, Z., 2006. “Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control”. **Charpter 9 – ‘Selection of materials for corrosive environments’**. *Butterworth-Heinemann*. Copyright Elsevier Ltda.

ANÔNIMO^a, 2009. “ANSI/NACE MR0175/ISO 16156-3 – Petroleum and natural gas industries – Materials for use in H₂S – containing environments in oil and gas production – Part 3: Cracking resistant CRAs (corrosion resistant alloys) and other alloys.

ANÔNIMO^b, 2003. Disponível em: http://www.bronz-glow.com/tech_data_savings/define_corrosive_enviro.htm. Acesso em: 11/12/2013 às 10:01h.

ANSELMO, N., MAY, J. E., MARIANO, N. A., NASCENTE, P. A. P., KURI, S. E., 2006. “Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO₂-saturated synthetic seawater”. IN: ***Materials Science and Engineering A*, v.428, p.73-79**.

ARAIA, A. e DUARTE, L. R., 2010. “Estudo da formação de incrustações carbonáticas”. Trabalho de fim de curso. Departamento de Engenharia do Petróleo. COPPE/UFRJ.

ARIBO, S., NEVILLE, A. and XINMING, H., 2012. “Pitting behavior of lean duplex stainless steels in marine and oilfield environments”. IN: Exhibition on Oilfield Corrosion, SPE International Conference, Aberdeen, UK.

ASM Metals Handbook, 1987. ***Corrosion***. v.13. ASM International, USA.

ASM Metals Handbook Desk Edition, 1998. 2nd Edition. ASM International, USA.

ASM Metals Handbook, 1990. ***Properties and selection: Irons, steels and High-performance alloys***. ASM International, USA.

ASTM A240/A240N, 2013. “Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet and Strip for Pressure Vessels for General Applications”.

ASTM A 370, 1977. “Standard Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steels Products”.

ASTM D1141, 1998. “Standard Practice for Preparation of Substitute Ocean Water”.

ASTM G1, 2008. “Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens”.

BAESLACK, W. e LIPPOLD, J. C., 1988. “Phase transformation behavior in duplex stainless steels weldments”. IN: ***Metal Construction*, v.20, n.1, p. 26R-31R.**

BALDIN, G. C. A., 2010. “Caracterização frente à corrosão dos aços inoxidáveis duplex endurecidos superficialmente por nitretação de plasma”. Trabalho de Diplomação. Departamento de Metalurgia, UFRGS – Porto Alegre.

BARD, A. J., PARSONS, R. and JORDAN, J., 1985. “Standard Potentials in aqueous solution”. Marcel Dekker Inc., New York.

BERNHARDSSON, S., 1991. “The corrosion resistance of duplex stainless steels”. IN: ***Proc. Conf. Duplex Stainless Steels’91, Les Editions de Physique, Les Ulis Cedex, Beaune, França.***

CEBON, D. and ASHBY, M.F., 1992. Computer aided materials selection for mechanical design. IN: ***Metals and Materials*, 25, January, 9.**

CHARLES, J. and VERNEAU M., 2000. “Duplex Stainless Steel”. ***Associazione Italiana di Metallurgia 2000.***

COCCO, D., FRANZESE, E., IACOVIELLO, F. and NATALI, S., 2008. “22 Cr 5 Ni duplex and 25 Cr 7 Ni super duplex stainless steel: Hydrogen influence on fatigue crack propagation resistance”. IN: ***Engineering Fracture Mechanics*, 75, p. 705-714.**

CORRÊA, S. M., 2005. “Compósitos à base de resíduos de concreto e resíduos de produção de cal”. Dissertação de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE). Área de concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais do Setor de Tecnologia, UFPR.

DEMORI, D. M., 2011. “Avaliação do aço UNS S32760 submetido ai ensaio de tração a baixa taxa de deformação: Influência da proteção catódica”. Dissertação de Mestrado.

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. UFRGS, Porto Alegre.

DOE/GO-102004-1974, 2004. “Materials Selections Considerations for Thermal Process Equipment”. **Documento do Programa de Tecnologias Industriais emitido pelo Departamento de Energia Americano (DOE)**. Disponível em: <http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/15011683-XaZ157/native/>. Acesso em: 09/12/2013 às 18:19 h.

ECKENROD, J. J. e PINNOW, K. E., 1984. “Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel”, IN: ***New developments in stainless steel technology. Detroit.***

FELLOWS J. A.; BEACHEM, C. D.; DAHLERBEG, P.; GARDNER, W. E.; JENSEN, W. L.; JOHARI, O.; MEYN, D.; MURR, L. E.; PELLISSIER, G. E.; PELLOUX, R. M.; WHITESON, B. V.; WILLIAMS, J. C. and DURAND, E. A, 1974. “Interpretations of scanning-electron-microscope fractographs”. IN: ***Fractography and atlas of fractograph. ASM International, 8th edition, v. 9, p. 64-78.***

GELDER, K., ERLINGS, J. G., DAMEN, J. W. M. and VISSER, A., “The Stress Corrosion Cracking of Duplex Stainless Steel In H₂S/CO₂/Cl⁻ Environments”. IN: ***Corrosion Science, v. 27 n° 10/11., p. 1271-1279, 1987.***

GENTIL, V., 2007. ***Corrosão***. 5ª Ed. Rio de Janeiro. LTC,

GOMES, E. S. P., VIÑAS, J. B. VATAVUK, J., 1999. “Aços Inoxidáveis Duplex – Propriedades e Aplicações na Indústria Química e Petroquímica”. IN: ***Proc.Congresso de Automação e Equipamento da Indústria Química, ABIQUIM, São Paulo.***

GOMES, J. A. C. P. e FARIAS, J. M., 2009. “Estudo de permeação de hidrogênio em aços inoxidáveis”. IN: ***10ª Conferência Internacional sobre Tecnologia de Equipamentos (COTEQ). Salvador-Bahia, Brasil.***

GOMES, J. A. C. P. e FARIAS, J. M., 2010. “Estudo preliminar de trincamento sob tensão de aços inoxidáveis duplex em água do mar sintética”. IN: ***Intercorr 2010. Fortaleza-Ceará, Brasil.***

GUNN, R., 1997. **Duplex Stainless Steels. Microstructure, properties and applications.** Cambridge-England: Abington Publishing.

JAMBO, H. C. M., GOMES, J. A. C. P., 2004. “Stress Corrosion Cracking of duplex Stainless Steel in Water Treatment Units”. In: **10 Middle East Corrosion a Conference 2004, Bahrain. Proceedings of the 10th Middle East Corrosion Conference. Houston – EUA: Nace, 2004.**

JESUS, E. R. B., 2012. “Materiais para fabricação de equipamentos de processo”. IN: **Revista Iluminart, Ano IV, n° 9.**

KELLY, R. G., SCULLY J. R., SHOESMITH, D. W. and BUCHHEIT, R. G., 2002. **Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering.** Ed.: Marcel Dekker, Inc. New York, Basel.

LARSSON, B., LUNDQVIST, B., 1993. “Selection of wrought duplex stainless steels”. IN: **Welding, Brazing, and Soldering. ASM Handbook, 10ª Edition, v. 6. ASM International, USA.**

LINTON, V.M., LAYCOCK, N.J., THOMSEN, S.J., KLUMPERS, A., 2004. “Failure of a super duplex stainless steel reaction vessel”. IN: **Engineering Failures Analyses – Volume 11, Issue 2, April 2004, Pages 243-256.**

LUNARSKA, E., 1985. “Hydrogen-induced degradation of low carbon steel”. IN: **Orlani, R. A., Hydrogen degradation ferrous alloys. Park Ridge, Noyes, 1985. Cap 27. p. 712-736.**

MAGNABOSCO, R., 2010. “Cinética da transformação de fase em aço inoxidável super duplex”. **Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM-FEI. Departamento de Engenharia Mecânica. Centro Universitário da FEI. Fundação Educacional Inaciana Pe. Saboia de Medeir.**

MAINIER, F. B., 2002. “H₂S: Rotas de aproveitamento industrial frente aos problemas de corrosão e contaminação ambiental”. IN: **Engevista, v.4, n.6, p.16-22.**

MAINIER, F. B. e VIOLA, E. D. M. (2005). “O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente”. IN: **II Simpósio de Excelência de Gestão e Tecnologia (SEGeT).**

- MAINIER, F. B., SANDRES, G. C. e TAVARES, S. S. M., 2007. “Corrosão por sulfeto de hidrogênio (H₂S) e suas implicações no meio ambiente e na segurança industrial”. IN: **8º Congresso Ibero Americano em Engenharia Mecânica. Cusco, Peru.**
- MIGLIACCIO, R. I., 2009. “Desempenho quanto à resistência à corrosão de um aço alta resistência baixa liga em presença de sulfeto”. Trabalho de fim de curso. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, USP.
- MORAES, F.D., 1994. “Estudo dos efeitos de fragilização pelo hidrogênio nos aços UNS G41300 e UNS S31803 através de ensaios de tração com baixa taxa de deformação em soluções de tiosulfato de sódio.” Dissertação de Mestrado, DEMM/COPPE-UFRJ.
- MORAES, F. D., BASTIAN, F. L. and GOMES, J. A. C. P, 2005. “Influence of Dynamic straining on hydrogen embrittlement of UNS G41300 and UNS S31803 steels in a low H₂S concentration environment”. IN: **Corrosion Science 47. p. 1325-1335.**
- NICHOLLS, J.M., 1994. “Corrosion Properties of duplex stainless steels: general corrosion, pitting and crevice corrosion.” IN: **Proc. 4th International Conference on Duplex Stainless Steels, Glasgow, Escócia.**
- NILSSON, J. O, 1992. “Super duplex stainless steels”. **Materials Science and Technolgy, London, v.8, n. 8, p. 685-700 .**
- NILSSON, J. O. e CHAI, 1997. “Physical Metallurgy of duplex stainless steels”. IN: **Proceedings Duplex Stainless Steel 97, 5th World Conference, Maastricht, Holanda.**
- REICK, W., POHL, M., PADILHA, F.A., 1998. “Recrystallization-Transformation Combined Reactions during Annealing of a Cold Rolled Ferritic-Austenitic Duplex Stainless Steel”. IN: **ISIJ International vol. 38, n° 6.**
- SAITHALA, J. R., UBHI, H. S., ATKINSON, J. D. and PATIL, A. K. P., 2011. “Pitting corrosion mechanisms of lean duplex, duplex and super duplex stainless steels in chloride solutions”. IN: **Conference and Expo, Corrosion 2011. NACE International.**
- SEDRIKS, A.J., 1996. **Corrosion of stainless steel.** Ed. John Wiley & Sons Inc, 2nd edition, EUA.

SENATORE, M., FINZETTO, L., PEREA, E., 2007. “Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L”.

SILVA, S. C., 2011. “Mecanismo de trincamento de aço de microestrutura austeno-ferrítica em meio corrosivo – Estudo de caso”. Trabalho de fim de curso. DEMM/COPPE-UFRJ.

SILVA, G. V., 2012. “Avaliação da susceptibilidade a corrosão sob tensão do aço inoxidável superduplex UNS S32750 soldado pelo processo TIG orbital em meios contendo Cl^- , CO_2 e H_2S ”. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, UFF.

SMALL, A. L. L. T. (1996). “Estudo da corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio em aços inoxidáveis martensíticos e austeno-ferríticos através do ensaio de tração BTB”. Dissertação de Mestrado, DEMM/COPPE-UFRJ.

SOLOMON, H.D., DEVINE, T.M., 1982. “Duplex stainless steels - a tale of two phases”. IN: **LULA, R. A. (Ed.) Proc. Conf. Duplex Stainless Steels'82, ed. ASM, Materials Park, OH, EUA.**

SOLOMON, H. D., DEVINE, T. M., 1984. IN: **Congresso ASM de Aço Inoxidável Duplex, St. Louis.**

TOTTEN, G. E., 2007. “Steel heat treatment: Metallurgy and Technologies”. Boca Raton (USA): Taylor and Francis.

UHLIG, H.H., 2000. **Uhlig's Corrosion Handbook**. Ottawa, Ontario, Canada. Edited by R. Winston Revie. Editora John Wiley & Sons, Inc. 2000.

WALDÉN, B. & NICHOLLS, J.M., 1994. “The Sandvik duplex family of stainless steel. Summary of data”. **Publicação da AB Sandvik Steel, Suécia.**

WANG, J., CHANG, W., GUO, H., ZHANG, L. and XU, L., 2011. “Pitting Initiation of austenitic and duplex stainless steel in laying of flowline in deepwater”. IN: **Conference and Expo, Corrosion 2011. NACE International.**

WEBER, J., 1984. “Materials for seawater pumps and related systems”. SULZER Brothers Limited; Winterthur; Switzerland.

WEST, J. M. (1986) *Basic corrosion and oxidation*. Ed.: Chichester: Ellis Horwood, 2ª edição. p. 125-7.

ZAPFFE, C. A. and CLOGG, M. Jr., 2002. "Fracture Mechanisms and microfractographic features". IN: **Brooks, C. R. and Choudhury, A. *Failure Analysis of Engineering Materials*. Edited by McGraw-Hill, p. 129-152.**